Synthese substituierter 1,2-Dihydro-1,2-azaborinine und deren Untersuchung in Bezug auf molekulare Solarthermie

Dissertation

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Eberhard Karls Universität Tübingen

zur Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von

Sonja Maria Biebl

aus Filderstadt

Tübingen

2025

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

Tag der mündlichen Qualifikation:	01.12.2025
Dekan:	Prof. Dr. Thilo Stehle
1. Berichterstatter/-in:	Prof. Dr. Holger F. Bettinger
2. Berichterstatter/-in:	Prof. Dr. Lars Wesemann
3. Berichterstatter/-in:	Prof. Dr. Heiko Ihmels

Danksagung

Meine Zeit als Doktorandin war für mich unglaublich bereichernd, voller Lernen, Herausforderungen, Freude und vieler schöner Erlebnisse. Vieles davon wäre ohne die Unterstützung von wunderbaren Menschen in meinem Umfeld nicht möglich gewesen, weshalb ich mich an dieser Stelle von Herzen bedanken möchte.

Zunächst möchte ich meinem Doktorvater, Prof. Dr. Holger Bettinger, danken. Seine jederzeit offene Tür und seine inspirierenden Ideen habe ich sehr geschätzt. Gleichzeitig hat er mir bei der Ausarbeitung meines Themas und dessen Umsetzung großes Vertrauen geschenkt und mir den Freiraum gegeben, meinen eigenen Weg zu gehen.

Für die finanzielle Förderung meiner Arbeit sowie für die Möglichkeit, im Rahmen von Workshops und Tagungen wertvolle Kontakte zu knüpfen, danke ich den Fonds der Chemischen Industrie.

Ein großes Dankeschön geht an meine aktuellen und ehemaligen Kolleg*innen im Arbeitskreis und der gesamten Fakultät. Wer regelmäßig den Weg von der E13 in die E1 zum NMR zurücklegt, begegnet so einigen wunderbaren Menschen und darüber bin ich sehr froh. Die freundliche, hilfsbereite Atmosphäre, die zahlreichen Gespräche und das gemeinsame Lachen haben diese Zeit unvergesslich gemacht. Ein besonderer Dank gilt dabei Marvin Sindlinger, Niklas Thiess, Dr. Ralf Einholz, Virinder Baghat und Veronika Mair. Ohne euch wäre diese Arbeit nicht nur schwerer, sondern auch sehr viel weniger schön gewesen.

Auch meinen Bachelor- und Masterstudierenden sowie Modulpraktikanten, insbesondere Isabel Reutter und Julia Müller, möchte ich für ihre engagierte Mitarbeit und ihre Begeisterung danken.

Mein tiefster Dank gilt meiner Familie und Robert, die mir stets Rückhalt gegeben, mich in allem bestärkt und mich auf meinem Weg bedingungslos unterstützt haben. Ohne eure Liebe, euren Rückhalt und eure Zuversicht wäre diese Zeit für mich nicht das Gleiche gewesen.

Inhaltsverzeichnis

1. Theoretische Grundlagen 1
1.1 Bor-Stickstoff Dotierung 1
1.2 BN-Benzole 2
1.3 Dihydroazaborinine 3
1.3.1 Synthese 3
1.3.2 Aromatizität 8
1.3.3 Reaktivität 13
1.3.4 Photoisomerisierung 16
1.3.5 Thermische Ringöffnung 19
1.4 Molekulare Solarthermie 22
1.4.1 Simultane Optimierung verschiedener Anforderungen 23
1.4.2 Wirkungsgrad von MOST-Systemen 24
1.5 BN-Naphthaline 25
1.5.1 Synthese 26
2. Publizierte Ergebnisse 29
2.1 Synthese von Dihydroazaborininen mit hohen Energiedichten 29
2.1.1 Zusammenfassung der publizierten Ergebnisse 29
2.1.2 Synthese der Zielverbindungen 29
2.1.3 Kristallstrukturen 31
2.1.4 Optische Eigenschaften 32
2.1.5 Photoreaktivität 33
2.1.6 Thermische und katalytische Cycloreversion 35
2.1.7 Gespeicherte Energie 38

2.1.8 Unpublizierte Resultate – Belichtungsexperimente in verschiedenen Lösungsmitteln 40

2.2 C3 Funktionalisierung von 1,2-Dihydro-1,2-azaborininen und mechanistische Untersuchung bezüglich deren thermischer Ringöffnung 41

2.2.1 Zusammenfassung der publizierten Ergebnisse 41

2.2.2 Synthese der Zielverbindungen 41

2.2.3 Konkurrenzexperimente 46

2.2.4 Absorptionsspektren 47

2.2.5 Photoisomerisierung und thermische Ringöffnung 48

2.2.6 Hammett Analyse 49

3. Verfasste und eingereichte Manuskripte 55

3.1 Mallory-artige Reaktivität von 3-(2-Biphenyl)-1-(*tert*-butyldimethylsilyl)-2-mesityl-1,2-dihydro-1,2-azaborinin 55

3.1.1 Synthese der Zielverbindung 55

3.1.2 UV-Vis-Absorption 56

3.1.3 Isomerisierung 56

3.1.4 Funktionalisierung von **25$_x$** und **26$_x$** 59

3.2 Synthese und Isomerisierung von C3,C5-funktionalisierten Dihydroazaborininen 62

3.2.1 Synthese der Zielverbindungen 62

3.2.2 Kristallstrukturen 63

3.2.3 UV-Vis-Absorption 64

3.2.4 Fluoreszenz 65

3.2.5 Photoisomerisierung 65

3.2.6 Transiente Absorptionsspektren von **30e** 68

3.2.7 Transiente Absorptionsspektren von **30e$_{Dewar}$** 70

3.2.8 Transiente Absorptionsmessung von **30e$_{Benzvalen}$** 71

3.2.9 Mechanismus der Photoisomerisierungen 71

3.2.10 Thermische Ringöffnung 73

4. Unveröffentlichte Ergebnisse 77
4.1 Einfluss des Substituenten am Bor auf die Photoisomerisierung 77
4.1.1 Synthese und Eigenschaften der Zielverbindungen 78
4.1.2 UV-Vis-Absorption 78
4.1.3 Isomerisierung und Stabilität der Dewar-Isomere 79
4.2 Theoretische Untersuchungen bezüglich der thermischen Ringöffnung des *Dewar*-Isomers substituierter Dihydroazaborinine 81
4.2.1 Homodesmotische Gleichungen 82
4.2.2 Thermische Ringöffnung 84
4.3 Untersuchungen zur Synthese eines 2,3-BN-Naphthalins 91
4.3.1 Synthese der Zielverbindung 92
4.4 Optimierung einer Flow-Synthese für 1,2-Dihydro-1,2-azaborinin Derivate 101
4.4.1 Optimierung der Ringschlussmetathese 102
4.4.2 Ringschlussmetathese im präparativen Maßstab 104
4.4.3 Optimierung der Solvolyse mit n-Butanol 106
4.4.4 Optimierung der Dehydrierung 107
4.4.5 Konsekutive Durchführung mehrerer Schritte 109
5. Fazit 111
6. Material und Methoden 113
6.1 Arbeitstechniken 113
6.2 Analytik 113
6.3 Synthesevorschriften 116
6.3.1 Tetraallylstannan 116
6.3.2 Triallylboran 119
6.3.3 Allylamin 122
6.3.4 N-(tert-Butyldimethylsilyl)-N-allylamin 124
6.3.5 N-allyl-N-(allylchloroboranyl)-1-(tert-butyldimethylsilyl)-amin (**69**) 126
6.3.6 1-(tert-Butyldimethylsilyl)-2-chloro-1,2,3,6-tetrahydroazaborinin (**59**) 130

6.3.7 1-(tert-butyldimethylsilyl)-2-chloro-1,2-dihydro-1,2-azaborinin (**4**) 135
6.3.8 N-N'-1-Allylbordiamin (**70**) 139
6.3.9 2-Allylamin-1,2,3,6-tetrahydro-1,2-azaborinin (**71**) 144
6.3.10 2-Butoxy-1,2,3,6-tetrahydro-1,2-azaborinin (**71$_{Bu}$**) 148
6.3.11 2-Butoxy-1,2-dihydro-1,2-azaborinin (**72**) 152
6.3.12 Ortho-Tolyllithium 156
6.3.13 2-Xylyllithium 160
6.3.14 Mesityllithium 164
6.3.15 Pentamethylphenyllithium 168
6.3.16 1-(tert-Butyldimethylsilyl)-2-(ortho-tolyl)-1,2-dihydro-1,2-azaborinin (**36**) 172
6.3.17 1-(tert-Butyldimethylsilyl)-2-(2-xylyl)-1,2-dihydro-1,2-azaborinin (**37**) 176
6.3.18 1-(tert-Butyldimethylsilyl)-2-mesityl-1,2-dihydro-1,2-azaborinin (**11**) 180
6.3.19 1-(tert-Butyldimethylsilyl)-2-(pentamethylphenyl)-1,2-dihydro-1,2-azaborinin (**16**) 185
6.3.20 2-(pentamethylphenyl)-1,2-dihydro-1,2-azaborinin (**38**) 189
6.3.21 3-Brom-1-(tert-butyldimethylsilyl)-2-mesity-1,2-dihydro-1,2-azaborinin (**12**) . 193
6.3.22 3-(2-Biphenyl)-1-(tert-butyldimethylsilyl)-2-mesityl-1,2-dihydro-1,2-azaborinin (**25**) 197
6.3.23 3-(2-Biphenyl)-2-mesityl-1,2-dihydro-1,2-azaborinin (**26**) 202
6.3.24 N-Trimethylsilyl-ortho-tolylmethanamin (**42b**) 206
6.3.25 N,N-(bis-Trimethylsilyl)-ortho-tolylmethanamin (**42c**) 208
6.3.26 N,N-(bis-Trimethylsilyl)-((2-trimethylsilyl)methyl)benzylamine (**55**) 212
6.3.27 N-(2-methylbenzyliden)-(tert-butyl)-sulfinamid (**51**) 213
6.3.28 Ortho-Tolylmetanimiumchlorid (**52**) 217
6.3.29 N-Trimethylsilyl-ortho-tolylmethanimin (**53**) 219
6.3.30 2-Trimethylsilylmesitylen 221
6.3.31 B, B-di -Brom-B-mesitylboran 223
6.3.32 1-(tert-Butyldimethylsilyl)-2-mesityl-1,2,3,6-tetrahydroazaborinin (**60**) 226

6.3.32 2-(tert-butyldimethylsilyl)-3-mesityl-5,6,7,8-tetraphenyl-1,2,3,4,4a,8a-hexahydroben-zo[d]-1,2azaborinine (**64**) 230

6.3.33 2-(tert-butyldimethylsilyl)-3-mesityl-5,6,7,8-tetraphenyl-1,2,3,4-tetrahydrobenzo[d]-1,2-azaborinine (**65**) 235

6.3.34 2-(tert-Butyldimethylsilyl)-1-mesityl-1,2-dihydrophenanthro[3,4-c]-1,2-azaborinin (**25$_{ar}$**) 244

6.4 Belichtungsexperimente 249

6.4.1 Mallory-artige Reaktion: 2-(tert-butyldimethylsilyl)-1-mesityl-1,2,3,4-tetrahydro-phenanthro[3,4-c]-1,2azaborinin (**25x**) 249

6.4.2 Mallory-artige Reaktion: 1-mesityl-1,2,3,4-tetrahydrophenanthro[3,4-c]-1,2-azaborinine (**26x**) 254

6.4.3 Dewar-Isomer: 1-(tert-Butyldimethylsilyl)-2-(ortho-tolyl)-1,2-dihydro-1,2-azaborinin (**36$_{Dewar}$**) 259

6.4.4 Dewar-Isomer: 1-(tert-Butyldimethylsilyl)-2-(2-xylyl)-1,2-dihydro-1,2-azaborinin (**37$_{Dewar}$**) 263

6.4.5 Dewar-Isomer: 1-(tert-Butyldimethylsilyl)-2-(pentamethylphenyl)-1,2-dihydro-1,2-azaborinin (**16$_{Dewar}$**) 267

6.5 Kinetische Experimente 271

Arrhenius Analyse 272

Eyring Analyse 274

6.6 Flow-Experimente 276

6.6.1 Optimierung der RCM 276

6.6.2 Upscaling-Experimente RCM 278

6.6.3 Optimierung der Solvolyse mit n-Butanol 279

6.6.4 Optimierung der Oxidation 283

6.6 Quantenchemische Berechnungen 284

6.6.1 Cartesische Koordinaten 285

6.6.2 Intrinsische Reaktionskoordinaten 407

7. Referenzen 412

8. Anhang 426

I. Abkürzungsverzeichnis

2D	**2**-**D**imensional
3c2e	drei Zentren zwei Elektronen
APT	**A**tomic **P**olar **T**ensor (dt. Atomarer Polartensor)
Äq.	**Äq**uivalent
BDE	**B**in**d**ungs**e**nergie
BuLi	**Bu**tyl**li**thium
CCDC	**C**ambridge **C**rystallographic **D**ata **C**entre
CH	**C**yclo**h**exan
CI	**C**onical **I**ntersection (dt. konische Durchschneidung)
CT	**C**harge **T**ransfer (dt. Ladungstransfer)
d	**D**istance (dt. Abstand)
DA-Reaktion	Diels-Alder Reaktion
DAS	**D**ecay **A**ssociated **S**pectra (dt. Zerfallskorrelierte Spektren)
DBU	1,8-**D**iaza**b**icyclo[5.4.0]**u**ndec-7-en
DCM	**Dic**hlor**m**ethan
DDQ	2,3-**D**ichloro-5,6-**d**icyano-1,4-benzo**q**uinone (dt. 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon)
dppe	1,2-Bis(**d**i**p**henyl**p**hosphino)**e**than
dppp	1,2-Bis(**d**i**p**henyl**p**hosphino)**p**ropan
DSC	**D**ifferentail **S**canning **C**alorimetry (dt. Dynamische Differenzkalorimetrie)
E_A	Aktivierungsbarriere
ECRE	**E**xtra**c**yclic **R**esonance **E**nergy (dt. extrazyklische Resonanzenergie)
EDG	**E**lektronen **D**onierende **G**ruppe
ESA	**E**xcited **S**tate **A**bsorption (dt. Absorption des angeregten Zustands)
et al.	**et al**ia
Et3N	Triethylamin
EWG	**E**lectron **W**ithdrawing **G**roup (dt. elektronenziehender Gruppe)
G	Gibbs Energie
GC	**G**as**c**hromaographie
GSB	**G**round **S**tate **B**leach (dt. Grundzustandsbleichung)
H	Enthalpie
HMDS	**H**exa**m**ethyl**dis**ilazan
HOMA	**H**armonic **O**szillator **M**odel of **A**romaticity

HOMO	**H**ighest **O**ccupied **M**olecular **O**rbital (dt. höchstens bestztes Molekülorbital)
HPLC	**H**igh **P**erformance **L**iquid **C**hromatography (dt. Hochleistungsflüssigkeitschromatographie)
HR	**H**igh **R**esolution (dt. hochauflösend)
IM	**I**nter**m**ediat
IRC	**I**ntrinisc **R**eaction **C**oordinate (dt. Intrinsische Reaktionskoordinate)
LED	**L**ight **E**mitting **D**iode (dt. Leuchtdiode)
LiHMDS	**Li**thium**h**exa**m**ethyl**di**silazid
LUMO	**L**owest **U**noccupied **M**olecular **O**rbital (dt. niedrigstes unbesetztes Molekülorbital)
LV	**L**one **V**acancy (dt. Elektronenloch)
M	**M**olar (mol/L)
MeCN	Acetonitril
MOST	**Mo**lekulare **S**olar**t**hermie
MS	**M**assen**s**pektrometrie
NAMD	**Na**noscale **M**olecular **D**ynamics
NBO	**N**atural **Bo**nd (dt. natürliches Bindungsorbital)
NICS	**N**uclear **I**ndependent **C**hemical **S**hift (dt. kernunabhängige chemische Verschiebung)
NMR	**N**uclear **M**agnetic **R**esonance
Ox	**Ox**idation
PAK	**P**olizyklischer **A**romatischer **K**ohlenwasserstoff
Pd/C	Palladium auf Aktivkohle
PES	**P**otential **E**nergy **S**urface (dt. Potentialenergiefläche)
RCM	**R**ing **C**losing **M**etathesis (dt. Ringschlussmetathese)
RO	Ringöffnung
RSE	**R**esonanz**s**tabilisierungs**e**nergie
RT	**R**aum**t**emperatur
S	Entropie
BIDIME	3-(*tert*-Butyl)-4-(2,6-dimethoxyphenyl)-2,3-dihydrobenzo-[d]-1,3-oxaphosphol
SE	**S**timulierte **E**mission
S_EAr	Elektrophile aromatische Substitution
S_N	Nukleophile Substitution
TBAF	**T**etra**b**utyl**a**mmonium**f**luorid
TCSPC	**T**ime-**C**orrelated **S**ingle **P**hoton **C**ounting (dt. zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung)
TfOH	Trifluormethansulfonsäure
THF	**T**etra**h**ydro**f**uran
TMSCl	**Tri**ethyl**s**ilyl**ch**l**o**rid
TS	**T**ransition **S**tate (dt. Übergangszustand)
UV	**U**ltra**v**iolet
Vis	**Vis**ible (dt. sichtbar)
VRE	Vertikale **R**esonanz**e**nergie
μ	Dipolmoment

II. Zusammenfassung

Um dem anthropogen bedingten Klimawandel durch eine Dekarbonisierung des Energiesektors entgegenzuwirken, ist ein effektives Zusammenspiel zwischen erneuerbaren Energiequellen und Speichertechnologien erforderlich. So stellen Sonnen-, Wind- und Wasserkraft zwar saubere Alternativen zu fossilen Energieträgern dar, doch ihre zeitlich und räumlich schwankende Verfügbarkeit erfordert leistungsstarke Speichertechnologien. Molekulare Solarthermie (MOST) bietet hierfür einen integrativen Lösungsansatz, der Energieumwandlung, -speicherung und -freisetzung in einem System vereint. Dies geschieht durch selektive Photoisomerisierung zu einem metastabilen Isomer, das einen Teil der absorbierten Energie in seinen Bindungen speichert. Eine kontrollierte Rückreaktion kann thermisch, katalytisch oder elektrochemisch initiiert werden. Vor diesem Hintergrund wurde die selektive Photoisomerisierung von 1,2-Dihydroazaborininen in Abhängigkeit von der Substitution dieses Heterozyklus untersucht. Zu diesem Zweck wurden Synthesestrategien entwickelt, die eine gezielte Funktionalisierung der 1-, 2-, 3- und 5-Position ermöglichen. Die resultierenden Spezies wurden hinsichtlich ihrer Photoreaktivität umfassend charakterisiert, wobei experimentelle Untersuchungen durch theoretische Studien unterstützt wurden. Dabei zeigten 1,2-substituierte Dihydroazaborinine eine selektive und vollständige Isomerisierung zum entsprechenden *Dewar*-Isomer. Die thermische Stabilität dieses Isomers wird maßgeblich durch den Substituenten in Position 1 (N) bestimmt, während die sterische Ausprägung des Substituenten in Position 2 (B) als entscheidender Faktor für die kinetische Stabilisierung der Dihydroazaborinine selbst identifiziert werden konnte. Auch 1,2,3-substituierte Dihydroazaborinine isomerisierten ausschließlich zum *Dewar*-Isomer, wobei im Vergleich zu den 3-unsubstituierten Analoga verkürzte Halbwertszeiten beobachtet wurden. Eine detaillierte Analyse des elektronischen Einflusses des Substituenten in C3-Position zeigte, dass das Borzentrum durch die Ausbildung einer Drei-Zentren-Zwei-Elektronen-Bindung eine zentrale Rolle beim elektrocyclischen Ringöffnungsprozess einnimmt. Abhängig von der 3-Substitution lässt sich folglich der elektronische Mechanismus der Energiefreisetzung gezielt modulieren, wodurch eine unerwünschte thermische Entladung verhindert werden kann. Wird hingegen ein Substituent in Position 5 eingeführt, ermöglicht dieser im Rahmen der photochemischen Anregung einen Ladungstransfer, der eine Folgereaktion des *Dewar*-Isomers zum Benzvalen initiiert. Darüber hinaus lassen sich durch schmalbandige Belichtungen photochemische Reaktionspfade erschließen, die sowohl die Rückreaktion vom Benzvalen zum *Dewar*-Isomer als auch die Rückumwandlung des *Dewar*-Isomers zum Dihydroazaborinin ermöglichen.

II. Abstract

An efficient interplay between renewable energy generation and storage devices is crucial in terms of global warming. Solar, wind, and hydro energy provide clean alternatives to fossil fuels, but their intermittent nature requires efficient storage. Molecular solar thermal (MOST) systems provide an integrated solution, that combines energy conversion, storage and release. This is achieved through a selective photoisomerization reaction to a metastable isomer, which stores some of the absorbed energy in its chemical bonds. A targeted discharge can be triggered in a thermal, catalytic or electrochemical fashion.

In this context, the selective photoisomerization of 1,2-dihydroazaborinines was investigated with particular focus on the influence of the substitution of the heterocycle. To this end, synthetic strategies were developed that allow for targeted functionalization at the 1-, 2-, 3-, and 5-positions. The resulting species were comprehensively characterized with respect to their photoreactivity, combining experimental investigations with theoretical studies. 1,2-Substituted dihydroazaborinines exhibited a selective and approximately quantitative isomerization to the corresponding *Dewar* isomer. The thermal stability of this isomer was found to be largely governed by the substituent at position 1 (N), whereas the steric demand of the substituent at position 2 (B) proved to be a key factor for the kinetic stabilization of the dihydroazaborinines themselves. Likewise, 1,2,3-substituted derivatives isomerized exclusively to the *Dewar* isomer, yet displayed reduced half-lives compared to their 3-unsubstituted analogues. A detailed analysis of the electronic influence of the C3 substituent revealed that the boron center plays a central role in the electrocyclic ring-opening process through the formation of a 3-center-2-electron bond. Consequently, the electronic mechanism of energy release can be modulated by targeted 3-substitution, thereby preventing undesired thermal discharge. In contrast, introduction of a substituent at position 5 enables charge transfer upon photo excitation, that initiates a subsequent reaction of the *Dewar* to the benzvalene isomer. Moreover, narrow-band irradiation was shown to open photochemical pathways that allow the back-reaction from benzvalene to the *Dewar* isomer but also the reversion of the *Dewar* isomer to the parent dihydroazaborinine.

III. Publikationsliste und Eigenanteile

[1] S. M. Biebl, R. C. Richter, M. Ströbele, I. Fleischer, H. F. Bettinger, High energy density dihydroazaborinine dyads and triad for molecular solar thermal energy storage, *Chem. Sci*. **2025**, 16 (*33*), 15231-15238.

Entwicklung und Durchführung der Synthese der untersuchten Dihydroazaborinine. Synthese der benötigten, literaturbekannten Vorstufen. Herstellung der Einkristalle für die Strukturaufklärung. Untersuchung der Photoisomerisierung und thermischen Re-Isomerisierung der synthetisierten Dihydroazaborinine. Experimente zur Einordnung der Kinetik der thermischen Ringöffnung für alle hergestellten Verbindungen, sowie deren Auswertung. Bestimmung der gespeicherten Energie der Photoisomere mittels DSC. Vollumfängliche Charakterisierung aller neuer Verbindungen mittels NMR-, UV-Vis- (Dihydroazaborinin-Form) und HR-MS-Spektroskopie (Dihydroazaborinin-Form). Quantenchemische Berechnung des Verlaufs der thermischen Ringöffnung aufbauend auf initialen Berechnungen von Holger Bettinger. Hauptautorin des Manuskripts.

Die grundlegende Projektidee zur Synthese derartiger oligomerer Verbindungen stammt von Holger Bettinger, der das gesamte Projekt wissenschaftlich betreute. Markus Ströbele führte die Röntgenbeugungsmessungen der Einkristalle durch und löste die Strukturen. Robert Richter untersuchte die katalytische Ringöffnung der vorliegenden Photoisomere.

[2] S. M. Biebl, P. Ziemann, M. Ströbele, H. F. Bettinger, Mechanistic Insight into the Thermal Ring Opening of the Dewar Isomer of 1,2-Dihydro-1,2-azaborinines, *JACS Au*, **2025**, 10.1021/jacsau.5c00923, accepted.

Projektidee und deren Planung und Ausarbeitung. Entwicklung und Durchführung der Synthese der in der Publikation untersuchten Dihydroazaborinine und deren literaturbekannten Vorstufen. Herstellung der Einkristalle für die Strukturaufklärung. Untersuchung der Photoisomerisierung und thermischen Rückreaktion der synthetisierten Dihydroazaborinine, einschließlich der Experimente zu Einordnung der Kinetik der thermischen Ringöffnung. Vollumfängliche Charakterisierung aller neuer

Verbindungen mittels NMR-, UV-Vis- (Dihydroazaborinin-Form) und HR-MS-Spektroskopie (Dihydroazaborinin-Form). Quantenchemische Berechnung des Verlaufs der thermischen Ringöffnung aufbauend auf initialen Berechnungen von Holger Bettinger. Berechnung der APT-Ladungen und NBOs der verschiedenen Strukturen der thermischen Ringöffnung. Hauptautorin des Manuskripts. Wissenschaftliche Betreuung der Optimierung der Kreuzkupplung 3-chlor-5-brom-substituierter Dihydroazaborinine am C5 durch Paul Ziemann.

Markus Ströbele führte die Röntgenbeugungsmessungen der Einkristalle durch und löste die Strukturen. Paul Ziemann optimierte die Suzuki-Kreuzkupplung 3-Chlor-5-brom-substituierter Dihydroazaborinine. Holger Bettinger hat maßgeblich zur Erstellung des Manuskripts beigetragen und das Projekt wissenschaftlich betreut.

[3] S. M. Biebl,[a] J. Lienert,[a] M. Ströbele, J. Wachtveitl, H. F. Bettinger, Switching Shapes: Reversible Three Species Photoisomerization of Substituted 1,2-Dihydro-1,2-azaborinines, *JACS*, **2025**, submitted.

[a] geteilte Erstautorenschaft

Projektidee und Synthese der Zielverbindungen. Diese beinhaltete die Entwicklung einer Synthese 3,5-bis-brom-substituierter Dihydroazaborinine. Umfassende Charakterisierung aller hergestellten Dihydroazaborinine mittels NMR-, UV-Vis- und HR-MS-Spektroskopie. Durchführung und Untersuchung der Photoisomerisierung unter Breitband-Belichtung mittels NMR-Spektroskopie. Durchführung von Belichtungsexperimenten unter Verwendung von LEDs und Reaktionskontrolle via UV-Vis-Spektroskopie. Die Experimente zur parallelen Verfolgung der Photoisomerisierung mittels NMR- und UV-Vis-Spektroskopie unter Bestrahlung mit verschiedenen LEDs wurden gemeinsam mit Jonas Lienert durchgeführt. Züchtung von Einkristallen für eine Kristallstrukturaufklärung. Untersuchung der thermischen Ringöffnung und Isolation der entstandenen Produkte. Vollumfängliche Charakterisierung aller neuen Dihydroazaborinine mittels NMR- und HR-MS-Spektroskopie. Strukturaufklärung der Benzvalen-Isomere mittels umfassender 2D-NMR-Vollcharakterisierung. Quantenchemische Berechnungen zur thermischen Ringöffnung des Benzvalens. Hauptautorin des Manuskripts.

Markus Ströbele führte die Röntgenbeugungsmessungen der Einkristalle durch und löste die Strukturen. Jonas Lienert führte UV-Vis-Messungen für die hergestellten Dihydroazaborine, sowie für einzelne Dewar-Isomere durch. Für zwei der Verbindungen und ihre Dewar-Isomere vermaß er zudem Fluoreszenz-Spektren. Er untersuchte die Ausbildung wellenlängenabhängiger, photostationärer Gleichgewichte. Mittels zeitaufgelöster Absorptionsspektroskopie und gezielter, schmalbandiger Anregung untersuchte er die einzelnen Schritte des Photisomerisierungsprozesses (Dihydroazaborinine zu Dewar und zurück, Dewar-Isomer zu Benzvalen und zurück) gesondert, dabei wurden UV- und Vis-Messungen gesondert vorgenommen. Jonas Lienert interpretierte die so erhaltenen Daten mittels globale Lebensdauerauswertung und führte ergänzende TCSPC-Messungen durch. Er berechnete de- und attachment densities für das untersuchte Dewar- und Benzvalen-Isomer bei photochemischer Anregung. Er verfasste die diese Inhalte betreffenden Abschnitte des Manuskripts und dazugehörenden Abbildungen. Holger Bettinger und Josef Wachtveitl haben zur Erstellung des Manuskripts beigetragen und das Projekt wissenschaftlich betreut.

[4] S. M. Biebl, H. F. Bettinger, Mallory-type Reactivity of 1,2-Dihydroazaborinines: 6π Electrocyclization [1,5]-H Shift Cascade towards BN-Doped Polycyclic Frameworks, **2025**, unpublished.

Synthese, Derivatisierung und Photoisomerisierung der untersuchten Verbindung. Derivatisierung des Produkts der elektrozyklischen Kaskaden-Reaktion. Vollständige Charakterisierung der hergestellten Verbindungen mittels NMR-UV-Vis- und HR-MS-Spektroskopie. Experimente zur thermischen Rückreaktion/Beständigkeit der gebildeten Isomere. Hauptautorin des Manuskripts. Quantenchemische Berechnung der Barriere des thermischen [1,5]-H-Shifts.

Holger Bettinger leistete einen wesentlichen Beitrag zur Strukturaufklärung des entstandenen Photisomers.

1. Theoretische Grundlagen

1.1 Bor-Stickstoff Dotierung

Die gezielte Substitution ausgewählter C=C-Einheiten durch isoelektronische und isosterische B-N-Motive in π-konjugierten organischen Systemen, insbesondere in polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAKs), stellt eine etablierte Strategie zur Entwicklung neuartiger organisch-anorganischer Hybridmaterialien dar.[1-3] Dies ermöglicht eine kontrollierte Umordnung der Elektronendichte unter Erhalt der zugrunde liegenden Geometrie des Kohlenstoffanalogen und bedingt vielfältig modifizierte Reaktivitätsmuster und physikochemische Eigenschaften.[4-6] Dazu zählen Veränderungen des (topologischen) Charakters der Aromatizität oder Modifikationen der optischen Bandlücke zwischen HOMO und LUMO.[7-10]

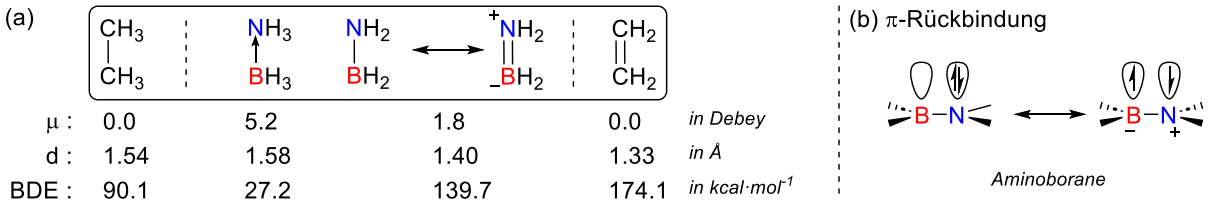


Abbildung 1. Gegenüberstellung von Ethan und Ethen mit deren BN-Analogen Aminboran und Aminoboran, sowie charakteristischer physikochemischer Parameter. Das Dipolmoment (μ) ist in Debey,[11, 12] die Bindungslänge (d) ist in Å[13] und die Bindungsdissoziationsenergie ist in kcal·mol^{-1} angegeben (a).[14, 15] Illustration der π-Rückbindung zwischen den sp^2-hybridisierten Bor und Stickstoffatomen (b).

Aufgrund der komplementären σ- und π-donierenden Effekte zwischen Stickstoff und Bor, stellen Isomere mit unmittelbar angrenzender BN-Substitution die thermodynamisch stabilste Konfiguration dar.[14] Diese entgegengerichteten elektronischen Kräfte führen darüber hinaus zu einer Verminderung des Dipolmoments,[11, 12] da die π-Rückbindung vom Stickstoff zum Bor die Polarisation der σ-Bindung in Teilen kompensiert.[16] Folglich weist die B_{sp2}-N_{sp2}-Bindung einen ausgeprägten Doppelbindungscharakter auf (siehe Abbildung 1).[17-19]

1.2 BN-Benzole

Ausgehend von Benzol gelangt man durch den sukzessiven, isoelektronischen Austausch von C=C- gegen B-N-Einheiten über die Zwischenstufen der Dihydroazaborinine und der Tetrahydrodiazadiborinine zum Borazin (sog. anorganisches Benzol). Dabei ist die Substitution nicht auf zwei benachbarte Kohlenstoffe beschränkt, wodurch drei unterschiedliche Konstitutionsisomere des Dihydroazaborinins bzw. elf verschiedene Tetrahydrodiazadiborinine formuliert werden können.[20] Ungeachtet des isoelektronischen Charakters sämtlicher genannter Spezies resultiert eine zunehmende BN-Dotierung in einer Neuordnung der Elektronendichte, die primär auf die intrinsische Polarität der B–N-Bindung zurückzuführen ist (siehe Abbildung 2).[19, 21]

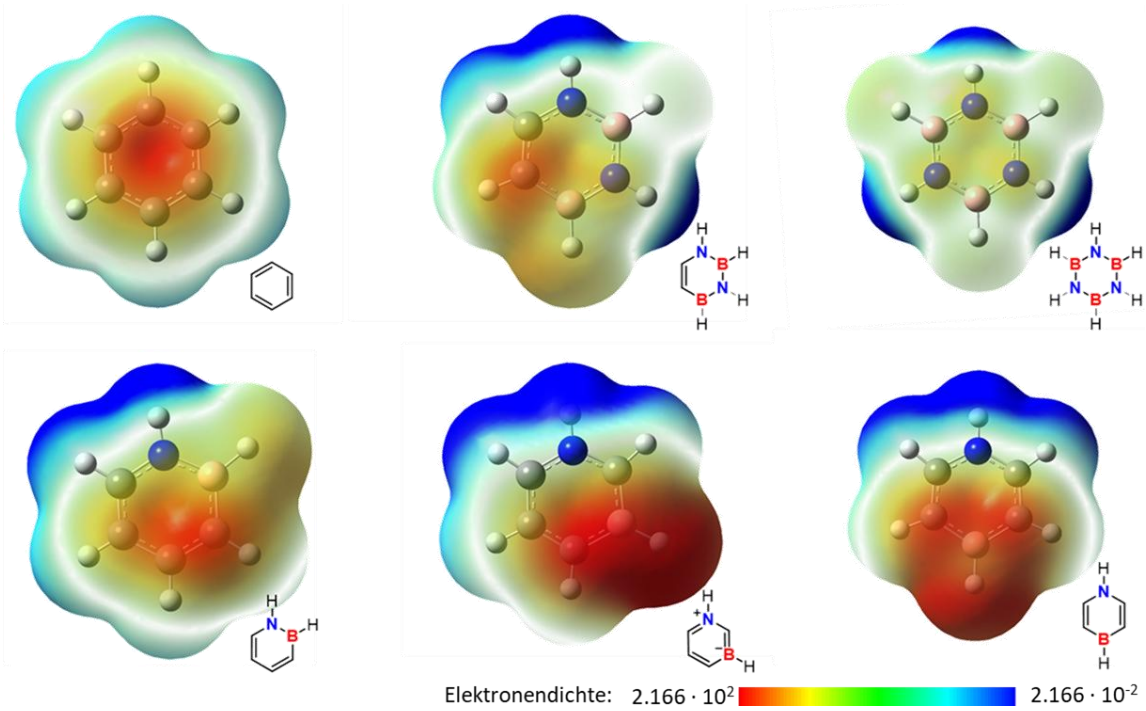


Abbildung 2. Berechnete elektronendichte (M06-2X/6-311+G(d,p)) verschiedener BN-Analoger des Benzols, oben v. l. n. r. Benzol, 1,2,3,4-Tetrahydro-1,2,3,4-diazadiborinin, Borazin; unten v. l. n. r. 1,2-, 1,3- und 1,4-Dihydroazaborinin.

Während die elektronische Struktur im Benzol-Molekül deutlich delokalisiert ist, lässt sich durch die BN-Dotierung eine zunehmende Lokalisierung feststellen, was sich unter anderem in einer abnehmenden Resonanzstabilisierungsenergie äußert.[21] Ferner belegen Natural-Resonance-Theory-Analysen, dass die Gewichtung der dominanten Kekulé-Struktur für Dihydroazaborinine bei 57% liegt und hin zu Borazin-Derivaten auf Werte um die 75% ansteigt, wohingegen für Benzol die beiden Resonanzstrukturen zu gleichen Teilen vorliegen.[21]

Auch innerhalb der Reihe der Dihydroazaborinine lässt sich eine variierende Ausprägung der Aromatizität nachweisen, die in der Reihenfolge 1,3 > 1,4 ≥ 1,2 abnimmt (siehe auch Abschnitt *1.3.2* Aromatizität).[22-24] Ursächlich für die geringere Ausprägung bei 1,2-Dihydroazaborininen

ist die Unterbrechung der π-e⁻-Delokalisierung durch das BN-Fragment,[25, 26] während im Fall der 1,4-Isomere eine unilaterale Push-Pull-Wechselwirkung gegenüber der cyclischen Delokalisierung überwiegt.[27] Im Gegensatz dazu sind die beiden Formalladungen des 1,3-Dihydroazaborinins (siehe Abbildung 3) über den Ring verteilt und es nicht möglich eine ladungsfreie, geschlossenschalige Strukturformel zu generieren, die dem Lewisformalismus genügt.[28]

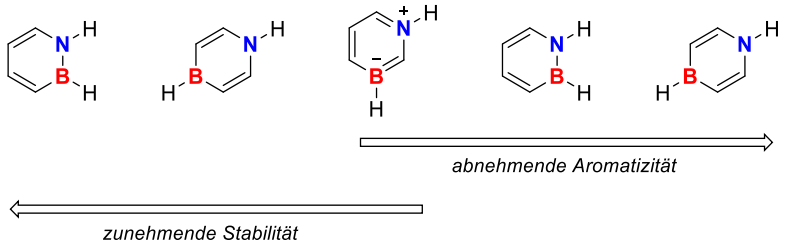


Abbildung 3. Vergleich der thermodynamischen Stabilität und Aromatizität von 1,2-, 1,3- und 1,4-Dihydroazaborininen.

Gemäß theoretischer Berechnungen verhält sich die thermodynamische Stabilität der Dihydroazaborinine abweichend zur Aromatizität (siehe auch Abschnitt *1.3.2* Aromatizität).[23, 27, 29] Diese fundamentalen Veränderungen der (elektronischen) Eigenschaften und Reaktivität im einfachsten BN-Benzol untermauern das Potenzial des isoelektronischen C=C/B-N-Austausches als Mittel für eine kontrollierte und gezielte Modifikation der Moleküleigenschaften.

1.3 Dihydroazaborinine

1.3.1 Synthese

Trotz ihrer bisweilen niedrigen thermodynamischen Stabilität konnten alle drei Konstitutionsisomere der Dihydroazaborinine bereits experimentell isoliert und charakterisiert werden. Nachdem Stock bereits 1926 die Herstellung von Borazin gelang,[30] wurden die Anfänge der Synthese von aromatischen Systemen mit partieller BN-Substitution maßgeblich von *Dewar* geprägt. Im Jahr 1962 publizierte er die erste Vorschrift zur Synthese eines monocyclischen, hochsubstituierten 1,2-Dihydroazaborinins, ausgehend von einem 2-Vinyl-3-nitrothiophenderivat.[31] Dabei erfolgt eine Reduktion unter sauren Bedingungen, gefolgt von einer Borylierung mit *in situ* generiertem Phenylbordichlorid und einer abschließenden Desulfurierung (siehe Abbildung 4a). Unabhängig hiervon gelang White und Mitarbeitern bereits im folgenden Jahr eine verkürzte Darstellung *via* Hydroborierung von Homoallylamin und nachfolgende Pd-katalysierte Dehydrierung.[32] Ein vergleichbares Verfahren ermöglichte

Goubeau *et al.* die Isolierung des ersten B-unsubstituierte Dihydroazaborinins, welches lediglich einen Methyl-Rest am Stickstoff trug.[33, 34] Frühe Versuche zur Synthese der vollständig unsubstituierten Stammverbindung blieben hingegen erfolglos.[35] Eine Erweiterung von *Dewar*s Desulfurierungs-Strategie durch Gronowitz eröffnete indessen die gezielte Einführung von Substituenten am C-Rückgrat.[36] Allerdings zeichneten sich diese Protokolle, ähnlich wie die ursprünglichen Syntheseansätzen von *Dewar* und *White*, durch harsche Reaktionsbedingungen und niedrige Ausbeuten aus.

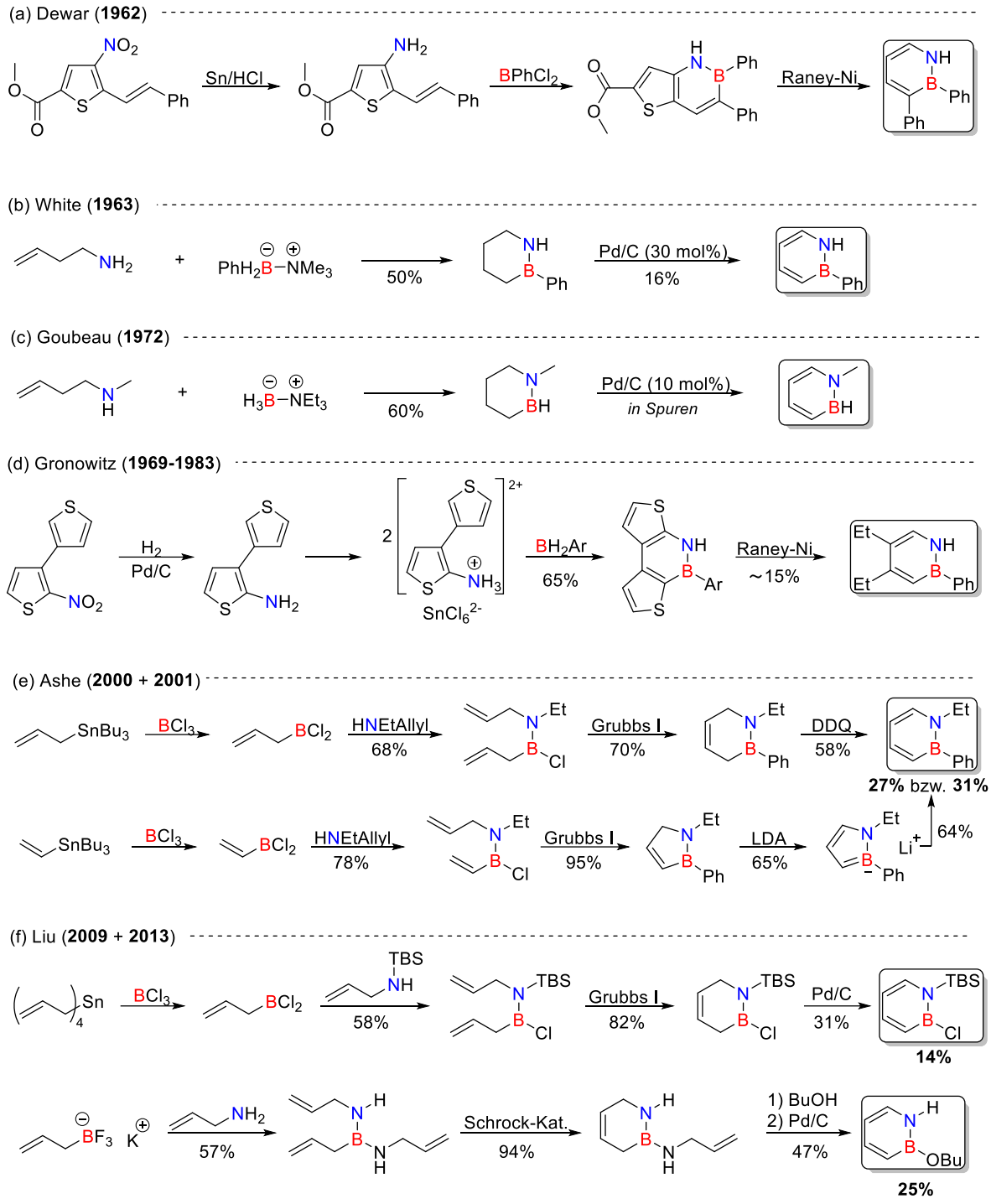


Abbildung 4. Chronologische Übersicht zur Entwicklung der Synthesestrategien für verschiedene subsituierte 1,2-Dihydro-1,2-azaborinine.

Der Durchbruch für die Azaborinin-Synthese unter milden Bedingungen gelang Ashe und Mitarbeitern mit zwei komplementären Strategien (s. Abbildung 4e).[37, 38] Beide Syntheserouten basieren auf der Darstellung eines Boramins mittels nukleophiler Substitution zwischen einem sekundären *N*-Alkyl-*N*-allylamin und *in situ* generiertem Allyl- oder Vinylbordichlorid. Hierauf folgt eine Ringschlussmetathese zu 1,2,3,6-Tetrahydroazaborinin bzw. 1,2-Azaborolid, welche mittels Oxidation oder Ringerweiterung in die Zielverbindung überführt werden.[37] Anhand

einer Verallgemeinerung dieses Konzepts auf sterisch anspruchsvolle *N*-Silyl-*N*-allylamine, isolierten Marwitz *et al.* auch die Stammverbindung 1,2-Dihydro-1,2-azaborinin.[39] Da 1-(*tert*-Butyldimethylsilyl)-2-chlor-1,2-dihydro-1,2-azaborinin, eine gute Abgangsgruppe am Bor sowie eine selektiv entfernbare Schutzgruppe am Stickstoff trägt, ist ausgehend von dieser Struktur eine Funktionalisierung aller sechs Gerüstatome denkbar. Allerdings muss für die Stabilisierung während der Synthese nicht zwingend ein sperriger Rest am Stickstoff vorliegen.[40] Im Gegenteil sind sogar *N*-unsubstituierte Variationen möglich, sofern eine ausreichende Stabilisierung am Bor gegeben ist.[41] Wie bereits 1-(*tert*-Butyldimethylsilyl)-2-chlor-1,2-dihydro-1,2-azaborinin ermöglicht auch 2-Butoxy-1,2-dihydro-1,2-azaborinin eine Modifikation an beiden Heteroatomen (Abbildung 5) und dem gesamten Kohlenstoffrückgrat.[41]

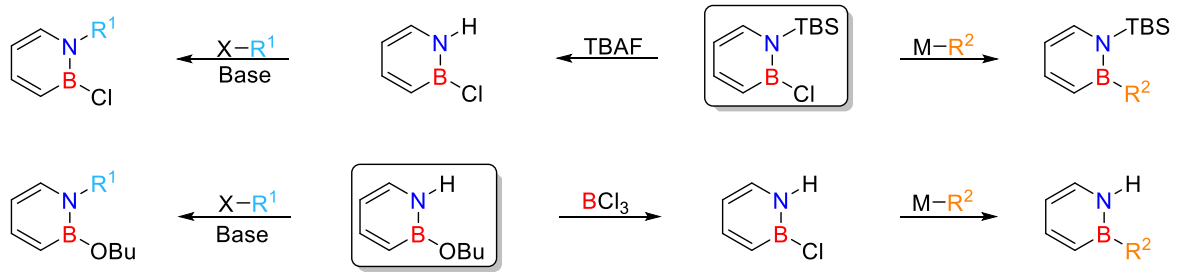


Abbildung 5. Reaktionsmuster zur Variation des Substituenten an Bor und Stickstoffatom ausgehend von den umrahmten 1,2-Dihydro-1,2-azaborininen-Vorstufen.

Eine weitere Anwendung findet die etablierte Sequenz aus Ringschlussmetathese und Oxidation in der Herstellung des instabilsten Vertreters 1,3-Dihydroazaborinin. Das hierfür erforderliche BN-haltige Dien, kann über eine dreistufige Synthese in knapp 50% Ausbeute erhalten werden (siehe Abbildung 6).[28, 42]

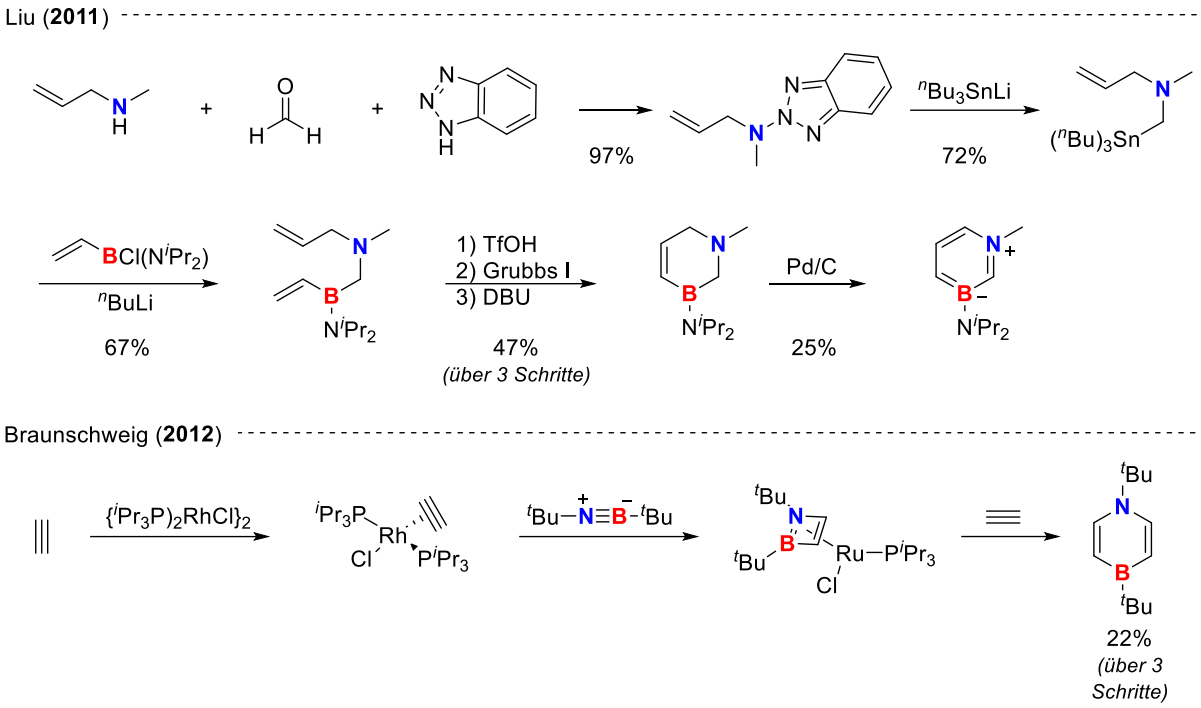


Abbildung 6. Synthesevorschrift zur Herstellung von 1,3-Dihydroazaborininen nach Liu *et al.* und Mechanismus der Rhodium-katalysierten 1,4-Dihydroazaborininsynthese.

Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen vollsynthetischen Ansätzen, entwickelten Braunschweig *et al*. verschiedene *one pot* Reaktionen zur Synthese hochfunktionalisierter 1,2-Dihydroazaborinine mittels übergangsmetallkatalysierter [2+2+2] Cycloaddition.[43] Wird Iminoboran jedoch mit sterisch anspruchsvollen *tert*-Butylgruppen substituiert und mit zwei Äquivalenten Acetylen an $[Rh(^{i}Pr_3P)_2Cl_2]_2$ umgesetzt, so kann keine Bildung des antizipierten Produktes nachgewiesen werden. Stattdessen wird 1,4-*tert*-Butyl-1,4-dihydroazaborinin erhalten (siehe Abbildung 6).[44] Mechanistische Studien legen nahe, dass es sich hierbei um eine Kaskaden-[2+2]/[2+4]-Cycloaddition handelt, in der zuerst Acetylen ans Metallzentrum koordiniert (siehe Abbildung 6).[44] Davon ausgehend erfolgt ein katalytischer Ringschluss mit dem Iminoboran zum 1,2-Azaboret, welches in der Koordinationssphäre des Rhodium-Komplexes effektiv stabilisiert wird und in stöchiometrischen Experimenten kristallisiert werden konnte.[44] Letztlich insertiert ein zweites Acetylen-Molekül in die BN-Bindung, was in der Reaktionsbilanz den formalen Bruch der BN-Dreifachbindung bedingt.

1.3.2 Aromatizität

Wie bereits für die Extremfälle der isosteren B=N/C–C Beziehung, Benzol und Borazin, bestand hohes wissenschaftliches Interesse an der Aromatizität der Dihydroazaborinine. Obwohl es sich bei der Aromatizität um ein fundamentales Konzept der Chemie handelt,[45] das unter anderem zum Verständnis der Reaktivität, Struktur oder thermodynamischen Stabilität von cyclischen Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen herangezogen wird, existieren verschiedene, zum Teil abweichende Definitionen.[46, 47] Generell können für den von Kekulé 1865 eingeführten Begriff strukturelle, energetische, magnetische und die Reaktivität betreffende Kriterien angewendet werden.[48] Diese ermöglichen unter Zuhilfenahme verschiedene Parameter eine indirekte Quantifizierung der Aromatizität.[49] Besonders etablieren konnte sich dabei magnetische Kriterien, welche häufig als nötig für eine Klassifizierung als Aromat betrachtet werden.[50] Alleinstehend ist jedoch keines der Kriterien ausreichend, um eine qualitative oder quantitative Einordung zu gewährleisten. In Übereinstimmung dazu lässt sich Aromatizität als ein Zusammenspiel verschiedener Phänomene verstehen, die auf unterschiedlichen theoretischen Ansätzen beruhen.[51] Dabei kann die zyklische Elektronen-Delokalisierung eine Verminderung der Bindungsalternation, erhöhte diamagnetische Suszeptibilität oder magnetische Anisotropien bedingen, sowie zu physikochemischen Eigenschaften führen, die eine energetische Stabilisierung widerspiegeln.[48]

Angesichts seines geringen rechnerischen Aufwands etablierte sich der 1996 von Schleyer *et al*. eingeführte kernunabhängige chemische Verschiebungswert (NICS) zu einem der am häufigsten eingesetzten Kriterien.[52, 53] Basierend auf der Anforderung nach erhöhter diamagnetischer Suszeptibilität (Ringstromeffekt), berechnet dieser die absolute isotrope Abschirmung im Zentrum (NICS(0)) bzw. ein Angström über der Ringebene (NICS(1)) des betrachteten Zyklus. Vergleicht man die Werte der konstitutionsisomeren Dihydroazaborinine zeigt sich die höchste Aromatizität für das 1,3-Isomer, wohingegen eine eindeutige Abstufung zwischen 1,2- und 1,4-Dihydroazaborinin nicht möglich ist. Mit zunehmender BN-Dotierung steigt der Wert der kernunabhängigen chemischen Verschiebung (NICS) kontinuierlich an, was einer Abnahme der aromatischen Eigenschaft entspricht.[54]

Dieser Trend wird mit der Resonanzstabilisierungsenergie (RSE) von einem weiteren Grundpfeiler der Aromatizität bestätigt.[27, 55] Dabei handelt es sich um einen thermodynamischen Parameter, der die energetische Absenkung aufgrund der e^--Delokalisierung beschreibt. Hierzu wird die Energiedifferenz gegenüber einem hypothetischen,

olefinischen Analog (z. B. Benzol/Cyclohexatrien) erfasst.[56] Bei Verwendung berechneter, geometrieoptimierter Datensätzen ist häufig von vertikaler Resonanzenergie (VRE) die Rede.[27] Um ausschließlich die (De-)Stabilisierung aufgrund der cyclischen Delokalisierung zu erfassen, kann hiervon noch die VRE des korrespondierenden, acyclischen Polyens subtrahiert werden (Extra Cyclic Resonance Energy (ECRE)).[57] Ähnlich zur Abschätzung der aromatischer Stabilisierungsenergie anhand homodesmotischer Gleichungen, besteht eine grundlegende Abhängigkeit vom Referenzsystem, welches die energetische Bewertung durch Effekte wie Ringspannung, Hyperkonjugation, elektrostatische Abstoßung oder van-der-Waals-Wechselwirkungen erheblich beeinträchtigen kann.[58, 59] Die experimentelle Indikation dieser Stabilisierung erfolgt klassischerweise anhand von Hydrierungsenthalpien.[60] Campbell *et al.* verglichen die Hydrierungsenergie von *N*-*tert*-Butyl-1,2-dihydro-1,2-azaborinin mit den entsprechenden 1,2,3,4- und 1,2,5,6-Tetrahydroazaborininen.[61] Dabei ermittelten sie eine RSE von 16.6 ± 1.3 kcal/mol, was etwa der Hälfte der RSE des Benzols (gegenüber Cyclohexen, siehe Abbildung 7) entspricht.[61, 62] Da Cyclohexen-Derivate selbst eine signifikante Stabilisierung mittels Hyperkonjugation erfahren,[63, 64] ist davon auszugehen, dass die tatsächliche Stabilisierung der aromatischen Systeme noch höher sein könnte.[65]

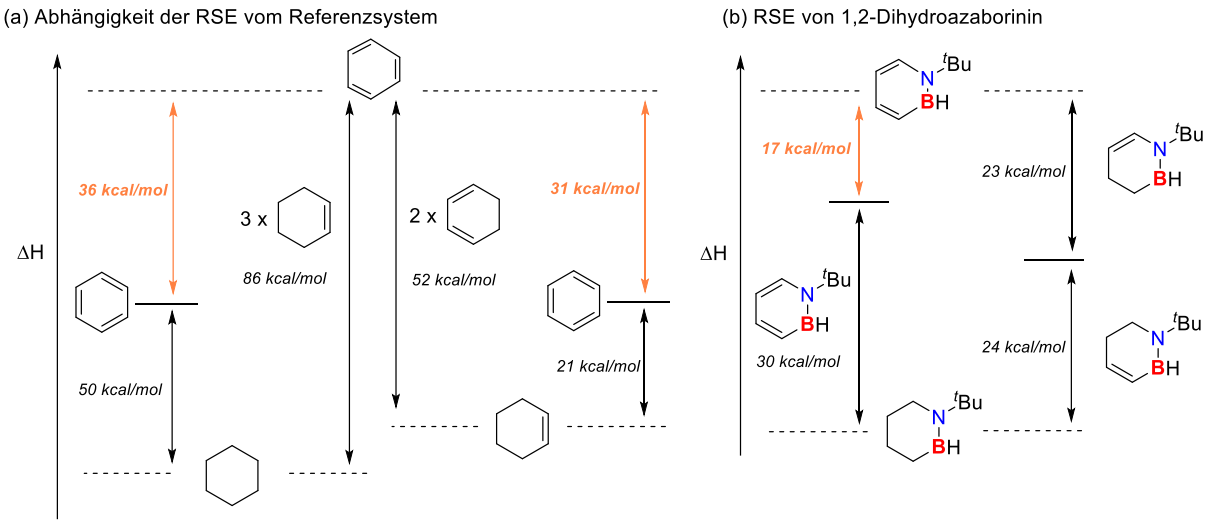


Abbildung 7. Abschätzung der Resonanzstabilisierungsenergie (RSE) von Benzol und 1,2-Dihydroazaborinin anhand von Hydrierungsenthalpien. Alle Reaktionen stellen exotherme Prozesse dar, das negative Vorzeichen der Enthalpien wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Die Abbildung ist nicht maßstabsgetreu.

Zur Einordung anhand rein struktureller Kriterien, wird verbreitet das Harmonic Oszillator Model of Aromaticity (HOMA) eingesetzt. In diese Analyse fließen ausschließlich die Bindungslängen der betrachteten (Hetero-)Zyklen ein (siehe Gleichung 1). Über die empirische Konstante α erfolgt eine Normierung der Daten auf einen maximalen Wert von 1 für ein ideales aromatisches System, r_i repräsentiert die Bindungslänge der i-ten Bindung.[66]

$$HOMA = 1 + \frac{\alpha}{N}\sum_{i=1}^{N}\left(r_{opt} - r_i\right)^2 \quad (\mathbf{1})$$

Durch die Verwendung berechneter, optimaler Bindungslängen (r_{opt}) anstelle des Mittelwerts wird gewährleistet, dass nicht aromatische Zyklen mit äquidistanten Bindungen (z. B. Cyclohexan) kein idealer HOMA-Wert zugeschrieben wird (siehe auch Abbildung 8 *abnehmende Bindungsalternanz*). Konkret definiert sich r_{opt} als Bindungslänge, für die eine Verlängerung zur Einfachbindung (Länge r_E, Kraftkonstante k_E) und eine Kontraktion zur Doppelbindung (Länge r_D, Kraftkonstante k_D) mit identischem Energiebedarf verbunden sind (siehe Gleichung (**2**).[67]

$$r_{opt} = \frac{r_E - \frac{k_D}{k_E}\, r_D}{1 + \frac{k_D}{k_E}} \quad (\mathbf{2})$$

Gleichung 1 ist nur unter Einsatz verschiedener Korrekturfaktoren auf Heteroaromaten anwendbar (s. Gleichung (**3**)), welche an dieser Stelle nicht näher diskutiert werden.[22, 68]

$$HOMA = 1 - \left\{\alpha \cdot \left(r_{opt} - \bar{R}\right)^2 + \frac{\alpha}{N}\sum_{i=1}^{N}(\bar{R} - R_i)^2\right\} \quad (\mathbf{3})$$

Im Kontext des sukzessiven Austauschs von CC- mit BN-Einheiten ausgehend von Benzol belegen quantenmechanische Berechnungen eine zunehmende Bindungsalternanz in Richtung der Diazadiborininen.[69]

Experimentell gelang Liu *et al.* die Kristallisation von 1-*tert*-Butyl-2-(N,N,-dipehnylamino)-1,2-dihydroazaborinin und dessen vollständig und partiell hydrierter Referenzen (siehe Abbildung 8).[70] Während letztere infolge der verminderten π-Konjugation eine ausgeprägtere Bindungsalternanz bei abnehmender Planarität demonstrieren, sticht die gesättigte Verbindung durch die geringsten Bindungsalternanz hervor. Anhand der von Liu *et al.* erhobenen kristallographischen Daten und unter Zuhilfenahme empirischer Konstanten nach Krygowski und Iwaki berechnen sich jedoch für sämtliche (partiell) hydrierten Verbindungen negative HOMA-Werte, was eine eindeutige Klassifizierung als nicht aromatisch zulässt.[69] Das Dihydroazaborinin-Derivat zeigt mit seinem HOMA-Wert von 0.768 eine herausragende

Übereinstimmung mit berechneten Daten für die unsubstituiert Stammverbindung (siehe Tabelle 1).

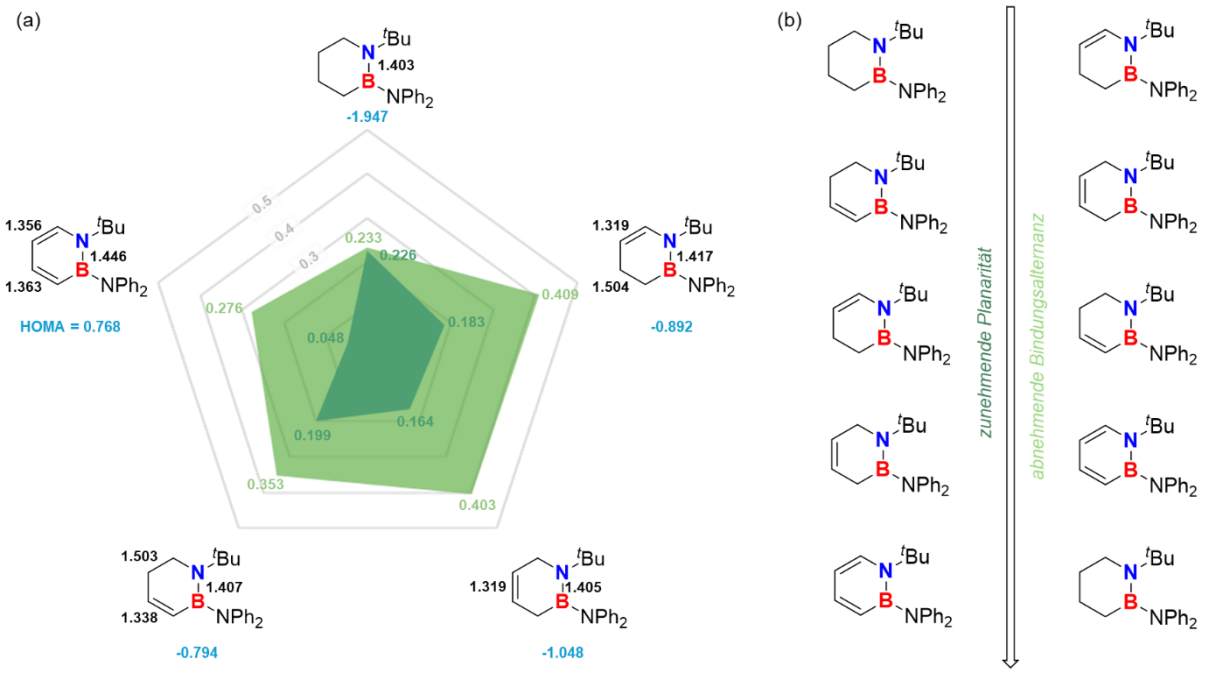


Abbildung 8. Grafische Darstellung der Abweichung von idealer Planarität in Å in dunkelgrün und Summe der Abweichung aller Bindungslängen vom Mittelwert in Å in hellgrün ausgewählte Bindungslängen sind ebenfalls in Å angegeben (a). Rechts sind die beiden Reihenfolgen aufgeführt, in denen die von Liu *et al*. kristallisierten Verbindungen gemäß dieser sterischen Aromatizitätskriterien an Aromatizität gewinnen.

Gleichermaßen belegen Röntgenstrukturanalysen für substituierter 1,3- und 1,4-Derivate annähernd ideale Planarität, trigonal-planare Geometrie der Heteroatomen sowie eine deutliche Bindungsnivellierung.[28, 42, 44]

Vergleichbar zu den NICS-Daten sinkt der HOMA-Wert innerhalb der Reihe der Dihydroazaborinine in der Folge 1,3- > 1,2- > 1,4- ab (siehe Tabelle 1). Das gegenläufige Verhalten von Aromatizität und Stabilität der konstitutionsisomeren Dihydroazaborinine steht exemplarisch dafür, dass eine erhöhte Aromatizität nicht zwingend eine entsprechende thermodynamische Absenkung bedingen muss, da die Stabilität als globale Eigenschaft von einer Vielzahl an Faktoren beeinflusst wird.[55] Im Fall der 1,3-Dihydroazaborinine wird die aromatische Stabilisierung durch elektrostatische Destabilisierungen aufgrund der Ladungsseparation überkompensiert. Umgekehrt kann diese Ladungstrennung im π-System als Triebkraft für dessen ausgeprägte Delokalisierung betrachtet werden.

Tabelle 1. Übersicht **v**erschiedener Parameter zur Abschätzung des aromatischen Charakters anhand von magnetischen, energetischen und sterischen Kriterien. NICS-Daten sind in ppm angeben und korrespondieren zu Zentrum (NICS(0)) oder einem Punkt 1 Å über dem Zentrum (NICS(1)) des (Hetero-)Aromaten. RSE, VRE und ECRE sind in kcal/mol angegeben.

	Benzol	BNC_4	$BNBNC_2$	Borazin		BNC_4	$BCNC_3$	BC_2NC_2	
NICS (0)	-7.91	-5.39	-2.50	-1.50	[21]				
	-8.20	-5.08	-	-2.06	[22]	-5.08	-6.36	-4.85	[22]
	-7.60	-5.42	-2.48	-1.42	[71]	-5.42	-6.08	-5.20	[71]
NICS (1)	-10.20	-7.54	-4.29	-2.51	[21]				
	-10.25	-4.28	-	12.04	[22]	-4.28	-9.86	-3.54	[22]
	-9.96	-7.75	-4.35	-2.56	[71]	-7.75	-8.85	-7.37	[71]
	-	-7.10	-	-	[72]	-7.10	-8.97	-7.28	[72]
RSE	48.04	22.95	13.62	1.43	[21]				
VRE	116.14	116.14	-	108.50	[27]	116.14	218.23	215.10	[27]
ECRE	93.99	49.15		20.40	[27]	49.15	85.10	33.51	[27]
	93.99	55.69	-	-	[55]	55.69	76.66	33.51	[55]
HOMA	0.97	0.71	-	0.94	[22]	0.71	0.74	0.51	[22]
	0.99	0.78	-	-	[27]	0.78	0.81	0.63	[55]
	0.99	0.79	0.77	1	[69]	0.79	0.80	0.63	[69]

Die GIAO (gauge-independent atomic orbital) Berechnungen der angegebenen NICS (0) und NICS(1) wurden mit MP2/6-311+G(d,p),[21] B3LYP/&-31+G(d,p),[22] MP2/aug-cc-pVDZ[71] oder HSE06/def2-QZVPPD[72] durchgeführt. Die RSE Daten wurden auf Basis der Møller-Plesset-Störungstheorie 2. Ordnung unter Einsatz eines 6-311+G(d,P) Basissatzes berechnet.[21] Zur Bestimmung von VRE, ECRE und HOMA-Werten wurde B3LYP/6-311+G(d,p)[27, 55, 69] bzw. B3LYP/6-31+G(d,p)[22] verwendet.

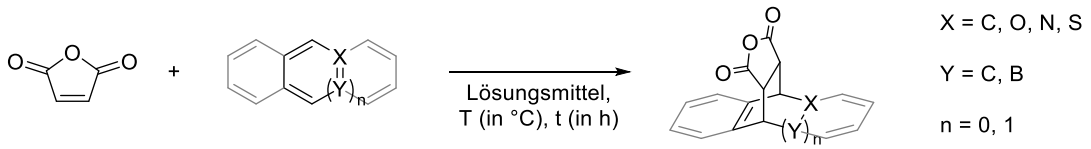
Insgesamt deuten experimentelle und theoretische Befunde konsonant darauf hin, dass der aromatische Charakter des Benzol-Gerüstes im Rahmen einer zunehmenden BN-Substitution abnimmt. Unabhängig von der exakten Positionierung der Heteroatome zeigen Dihydroazaborinine eine nicht zu vernachlässigende Aromatizität von etwa 70% relativ zu Benzol (siehe auch: *1.3.3* Reaktivität).

1.3.3 Reaktivität

Übereinstimmend mit ihrem partiell aromatischen Charakter weißen 1,2-Dihydroazaborinine eine gegenüber klassischen Aromaten erhöhte Reaktivität auf. Dabei lassen sie sich als nukleophile aromatische Systeme charakterisieren,[73] die in Gegenwart von elektronenarmen Dienophilen bereits bei Raumtemperatur zügig in einer Diels-Alder-Reaktion (DA-Reaktion) mit normalem Elektronenbedarf umgesetzt werden.[74] Derartige thermische [4+2]-Cycloadditionen sind für Benzol-Derivate kinetisch und thermodynamisch stark gehemmt und werden nur vereinzelt in der Literatur beschrieben.[75, 76] Innerhalb der homologen Reihe der Acene, wird eine vergleichbare Reaktivität erst für Anthracen beobachtet.[77, 78] Eine signifikante Steigerung der Ausbeute unter weiterhin sehr milden Bedingungen lässt sich für Acene und 1,2-Dihydroazaborinine gleichermaßen durch den Zusatz katalytischer Mengen geeigneter Lewis-Säuren erzielen.[79]

Insbesondere für (*Z*)-Dienophile gehorcht die DA-Reaktion mit zyklischen Dienophilen für Dihydroazaborinine streng der Alder-endo-Regel.[74, 80] Übereinstimmend mit der elektronischen Struktur der Dihydroazaborinine erzielen Reaktionen mit unsymmetrischen Dienophilen zudem hohe Regioselektivität. Wird die Elektronendichte des Dienophils erhöht, folgt daraus eine Reversibilität der Cycloaddition.[74] Da die Neigung heterocyclischer, aromatischer Diene DA-Reaktionen einzugehen mit ihrem Aromatizitätsgrad korreliert,[1] erlauben die thermodynamischen Parameter der reversiblen Reaktion eine Einordnung zwischen Furan und Thiophen (s. Tabelle 2, RSE) oder nach Furan (s. Tabelle 2, ΔG_{endo}).[74]

Tabelle 2. Gegenüberstellung der Reaktionsbedingungen und -ausbeuten, sowie verschiedener thermodynamischer Parameter der DA- Reaktion von Maleinsäureanhydrid mit unterschiedlichen (hetero-)cyclischen Dienen. ΔG_{endo} und RSE der Diene sind in kcal/mol angegeben. Beide Parameter beziehen sich auf die Bildung des endo-Produktes entsprechend der Alder-endo-Regel.



Dien	Lösungsmittel	Temperatur	Zeit	Ausbeute	ΔG_{endo} [b]	RSE [b]
Cyclopentadien[81]	Chloroform	0 °C	5 h	81	-	-
Furan[82]	-	25 °C	16 h	98	2.5	15.2
Pyrrol[83]	Chloroform	30 °C	48 h	22	12.6	20.7
Anthracen[84]	Toluol	110 °C	2 h	90	-	-
Thiophen[85]	Dichlormethan	100 °C	48 h	20	7.6	19.7
Dihydroazaborinin[a]	Toluol	100 °C	72 h	14	-2.3	16.0

a: 1-*tert*-Butyldimethylsilyl-2-methyl-1,2-dihydro-1,2-azaborinine; b: Berechnet mittels G3MP2+COSMS/B3LYP (Lösungsmittel: Toluol)

[1] Je aromatischer das Dien, desto geringer sind die thermodynamische und kinetische Triebkraft der Cycloaddition.

In Einklang mit dieser Einstufung berichten Liu *et al*. die regioselektive Claisen-Umlagerung von 2,6-*bis*-Mesityl-4-(*O*-allyl)-1,2-dihydroazaborinin.[86] Vergleichbare Reaktionen sind auch für andere cyclische Diene wie Furan, Thiophen oder Indol bekannt, bei denen aufgrund der Heteroatome zwischen σ- und π-artigen Bindungen differenziert werden kann.[87, 88] Demgegenüber bedingt die nahezu vollständige Bindungsnivellierung in *meta*-substituierten Allylphenylethern einen unselektiven Reaktionsverlauf.[89] Da die Umlagerung mit einem temporären Bruch der Aromatizität einhergeht, lässt sich für die Benzol-Derivate zudem eine Verlangsamung der Reaktion um den Faktor 20 feststellen.[86]

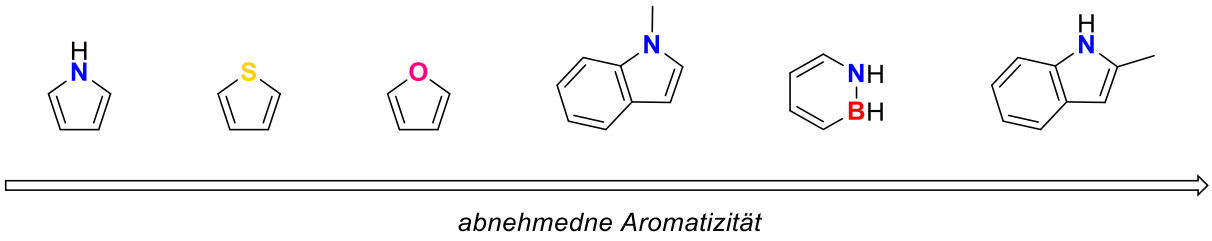


Abbildung 9. Einordnung der Aromatizität des Dihydroazaborinin-Gerüsts in eine Reihe weiterer *N*-, *O*- und *S*-Heterocyclen anhand der Reaktivität in Diels-Alder Reaktionen, Claisen-Umlagerungen unter Beteiligung des aromatischen Rings oder S_EAr.

Eine ergänzende Einordnung der Aromatizität ermöglicht das Verhalten in elektrophilen aromatischen Substitutionsreaktionen (S_EAr). Abhängig von der Natur des Elektrophils entstehen dabei bevorzugt 3- oder 5-substituierte Produkte (Abbildung 10).[73, 90, 91]

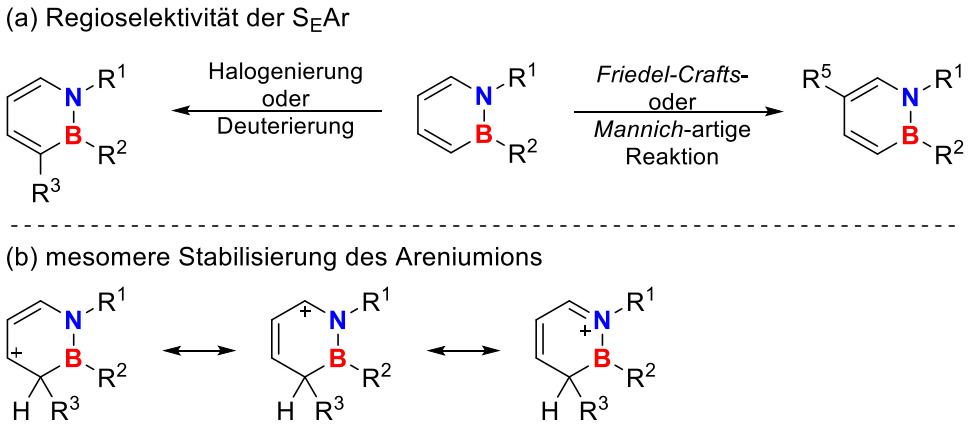


Abbildung 10. Regioselektivität der S_EAr an Dihydroazaborininen in Abhängigkeit vom eingesetzten Elektrophil (a), sowie die mesomere Stabilisierung des Wehland-Intermediates am Beispiel der C3-Substitution (b).

Theoretische Untersuchungen weisen diesen Positionen die höchsten Elektronendichten zu, wodurch ein Angriff ausgehend von diesen Kohlenstoffen präferiert ist. Alternativ lässt sich die Regioselektivität, ähnlich zu substituierten Benzol-Derivaten, durch die Resonanzstabilisierung

der postulierten Zwischenstufen (Wheland-Intermediat) und die daraus resultierende energetische Begünstigung ableiten.[73] In Konkurrenzexperimenten mit weiteren Aromaten schreiben Ashe *et al.* 1,2-Dihydroazaborinine ein höheres Reaktionsvermögen als Thiophen, Furan und 2-Methylindol zu (s. Abbildung 9).[73]

Neben derartigen Studien, die weniger den synthetische Nutzen und mehr den aromatischen Charakter der Dihydroazaborinine adressieren, existieren selektive Funktionalisierungsstrategien für fünf der Gerüstatome. Der Großteil der publizierten Protokolle befasst sich mit dem besonders reaktiven Boratom. Aufgrund seiner ausgeprägten Elektrophile eröffnet es die Einführung einer Vielfalt an *C*-,[40, 41, 92-94] *O*-,[95] *S*-[96] und *N*-Nukleophilen,[96] sowie einen Umsatz in palladiumkatalysierten Stille-[97] oder Heck-Kupplungen.[98] Als nukleophiles Pendant hierzu, reagiert der Stickstoff, nach vorausgegangener Deprotonierung, mit diversen (an-)organischen Elektrophilen.[99, 100] Analog zum Bor-Atom eignet sich auch diese Position für den Einsatz von übergangsmetallkatalysierten Kreuzkupplungen (Buchwald-Hartwig-Kupplung), besonders um aromatische Substitutionsmuster zu etablieren.[99] Aufbauend auf der Bromierungen mittels S_EAr (s. Abbildung 10) beschreiben Brown *et al.* eine Modifikation des C3 mittels Negishi-Kupplung unter Einsatz von aliphatischen und aromatischen Zinkorganylen.[101, 102]

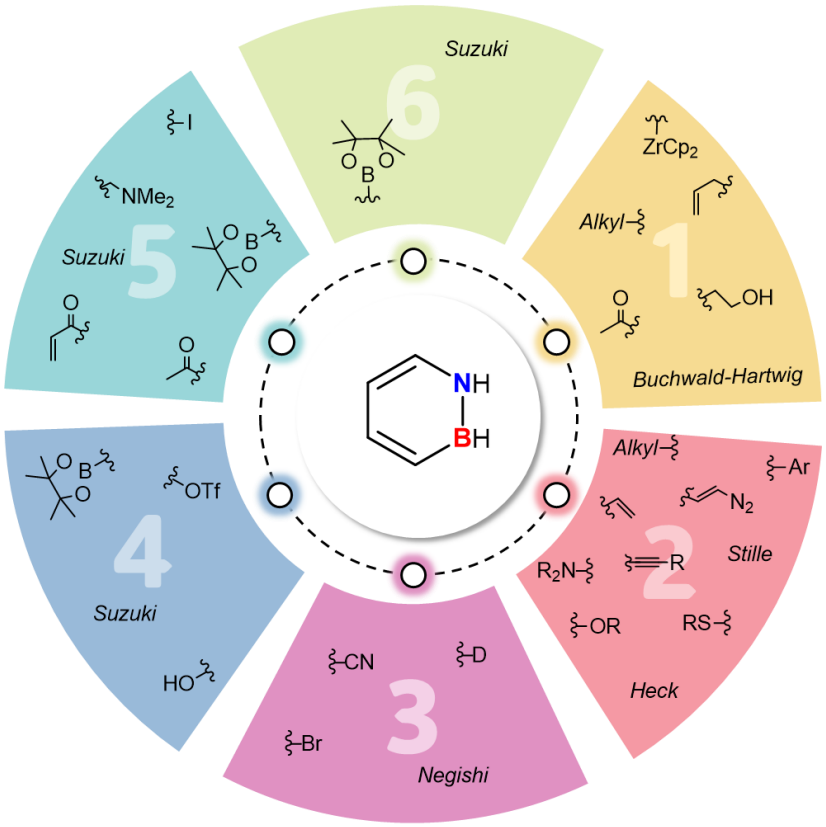


Abbildung 11. Überblick über die verschiedenen Funktionalisierungsstrategien für das Dihydroazaborinin-Gerüst.

Abgesehen von der ebenfalls bereits genannte Friedel-Crafts-Acylierung[73, 90] können Funktionalisierungen der übrigen Kohlenstoffatome derzeit ausschließlich durch Borylierungen, im Rahmen einer direkten, Iridium-katalysierten CH-Aktivierung realisiert werden (Abbildung 11).[103-105] Insbesondere für C5 ermöglicht die von Ozaki *et al*. entwickelte Methode eine hohe Regioselektivität über ein breites Spektrum an Dihydroazaborininen und Arylbromiden hinweg.[105] Um selektive C6-Funktionalisierungen zu verwirklichen, muss das Substratspektrum auf *N*-unsubstituierte Dihydroazaborinine limitiert werden.[103] In der Literatur wurde bisher keine regioselektive C4-Substitution eines bestehenden Azaborinin-Gerüsts beschrieben.[104] Entsprechende Synthesen sind darum mit aufwendigen Trennprotokollen verbunden.

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass verschiedene Reste an C4 oder C6,[106, 107] genauso wie hochfunktionalisierte Dihydroazaborinine,[108, 109] anhand vollsynthetischer Ansätze etabliert werden können. Da diese in der Regel mehrere Syntheseschritte umfassen, bleibt die Entwicklung weiterer *Late-stage*-Funktionalisierungen jedoch höchst attraktiv, um eine breitere Vielfalt neuer Verbindungen in möglichst kurzer Zeit zu generieren.

1.3.4 Photoisomerisierung

Parallel zur Entwicklung zunehmend komplexer Modifikationsstrategien, wurden auch grundlegende Untersuchungen bezüglich der Stammverbindung weiter vertieft. Liu und Bettinger *et al*. berichteten 2012 über eine erste systematische Studie zur photochemischen Reaktivität von **1** mittels Matrixisolation (Ne, 4 K).[110] Entgegen der vielseitigen Photochemie von Benzol, konnte selbst nach zwanzigstündiger Belichtung bei 254 nm das sogenannte *Dewar*-Isomer $\mathbf{1}_{\boldsymbol{Dewar}}$ als einziges Photoprodukt identifiziert werden. Gleichermaßen blieben subsequente Isomerisierungen zu Prisman- oder Bicyclopropylen-Analogen vollständig aus.[110]

Ein weiterer Unterschied zum Kohlenstoff-Analogen zeigt sich in Matrizen schwerer Edelgase. Hier wird die Photochemie von Benzol vollständig unterdrückt, während die Valenzisomerisierung von 1,2-Dihydro-1,2-azaborinin durchgeführt werden kann.[110] Im Abgleich mit Matrixisolationsstudien an Pyridin kann anhand dessen über eine Beteiligung von Triplettzuständen an der Photoisomerisierung spekuliert werden.[113]

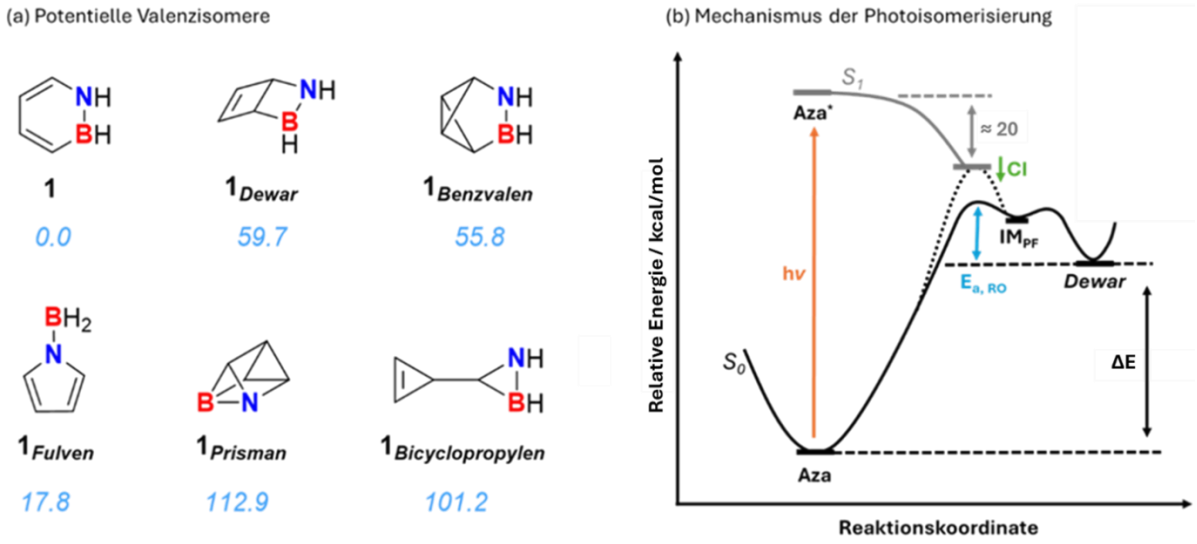


Abbildung 12. Die BN-Analogen der bekanntesten Valenzisomere des Benzols, sowie deren berechnete, relative Energie in kcal/mol (MP2/6-311+G(d,p)) bezogen auf Dihydroazaborinin **1** (a).[111] Schematische Darstellung der Reaktionskoordinate der Photoisomerisierung des 1,2-Dihydroazaborinins basierend auf (SA)CASSCF Berechnungen von Kim *et al*.[112] Die Darstellung ist nicht maßstabsgetreu.

Gemäß der vorliegenden Multireferenz-*ab-initio*-Berechnungen findet diese These jedoch keine Bestätigung. Die Untersuchungen legen nahe, dass die Photoisomerisierung durch einen klassischen vertikalen Frank-Condon-Übergang auf die S_1-Potentialenergiefläche (PES) initiiert wird (siehe Abbildung 12). Im weiteren Reaktionsverlauf passt sich die Schwingungsbewegung an das vorherrschende Potential hin zu einer konischen Durchschneidung an, wodurch strahlungslos zur S_0-PES übergegangen wird.[114] Anschließend relaxiert die schwingungsangeregte Spezies barrierelos zu Intermediat **IM$_{PF}$**, das sich durch eine Präfulven-artige B-C6-Koordination auszeichnet. Von hier eröffnen sich Reaktionspfade zum Reaktanden **1** oder zum *Dewar*-Isomer **1$_{Dewar}$**. Mit Aktivierungsenergien zwischen 0.5 und 1.4 kcal/mol können diese in guter Näherung als barrierefrei beschrieben werden.[112]

Ergänzende Untersuchungen bezüglich der Topologie der S_1-PES zeichnen in der Nähe des betrachteten Frank-Condon Übergangs ein recht abschüssiges Bild. So kann entlang des Reaktionspfades niedrigster Energie lediglich eine vernachlässigbare Barriere von 0.5 kcal/mol ermittelt werden. Gleichzeitig ist die konische Durchschneidung gegenüber dem Frank-Condon Punkt energetisch um 23.8 kcal abgesenkt, woraus eine plausible Triebkraft für die Bildung des *Dewar*-Isomers resultiert (siehe Abbildung 12).[115] Dagegen bewirkt die hohe Symmetrie im Benzol zwei entartete der π-π*-Übergänge. Aus deren in-Phase-Kopplung resultiert eine Stabilisierung der angeregten Spezies in der Frank-Condon-Region, weshalb diese 25 kcal/mol unterhalb einer vergleichbaren konischen Durchschneidung angesiedelt ist.[116]

Durch eine Variation der Substituenten an Stickstoff und Bor entfällt die Notwendigkeit kryogene Bedingungen zur Stabilisierung der *Dewar*-Isomere aufrecht zu erhalten.[92] Zusätzlich zeigen die betrachteten Photoreaktionen sowohl experimentell als auch in NAMD-Simulationen (*nanoscale molecular dynamics*) deutlich erhöhte Quantenausbeuten aufgrund des Wegfalls des Präfulven-artigen Intermediates.[115] Stattdessen ist eine direkte Verknüpfung zwischen CI und *Dewar*-Isomer beziehungsweise Dihydroazaborinin (Reaktand) gegeben. Unabhängig von der exakten Substitution liegt die erforderliche Anregungsenergie für den Frank-Condon-Übergang des *Dewar*-Isomers verglichen mit dem Dihydroazaborinin um etwa 24 kcal/mol höher, weshalb unter anhaltender Bestrahlung keine Folge- oder Rückreaktionen auftreten.[117]

Weitaus signifikantere Substituenteneffekte dokumentierten Ozaki *et al.* für C5-funktionalisierte Dihydroazaborinine. Aufgrund des zusätzlichen Aryl-Rest wird ausgehend vom *Dewar*-Isomer ein subsequenter Reaktionspfad zum thermodynamisch stabileren Benzvalen erschlossen (Abbildung 13).[105]

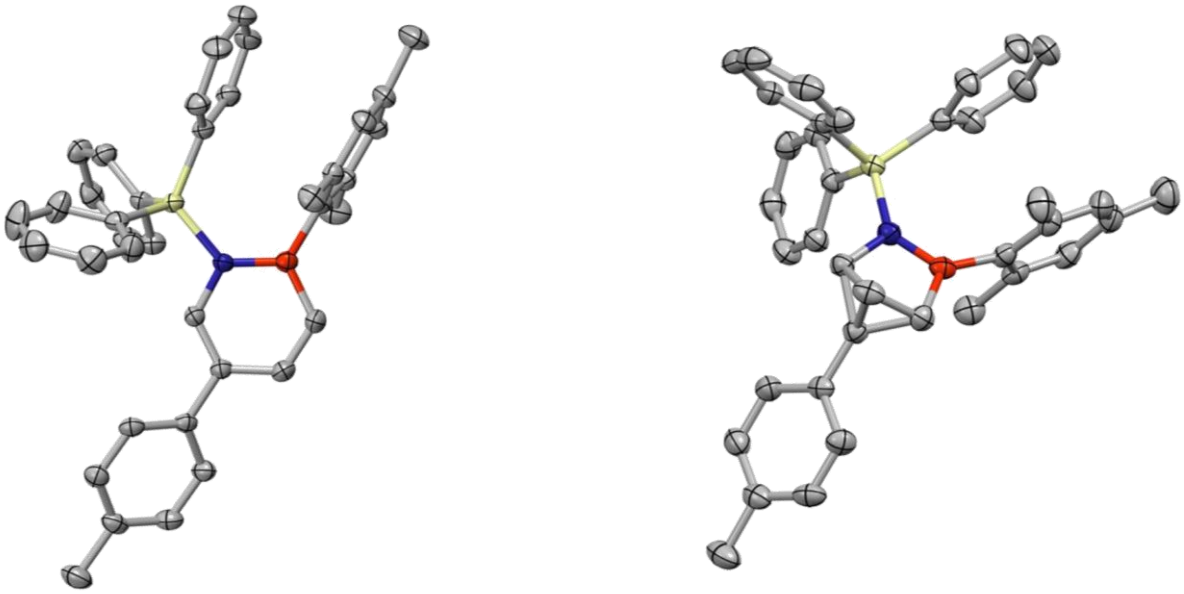


Abbildung 13. Von Ozaki *et al.* publizierte Kristallstrukturen von 5-Tolyl-2-mesityl-1-triphenylsilyl-1,2-dihydro-1,2-azaborinin (links) und dem zugehörigen Benzvalen Isomer (rechts).

In Hinblick auf die übrigen Positionen des Kohlenstoffrückgrats ist experimentell unklar, ob und wie sich eine Substitution auf die Photoisomerisierung auswirkt. Jedoch legen diverse theoretische Studien einen hohen Einfluss auf Reaktivität, Quantenausbeuten und physikalische Eigenschaften dar.[55, 118]

1.3.5 Thermische Ringöffnung

Obwohl die Symmetrie des Dihydroazaborinins durch die Heteroatome erniedrigt wird, stellt die erforderliche disrotatorischen Ringöffnung gemäß der Woodward-Hoffmann-Regeln eine orbitalsymmetrisch verbotene Reaktion dar. Aus der thermisch erlaubten, konrotatorischen elektrozyklischen Umlagerung geht hingegen 5,6-*E*-Dihydroazaborinin, das BN-Äquivalent zu *trans*-Benzol (*cis,cis,trans*-Cyclohexa-1,3,5-trien) hervor. Ungeachtet der stark exergonen Reaktionsbilanz (60-70 kcal/mol), resultiert für *Dewar*-Benzol aus dieser Problematik eine Lebensdauer von etwa zwei Tagen.[119] Im Unterschied dazu wurde 2-Aza-3-borabicyclo[2.2.0]hex-5-en bislang bei Raumtemperatur spektroskopisch nicht nachgewiesen,[110, 111] was wesentliche Veränderungen im Mechanismus der Ringöffnung impliziert.

Anstelle der konzertierten Reaktion findet gemäß *ab-initio*-Berechnungen bevorzugt eine schrittweise Ringöffnung satt.[111] Diese zeichnet sich durch zwei Übergangszustande ähnlicher Energie und ein Intermediat aus. Letzteres ähnelt der Präfulven-artigen Spezies, welche bereits in der Photoisomerisierung als Schlüssel-Intermediat auftrat. Infolge der thermischen Anregung des *Dewar*-Isomers, migrieren C3 und C6 zwar näherungsweise konrotatorisch, jedoch nicht in gleichem Maße. Während sich der dem Bor benachbarte Kohlenstoff (C3) fast vollständig in die BN-C4-C5-Ebene absenkt, ändert sich die Position des C6 nur vernachlässigbar (siehe Abbildung 14). Hin zum lokalen Minimum bilden sich so ein bereits signifikant vergrößerter C3-C6-Abstand von 2.336 Å, einen verkürzte C6-B-Abstand (1.827 Å) und eine starke Pyramidalisierung am Stickstoff (H-C6-N-H: 7.8°) aus. Diese Beobachtungen sind mit der Ausbildung einer C6-B-Koordination konsistent, wie sie in Präfulven-artigen Strukturen gegeben ist. Hin zum zweiten Übergangszustand rotiert C6 leicht vom Zentrum des Moleküls weg, was letztlich eine Relaxation des Moleküls zum Dihydroazaborinin ermöglicht.

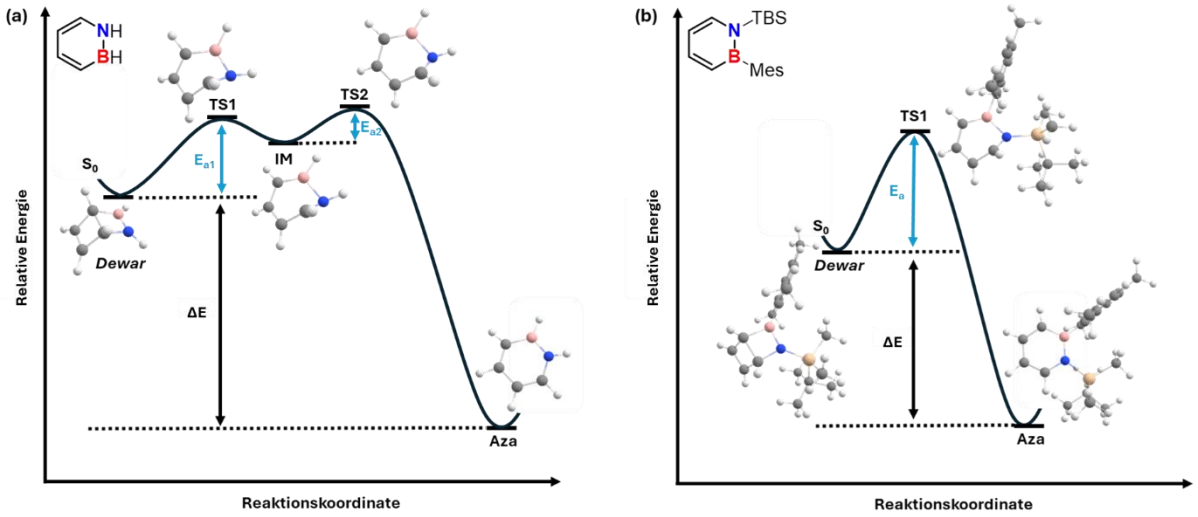


Abbildung 14. Mechanismus der thermischen Ringöffnung der Stammverbindung 12-Dihydro-1,2-azaborinin (a), sowie der konzertierte Verlauf der thermischen Rückreaktion substituierter Dihydroazaborinine mit sterisch anspruchsvollen Resten (b). Die geometrieoptimierten Strukturen wurden Publikationen von Hauler bzw. Edel *et al*. entnommen. Die Abbildungen sind nicht maßstabsgetreu.

Obwohl die Aktivierungsbarriere der Ringöffnung von $\mathbf{1}_{\boldsymbol{Dewar}}$ gegenüber Benzol um etwa 10 kcal/mol abgesenkt ist, kann diese als hinreichend für eine Detektion bei Raumtemperatur angesehen werden. Darum liegt nahe, dass die Lebensdauer des *Dewar*-Isomers nicht durch eine zu niedrige Aktivierungsbarriere der thermischen Ringöffnung, sondern vernachlässigbare Barrieren für Folgereaktionen wie Di- oder Oligomerisierungen bedingt wird.[111]

Vergleichbar zur Photoisomerisierung reduziert sich die Anzahl der durchlaufenen Spezies für B- und N-funktionalisierte Verbindungen mitunter auf einen Übergangszustand.[92] Edel *et al*. konnten dabei für das sterisch anspruchsvolle 1-*tert*-Butyldimethylsilyl-2-mesityl-1,2-dihydro-1,2-azaborinin eine merklich erhöhte Aktivierungsbarriere (27 kcal/mol) und Halbwertszeit von ca. einem halben Jahr feststellen. Ferner verläuft die Ringöffnung dieser Spezies in Gegenwart von Wilkinson-Katalysator oder Silber(I)-Lewis Säuren mit schwach koordinierenden Anionen katalytisch.[92, 120] Neben der gezielten Freisetzung der gespeicherten Energie gelang so der erste kristallographische Nachweis des *Dewar*-Isomers als zweikerniger Silber(I)-Komplex (Abbildung 15).[120] Derartige Eigenschaften machen das Valenzisomeren-Paar zu einem potentiellen Kandidaten für Energiespeicherung mittels molekularer Solarthermie.

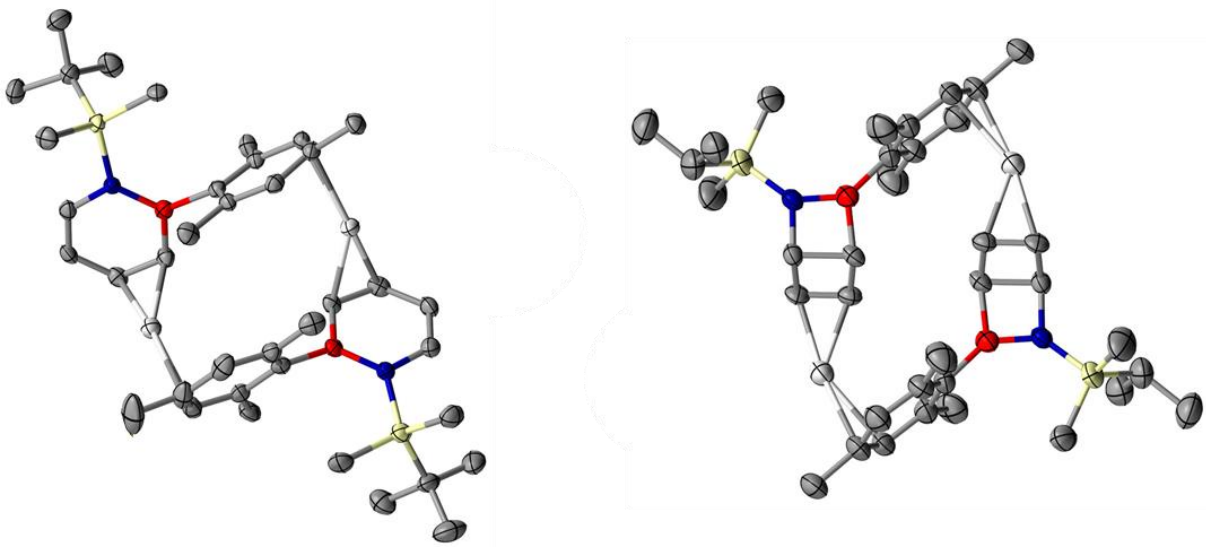


Abbildung 15. Die von Richter *et al*. publizierten Kristallstrukturen von 1-*tert*-Butyldimethylsilyl-2-mesityl-1,2-dihydro-1,2-azaborinin (links) und dessen *Dewar*-Isomer (rechts), jeweils in zweikernigen Silber(I)-Komplexen.[120] Die Hexafluoroantimonat-Gegenion sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

1.4 Molekulare Solarthermie

Unter diesem Begriff werden Verbindungen zusammengefasst, welche durch Energiezufuhr, in der Regel in Form von elektromagnetischer Strahlung, eine Isomerisierung zu einer energetisch höherliegenden, metastabilen Spezies erfahren.[121] Um ein effizientes MOST zu generieren, muss die betrachtete Verbindung eine Reihe von Anforderungen erfüllen. So sollte (i) das Speichermolekül im Grundzustand einen möglichst großen Teil des sichtbaren Lichts mit (ii) möglichst hohen Quantenausbeuten absorbieren, während (iii) das entstehende Photoisomer idealerweise transparent ist und folglich keine konkurrierenden Absorptionsprozesse bedingt. Einmal gebildet bestehen hohe Anforderungen an die (iv) Energiedichte und (v) Stabilität des metastabilen Isomers. So muss Letzteres eine thermische oder katalytische Reversion der betrachteten Isomerisierung ermöglichen, abhängig von der gewünschten Anwendung kann jedoch eine spontane, thermische Ringöffnung unerwünscht sein. Letztlich sollten (vi) alle betrachteten Reaktionen möglichst quantitativ verlaufen, um einen hohe Lebensdauer über viele Auf- und Entladezyklen hinweg zu gewährleisten.[122]

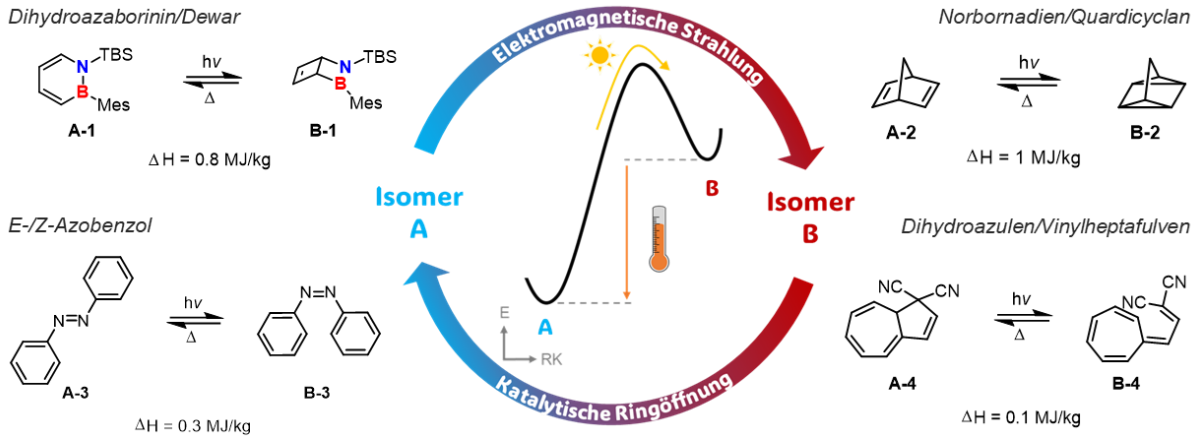


Abbildung 16. Schematische Darstellung des Prinzips der Energiespeicherung mittels molekularer Solarthermie, sowie verschiedene potentielle Speichermoleküle und deren Energiedichte.[92, 123-125]

Substituierte Dihydroazaborinine erfüllen die Mehrheit dieser Voraussetzungen, wobei insbesondere die gespeicherte Energie von 47 kcal/mol (für **A-1**/**B-1**) hervorzuheben ist, welche die vieler etablierter MOST-Systeme mehr als verdoppelt (siehe Abbildung 16).[92] Als zentrale Herausforderung gestaltet sich jedoch die Verschiebung der Absorptionswellenlänge ins sichtbare Spektrum. Theoretische Studien demonstrieren, dass die gezielte Substitution des Kohlenstoffrückgrats, insbesondere der synthetisch noch wenig zugänglichen C4- und C5-

Positionen mit *Push-Pull*-Substituenten, eine bathochrome Verschiebung der Absorptionswellenlänge bedingen könnte.[118]

1.4.1 Simultane Optimierung verschiedener Anforderungen

Da die verschiedenen Anforderungen an Speichermoleküle stark miteinander korrelieren, gestaltet sich die Entwicklung eines synthetisch zugänglichen, optimalen Kandidaten schwierig. Beispielweise zeigen bereits etabliertesten MOST-Systeme (z. B. Norbornadiene) unabhängig von etwaigen Substituenten eine in guter Näherung konstante Energiedifferenz zwischen den betrachteten Isomeren (gespeicherte Energie, ΔH).[126] Jedoch erhöhen zusätzliche Substituenten die molare Masse der Speichermoleküle, woraus sich bei konstant bleibendem ΔH eine Absenkung der gravimetrische Energiedichte ergibt.[127] Folglich sind möglichst niedrige molare Massen erstrebenswert, um eine hohe (gravimetrische) Energiedichte zu erzielen.

Besonders leichte, d. h. unsubstituierte Verbindungen absorbieren jedoch in der Regel im UV-Bereich, welcher im Sonnenspektrum nur in Teilen und in geringer Intensität abgedeckt wird.[128] Dementsprechend wird elektromagnetische Strahlung mit einer Wellenlänge unterhalb von etwa 350 nm als zu kurzwellig für sinnvolle Anwendungen erachtet.[129] Umgekehrt bedeutet eine niedrigere Wellenlänge, dass im Absorption-Prozess mehr Energie (E_{abs}) aufgenommen wird. Folglich kann die Absorptionswellenlänge nicht beliebig stark bathochrom verschoben werden, da ab einer Wellenlänge von etwa 500 nm keine Photoisomerisierung mehr induziert werden kann.[122, 129] Um die erforderliche Absorption zwischen 350 und 450 nm zu generieren, sind besonders die Erweiterung des π-Systems und das Einführen von *Push-Pull*-Substituenten etabliert.[130-133] Derartige Funktionalisierungen erhöhen unausweichlich die molare Masse des Speichermoleküls gegenüber der Stammverbindung. Diverser und schwer prognostizierbar fallen dagegen Einflüsse der Substitution auf andere wichtige Parameter, wie die Quantenausbeute der Photoreaktion oder die Absorptionseigenschaften/Stabilität des metastabilen Isomers aus.[126]

Darüber hinaus können Eigenschaften wie die Aktivierungsbarriere, welche sich auf die Lebensdauer des metastabilen Isomers auswirkt, bislang kaum prognostiziert oder gezielt beeinflusst werden. Da in der molekularen Solarthermie in der Regel unimolekulare Reaktionen betrachtet werden, die einer Kinetik erster Ordnung gehorchen, ergibt sich der Zusammenhang

zwischen der Geschwindigkeitskontante der thermischen Ringöffnung (k) und der Aktivierungsenergie ($\Delta G^{\ddagger}$) unter Einsatz der Eyring Gleichung als:[128]

$$k = \frac{k_B \cdot T}{h} e^{-\frac{\Delta G^{\ddagger}}{R \cdot T}} \quad (4)$$

Dabei ist k_B die Boltzmann- und R die ideale Gaskonstante. Für die Halbwertszeit der Reaktion erster Ordnung folgt aus Gleichung 4 eine starke Abhängigkeit von der Aktivierungsenergie.[128]

$$t_{1/2} = \frac{h \cdot \ln 2}{k_B \cdot T \cdot e^{-\frac{\Delta G^{\ddagger}}{R \cdot T}}} \quad (5)$$

Demnach hat ein Anstieg der Aktivierungsbarriere um 2.4 kcal/mol eine vergleichbare Auswirkung wie die Absenkung der Temperatur von 25 °C auf 0 °C (Gleichung 5).[128] Ein intuitiver Bezug zwischen der Aktivierungsbarriere und der chemischen Struktur der Speichermoleküle kann nur selten hergestellt werden,[134] sodass $\Delta G^{\ddagger}$ häufig mittels quantenchemischer Berechnungen vorhergesagt werden muss.

1.4.2 Wirkungsgrad von MOST-Systemen

In Hinblick auf die Vielzahl, mitunter entgegenwirkender Anforderungen erwächst die Frage wie hoch die Effizienz von literaturbekannten Verbindungen bereits ist und wo deren Grenze liegt. Unter Annahme einer idealen Quantenausbeute lässt sich Effizienz anhand von Gleichung 6 abschätzen.[135]

$$\eta_{lim} = \frac{\dot{N}(E_{abs}) \cdot (E_{abs} - \Delta G^{\ddagger} - E_R)}{\dot{E_S}} = \frac{\dot{N}(E_{abs}) \cdot \Delta H}{\dot{E_S}} \quad (6)$$

Diese berücksichtigt die absorbierte Sonnenenergie ($\dot{E_S}$) und die Anzahl absorbierter Photonen ($\dot{N}$), den Verlust durch thermische Relaxationen während der (Ent-)Ladung (E_R) und die Aktivierungsenergie ($\Delta G^{\ddagger}$). Theoretisch folgt hieraus ein maximaler Wirkungsgrad von 21%, wenn drei verschiedene Speichermoleküle mit unterschiedlichen Absorptionsspektren kombiniert werden.[136] Um aus experimentellen Daten auf den Wirkungsgrad zurückzuschließen, müssen zusätzliche Parameter wie die Konzentration, optische Verluste (Absorption des metastabilen Isomers bzw. Absorption des Lösungsmittels), die experimentelle Quantenausbeute der Reaktion oder thermische Rückreaktionen berücksichtigt werden.[135] Diese senkten den experimentell zugänglichen Wirkungsgrad häufig auf Werte unter 1% und unterstreichen die Notwendigkeit neue optimierte Photoschalter zu entwickeln.[135] Um

Effizienzen über 20% zu erreichen, werden zudem Verknüpfungen mit Upconversion-Materialien, Solarthermie oder Phasenwechselmaterialien untersucht.[121, 137, 138] Derartige hybride Vorrichtungen demonstrieren signifikant höhere Wirkungsgrade bis zu 90%.[137]

1.5 BN-Naphthaline

Um derartige Anwendungen auch für Dihydroazaborinine zu erschließen, ist die bereits angesprochene, bathochrome Verschiebung der Wellenlänge entscheidend. Alternativ zu geeigneten Substitutionen, ließe sich eine bathochrome Verschiebung der Absorptionswellenlänge durch Erweiterung des π-Systems erzielen. Analog zu den Acenen ist auch für 1,2-Dihydroazaborinin die Anellierung weiterer Benzol-Einheiten konzeptionell zugänglich. Von den sechs BN-Naphthalinen mit direkt benachbarten Bor- und Stickstoffatomen, die hypothetisch formuliert werden können, sind derzeit fünf literaturbekannt. Insbesondere die 1,2- und 2,1-Isomere sind energetisch begünstigt, da in beiden Fällen ein C_6-Ring mit *Clar*-e⁻-Sextett formuliert werden kann (siehe Abbildung 17).[10] NICS und HOMA-Daten ordnen die Aromatizität dieser Ringe oberhalb von Naphthalin ein. Wie bereits für Dihydroazaborinine kann jedoch keine globale Korrelation zwischen Aromatizität und Stabilität hergestellt werden.[139, 140]

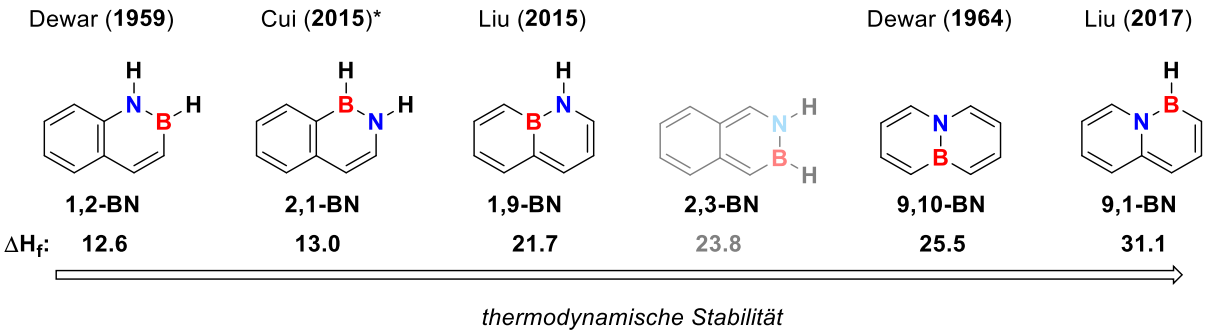


Abbildung 17. Sämtliche Konstitutionsisomere des BN-Naphthalins BNC_8H_8 mit direkt angrenzenden Bor- und Stickstoff-Heteroatomen. Die Bildungsenthalpien sind mittel G3MP2 berechnet und in kcal/mol angegegen.[10]
* Die abgebildete Stammverbindung von 2,1-BN-Naphthalin ist aus Gründen der Übersichtlichkeit abgebildet, auch wenn bisher ausschließlich substituierte Derivate isoliert wurden.[141, 142] Alle übrigen Jahreszahlen korrespondieren zur Erstsynthese der Stammverbindung.

Basierend auf *Dewar*s Pionierarbeit, hat sich eine Vielzahl von Arbeitsgruppen der Untersuchung von 1,2-Dihydro-1,2-benzazaborinin gewidmet. In Hinblick auf Synthese- und Funktionalisierungsstrategien stellt 1,2-BN-Naphthalin folglich den am umfassendsten untersuchten Vertreter der BN-Naphthaline dar.[97, 143-151] Neben präparativen Arbeiten wurden auch die photophysikalischen Eigenschaften verschiedener Benzazaborinine theoretisch und experimentell evaluiert, allerdings existieren keine Studien bezüglich etwaiger

Photoisomerisierungen.[152-154] Überträgt man die empirischen Daten der Dihydroazaborinine auf BN-Naphthaline, scheint eine vergleichbare Photoreaktionen nur für 2,3- und 9,10-BN-Naphthalin realisierbar. Fiktive *Dewar*-Valenzisomere aller übrigen Naphthaline erscheinen stark gespannt und folglich thermodynamisch instabil.

Mittels zeitaufgelöster Spektroskopie gelang Helten und Fischer *et al.* jüngst ein Einblick in die elektronische Struktur des angeregten Zustands von 9,10-BN-Naphthalin.[154] Hierbei identifizierten die Autoren eine konische Durchschneidung als primären Relaxationspfad. Die mittels CASPT2/aug-cc-pVDZ berechnete Geometrie dieses Minimums korrespondiert mit dem Präfulven-artigem Intermediat (IM_{PF}) bei Dihydroazaborininen.[115, 154] Konkrete experimentelle Befunde zur Photoisomerisierung und deren Produkte liegen bislang nicht vor.

1.5.1 Synthese

Vergleichbar mit vielen weiteren BN-dotierten PAKs basieren die Synthesen der BN-Naphthaline primär auf Kaskadenreaktionen aus elektrophiler Borylierung und anschließendem Ringschluss.[155] Dabei reagieren variierende stickstoffhaltige Komponenten mit (organischen) Borhalogeniden unter Ausbildung einer kovalenten BN-Bindung. Anschließend leitet die Lewis Acidität des Boratoms einen intramolekularen Ringschluss zum gewünschten Produkt ein (siehe Abbildung 18).[156]

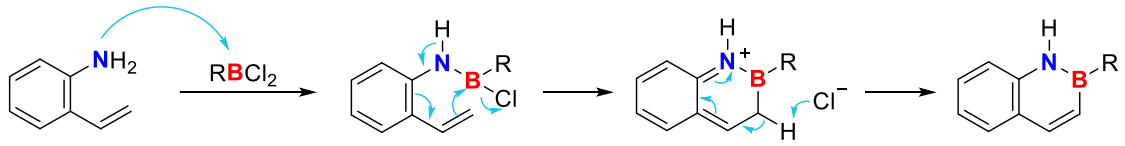


Abbildung 18. Mechanismus der elektrophilen Borylierung mit anschließendem Ringschluss zur Synthese BN-haltiger polyzyklischer Kohlenwasserstoffe am Beispiel von Styrol.

In Abhängigkeit vom gewählten Stickstoff-Nukleophil werden 1,2- (2-Aminostyrole/2-Aminoarylacetylene),[143, 144, 153] 2,1- (Enamin)[141] oder 9,1-BN-Naphthaline (2-Vinylpyridin)[10] aufgebaut (siehe Abbildung 19a). Ergänzend hierzu etablierten sich Reaktionssequenzen aus Ringschlussmetathesen und Dehydrierung um 9,1- und 9,10-BN-Naphthaline ausgehend von geeigneten Dihydroazaborininen, Tetraallyl- oder Triallylvinylboraminen zu generieren (siehe Abbildung 19b).[101, 157-160] Darüber hinaus finden sich vereinzelte Beispiele für Ringerweiterungen von Indol-Derivaten im Zuge reduktiver Ringöffnung oder Gold-katalysierte 6-endo-dig Zyklisierungen von 2-Amino-boranarylacetylen.[142, 148]

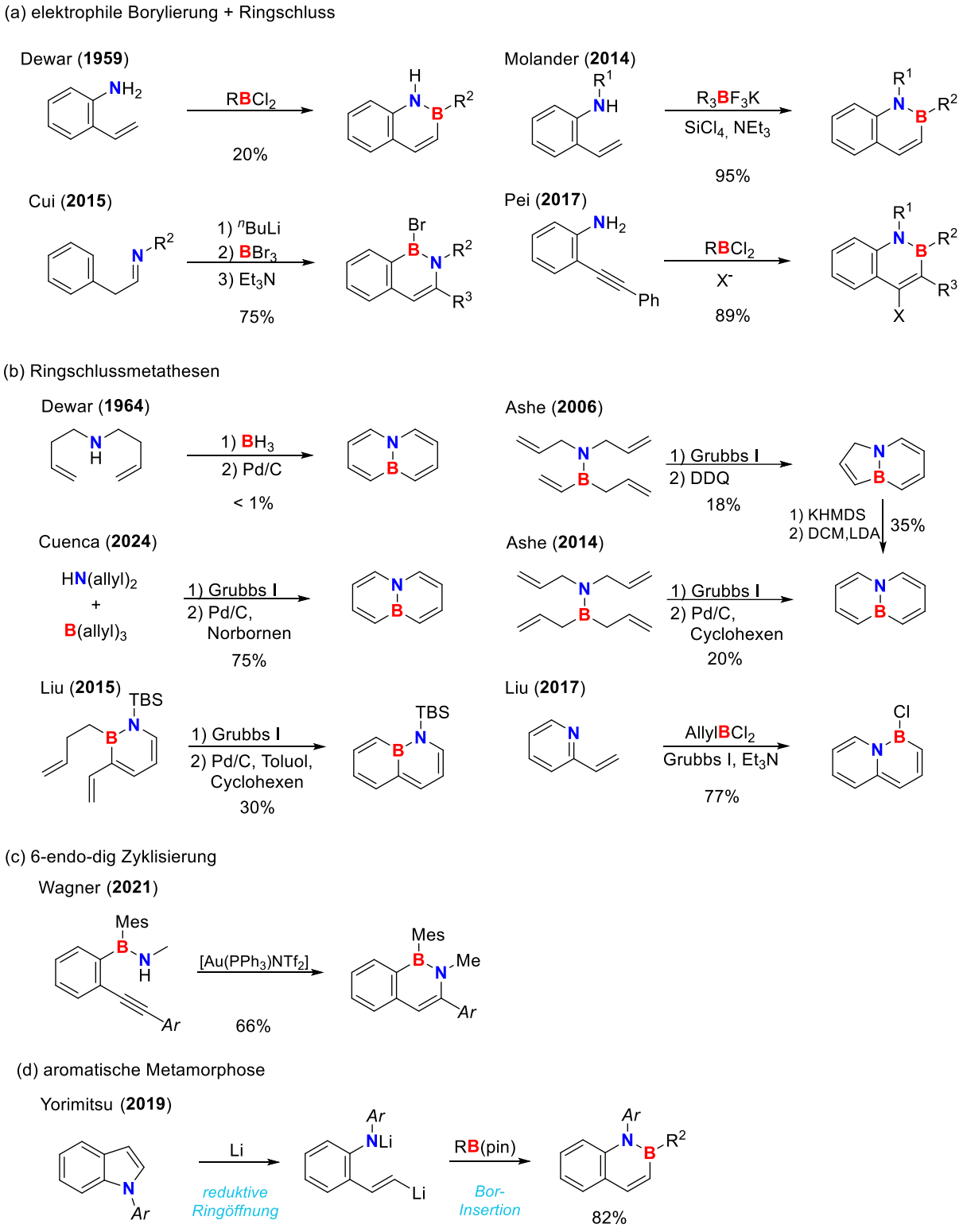


Abbildung 19. Übersicht zu den Synthesestrategien für die derzeit bekannten BN-Naphthaline. Bei Protokollen mit variablen Substraten ist die Ausbeute der erfolgreichsten

Die hierbei erhaltenen Produkte ermöglichen Zugang zu den unsubstituierten Stammverbindungen von 1,2-, 1,9-, 9,1- und 9,10-BN-Naphthalin.[10, 101, 153, 158] Während für das 2,1-Isomer funktionalisierte Derivate erschlossen sind (siehe Abbildung 19, Cui und Wagner *et al.*), existiert kein experimenteller Nachweis von 2,3-BN-Naphthalinen.

2. Publizierte Ergebnisse

2.1 Synthese von Dihydroazaborininen mit hohen Energiedichten

2.1.1 Zusammenfassung der publizierten Ergebnisse

Dieses Projekt befasst sich mit der simultanen Optimierung von Absorptionswellenlänge (bathochrome Verschiebung) und gespeicherter Energiemenge (Maximierung) der 1,2-Dihydro-1,2-azaborinine (s. auch Kapitel „Molekulare Solarthermie“). Zu diesem Zweck werden mehrere Dihydroazaborinin-Bausteine über geeignete Verbindungsfragmente unter Erweiterung des π-Systems zur Di- oder Triade verknüpft. Derartige Vorgehensweisen konnten für etablierte MOST-Systeme, wie Diazoaryl-Verbindungen oder Norbornadiene, bereits erfolgreich angewandt werden.[123, 134, 161, 162] Hier zeigten sich erhöhte gespeicherte Energiemengen und verbesserte Absorptionsmaxima, sowie ein großer Einfluss der Konnektivität auf das photochemisch und thermische Isomerisierungsverhalten.

Ein Schwerpunkt liegt neben der Erstsynthese auf der anschließenden Untersuchung der Verbindungen in Hinblick auf ihre Eignung als MOST-Systeme, wobei insbesondere der Einfluss des Substitutionsmusters am Verbindungsfragment analysiert wird. Hierbei zeigt sich eine bathochrome Verschiebung der Absorption in den UV-A Bereich für die *ortho*- und *para*-Diade, sowie hohe Energiedichten bis zu 157.1 kcal/mol.

2.1.2 Synthese der Zielverbindungen

Arbeiten von Liu und Mitarbeitern beschrieben die Verknüpfung zweier Dihydroazaborinine über ein Ethinyl-Fragment mittels nukleophilen Angriffs am Bor (Abbildung 20).[93] Die Synthese des hierfür benötigten Dihydroazaborinin-Bausteins **4** orientiert sich an literaturbekannten Synthesevorschriften und wurde bereits in Kapitel 1.3.1 Synthese diskutiert.[39, 120]

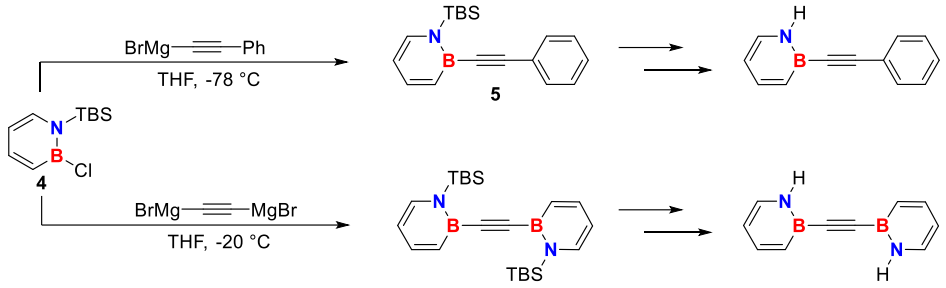


Abbildung 20. Sequenzen zur Synthese von BN-substituierten Diphenylacetylen-Derivaten nach Liu *et al.*[93]

Die so generierten BN-Analogen des Diphenylacetylens weisen im Vergleich mit B-Aryl substituierten Dihydroazaborininen ein um etwa 30 nm rotverschobenes Absorptionsmaximum von 310 nm auf. Dieses bleibt unverändert, wenn der zweite Phenylring des Diphenylacetylens BN-dotiert wird, was eine π-Erweiterung über beide (Hetero-)Aromaten ungeachtet der Verknüpfung über das B-Heteroatom impliziert.

Um diese π-Erweiterung zu verstärken, fiel die Wahl der Verbindungsfragmente auf *ortho*-, *meta*- und *para*-bis-Ethinylbenzol, sowie *meta*-tris-Ethinylbenzol. Diese Bausteine sind kommerziell erhältlich und können mit verschiedenen Basen wie Lithiumhexamethyldisilazid oder *n*-Butyllithium bei Raumtemperatur zügig deprotoniert werden. Die so generierten Kohlenstoff-Nukleophile werden mit Dihydroazaborinin-Präkursor **4** in einer nukleophilen aromatischen Substitution umgesetzt (Abbildung 21).

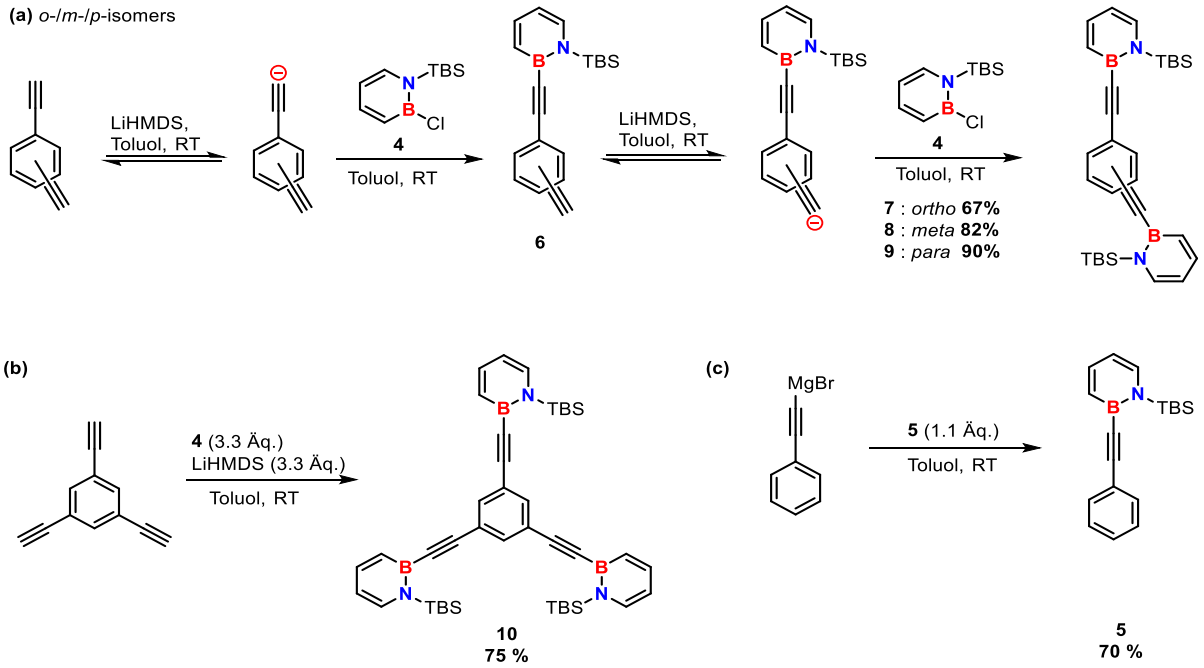


Abbildung 21. Sequenzen zur Synthese der Diaden **7**-**9** (a), der Triade **10** (b) und der einfach substituierten Referenzverbindung **5** (c).

Hierbei bedingt der Einsatz der stärkeren, aber auch nukleophilen Base *n*-Butyllithium niedrigere Ausbeuten sowie Nebenprodukte, die sich z. T. an Luft oder im Rahmen der

säulenchromatographischen Aufreinigung (Aluminiumoxid) zersetzen. Bei diesen luftempfindlichen Spezies handelt es sich mutmaßlich um 1-(*tert*-Butyldimethylsilyl)-2-(*n*-butyl)-1,2-dihydro-1,2-azaborinin, welches durch den direkten Angriff des nukleophilen Butyl-Anions am Dihydroazaborinin-Präkursor gebildet wird. Da der flexible *n*-Butyl-Substituent das Lewis-saure Bor nur mangelhaft abschirmt, zeigt dieses eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Hydrolyse. Bereits Spuren von Wasser (z. B. Luftfeuchte) reichen aus, um derartige Verbindungen vollständig abzubauen. Ein vergleichbarer nukleophiler Angriff ist im Falle des sterisch gehinderten HMDS nicht realisierbar. Aufgrund der direkten Reaktion zwischen Azaborinin-Präkursor **4** und *n*-Butyllithium, kommt es zudem zur verstärken Bildung des Zwischenprodukt **6**, welches nur einen Azaborinin-Rest trägt. Anhand von NMR-Spektren kann das Zwischenprodukt **6** unter Verwendung von LiHMDS nur als geringfügige Verunreinigung identifiziert und mittels Größenausschluss-Chromatographie abgetrennt werden. Da die Reaktivität dieses Intermediates gegenüber Deprotonierung erhöht ist, wird auch unter Einsatz von je einem Äquivalent der Base (LiHMDS) und des Dihydroazaborinin-Präkursors nicht Verdingung **6** als Hauptprodukt erhalten.

Zur Herstellung der Triade **10** erfolgt lediglich eine Anpassung der Äquivalente an LiHMDS und Präkursor **4**, während die Referenzverbindung **5** entsprechend einer Vorschrift von Liu und Mitarbeitern unter Einsatz von Phenylethinylmagnesiumbromid synthetisiert werden kann.

2.1.3 Kristallstrukturen

Während die Referenzverbindung (**5**), sowie die *ortho*- und die *meta*-Diade (**7**-**8**) als farblose Öle vorliegen, wurden die *para*-Diade (**9**) und die Triade (**10**) als farblose Feststoffe isoliert. Mittels Dampfdiffusion konnten für beide Feststoffe Einkristalle für eine Strukturaufklärung erhalten werden (Abbildung 22). Anhand der Kristallstruktur von **9** ist ersichtlich, dass die beiden Dihydroazaborinin-Fragmente eine co-planare Anordnung aufweisen. Der entsprechende Diederwinkel zwischen N1-B1-N2-B2 beträgt exakt 180°. In Hinblick auf den zentralen Phenylring zeigen die beide Heteroaromaten eine Torsion mit einem Diederwinkel von 48.1° (N1-B1-C7-C8) bzw. -42.8° (N2-B2-C7-C8). Diese Ausrichtung ermöglicht ausgeprägte, intermolekulare, attraktive Dispersionswechselwirkungen, welche in einer fischgrätenartigen Packung der Moleküle in alle drei Raumrichtungen resultieren.

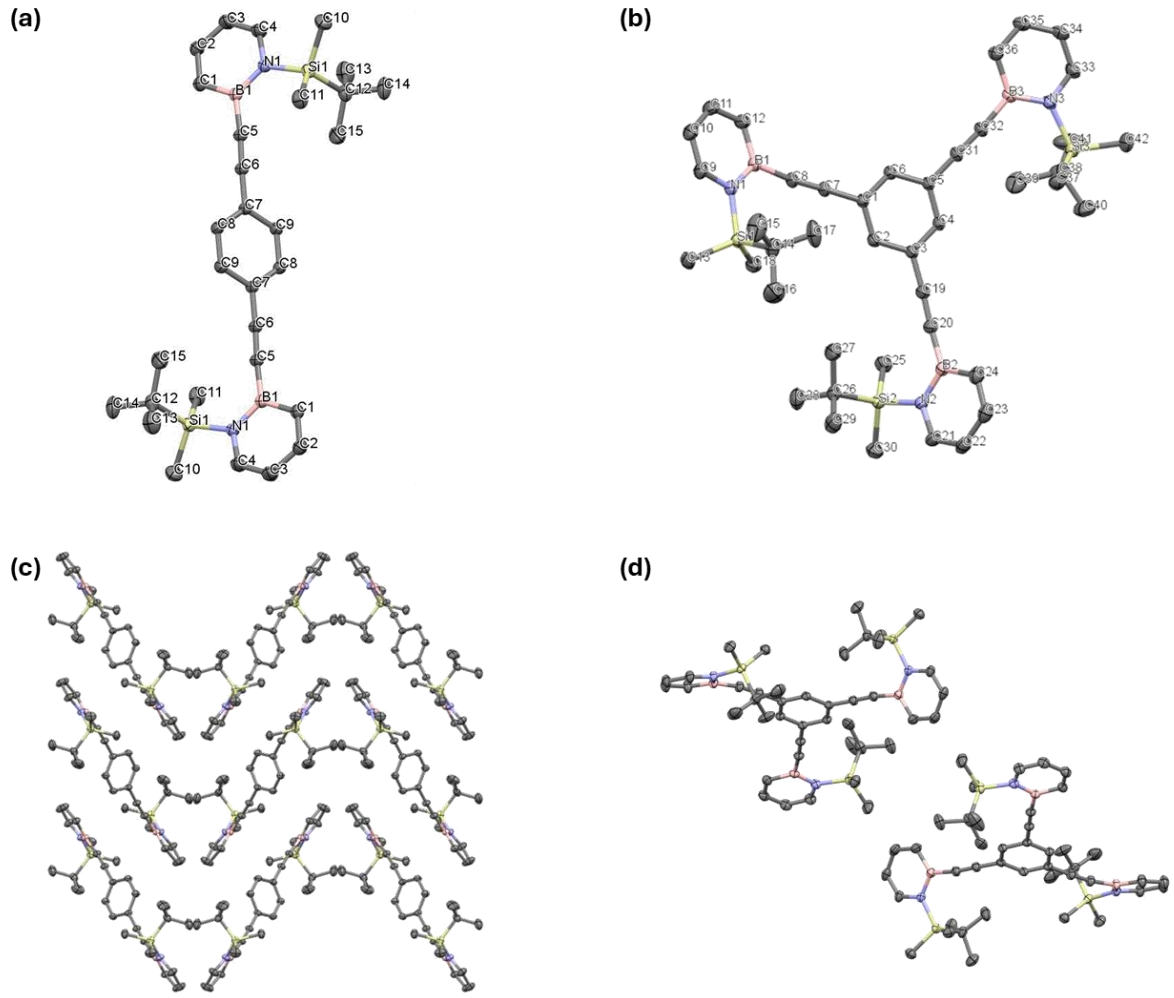


Abbildung 22. Kristallstruktur von Verbindungen **9** (a) und Verbindung **10** (b), sowie die Packung von **9** (c) und **10** (d) im Festkörper.

Im Gegensatz dazu befinden sich die drei heteroaromatischen Ringe der Triade (**10**) nicht in einer gemeinsamen Ebene, sondern zeigen relative Torsionen um 55.1° (N1-B1-N2-B2), 37.0° (N1-B1-N3-B3) oder -104.9° (N2-B2-N3-B3). Auch gegenüber dem zentralen, verbrückenden Aromaten besteht keine perfekte Coplanarität. Mit einer Torsion von lediglich 5.8° (N3-B3-C4-C5) fällt die Abweichung für eines der Dihydroazaborinin-Fragmente jedoch sehr gering aus.

2.1.4 Optische Eigenschaften

Die planarere Anordnung der Molekül-Fragmente im Fall der *para*-Diade (**9**) erhöht die Orbitalüberlappung und resultiert in einer bathochromen Verschiebung um 23 nm im Vergleich zur Referenzverbindung (**5**) in Cyclohexan. Die Absorptionsmaxima und -kanten der *meta*-orientieren Spezies (**8** und **10**) bleiben gegenüber Referenz **5** in guter Näherung unverändert (Abbildung 23).

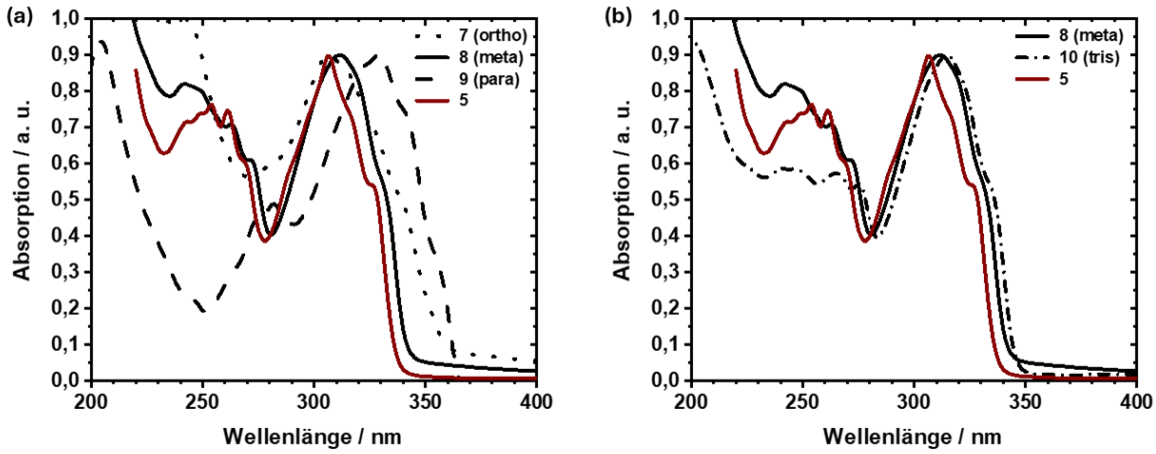


Abbildung 23. Vergleich der UV-Vis Absorption der Diaden **7**-**9** mit Referenzverbindung **5** (a) und Gegenüberstellung der *meta*-ständig substituierten Di- und Triade (**8** und **10**) mit der Referenzverbindung **5** (b).

Dagegen kann für die *ortho*-Diade **7** ein gegenüber der Referenzverbindung **5** deutlich verbreitertes Absorptionsspektrum festgestellt werden, dessen langwellige Absorptionskante mit der *para*-Diade (**9**) vergleichbar ist. Somit bewirkt die Verknüpfung zur *ortho*- oder *para*-ständigen Diade eine Ausdehnung der Absorption in den UV-A Bereich, wodurch rund 10% der Sonnenstrahlung nutzbar gemacht werden können.

2.1.5 Photoreaktivität

Erfreulicherweise bedingt die Belichtung von **5** und **7**-**10** in C_6D_{12} im UV-B und UV-C Bereich (280-400 nm) eine selektive Isomerisierung aller Dihydroazaborinin-Einheiten zu den korrespondierenden *Dewar*-Isomeren (**5**$_{Dewar}$ und **7**$_{Dewar}$-**10**$_{Dewar}$). Aufgrund der Empfindlichkeit der *Dewar*-Isomere gegenüber Luft(feuchte) wurden alle Belichtungen in Quarz-Glas J.-Young-NMR-Röhrchen durchgeführt und im Verlauf der Belichtung zu verschiedenen Zeitpunkten ^{1}H-NMR-Spektren aufgenommen. Im Falle der Verbindungen **8**-**10** ist hierbei die Abnahme der Dihydroazaborininsignale und eine simultane Zunahme der *Dewar*-Spezies zu beobachten. Dagegen zeigt sich für die räumlich nahen Azaborinin-Einheiten der *ortho*-Diade (**7**) eine merkliche, wenn auch nicht basisliniengetrennte Verdopplung der ^{1}H-NMR-Signale der Azaborinin- bzw. *Dewar*-Gerüstprotonen. Diese können dem Intermediat **7**$_{IM}$ zugeordnet werden, in dem eine Dihydroazaborinin-Einheit bereits zum *Dewar* isomerisiert ist, während die zweite als Dihydroazaborinin verbleibt (siehe Abbildung 24).

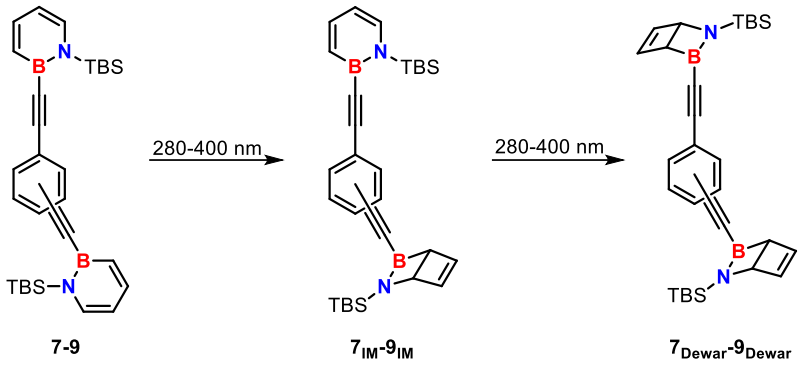


Abbildung 24. Schrittweise Photoisomerisierung der einzelnen Dihydroazaborinin-Einheiten im Rahmen der Belichtung mit 280-400 nm.

Aufgrund der räumlichen Nähe der beiden Photoschalter erfährt das *Dewar*-Fragment des Intermediats (**7**$_{IM}$) eine andere chemische Umgebung als im all-*Dewar*-Isomer (**7**$_{Dewar}$), was sich in den beobachteten Veränderungen der chemischen Verschiebung widerspiegelt. Entsprechende Unterschiede lassen sich auch für die Azaborinin-Einheit des Intermediates (**7**$_{IM}$) gegenüber der Ausgangsverbindung **7** feststellen. Die deutlichste Aufspaltung zwischen den Signalen der drei Spezies (**7**, **7**$_{IM}$, **7**$_{Dewar}$) zeigt sich im Silyl-Bereich des NMR-Spektrums (0-1.5 ppm), hier weißen die direkt ans Silicium gebundenen Methylgruppen basisliniengetrennte Signale auf (Abbildung 25).

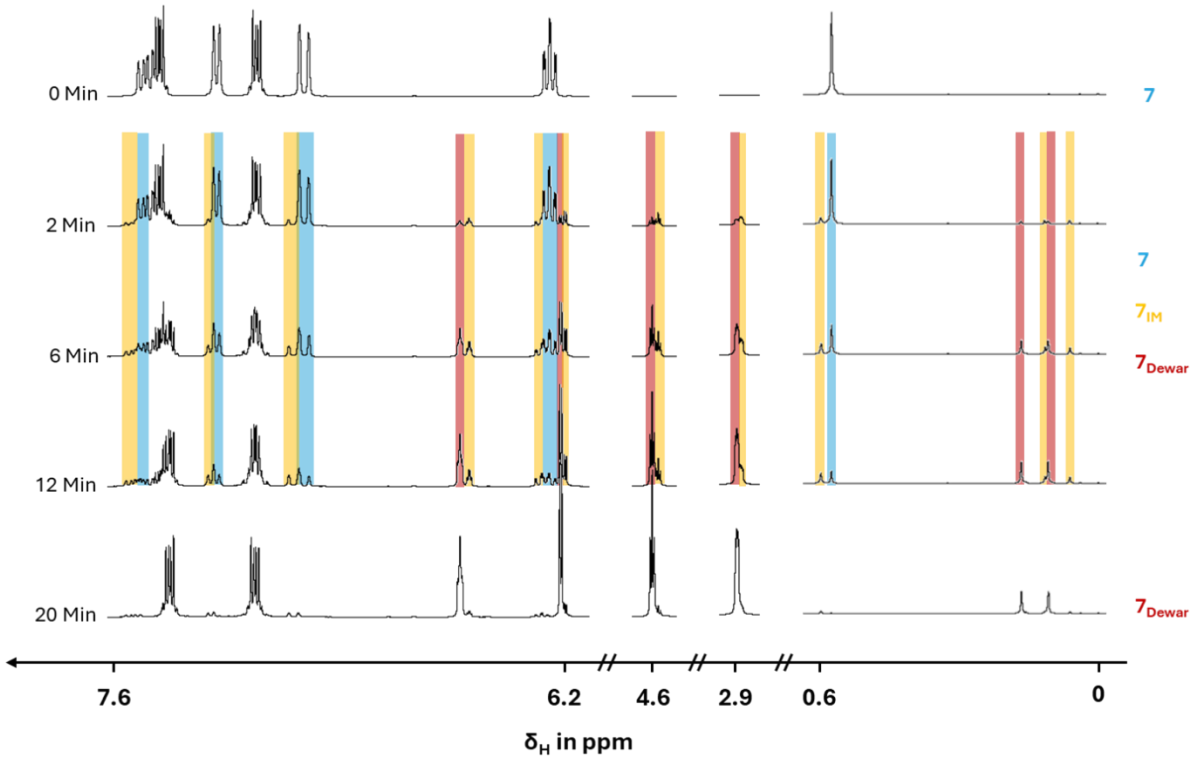


Abbildung 25. ^{1}H-NMR Spektren von *ortho*-Diade **7** in C_6D_{12} im Verlauf der Belichtung (280-400 nm). Zur besseren Visualisierung der entscheidenden Signale werden jeweils nicht die vollen Spektren abgebildet.

Aufgrund seiner geringen Absorption im relevanten Wellenlängenbereich stellt (deuteriertes) Cyclohexan für derartige Belichtungsexperimente ein etabliertes Lösungsmittel dar. Da jedoch die Löslichkeiten der *para*-ständigen Diade **9**, sowie der Triade **10** in Cyclohexan sehr gering ausfielen, wurden für die Photoisomerisierung von **9** exemplarisch verschiedene Lösungsmittel getestet (siehe unpublizierte Resultate) und letztlich C_6D_6 als geeignet identifiziert. Zwar besitzt dieses eine konkurrierende Absorption im UV-B Bereich, wodurch die Belichtungsdauer erhöht werden muss, es können aber keine Nebenreaktionen oder Zersetzungen der Isomere beobachtet werden. Das Auftreten der intermediären Spezies $\mathbf{7_{IM}}$-$\mathbf{9_{IM}}$ ist in C_6D_6 weniger deutlich ersichtlich. Für alle untersuchten Verbindungen **7**-**9** erfährt das Signale der Methyl-Gruppen am Silicium durch die Isomerisierung zum Intermediat einen charakteristischen Shift, welcher eine gesonderte Integration von Dihydroazaborinin, Intermediat und *Dewar*-Isomer ermöglicht.

2.1.6 Thermische und katalytische Cycloreversion

Aus Gründen der Vergleichbarkeit wurde die thermische Ringöffnung des *Dewar*-Isomers für alle Verbindungen in C_6D_6 untersucht. Hierfür wurde eine 0.05 M Lösung des jeweiligen Dihydroazaborinins hergestellt und in einem J. Young NMR aus Quarzglas so lange belichtet, bis ein quantitativer Umsatz zu $\mathbf{7_{Dewar}}$-$\mathbf{9_{Dewar}}$ mittels NMR-Spektroskopie festgestellt werden konnte. Diese Proben wurden anschließend im NMR-Spektrometer bei konstanter Temperatur erhitzt und der Reaktionsfortschritt alle 5 Minuten durch ein ^{1}H-NMR-Spektrum überprüft.

Auch in diesen Reaktionen traten weiterhin die Intermediate $\mathbf{7_{IM}}$-$\mathbf{9_{IM}}$ auf, für welche eine gesonderte Integration von Dihydroazaborinin (**7**-**9**) und *Dewar*-Isomer ($\mathbf{7_{Dewar}}$-$\mathbf{9_{Dewar}}$) möglich ist. So konnten die Aktivierungsbarrieren der thermischen Ringöffnung des ersten und des zweiten *Dewar*-Fragments gesondert bestimmt werden. Bei der thermischen Rückreaktion der *Dewar*-Isomere $\mathbf{7_{Dewar}}$-$\mathbf{9_{Dewar}}$ zu $\mathbf{7_{IM}}$-$\mathbf{9_{IM}}$ handelt es sich um eine unimolekulare Reaktion erster Ordnung, deren zeitabhängiges Konzentrationsverhalten entsprechend Gleichung (**7**) ausgedrückt werden kann.

$$[Dewar] = A_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t} \qquad (7)$$

Nach dem vollständigen Abbau des *Dewar*-Isomers zum Intermediat (z. B. für *ortho*-Diade **7** bei 338 K nach 2.8 Stunden, siehe Abbildung 26) kann die Cycloreversion des Intermediates ($\mathbf{7_{IM}}$) gesondert untersucht werden. Hierbei zeigt sich, dass diese ebenfalls einer Kinetik erster Ordnung folgt. Entsprechend handelt es sich bei diesem Prozess um eine Folgereaktion

bestehend aus zwei Elementarreaktionen erster Ordnung. In Anbetracht der vorliegenden Versuchsbedingungen kann angenommen werden, dass keine der beiden Ringöffnungen reversibel ist und die Anfangskonzentration des *Dewar*-Isomers (A_0) eins entspricht, während noch kein Intermediat oder Dihydroazaborinin vorliegt (B_0=C_0=0). Hieraus folgt Gleichung (**8**) für die Änderung der Konzentration des Intermediates in Abhängigkeit der Zeit.

$$[\text{Intermediat 1}] = \frac{k_1 A_0}{k_2 - k_1} \cdot \left(e^{-k_1 \cdot t} - e^{-k_2 \cdot t}\right) \qquad (\mathbf{8})$$

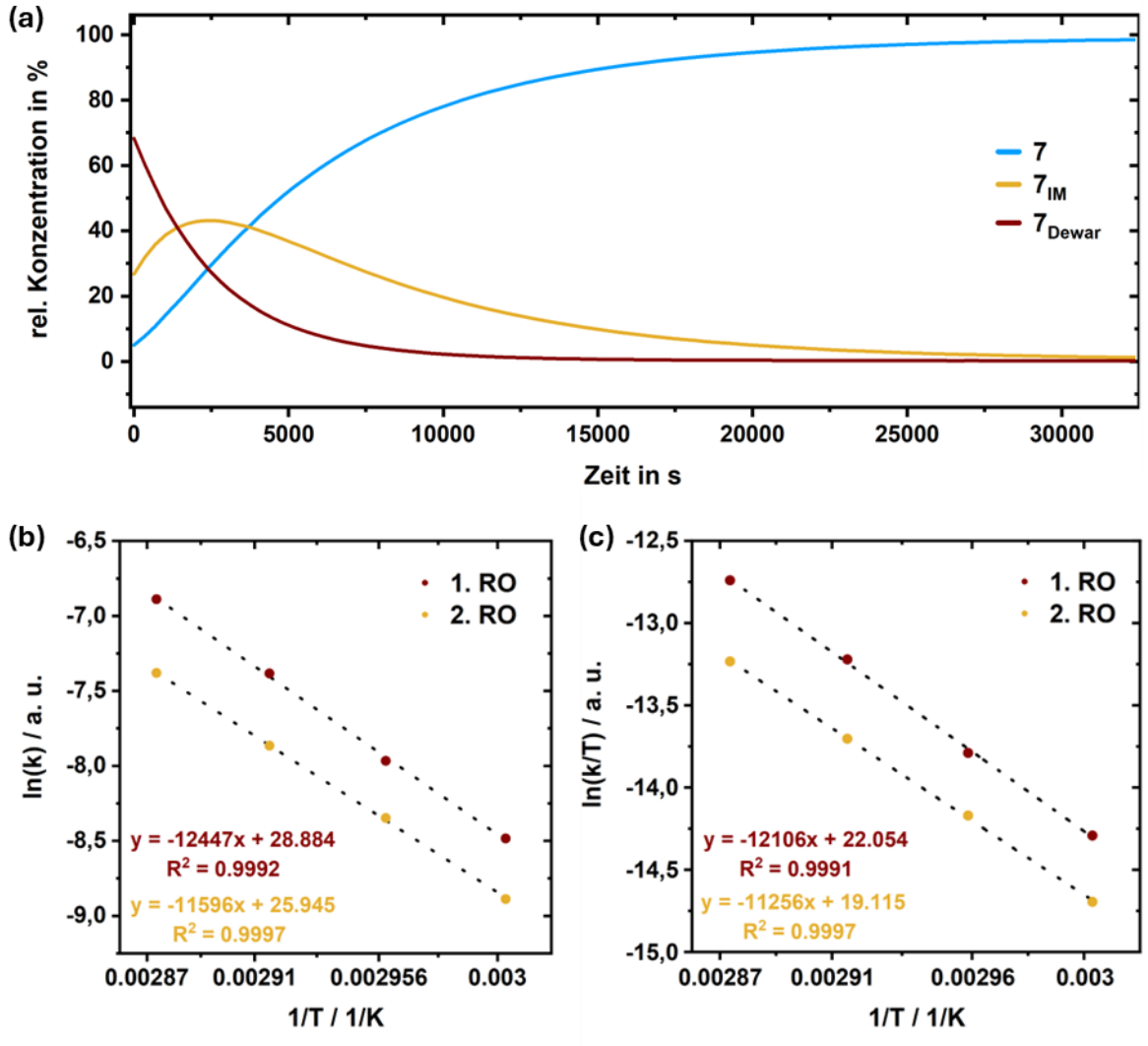


Abbildung 26. Zeitlicher Konzentrationsverlauf von Dihydroazaborinin **7**, dessen Intermediat (**7**$_{IM}$) und *Dewar*-Isomer (**7**$_{Dewar}$) bei einer Temperatur von 338 K über 10 Stunden (a). Auswertung nach Arrhenius (b) und Eyring (c) von vier separaten Messungen bei 333 K, 338 K, 343 K und 348 K. RO: Ringöffnung.

Im Falle der Triade **10** treten zwei Intermediate auf, da die drei *Dewar*-Fragmente sukzessive thermisch reisomerisieren. Sowohl die Ringöffnung des all-*Dewar*-Isomers **10**$_{Dewar}$, als auch die der beiden Intermediate folgen einer Kinetik erster Ordnung. Diese Einordung basiert erneut auf dem Verhalten der Spezies **10**$_{IM1}$ und **10**$_{IM2}$, nachdem die Vorstufen vollständig abreagiert

haben. Wird erneut Irreversibilität der thermischen Ringöffnung zum Dihydroazaborinin angenommen, folgt Gleichung (**9**) für das zusätzliche Intermediat **10**$_{IM2}$.

$$[Intermediat\ 2] = \frac{k_1 A_0}{k_2 - k_1} \cdot \left\{ -\frac{k_1 - 2k_2}{k_1 - k_3} \cdot (e^{-k_1 \cdot t} - e^{-k_3 \cdot t}) - \frac{k_2}{k_2 - k_3} \cdot (e^{-k_2 \cdot t} - e^{-k_3 \cdot t}) \right\} \qquad (9)$$

Anhand der Gleichungen (**7**)-(**9**) können die Geschwindigkeitskonstanten für die einzelnen Ringöffnungen bei unterschiedlichen Temperaturen ermittelt werden. Die Bestimmung der Aktivierungsbarrieren (E_A) erfolgt aus diesen Geschwindigkeitskonstanten mittels der Arrhenius-Gleichung. Anhand der Eyring-Gleichung kann darüber hinaus die Aktivierungsenthalpie ($\Delta H^‡$), -entropie ($\Delta S^‡$) und die Gibbs-Energie der Aktivierung ($\Delta G^‡$) bei 298 K berechnet werden. Diese experimentellen Daten stimmen gut mit quantenmechanischen Rechnungen (B3LYP/6-311+G(d,p)) überein, was die Annahme stützt, dass es sich bei allen thermischen Ringöffnungen um Prozesse erster Ordnung handelt (Tabelle 3). Aus der Extrapolation der linearisierten Arrhenius-Gleichung folgt eine Halbwertszeit für **7**$_{Dewar}$-**10**$_{Dewar}$ von mehreren Tagen.

Tabelle 3. Vergleich der experimentell erhaltenen Aktivierungsbarrieren (E_A) und $\Delta G^‡$ (298 K) mit den berechneten Daten (B3LYP/6-311+G(d,p)) für die thermische Ringöffnung der *Dewar*-Isomere 5$_{Dewar}$-10$_{Dewar}$. Alle Energien werden in kcal/mol angegeben, die Halbwertszeit bei 298 K ist in Stunden (h) gelistet.

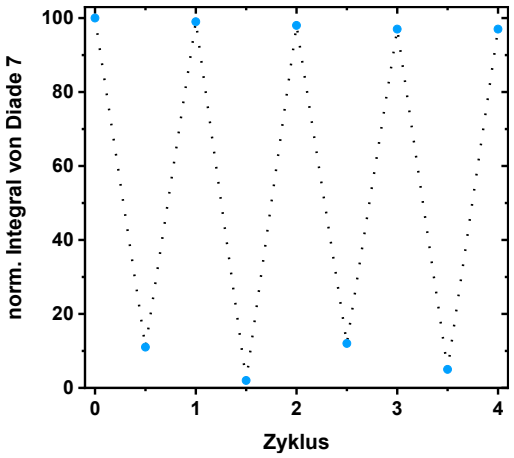
		5	*ortho* (**7**)	*meta* (**8**)	*para* (**9**)	**10**
Arrhenius	$E_{a1,exp}$	21.2	24.6	23.8	23.3	23.1
	$E_{a2,exp}$	-	23.0	26.1	26.1	25.3
	$E_{a3,exp}$	-	-	-	-	25.7
	$t_{1/2,1}$	165	53	55	41	30
Eyring	$\Delta G^‡_{1.ro}$	25.5	25.1	24.9	24.7	24.5
	$\Delta G^‡_{2.ro}$	-	25.1	25.4	25.3	24.9
	$\Delta G^‡_{3.ro}$	-	-	-	-	25.3
Theory	$\Delta G^‡_{1.ro}$	-	23.9	-	25.1	-
	$\Delta G^‡_{2.ro}$	-	23.8	23.5	25.5	-

Da für die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten bei unterschiedlichen Temperaturen stets dieselbe Probe zum Einsatz kam, d. h. in Summe vier Zyklen aus Belichtung und thermischer Rückreaktion (bei unterschiedlicher Temperatur) durchgeführt wurden, geben diese Experimente einen ersten Einblick in die Stabilität dieser Verbindungen über mehrere Schalt-Zyklen hinweg (Tabelle 4). Die Beurteilung des Reaktionsumsatzes erfolgt über die normierten Integrale der NMR-Spektren. Im Verlauf der Messungen konnte eine gelbe bis orangene Färbung der Reaktionslösung festgestellt werden. Dennoch blieben zusätzliche NMR-

Signale aus. Das legt nahe, dass die Färbung durch geringe Mengen an Zersetzungs- oder Nebenprodukten verursacht wird, deren Konzentration zu niedrig ist, um eine Detektion mittels NMR-Spektroskopie zu ermöglichen.

Tabelle 4. Normierte Integrale von Diade **7** unter Verwendung des Rest-Lösungsmittelsignals (C_6D_6) als Standard (links), sowie graphische Darstellung der normierten Integrale über vier Zyklen aus Belichtung und Heizen hinweg. Norm. Integral: normiertes Integral, therm. RO: thermische Ringöffnung.

Zyklus	Norm. Int. **7**	Anmerkung
0	100	Ausgangsverbindung
1	11	30 min: 280-400 nm
	99	348 K: therm. RO
2	2	30 min: 280-400 nm
	98	338 K: therm. RO
3	12	30 min: 280-400 nm
	97	343 K: therm. RO
4	5	30 min: 280-400 nm
	97	333 K: therm. RO



Für Referenzverbindung **5** ist zudem eine katalytische Ringöffnung durch Silber(I)-Salze mit schwach koordinierenden Anionen, insbesondere $Ag[Al(OC(CF_3)_3)_4]$, realisierbar. Unter gleichen Reaktionsbedingungen treten für Diade **9** parallel Zersetzungsreaktionen des *Dewar*-Isomers (**9**$_{Dewar}$) auf. Abweichend von Protokollen für andere Azaborinin-Derivate,[120] muss zudem Benzol anstelle von Dichlormethan als Lösungsmittel eingesetzt werden, um eine rapide Zersetzung zu verhindern. Da Benzol an die Silber(I)-Ionen koordiniert, wird die Reaktivität des Katalysators hierdurch reduziert. Für Triade **10** wird selbst in Benzol ausschließlich Zersetzung beobachtet. Gleiches gilt für alle drei getesteten Verbindungen unter Einwirkung von Wilkinsons Katalysator, welcher bereits erfolgreich für die Cycloreversion anderer Dihydroazaborinine eingesetzt wurde.[92]

2.1.7 Gespeicherte Energie

Zur experimentellen Bestimmung der gespeicherten Energie erfolgten DSC-Messungen (differential scanning calorimetry). Da im Festkörper auch nach mehrstündiger Belichtung kein Umsatz zum *Dewar*-Isomer erzielt werden konnte, erfolgte die Photoisomerisierung erneut in C_6D_6-Lösungen der Dihydroazaborinine **5**-**10**. Durch das Entfernen des Lösungsmittels kam es selbst unter sehr milden Bedingungen (kein Vakuum) zur partiellen Zersetzung der *Dewar*-

Isomere. Aufgrund mangelhafter Löslichkeit ist unklar, worum es sich bei den Abbauprodukten handelt. Um diese Problematik zu umgehen, wurden die DSC-Messungen nicht an Feststoffen, sondern in Mesitylen-Lösungen durchgeführt. Verbindung **9** löste sich jedoch nur mangelhaft in Mesitylen und anderen hochsiedenden Lösungsmitteln, die ebenfalls inert gegenüber den Dihydroazaborininen und ihren *Dewar*-Isomeren sind (z. B. Decalin), sodass für diese Verbindung experimentell keine Daten erhoben werden konnten.

5$_{Dewar}$, **7**$_{Dewar}$-**8**$_{Dewar}$ und **10**$_{Dewar}$ weisen in den DSC-Messungen ein charakteristisches Signal eines exothermen Prozesses auf (siehe Abbildung 27), welches der thermischen Ringöffnung des *Dewar*-Isomers zugeschrieben werden kann. Abhängig von der jeweiligen Verbindung erfolgte die Freisetzung der Energie bei 65 °C (**5**), 80 °C (**7** und **10**) oder 105 °C (**8**). Um sicher zu stellen, dass die Energiefreisetzung vollständig war, wurde dieselbe Probe erst auf -20 °C gekühlt und anschließend erneut bei gleicher Heizrate erwärmt (siehe Abbildung 27). Dabei kann kein weiteres exothermes Signal beobachtet werden.

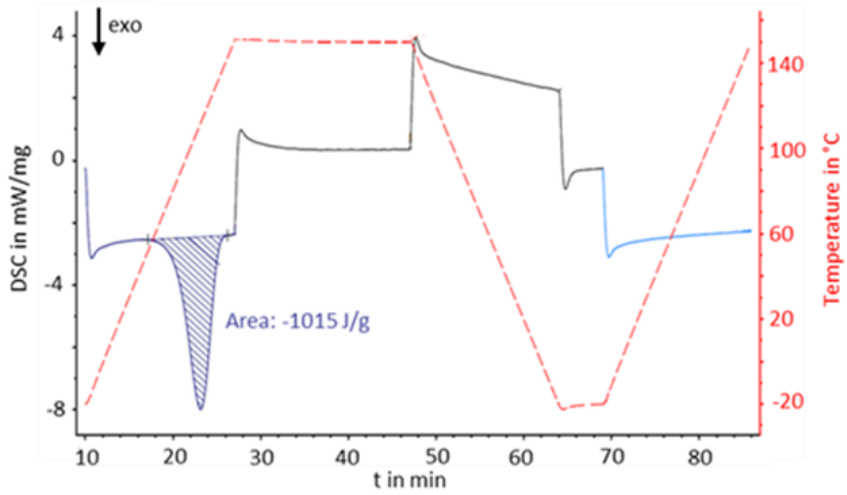


Abbildung 27. DSC-Messung von Dihydroazaborinin **10** inklusive beider Heizraten (dunkelblau und hellblau) und dem Zwischenschritt, während dem die Probe auf -20 °C abgekühlt wird.

Die Messungen bestätigen das antizipierte, additive Verhalten der gespeicherten Energie in Abhängigkeit von der Anzahl der Dihydroazaborinin-Einheiten. Demnach speichern die Diaden etwa doppelt so viel Energie wie Referenzverbindung **5**, während für Triade **10** eine Verdreifachung auf 157.1 kcal/mol gemessen wurde. Wie bereits die Aktivierungsbarrieren stimmen auch diese Werte gut mit quantenchemischen Berechnungen (B3LYP/6-311+G(d,p)) überein. Trotz der zunehmenden molaren Masse aufgrund der zusätzlichen Dihydroazaborinin-Einheit, bleibt die gravimetrische Energiedichte der Verbindungen darum nahezu konstant (siehe Tabelle 5).

Tabelle 5. Vergleich der gemessenen und berechneten (B3LYP/6-311+G(d,p)) Energie, die bei der thermischen Ringöffnung von **5**$_{Dewar}$-**10**$_{Dewar}$ freigesetzt wird.

	5	*ortho* (**7**)	*meta* (**8**)	*para* (**9**)	**10**
ΔE_{exp} (kJ/kg)	741.2	794.4	873.5	-	994.4
ΔE_{exp} (kcal/mol)	51.9	96.5	106.2	-	153.9
ΔE_{theor} (kcal/mol)	48.2	109.3	109.4	109.8	157.1

2.1.8 Unpublizierte Resultate – Belichtungsexperimente in verschiedenen Lösungsmitteln

Die Verwendung zahlreicher polar-aprotischer Lösungsmittel (Dichlormethan, Chloroform, Tetrahydrofuran und Acetonitril) führt zu einer verbesserten Löslichkeit der Diade **9** und folglich zu einer besseren Nachweisbarkeit mittels NMR-Spektroskopie. Während das Azaborinin (**9**) in diesen Lösungen über mehrere Tage hinweg stabil ist und keine Reaktivität gegenüber dem Lösungsmittel zeigt, traten während und nach den Belichtungen Nebenreaktionen auf. So bedingt die Belichtung in Dichlormethan und Chloroform eine sofortige Braun- bis Schwarzfärbung der Lösung. Anhand von ^{1}H-NMR-Spektren lässt sich in der Lösung lediglich das Azaborinin **9** und kein Photoisomer nachweisen, was nahelegt, dass gebildete Photoiosmere umgehend zersetzt werden. Dagegen bedingt die Verwendung von Acetonitril eine tiefgelbe Färbung der Reaktionslösung und die Fällung eines ebensolchen Feststoffes. Hier konnte kurz nach der Belichtung neben nicht umgesetztem **9** auch geringe Mengen des *Dewar*-Isomers **9**$_{Dewar}$ mittels ^{1}H-NMR nachgewiesen werden. Nach einer Wartezeit von 30 Minuten bei Raumtemperatur konnte dagegen lediglich das nicht umgesetzte **9** detektiert werden. Da der hierbei entstandene Feststoff unlöslich in gängigen, deuterierten Lösungsmitteln (Chloroform, Benzol, Dimethylsulfoxid, Wasser) war, bleib eine nähere Untersuchung aus. Aufgrund der geringen Löslichkeit scheint jedoch eine Oligo- bzw. Polymerisierung plausibel. Gleiches gilt für Tetrahydrofuran. Innerhalb der 10-minütigen Belichtung formte die gesamte Reaktionslösung im NMR-Röhrchen eine einheitliche, klare, blassgelbe polymere Masse. Dabei bleib kein Lösungsmittel zurück, sodass der entstandene Feststoff nicht aus dem NMR-Röhrchen entfernt werden konnte. Wie bereits im Falle des Acetonitrils blieben Versuche die unbekannte Substanz zu lösen, um eine genauere Analyse zu gewährleiten, erfolglos. Es war jedoch möglich einen Teil der gummiartigen Masse mechanisch aus dem NMR-Röhrchen zu entfernen. Dieser zeigte an Luft eine langsame Verfärbung ins braun, verblieb jedoch auch im Folgenden unlöslich.

2.2 C3 Funktionalisierung von 1,2-Dihydro-1,2-azaborininen und mechanistische Untersuchung bezüglich deren thermischer Ringöffnung

2.2.1 Zusammenfassung der publizierten Ergebnisse

In Hinblick auf theoretische Untersuchungen funktionalisierter Dihydroazaborinine, eröffnet die Substitution des Kohlenstoff-Rückgrats eine gezielte Einflussnahme auf das Absorptionsverhalten der Verbindungen.[118] Im Mittelpunkt der vorliegenden Studie steht dabei die dem Bor benachbarte C3 Position. Diese weist die höchste Elektronendichte innerhalb des Kohlenstoffrückgrats auf und eröffnet eine Substitution mittels Bromierung und anschließender Suzuki-Kupplung. Neben der Entwicklung dieser Synthesesequenz lag ein weiterer Schwerpunkt auf der Untersuchung der thermischen Ringöffnung der korrespondierenden *Dewar*-Isomere. Experimentelle und theoretische Daten zeigen übereinstimmend, dass die Stabilisierung des Lewis-sauren Bor-Atoms eine entscheidende Rolle bei der elektrozyklischen Ringöffnung spielt, wobei abhängig von der elektronischen Natur des C3-Substituenten eine Änderung des Mechanismus eintritt. Folglich tragen diese Resultate zum grundlegenden Verständnis der thermischen Cycloreversion bei und ermöglichen eine gezieltere Synthese von Dihydroazaborininen mit langlebigen *Dewar*-Isomeren.

2.2.2 Synthese der Zielverbindungen

Erneut basiert die Synthese von Dihydroazaborinin **4** auf literaturbekannten Verfahren.[39, 120] Um eine höhere Stabilität für die nachfolgende Synthesesequenz zu gewährleisten, wird bereits im ersten Schritt am Lewis-sauren Bor ein sterisch anspruchsvoller Mesityl-Substituent eingeführt. Hierfür wird Dihydroazaborinin **4** mit der entsprechenden Organolithium-Verbindung in einer nukleophilen Substitution umgesetzt. Anschließend erfolgt die selektive Bromierung der C3-Position durch elementares Brom. Die Selektivität dieser Reaktion beruht ausschließlich auf der ungleichmäßigen Verteilung der Elektronendichte entlang des Kohlenstoff-Rückgrats des BN-Aromaten und erfordert keine dirigierenden Substituenten oder Additive. Hinsichtlich Arbeiten von Liu *et al.* ist auch die Umkehr dieser beiden Syntheseschritte möglich,[163] jedoch erfordert Zwischenprodukt $\mathbf{4_{Br}}$ eine Aufreinigung mittels Destillation, da die B-Cl Bindung bereits bei Kontakt mit Luftfeuchte zur Hydrolyse neigt. Aus Gründen der Praktikabilität wurde daher Sequenz A gewählt (siehe Abbildung 28a).

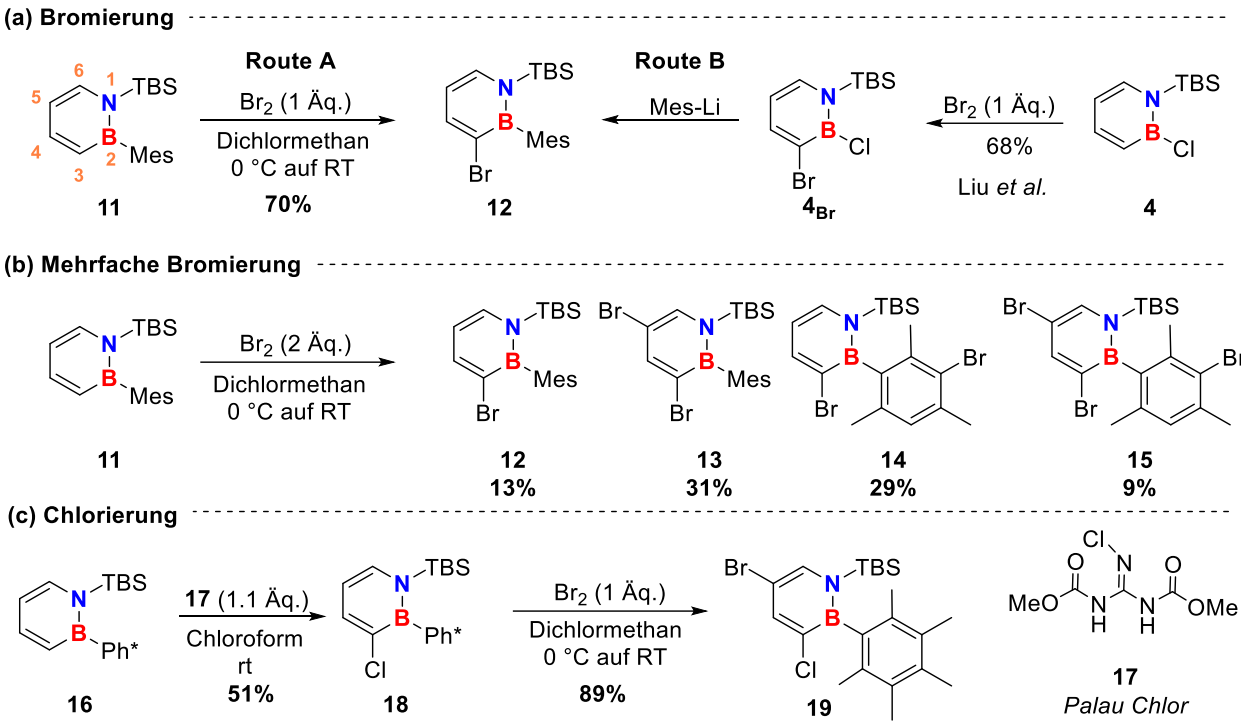


Abbildung 28. Synthesesequenzen zur Darstellung der bromierten (**12**-**15**), chlorierten (**18**) und gemischt halogenierten (**19**) Dihydroazaborinine. Ph*: Pentamethylphenyl-Substituent.

Unter Einsatz von zwei Äquivalenten Brom erfolgt neben der Bromierung der C3-Position auch eine S_EAr am C5 des Heteroaromaten, welches die zweithöchste Elektronendichte des Kohlenstoffrückgrats aufweist. Da auch der unsubstituierte aromatische Kohlenstoff am Mesityl-Substituenten eine vergleichbare Reaktivität besitzt, verläuft die Reaktion nicht selektiv (siehe Abbildung 28b). Mittels Normalphasen-Säulenchromatographie und Größenausschlusschromatographie konnten die vier gebildeten Dihydroazaborinine und Rückstände des Edukts (**11**) aufgetrennt und die bromierten Positionen mittels 2D NMR-Spektren eindeutig zugewiesen werden. Darüber hinaus konnten für alle bromierten Spezies geeignete Einkristalle für Röntgenstrukturanalysen gewonnen werden.

Die C-Br-Bindungen der vier Dihydroazaborinine variieren mit Bindungslängen von 1.884 Å bis 1.911 Å um lediglich 2.7 pm, wobei kein Trend zu erkennen ist (Abbildung 29). In allen Fällen werden die intermolekularen Wechselwirkungen in der Kristallstruktur von Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen der Silyl-Schutzgruppe am Stickstoff und dem Mesityl-Substituenten am Bor dominiert. Diese Wechselwirkung scheint in keiner Weise von der zunehmenden Bromierung beeinträchtigt zu werden.

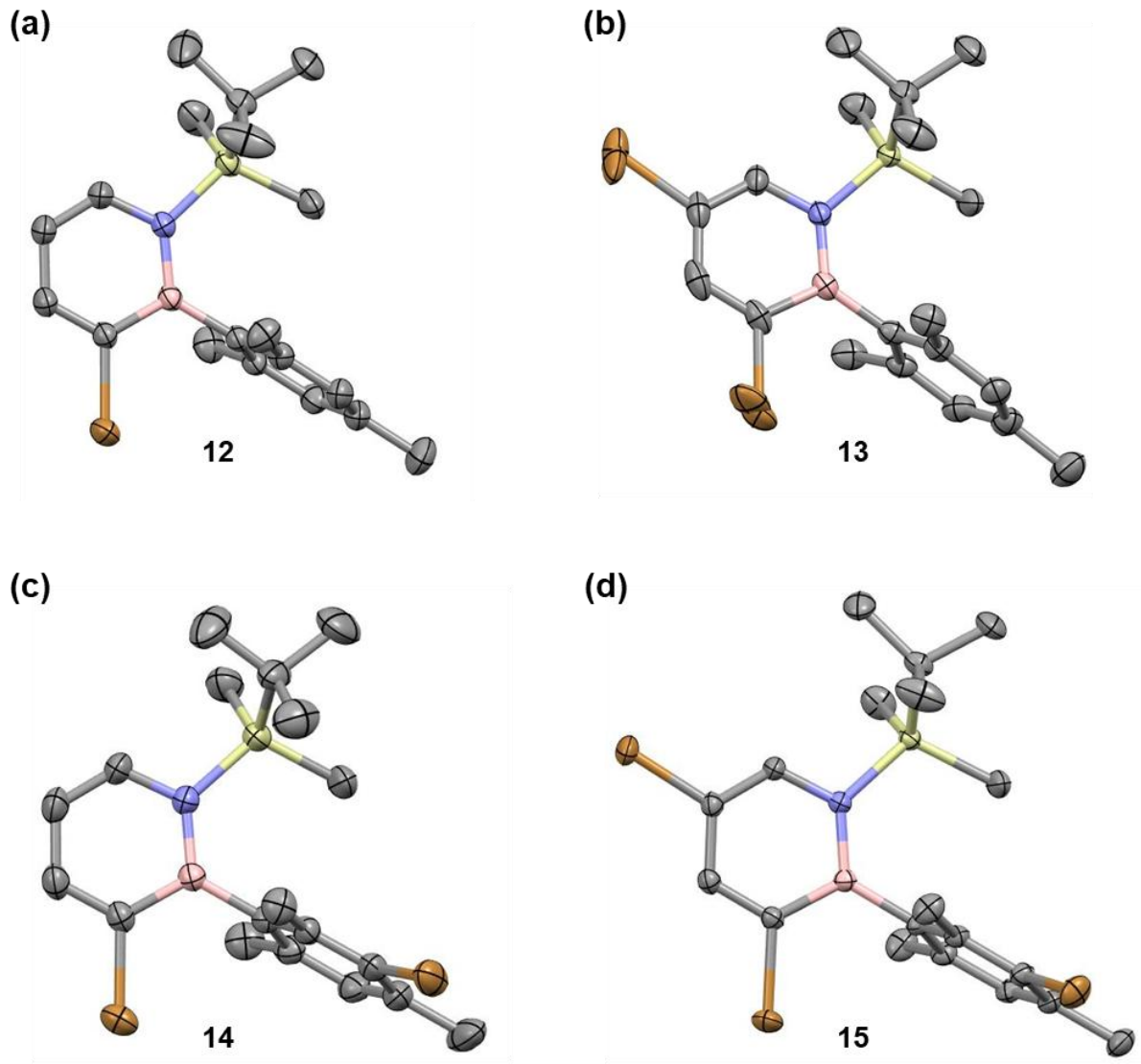
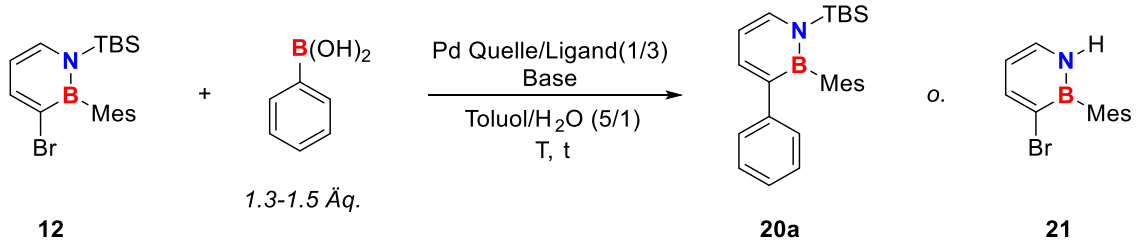


Abbildung 29. Kristallstrukturen der bromierten Dihydroazaborinine 12-15. Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die thermischen Ellipsoide werden bei 50% Wahrscheinlichkeit abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen in Å: C-Br und B-N Bdg. **12** (CCDC 2290772): Br1-C4 1.909, N1-B1 1,444; **13** (CCDC 2341277): Br1-C2 1.958, Br2-C4 1.965, N1-B1 1.448; **14** (CCDC 2350121): Br1-C1 1.912, Br2-C7 1.903, N1-B1 1.447; **15** (CCDC 2348307): Br1-C2 1.891, Br2-C4 1.902, Br3 C9 1.908, N1-B1 1.446.

Die Chlorierung der C3-Position anhand literaturbekannter Protokolle mit *N*-Chlorsucchinimid bleib erfolglos.[163] Auch durch Variation des Lösungsmittels, der Temperatur und der Reaktionszeit konnte keinerlei Umsatz erzielt werden. Letztlich gelang die Reaktion unter Verwendung des Guanidin-basierten *Palau Chlor* (siehe Abbildung 28c) als Chlorierungsreagenz, welches in der Literatur häufig für *N*-heterozyklische Substrate eingesetzt wird.[164] Bei subsequentem Umsatz mit elementarem Brom kann erneut die C5-Position funktionalisiert werden. Die Einführung eines Pentamethylphenyl-Substituenten am Bor anstelle des zuvor verwendeten Mesityl-Restes gewährleistet hierbei das Ausbleiben der bereits diskutierten Konkurrenzreaktion (S_EAr am Mesityl-Substituenten).

Unter Verwendung des mono-bromierten Dihydroazaborinins **12** und Phenylboronsäure erfolgte die Entwicklung einer Suzuki-Kreuzkupplung. Aufgrund der sterischen Hinderung durch den Mesityl-Rest, welcher für die Stabilität der Dihydroazaborinine an Luft unverzichtbar ist, erzielen gängige Katalysatoren keinen Umsatz. Das betrifft sowohl Systeme, die üblicherweise für simple, sterisch weniger gehinderte Benzolderivate oder *N*-Heterozyklen eingesetzt werden, als auch Katalysatoren, die speziell für sterisch anspruchsvolle Benzol-Derivate entwickelt wurden (Tabelle 6).[165-168] Unter Einsatz der *bis*-Diphenylphospinoalkyl Liganden dppe und dppp wird Reaktand **12** vollständig umgesetzt. Jedoch tritt hier keine Suzuki-Kupplung, sondern eine katalytische Entschützung des Stickstoff-Atoms ein. Erfreulicherweise ließ sich ein von Song *et al.* entwickeltes Protokoll für bromierte BN-Naphthaline mit geringfügigen Modifikationen auf das vorliegende System anwenden. Hierbei zeigt sich die Kupplung des Dihydroazaborinins weniger flexibel gegenüber Variationen der Base (Cs_2CO_3) und des Liganden (*S*-BIDIME).

Tabelle 6. Ausgewählte Ansätze der Optimierung der Suzuki-Kreuzkupplung von C3-bromiertem Dihydroazaborinin **12** als Arylbromid mit Phenylboronsäure. Der Umsatz zu den Verbindungen **12**, **20a** und **21** ist in % angegeben.



12 **20a** **21**

Entry	Pd source		Ligand	Base		T/°C	t/h	**12/20a/21**
standard	$Pd_2(dba)_3$	*3 mol%*	*S*-BIDIME	Cs_2CO_3	*2 Äq.*	50	20	0/quant/0
1[a, c]	$Pd(PPh_3)_2Cl_2$	*1 mol%*	-	K_2CO_3		80	16	quant/0/0
2[b, c]	$Pd(OAc)_2$	*1 mol%*	XPhos	-		60	18	0/0/0
3[a, c]	$Pd(OAc)_2$	*1 mol%*	SPhos	K_3PO_4		105	16	0/0/quant
4[a, c]	$Pd(OAc)_2$	*1 mol%*	dppe *or* dppp	K_3PO_4	*3 Äq.*	105	16	0/0/quant
5[a, c]	$Pd(OAc)_2$	*1 mol%*	AntPhos	K_3PO_4	*3 Äq.*	105	16	0/traces/0
6[c]	$Pd_2(dba)_3$		AntPhos	Cs_2CO_3		40	20	0/5/0
8a	$Pd(OAc)_2$	*1 mol%*	*S*-BIDIME	K_3PO_4	*3 Äq.*	40	16	0/2/0
8	$Pd_2(dba)_3$		*S*-BIDIME	$NaHCO_3$		40	20	0/40/0
9	$Pd_2(dba)_3$		*S*-BIDIME	Cs_2CO_3		40	20	0/85/0
10	$Pd_2(dba)_3$		*S*-BIDIME	Cs_2CO_3		70	20	0/50/0

[a] nur Toluol als Lösungsmittel eingesetzt; [b] MeCN/H_2O (3/2) als Lösungsmittel verwendet;
[c] 1/2 Verhältnis von Katalysator/Ligand.

Während der Optimierung weiterer Reaktionsparameter bestätigte sich, übereinstimmend zu den Arbeiten von Song *et al.*, ein 1:3 Verhältnis zwischen der Palladium-Quelle ($Pd_2(dba)_3$) und dem Liganden (*S*-BIDIME) als optimal. Dagegen konnte die Temperatur geringfügig um 10 °C auf 50 °C erhöht und so verkürzte Reaktionszeiten erzielt werden. Eine weitergehende Temperatursteigerung bedingte jedoch verminderte Ausbeuten. Diese Ansätze wiesen einen schwarzen Niederschlag auf, welcher auf eine beschleunigte Zersetzung der katalytisch aktiven Spezies bei Temperaturen über 50 °C hindeutet.

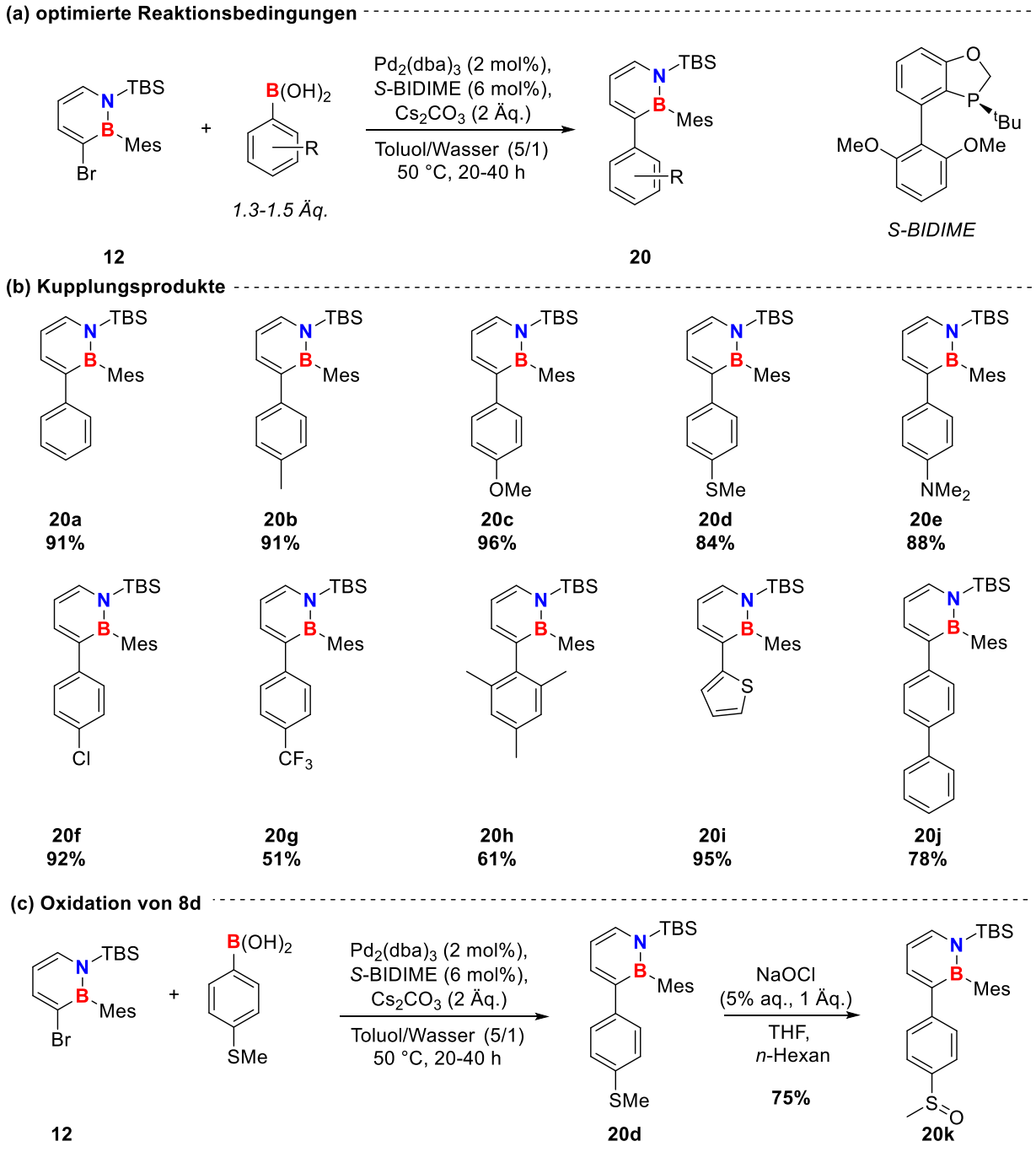


Abbildung 30. Optimierte Reaktionsbedingungen für die Suzuki-Kupplung unter Einsatz von bromierten Dihydroazaborininen als Arylbromid (a), Übersicht über die erhaltenen Kupplungsprodukte (b) und Sequenz zur Synthese des Sulfoxids **20k** (c).

Die so erhaltenen, optimierten Reaktionsbedingungen ließen sich auf eine Reihe von Boronsäuren mit verschiedenen Substituenten anwenden. Insbesondere Elektronen-donierende, *para*-ständige Substituenten (EDG) erzielten hohe Ausbeuten. Auch elektronenarme Boronsäuren konnten erfolgreich umgesetzt werden. Jedoch erfordert der Umsatz von *para*-Trifluormethylphenylboronsäure verlängerte Reaktionszeiten, um verlässlich den maximalen Umsatz zu generieren. Für Boronsäuren mit noch stärker elektronenziehenden Resten (EWG), z. B. Nitro-, Cyano- oder Sulfonyl-Substituenten, verblieb die Katalyse erfolglos. Sulfoxid **20k** konnte jedoch durch die Oxidation des Thioethers $\mathbf{20}_{\mathbf{SMe}}$ (siehe Abbildung 30) zugänglich gemacht werden.[169] Darüber hinaus erwies sich die Methode auch für heteroaromatische und sterisch anspruchsvolle Boronsäuren als effizient und lieferte gute bis sehr gute Ausbeuten.

2.2.3 Konkurrenzexperimente

Um die Reaktivität des Dihydroazaborinin-Systems besser zu verstehen, wurden Suzuki-Kupplungen mit den unterschiedlichen bromierten (**12-15**) und chlorierten Dihydroazaborininen (**18-19**) und Phenylbornsäure durchgeführt (Abbildung 31).

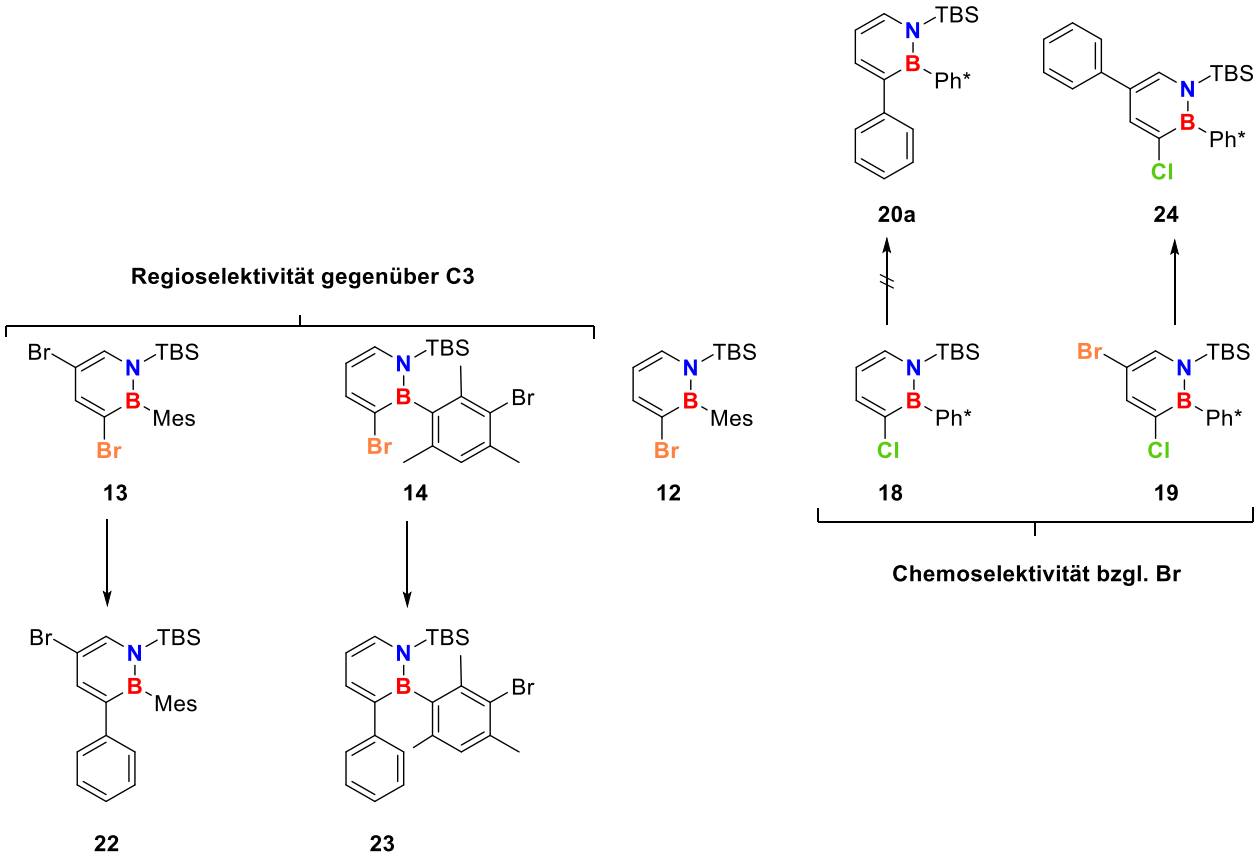


Abbildung 31. Übersicht zu den Untersuchungen bezüglich der Regio- (links) und Chemoselektivität (rechts) der entwickelten Katalyse.

In Anbetracht der Regioselektivität zeigte sich eine Bevorzugung der elektronenreicheren C3-Position für Verbindung **14** und **15** ungeachtet ihrer sterischen Hinderung durch den *ortho*-ständigen Mesityl-Substituenten. Kreuzkupplungsversuche mit dem chlorierten Dihydroazaborinin **18** lieferte dagegen weder das antizipierte Produkt noch Nebenprodukte. Die Ausgangsverbindung (**18**) wurde in guter Näherung quantitativ zurückgewonnen, was die hohe Chemoselektivität der Reaktion belegt. Durch die zusätzliche Einführung eines Bromatoms am C5 hin zu Dihydroazaborinin **19** konnte letztlich eine chemoselektive Kupplung der C5-Position erfolgen. Allerdings war eine erneute Optimierung des katalytischen Systems erforderlich, um annehmbare Reaktionszeiten und Ausbeuten zu erzielen.

2.2.4 Absorptionsspektren

Abhängig vom elektronischen Effekt des C3-Substituenten lassen sich Veränderungen der Absorptionsmaxima und -kanten feststellen. Hierbei bewirken sowohl elektronenschiebende, als auch elektronenziehende Substituenten eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsparameter. Entscheidend für das Ausmaß der Verschiebung hin zu längeren Wellenlängen ist hierbei nicht die grundsätzliche Art des elektronischen Effekts (schiebend oder ziehend), sondern dessen Ausprägung (Abbildung 32).

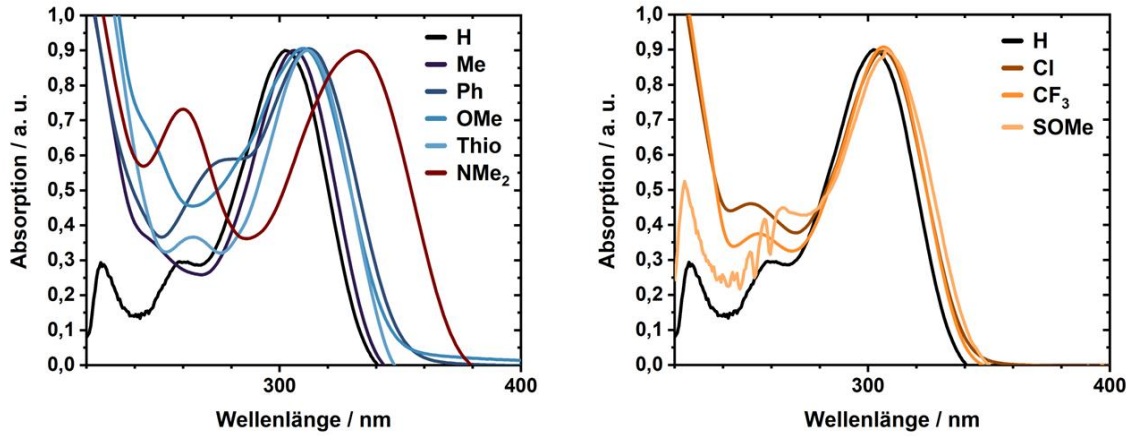


Abbildung 32. UV-Vis-Absorption der C3-substituierten Dihydroazaborinine **20**. Die Legende beschreibt den *para*-ständigen Substituenten an dem ans C3 gebundenen Phenylring (*para*-X-C_6H_5). Die einzige Ausnahme stellt der mit „Thio“ abgekürzte 2-Thiophenyl-Substituent dar, welcher direkt an C3 gebunden ist. Die Absorption wurde in allen Spektren auf 0.9 a. u. normiert.

Während die Veränderungen für die meisten untersuchten Verbindungen nur sehr gering ausfallen, zeigt ausschließlich das sehr elektronenreiche Dimethylamino-Derivat **20N$_{Me2}$** eine signifikante Verlängerung der Absorptionswellenlänge (Tabelle 7). So deckt dessen Absorption weite Teile des UV-A-Bereiches ab und absorbiert folglich bis zu 10% des Sonnenlichts, das die Erde erreicht.

Tabelle 7. Absorptionsmaxima (λ_{max}) der Kupplungsprodukte mit unterschiedlichen C3 *para*-X-C_6H_5 Substituenten in Cyclohexan.

X	**20a** *H*	**20b** *Me*	**20c** *OMe*	**20j** *Ph*	**20i**	**20e** *NMe_2*	**8f** *Cl*	**8g** *CF_3*	**8k** *SOMe*
λ_{max}	302	306	310	312	312	333	306	310	309

2.2.5 Photoisomerisierung und thermische Ringöffnung

Die Belichtung von 0.05 bis 0.1 M Lösungen der Dihydroazaborinine **20** im Wellenlängenbereich von 280-400 nm führt ausschließlich zur Bildung der korrespondierenden *Dewar*-Isomere. Bereits sehr kurze Belichtungszeiten von 1-2 Minuten reichen aus, um quantitativen Umsatz zu erzielen. Die Identifikation des *Dewar*-Isomers erfolgte hierbei durch den Abgleich der Spektren mit denen bisher veröffentlichten *Dewar*-Isomeren von Dihydroazaborininen.[92, 120, 170]

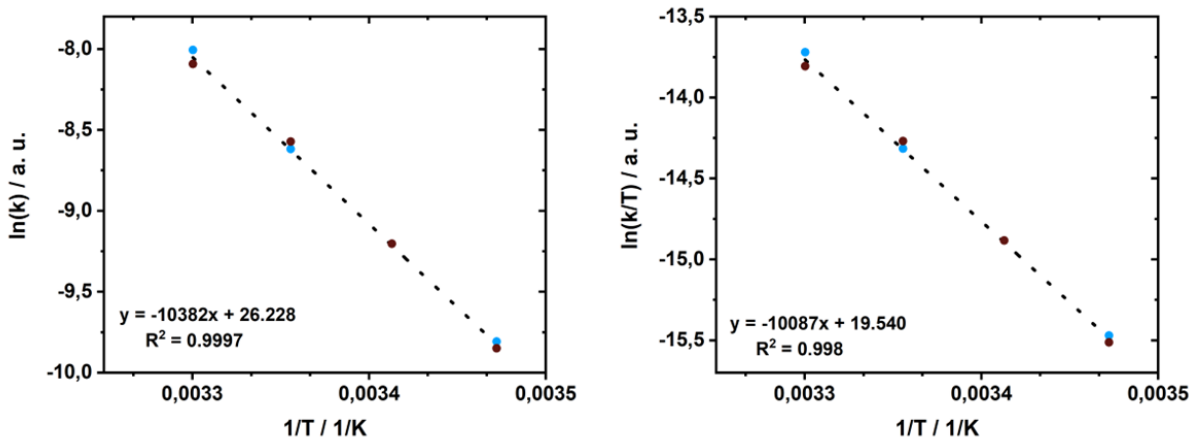


Abbildung 33. Arrhenius (links) und Eyring (rechts) Graph von 1-(*tert*-Butyldimethyl)silyl-3-(*para*-*N*,*N*-dimethylamino)phenyl-2-mesityl-1,2-dihydro-1,2-azaborinine **20e**. Die Geschwindigkeitskonstante der thermischen Ringöffnung wurde bei 288 K, 293 K, 298 K und 303 K je zweimal erfasst.

Die photochemische Reaktion zum *Dewar*-Isomer ist thermisch reversibel. Anhand kinetischer Experimente, während denen die thermische Cycloreversion mittels NMR-Spektroskopie bei vier unterschiedlichen Temperaturen verfolgt wird, konnte die Reaktion als Prozess erster Ordnung eingeordnet werden (Abbildung 33).

In Abhängigkeit vom C3-Substituenten variiert die Halbwertszeit des *Dewar*-Isomers bei 298 K von mehreren Tagen für **20$_{Ph}$** hin zu wenigen Stunden für **20$_{NMe2}$**. Das stellt eine signifikante Verkürzung im Vergleich zum C3-unsubstituierten Analogen dar, welches eine Halbwertszeit

von rund einem halben Jahr bei 298 K besitzt.[92, 120] Die Aktivierungsbarrieren der entsprechenden Prozesse lassen sich mittel Arrhenius- (E_A) bzw. Eyring-Gleichung ($\Delta G^{\ddagger}$) berechnen (Tabelle 8).

Tabelle 8. Vergleich der mittel der Arrhenius Gleichung berechneten Aktivierungsbarrieren in kcal/mol, Geschwindigkeitskonstanten (extrapoliert auf 25 °C) in $s^{-1} \cdot 10^{-6}$ und Halbwertszeit (bei 25 °C) in Tagen der untersuchen Dihydroazaborinine **20**. Eine Bestimmung von $\Delta H^{\ddagger}$ (kcal/mol) und $\Delta S^{\ddagger}$ (cal/molK) erfolgt anhand der Eyring Gleichung.

		20a	**20b**	**20c**	**20j**	**20i**	**20e**	**20f**	**20g**	**20k**
		H	*Me*	*OMe*	*Ph*	-	*NMe_2*	*Cl*	*CF_3*	*SOMe*
Arrhenius	E_A	22.93	22.10	22.65	23.47	21.60	20.63	21.06	22.40	21.32
	$k_{25\,°C}$	2.08	4.31	12.01	4.63	71.86	126.23	3.73	2.74	6.73
	$t_{1/2,}$	3.9	1.9	0.7	1.7	0.1	0.06	2.2	2.9	1.19
Eyring	$\Delta H^{\ddagger}$	22.27	21.46	22.03	22.85	21.00	20.04	20.43	21.76	20.73
	$\Delta S^{\ddagger}$	-9.1	-10	-6.4	-5.5	-6.3	-8.4	-14	-10	-5.8
	$\Delta G^{\ddagger}$	24.97	24.54	23.94	24.50	22.88	22.54	24.63	24.81	22.45

2.2.6 Hammett Analyse

Werden die mittels Extrapolation berechneten Geschwindigkeitskonstanten bei 298 K für eine Hammett-Analyse[171] der betrachteten Ringöffnung verwendet, ergibt sich eine sehr gute Korrelation für die elektronenreichen Substituenten gegenüber dem Hammett-Parameter σ^{+}. Dessen Referenzsystem (S_N1 Reaktion eines *para*-substituierten (1-Chlor-1-methylethyl)benzol-Derivates) baut im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion eine positive Ladung auf. Analog lässt sich eine lineare Korrelation zwischen den elektronenziehenden Substituenten und σ^{-} herstellen, welchem wiederum ein Referenzsystem zugrunde liegt, dass eine negative Ladung aufbaut (Deprotonierung von *para*-substituierten Phenol-Derivaten). Einen Ausreißer in dieser Betrachtung stellt **20_{CF3}** dar, dessen starker, aber ausschließlich induktiver Effekt scheint nicht ausreichend über das π-System zum Reaktionszentrum vermittelt zu werden.

Wie aus Abbildung 34 hervorgeht, belegt die Hammett-Analyse zweifelsfrei, dass sich die Steigung der Regressionsgeraden für EDG- und EWG-substituierte Verbindungen unterscheiden. Derartiges Verhalten wird in der Literatur üblicherweise mit einer Änderung des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes oder einer Änderung des Mechanismus in Abhängigkeit von der Substitution begründet. [172-176]

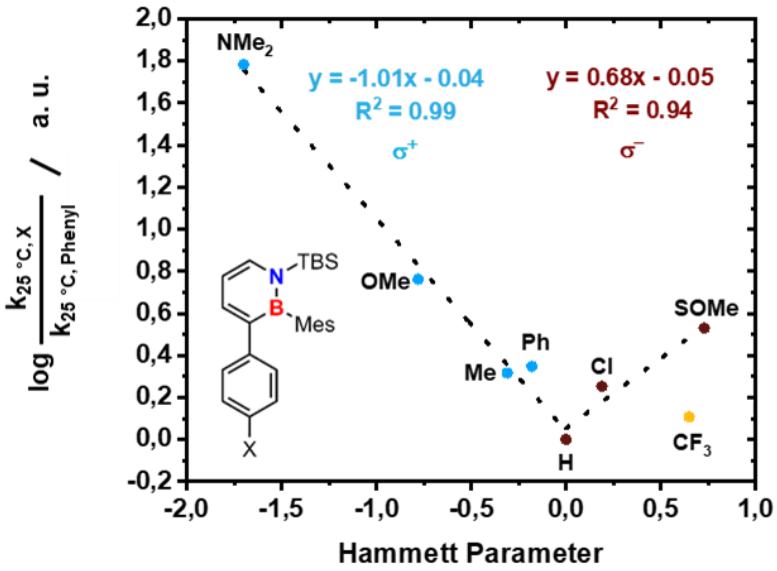


Abbildung 34. Hammett Auftragung für die elektronenreichen Substituenten gegen σ+ und die elektronenarmen gegen σ-. Die Beschriftungen an den einzelnen Messpunkten beziehen sich auf den *para*-ständigen Substituenten am C3-Phenyl.

Zur Untersuchung des Mechanismus der betrachteten Reaktion wurde daher exemplarisch die Verbindungen **20**$_{Ph}$ (elektronisch neutral), **20**$_{NMe2}$ (EDG) und **20**$_{SOMe}$ (EWG) mittels B3LYP/6-311+G(d,p) berechnet. Dabei zeichnete sich das Bild einer schrittweisen, thermischen Ringöffnung mit einem sehr flachen Intermediat für alle drei *Dewar*-Isomere (Abbildung 35 und Abbildung 36) ab. Diese Resultate decken sich mit den in Kapitel 2.3.5 diskutierten Berechnungen für die unsubstituierte Stammverbindung,[111] während für das C3-unsubstituierte Analoge, der untersuchten Verbindungen eine konzertierte thermische Ringöffnung vorliegt.[92]

Zu Beginn der Ringöffnung von **20**$_{Ph}$ rotiert das Kohlenstoffatom C3, welches den Aryl-Substituenten trägt, nach außen bis in die Ebene des entstehenden Dihydroazaborinin Rings. Gleichzeitig bewegt sich das gegenüberliegende Kohlenstoffatom C6 nur geringfügig und dreht sich dabei leicht zum Zentrum des Heteroaromaten hin. Zusammenfassend lässt sich die Verzerrung hin zum Intermediat als unsymmetrische, konrotatorische Bewegung beschrieben und lehnt sich folglich an die orbitalsymmetrisch-erlaubte thermische Ringöffnung an, welche jedoch zum instabilen BN-*trans*-Benzol führen würde.

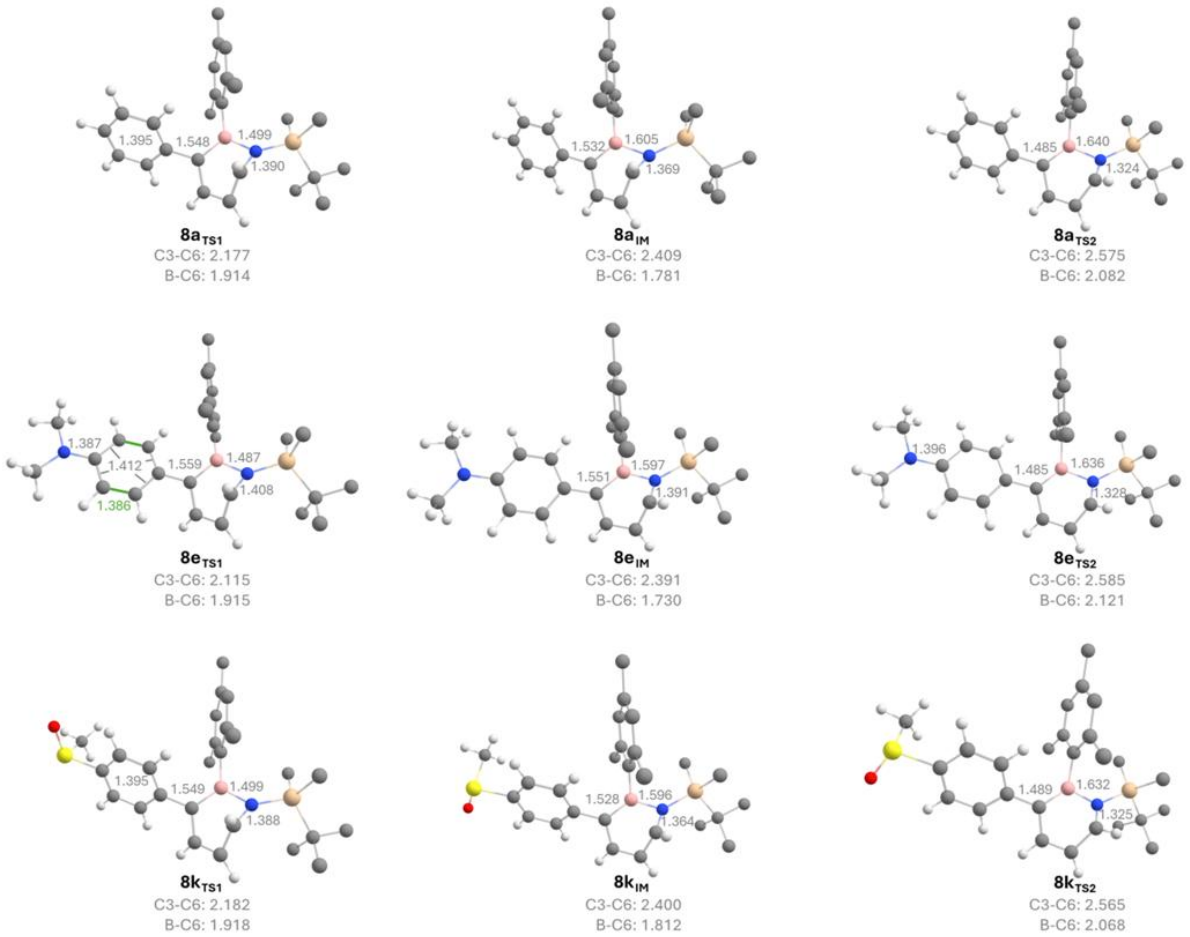


Abbildung 35. Geometrieoptimierte Strukturen von TS1, IM und TS2 (B3LYP/6-311+G(d,p)). Die B-C3, B-N, B-C6 und C3-C6 Bindungslängen werden in Å angegeben.

Sowohl im ersten Übergangszustand (**20**$_{TS1}$) als auch im Intermediat (**20**$_{IM}$) verkürzt sich der B-C6 Abstand um 0.194 Å (**20a**$_{TS1}$) bzw. 0.327 Å (**20a**$_{IM}$). Eine mögliche Ursache hierfür ist die Ausbildung einer 3-Zentren-2-Elektronen Bindung (3c2e). Diese Hypothese wird für das **20**$_{IM}$ durch eine NBO-Analyse (natural bond orbital) untermauert, während diese für **20**$_{TS1}$ einen unvollständigen Bruch der C3-C6-Bindung und eine darum weiterhin anhaltende direkte π-Koordination zwischen diesen Atomen beschreibt. Hin zum zweiten Übergangszustand (**20**$_{TS2}$) beginnt auch C6 zu planarisieren, wodurch sich der C3-C6 Abstand auf 2.575 Å vergrößert und der C3-C4-C5-C6 Diederwinkel auf 0.5° sinkt.

Unter Berücksichtigung des elektronenschiebenden (NMe2) bzw. -ziehenden (SOMe) Substituenten bleibt dieses Bild weitestgehend unverändert. Durch den elektronenschiebenden Effekt des C3 Substituenten sinkt die energetische Lage von **20**$_{NMe2, TS1}$ um 4.4 kcal/mol und die von **20**$_{NMe2, IM}$ um 5.2 kcal/mol gegenüber **20**$_{Ph}$ (Abbildung 36).

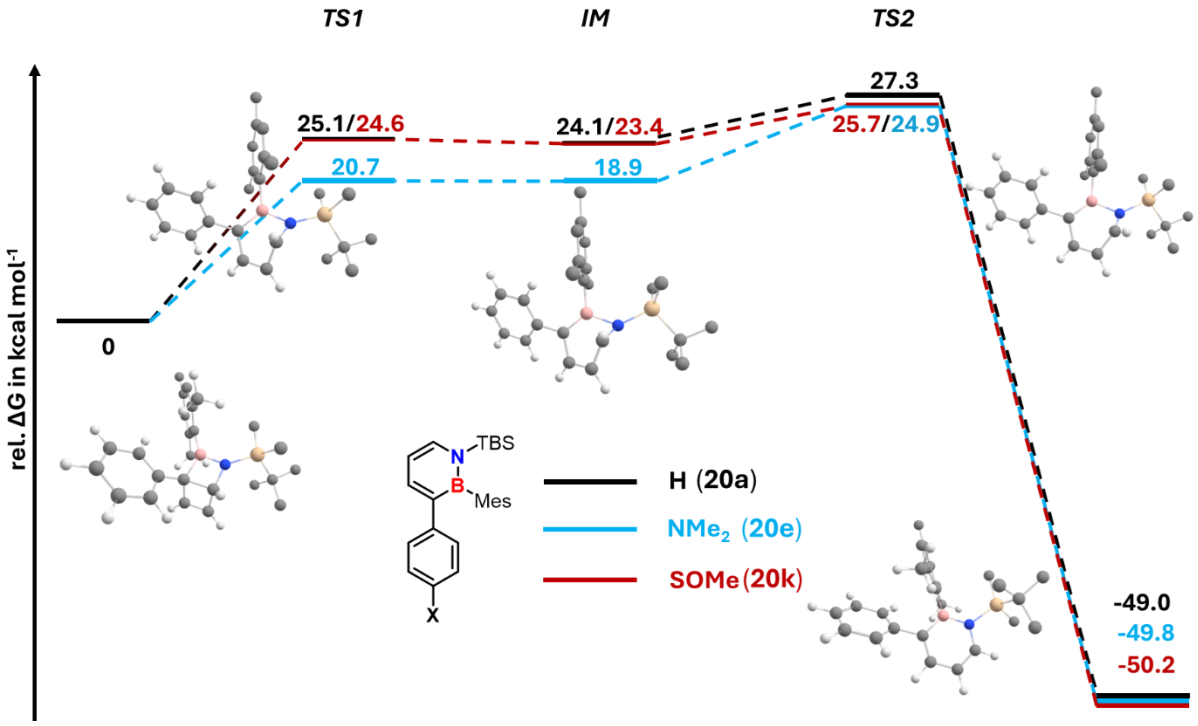


Abbildung 36. Energieprofil der thermischen Ringöffnung von **20a**$_{Dewar}$, **20e**$_{Dewar}$ und **20k**$_{Dewar}$ berechnet bei 298 K (B3LYP/6-311+G(d,p)). Die freie Gibbs Energie wird in kcal/mol angegeben. Alle Spezies, die im Verlauf der thermischen Ringöffnung auftreten sind exemplarisch für **20a** abgebildet.

Die elektronenziehende Natur des *para*-SOMe Derivats bedingt dagegen näherungsweise keine energetische Änderung dieser beiden Spezies (siehe Abbildung 36). Unabhängig von den zusätzlichen funktionellen Gruppen stellt der zweite Übergangszustand das globale Maximum der Reaktionskoordinate dar. Dieser liegt bei einer Energie von 27.3 kcal/mol (**20**$_{Ph, TS2}$), 24.9 kcal/mol (**20**$_{NMe2, TS2}$) und 25.7 kcal/mol (**20**$_{SOMe, TS2}$), was gut mit den experimentell bestimmten $\Delta G^{\ddagger}$ Werten korreliert.

Basierend auf Arbeiten von Kozuch *et al*. wird das Intermediat (**20**$_{IM}$) als Teil der geschwindigkeitsbestimmenden Zone identifiziert,[177-179] da dessen Bildung den Elementarschritt mit der höchsten Aktivierungsbarriere darstellt. In Anbetracht der zuvor gefundenen Korrelationen aus der Hammett-Analyse bezüglich Referenzsystemen, die unterschiedliche Ladungen ausbilden, wurde die APT-Ladung berechnet, die sich im Verlauf der Reaktion am C3 ausbildet. Im Falle des **20**$_{NMe2}$ entsteht hin zum Intermediat eine positive Ladung, die der inhärenten Polarität (aufgrund der B-N-Dotierung) widerspricht (Tabelle 9). Gemäß der NBO-Analyse liegt in diesem Intermediat (**20**$_{NMe2, IM}$) zudem keine 3c2e Bindung vor. Stattdessen kommt es zu einer direkten π-C6-B-Bindung mit einer Besetzung von 0.854 Elektronen. Gleichzeitig verbleibt ein Elektronenloch von 0.854 Elektronen am C3, welches bei der Ausbildung der 3c2e Bindung nicht beobachtet wird. Diese ausgeprägte positive Ladung

am C3 scheint durch den starken, elektronenschiebenden Effekt der Dimethylamino-Gruppe effektiv stabilisiert zu werden.

Tabelle 9. APT Ladungen am C3 im Verlauf der Cycloreversion der *Dewar*-Isomere von 20a, 20e und 20k (links). Besetzung der B-C3-C6 3c2e Bindung, sowie des Elektronenlochs (LV) und dessen Position (rechts).

APT Ladung

	Dewar	TS1	IM	TS2	Aza
NMe_2	-0.2	**0.1**	**0.7**	-0.2	-0.2
H	-0.3	-0.2	0.1	-0.4	-0.3
SOMe	-0.3	**-0.3**	**-0.01**	-0.4	-0.3

Besetzung

	B-C3-C6 Bdg		B-C3-C6 LV	
TS1	1.578	*C3-C6 π*	0.396	*B*
IM	1.544	***C6-B π***	**0.854**	***C3***
TS1	1.535	*C3-C6 π*	0.426	*B*
IM	1.825	*2e3c*	-	-
TS1	1.532	*C3-C6 π*	0.424	*B*
IM	1.818	*2e3c*	-	-

Dem gegenüber erhält der elektronenziehende *para*-SOMe Substituent in den ersten Schritten der thermischen Ringöffnung eine negative Ladung aufrecht. Hierin spiegelt sich auch der niedrige Empfindlichkeitsparameter ρ = 0.679 der Hammett-Analyse wider. Übereinstimmend mit **20**$_{Ph}$ liegt im ersten Übergangzustand (**20**$_{SOMe, TS1}$) eine C3-C6 π-Koordination und im Intermediat (**20**$_{SOMe, IM}$) eine 3c2e Bindung vor.

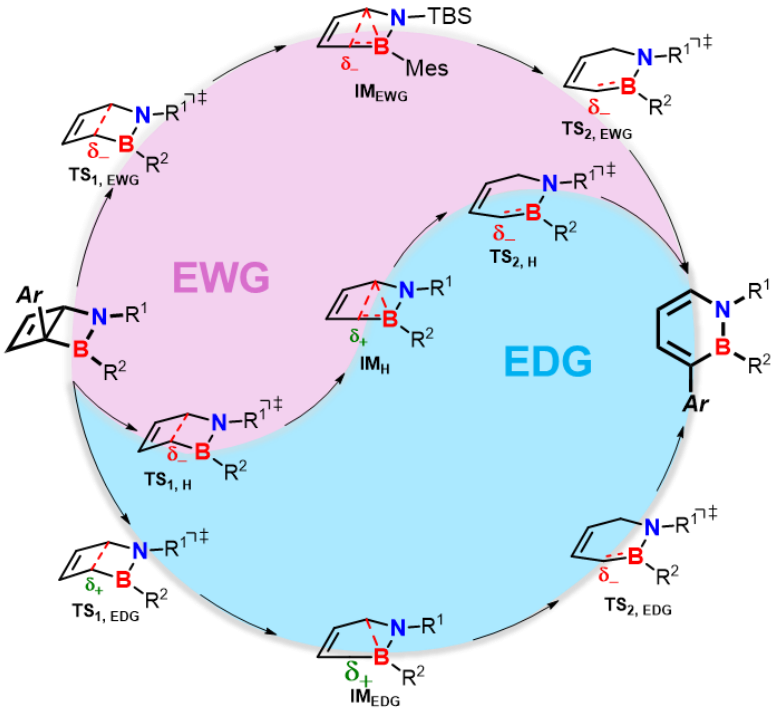


Abbildung 37. Veränderung des elektronischen Mechanismus der thermischen Ringöffnung basierend auf NBO-Analysen und APT-Ladungen.

Im zweiten Übergangszustand besitzen alle untersuchten Dihydroazaborinine einen negativ polarisierten C3 Kohlenstoff, welcher gemäß der NBO-Analyse eine partielle Doppelbindung zum Bor ausbildet. Diese π-Bindung weist im Falle der EDG (**20**$_{NMe2, TS2}$) die höchste Besetzung auf (1.595 e^-), gefolgt von **20**$_{H, TS2}$ (1.569 e^-) und der EWG (**20**$_{SOMe, TS2}$, 1.554 e^-).



Abbildung 38. Unterschiedliche mesomere Grenzformeln der 3c2e Bindung zwischen den Atomen B, C3 und C6.

Auf Grundlage der aus NBO-Analysen abgeleiteten Lewis-Formeln und den berechneten APT-Ladungen kann geschlussfolgert werden, dass sich die elektronische Struktur des Intermediates abhängig vom C3-Substituenten verändert, wie in Abbildung 37 veranschaulicht wird. Während die EDG die Resonanzform mit der positiven Ladung am C3 und einer ausgeprägten B-C6 Bindung stabilisiert, bevorzugen EWG eine schwach negative bis neutrale Ladung am C3. Beide elektronischen Effekte tragen somit letztlich zur Beschleunigung der thermischen Ringöffnung der *Dewar*-Isomere bei, was in der Hammett-Analyse auch experimentell zum Ausdruck kommt. Als primärer Auslöser dieser elektronischen Veränderung im Intermediat ist die Stabilisierung des Lewis-sauren Bors zu nennen, welche abhängig von der elektronischen Natur des C3-Substituenten unterschiedlich gewährleistet werden muss.

3. Verfasste und eingereichte Manuskripte

3.1 Mallory-artige Reaktivität von 3-(2-Biphenyl)-1-(*tert*-butyldimethylsilyl)-2-mesityl-1,2-dihydro-1,2-azaborinin

3.1.1 Synthese der Zielverbindung

Im Rahmen der im vorherigen Kapitel beschriebenen Suzuki-Kreuzkupplung kann auch 2-Biphenylboronsäure als Kupplungspartner für die Transmetallierung eingesetzt werden. Hierbei wird 3-(2-Biphenyl)-1-(*tert*-butyldimethylsilyl)-2-mesityl-1,2-dihydro-1,2-azaborinin (**25**) in moderater Ausbeute, als farbloser Feststoff erhalten (siehe Abbildung 39). Überraschenderweise fielen bei der Reproduktion dieser Kupplung in manchen Experimenten neben er Zielverbindung **25** auch Spuren (3-5%) des *N*-unsubstituierten 3-(2-Biphenyl)- 2-mesityl-1,2-dihydro-1,2-azaborinin (**26**) an. Da vergleichbare Nebenprodukte unter Einsatz anderer Boronsäuren nie erhalten wurden, scheint dies die Konsequenz einer Koordination der *ortho*-Biphenylboronsäure ans Palladium zu sein.

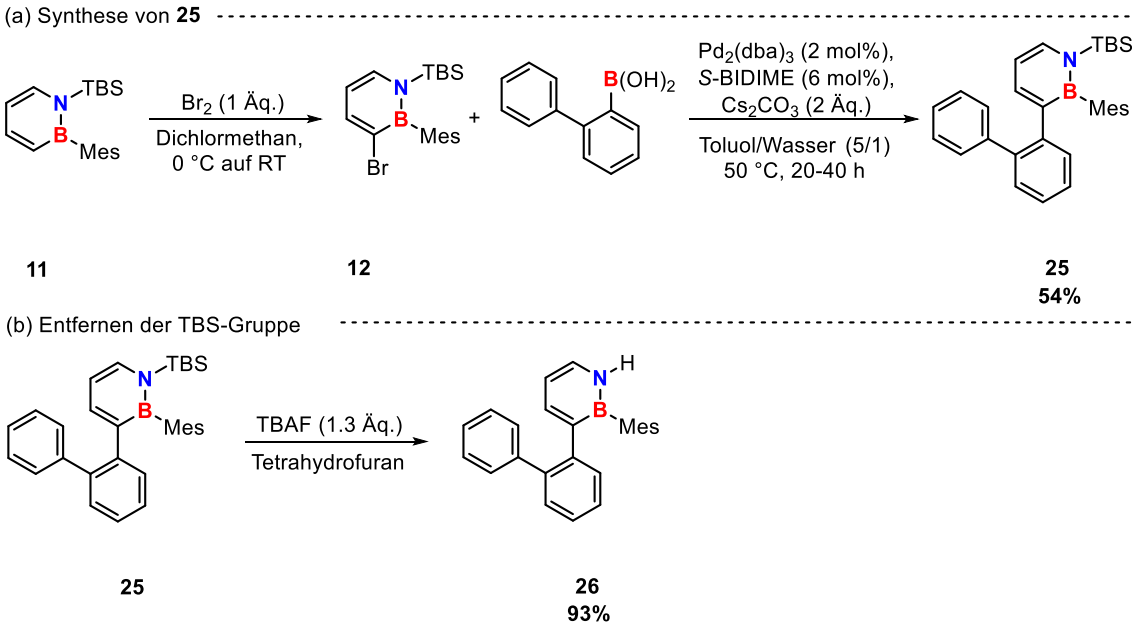


Abbildung 39. Syntheseroute für Dihydroazaborinin **25** durch Bromierung und anschließende Suzuki-Kupplung ausgehend von Verbindung **11** (a), sowie die Abspaltung des Silyl-Substituenten zu Verbindung **26** (b).

Wird Dihydroazaborinin **25** mit einem leichten Überschuss an Tetrabutylammoniumfluorid versetzt, kann Verbindung **26** in sehr guter Ausbeute isoliert werden, wodurch eine vollständige Charakterisierung von Verbindung **26** möglich war (Abbildung 39 b).

3.1.2 UV-Vis-Absorption

Die Erweiterung des π-Systems um den *ortho*-Biphenyl-Substituenten bedingt eine Rotverschiebung des Absorptionsmaximum um 23 nm gegenüber dem C3-unsubstituierten Analogen **11** auf 303 nm. Damit fällt diese etwas geringer aus als die bathochrome Verschiebung des C3-*para*-Biphenyl substituierten Dihydroazaborinins **20j** (λ_{max} = 312 nm), was mutmaßlich auf eine verminderte Orbitalüberlappung zurückzuführen ist. Durch das Entfernen des Substituenten am Stickstoff (**26**) verschiebt sich das Absorptionsmaximum hypochrom um 7 nm auf 296 nm (Abbildung 40). Eine Änderung des Absorptionsmusters der UV-Vis Spektren von **25** und **26** ist hiermit nicht verbunden.

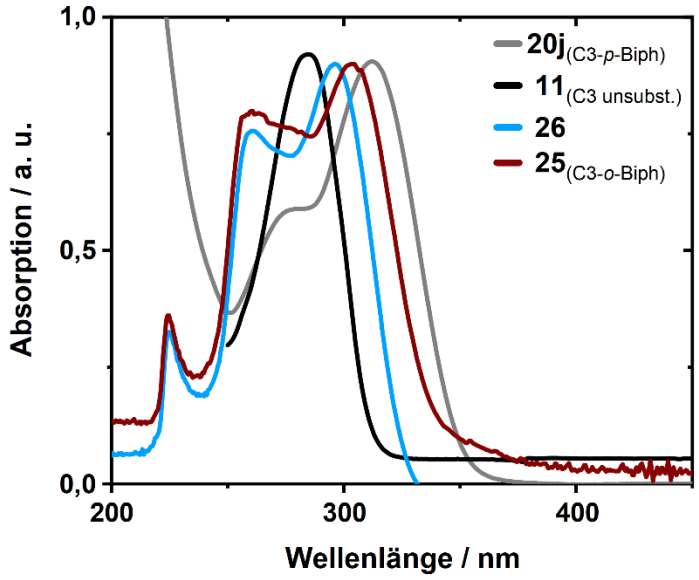


Abbildung 40. Vergleich der UV-Vis-Spektren der Dihydroazaborinine **11**, **20j**, **25** und **26** in Cyclohexan. Die Absorption der abgebildeten Spektren wurde auf ein Maximum vom 0.9 a.u. normiert.

3.1.3 Isomerisierung

Unter Einwirkung von UV-Strahlung (280-400 nm) kann für Verbindung **25** die Bildung des entsprechenden *Dewar*-Isomers (**25**$_{Dewar}$) beobachtet werden. Parallel hierzu entsteht ein weiteres Photoprodukt **25**$_x$, welches eine höhere thermische Stabilität aufweist. Während für **25**$_{Dewar}$ bei 70 °C eine langsame Ringöffnung zu beobachten ist, bleibt der Anteil an **25**$_x$

unverändert. Über mehrere Zyklen aus Belichtung und Heizen ist es folglich möglich **25x** anzureichern. Im Gegensatz zum *Dewar*-Isomer (**25*Dewar***) erwies sich **25x** zudem als ausreichend inert, um eine Aufreinigung mittels Größenausschlusschromatographie durchzuführen.

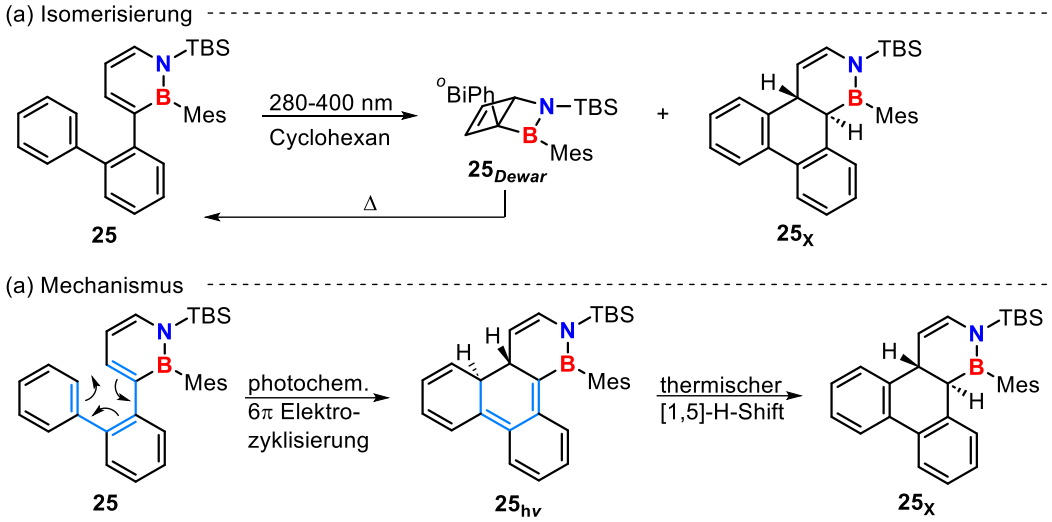


Abbildung 41. Photoisomerisierung von Dihydroazaborinin **25** zum korrespondierendem *Dewar*-Isomer (**25*Dewar***) und der BN-dotierten Triphenylen-Vorstufe **25x** (a) und ein potentieller Mechanismus dieser Reaktion (b).

Anhand einer NMR-Vollcharakterisierung sowie hochauflösender Massenspektren konnte **25x** im Anschluss als Resultat einer Kaskaden-Reaktion, bestehend aus photochemisch erlaubter konrotatorischer 6π-Elekrozyklisierung und thermisch erlaubtem suprafacialen [1,5]-H-Shift, identifiziert werden (siehe Abbildung 41).[180] Die thermische Folgereaktion bedingt die Rearomatisierung der beiden C_6-Ringe und stellt einen stark exergonen Prozess dar (Abbildung 43). Damit weist die vorliegende Reaktionssequenz deutliche Parallelen zur vielfältig eingesetzte Mallory-Reaktion auf, bei der ebenfalls eine photochemische 6π-Elekrozyklisierung erfolgt.[181, 182] Da für viele Substrate jedoch abweichend vom vorliegenden Experiment keine spontane Rearomatisierung eintritt, wird die Mallory-Reaktion üblicherweise in Gegenwart von Oxidationsmitteln wie Iod durchgeführt die eine Dehydrierung bedingen.[183] Alternativ können auch Substrate mit geeigneten Abgangsgruppen eingesetzt werden, welche im Anschluss an die Photoreaktion einer spontanen Eliminierung unterliegen.[184-187]

Gemäß quantenchemischen Berechnungen (M06-2X/6-311+G(d,p)) liegt die Energiedifferenz zwischen Azaborinin **25** und dem Produkt dieser 6π-Elekrozyklisierung (**25hv**) bei 53.0 kcal/mol. Da die Berechnungen ausschließlich den Grundzustand der untersuchten Verbindungen berücksichtigen, bleibt unklar ob die Isomerisierungen zu **25x** und **25*Dewar*** ausgehend vom selben angeregten Zustand ablaufen und welche Energiebarrieren in diesen Reaktionen auftreten.

Dagegen ist der sukzessive [1,5]-H-Shift von **25**$_{h\nu}$ zu **25**$_x$ thermisch erlaubt und besitzt eine berechnete Aktivierungsbarriere von lediglich 8.5 kcal/mol, was den spontanen Ablauf der Reaktion bei Raumtemperatur bzw. unter der Abwärme der Quecksilber-Hochdrucklampe (30-35 °C) erklärt (Abbildung 42).

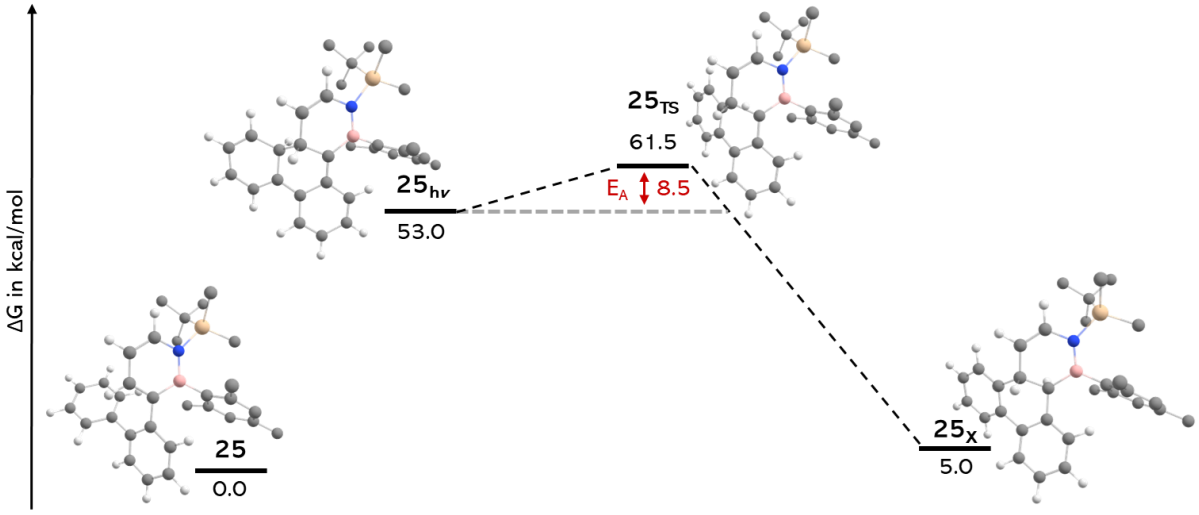


Abbildung 42. Verlauf des thermischen [1,5]-H-Shifts von **25**$_{h\nu}$ zu **25X**. Alle Gibbs Energien sind relativ zum korrespondierenden Dihydroazaborinin **25** gegeben.

Für Dihydroazaborinin **26** entfällt die Bildung des *Dewar*-Isomers **26**$_{Dewar}$. Derartiges Verhalten konnte (im Rahmen meiner Masterarbeit)[188] bereits für andere *N*-unsubstituierte Dihydroazaborinine festgestellt werden und ist Gegenstand von Kapitel 4.1. Dementsprechend ist für **26** das wiederholte, zeitaufwändige Heizen der Probe nach jeder Belichtung, mit dem das *Dewar*-Isomer zurück zum Dihydroazaborinin überführt wird, nicht erforderlich. Stattdessen liegt bereits nach 3-minütiger Belichtung (280-400 nm, 0.05 M Lösung in C_6D_{12}) vollständiger Umsatz zu **26**$_x$ vor.

Das UV-Vis-Spektrum des Photoisomers **25**$_x$ unterschiedet sich deutlich von dem des Dihydroazaborinins. Das zuvor langwelligste Absorptionsmaximum bei 303 nm büßt stark an Intensität ein und stellt für **25**$_x$ lediglich eine schwache Schulter dar. Stattdessen intensiviert sich ein Absorptionsmaximum bei 266 nm. In diesem Bereich zeigt wiederum das UV-Vis Spektrum von **25** eine Schulter. Das gleiche Verhalten ist auch für **26** und **26**$_x$ zu beobachten. Während die Absorptionsmaxima von **25** und **26** um 7 nm voneinander abwichen (Abbildung 43) sind die Absorptionsmaxima der beiden Photoisomere **25**$_x$ und **26**$_x$ beinahe identisch.

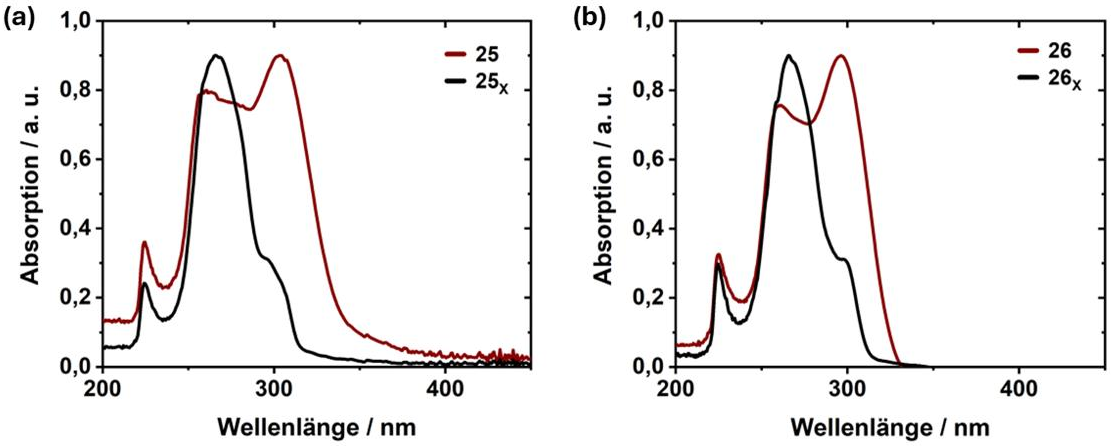


Abbildung 43. Vergleich der UV-Vis-Spektren der Dihydroazaborinine **25** (a) und **26** (b) mit den korrespondierenden Isomeren $\mathbf{25_x}$ und $\mathbf{26_x}$.

3.1.4 Funktionalisierung von $\mathbf{25_x}$ *und* $\mathbf{26_x}$

Sowohl bei $\mathbf{25_x}$ als auch bei $\mathbf{26_x}$ handelt es sich um farblose Öle. Um die zugewiesene Struktur des neuartigen Photoisomers abschließend zu bestätigen, wurden zahlreiche Kristallisationsversuche unternommen. Neben Versuchen zur direkten Kristallisation von $\mathbf{25_x}$ und $\mathbf{25_x}$ aus verschiedenen Lösungsmitteln (DCM, Pentan, Hexan) bei unterschiedlichen Temperaturen (RT, -6 °C und -40 °C), kam Silber(I)hexafluoroantimonat als Additiv zum Einsatz. Durch die Koordination dieses Silber-Salzes gelang Richter *et al.* die Kristallisation von Dihydroazaborinin **11** (bei RT) und dessen *Dewar*-Isomer (bei -40 °C).[120] ^{1}H-NMR-Spektren von $\mathbf{25_x}$ in DCM-d_2 belegen eine deutliche Veränderung der chemischen Verschiebungen durch die Zugabe dieses Additivs, was ein Indiz für eine Koordination des Silber(I)-Kations an das BN-Dihydro-triphenylen ($\mathbf{25_x}$) darstellt (Abbildung 44). Insbesondere im aromatischen Bereich des ^{1}H-NMR-Spektrums kommt es zu starken Veränderungen.

Als Solvens für die Kristallisationsversuche mit $AgSbF_6$ wurde ebenfalls (deuteriertes) Dichlormethan verwendet, während als Anti-Solvens *n*-Hexan und (deuteriertes) Tetrachlorethan eingesetzt wurden. In Gegenwart von *n*-Hexan fällt ein schwarzer, feiner Feststoff aus der Lösung aus, bei dem es sich um kolloidale Silber-Nanopartikel handeln könnte. Derartige Fällungsprozesse bleiben in den chlorierten Lösungsmitteln aus. Aus diesen Ansätzen konnten tatsächlich mehrere Kristalle gewonnen werden, welche sich bei genauerer Untersuchung jedoch als polymorph oder zu klein für eine Strukturanalyse erwiesen.

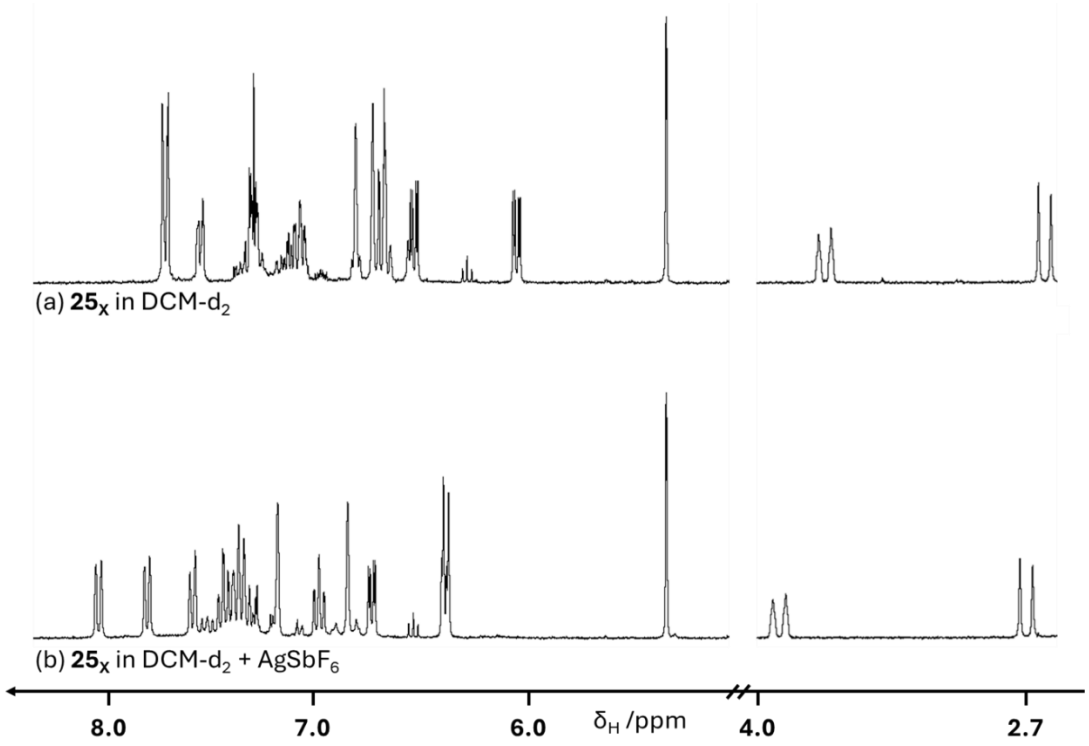


Abbildung 44. Vergleich der ^{1}H-NMR-Spektren von **25x** vor (a) und nach (b) der Zugabe von Ag(I)SbF_6 in DCM-d_2.

Eine potentielle Ursache für das Ausbleiben einer direkten Kristallisation der Verbindungen **25x** und **26x** ist ihre gekrümmte Struktur (Abbildung 41). Diese mindert intermolekulare Wechselwirkungen wie beispielsweise π-π-Interaktionen der aromatischen C_6-Ringe des Dihydrophenanthren-Fragments. Um dieses zu Planarisieren wurde Verbindung **25x** dehydriert (Abbildung 45).

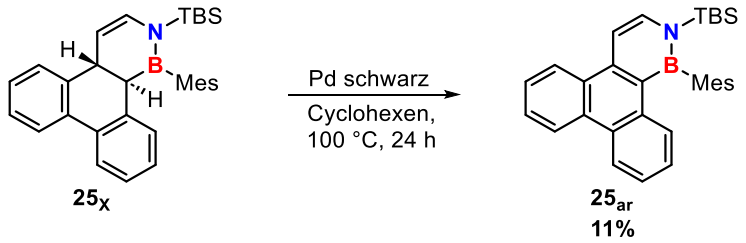
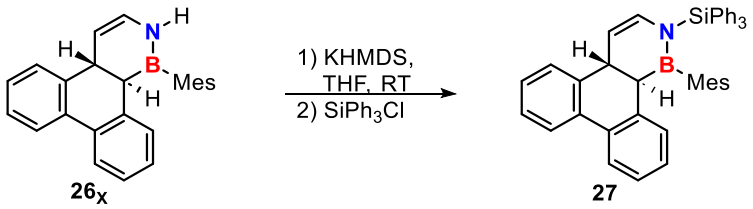


Abbildung 45. Reaktionsbedingungen der Dehydrierung von **25x** zur **25ar** mit Palladium schwarz.

Während bei 80 °C mit Palladium auf Aktivkohle (Pd/C) kein Umsatz beobachtet wurde, gelang die Synthese mit Palladiumschwarz, wenn auch in geringer Ausbeute (Abbildung 45). Zielverbindung **25ar** konnte mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. Dagegen scheiterte die Erfassung dieser Spezies in ESI- und APCI-HR-MS-Messungen. Aufgrund der geringen Produktmenge waren Versuche die Spezies zu kristallisieren oder weitere HR-MS-Messungen nicht möglich.

Eine weitere Option durch Funktionalisierung eine Kristallisation zu erleichtern, stellt die Variation der Silyl-Gruppe am Stickstoff dar. So könnte Substitution des TBS-Fragments mit einem Triphenylsilyl-Rest eine stärkere, intermolekulare Wechselwirkung bedingen. Mit dieser Strategie gelang Ozaki *et al*. die Kristallisation des BN-Benzvalen-Isomers eines Dihydroazaborinins.[105]



26x **27**

Abbildung 46. Austausch der *N*-ständigen Silyl-Gruppe mittels Deprotonierung und Reaktion mit einem entsprechenden Elektrophil.

Bislang wurde die Umsetzung von **26x** zu **27** nur in sehr kleinem Maßstab erprobt (Abbildung 46). Um ausreichende Mengen von Verbindung **27** für Kristallisationsversuche zu erhalten, erfolgt derzeit die weitere Optimierung dieser Reaktion.

3.2 Synthese und Isomerisierung von C3,C5-funktionalisierten Dihydroazaborininen

3.2.1 Synthese der Zielverbindungen

Unter Anwendung der bereits in Kapitel 3.2.2 diskutierten S_EAr können Dihydroazaborinine mit Brom-Substituent an C3 und C5 dargestellt werden.[189] Um hierbei unerwünschte S_EAr-Konkurrenzreaktionen zu unterdrücken, wurde der zuvor verwendete Mesityl-Rest am Bor durch einen Pentamethylphenyl-Substituenten ausgetauscht. Letzterer gewährleistet weiterhin die sterische Abschirmung des Lewis-sauren Bors und folglich die kinetische Stabilisierung der Verbindung und eröffnet zugleich keine Möglichkeit für eine S_EAr. So können höhere Ausbeuten erzielt und aufwändige Trennverfahren vermieden werden (Abbildung 47).

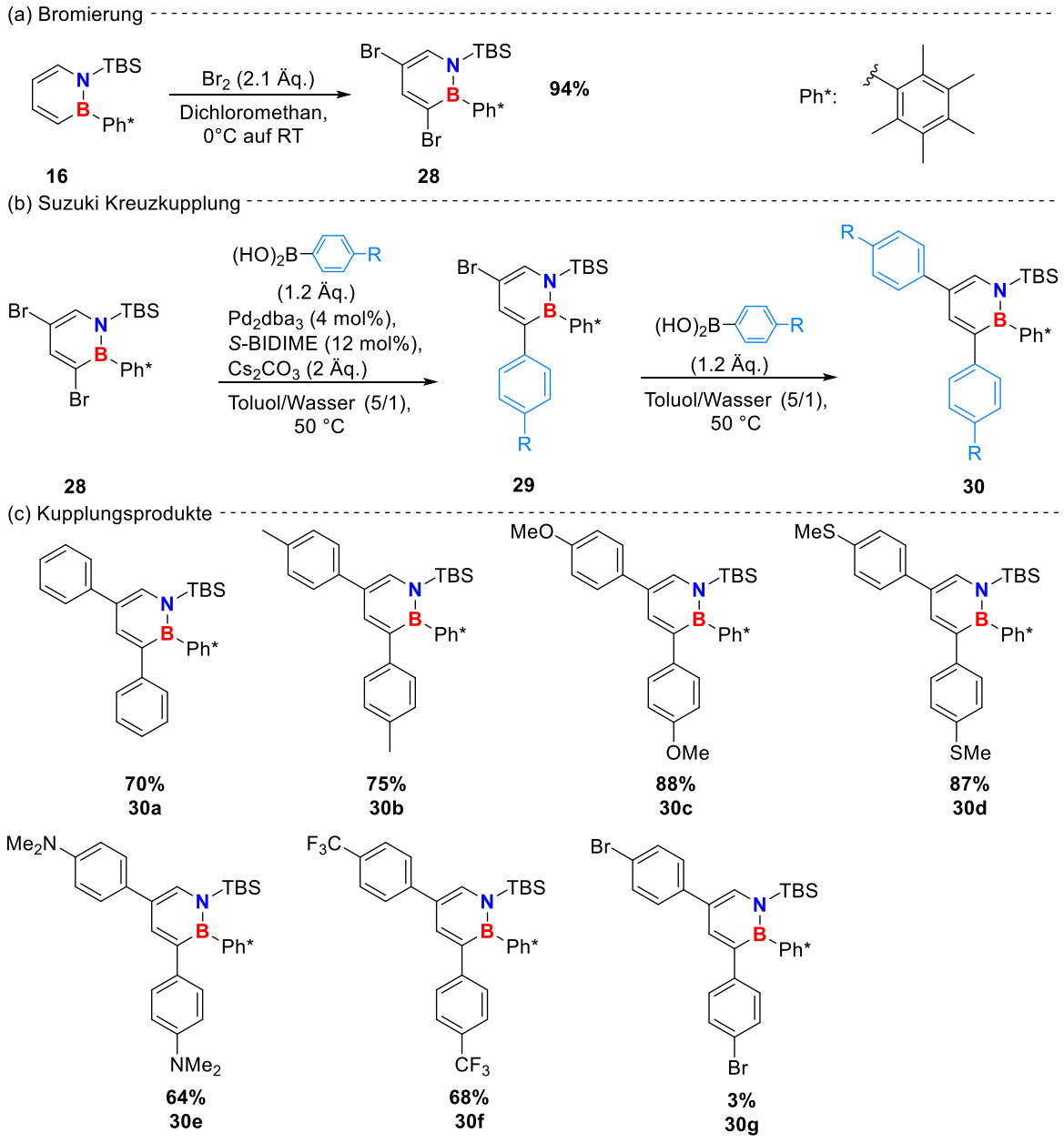


Abbildung 47. Synthese des zweifach bromierten Dihydroazaborinins **28** und dessen Umsatz in Suzuki-Kreuzkupplungen.

Auch für die anschließende Suzuki-Kupplung kann das zuvor für die C3-bromierten Dihydroazaborinine entwickelte katalytische System eingesetzt werden.[189, 190] Da hierbei insgesamt doppelt so viele Kupplungsreaktionen erfolgen, musste die Menge von Katalysator und Ligand entsprechend um einen Faktor zwei angepasst werden, um weiterhin gute bis sehr gute Ausbeuten zu erhalten. Variationen des *para*-Substituenten der eingesetzten Phenylboronsäure-Derivate zeigten eine ausgezeichnete Toleranz gegenüber EDG, während die Ausbeuten für EWG merklich sinken. Bereits der schwache induktive Effekt des *para*-Cl -Substituenten bewirkt, dass die zweite Kupplung ans C5 drastisch verlangsamt wird, sodass hauptsächlich das einfach substituierte Zwischenprodukt erhalten wird, welches auch nach wiederholten Aufreinigungs-Versuchen nie in reiner Form isoliert werden konnte. Überraschenderweise war diese Problematik im Falle des stärker elektronenziehende CF_3 weniger stark ausgeprägt. Dennoch fielen die Ausbeuten deutlich geringer aus als jene der EDG-Derivate. Wie erwartet führte der Einsatz von *para*-Bromphenylboronsäure aufgrund von Homo-Kupplungsprozessen zur Bildung zahlreicher Nebenprodukte. Nach mehrfachen Reinigungsschritten konnten jedoch geringe Mengen des gewünschten Produkts isoliert werden.

3.2.2 Kristallstrukturen

Von den Dihydroazaborininen **16** und **30a** konnten geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden (Abbildung 48).

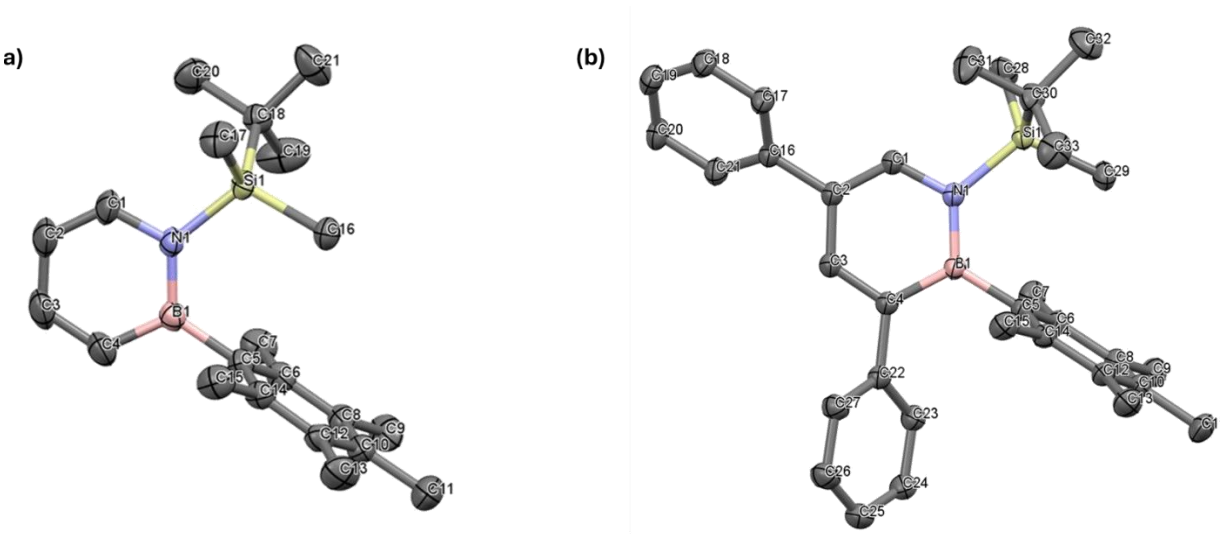


Abbildung 48. Kristallstrukturen von Präkursor **16** und Kupplungsprodukt **30a**. Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die thermischen Ellipsoide werden bei 50% Wahrscheinlichkeit dargestellt.

In beiden Fällen steht der Ph*-Substituent am Bor in guter Näherung orthogonal zum zentralen BN-Aromaten. Das spiegelt sich in einem C4-B1-C5-C6 Diederwinkel von 90.9° (**16**) bzw. einem B1-N1-C5-C6 Diederwinkel von 85.2° (**30a**) wider. Zudem ist der Phenylring am C3 des Dihydroazaborinins **30a** näherungsweise parallel zu Ph*-Substituenten orientiert, was auf eine π-Wechselwirkung zwischen diesen Resten hindeutet.

3.2.3 UV-Vis-Absorption

Während die meisten Kupplungsprodukte (**30**) als farblose Feststoffe vorliegen, weist **30e** eine blass-gelbe Farbe auf, welche sich auch in dessen UV-Vis-Spektrum widerspiegelt. Mit zunehmendem elektronendonierenden Charakter des *para*-Substituenten (Abbildung 49) erfährt das Absorptionsmaximum eine progressive bathochrome Verschiebung. Obwohl **30e** und **30d** ähnliche primäre Absorptionsmaxima zeigen, weist **30e** ein deutlich rotverschobenes sekundäre Absorptionsbande auf, welche gerade in den sichtbaren Bereich hineinreicht. Auch der elektronenziehende CF_3-Substituent (**30f**) bedingt eine merkliche bathochrome Verschiebung, vergleichbar mit dem Effekt des Thioethers in **30d**.

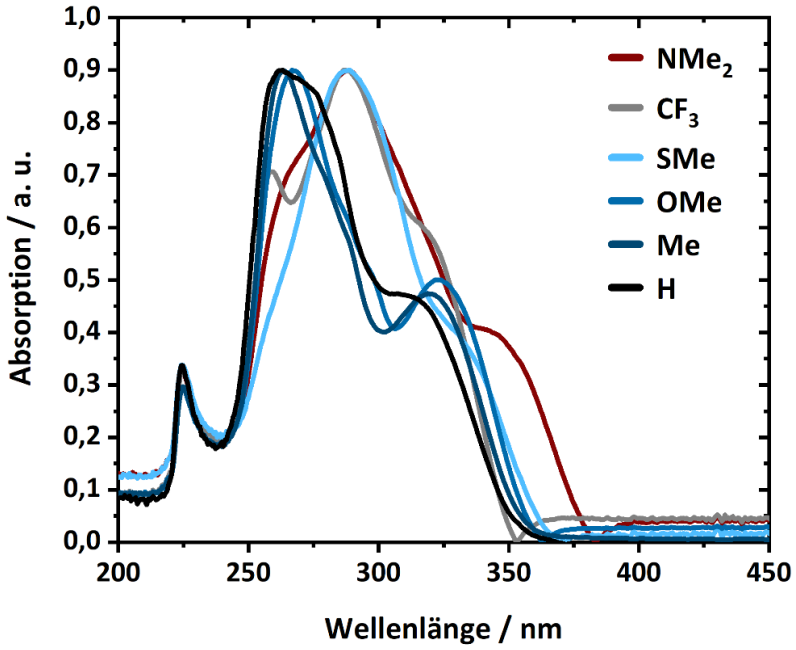


Abbildung 49. UV-Vis-Spektren der 3,5-bis-aryl-substituierten Dihydroazaborinine **30**. Die Legende spezifiziert den *para*-ständigen Rest der Phenylringe an C3 und C5.Die Absorption ist für alle Messungen auf 0.9 a. u. normiert.

3.2.4 Fluoreszenz

Die Emissionsspektren des aminsubstituierten Dihydroazaborinins **30e** und dessen Dewar-Isomers wurden in Cyclohexan und Tetrahydrofuran gemessen. Beide Isomere zeigen Solvatochromie im polareren Lösungsmittel (Abbildung 50). Das Emissionsmaximum von **30e** verschiebt sich von 415 nm auf 445 nm, während bei **30e**$_{Dewar}$ eine weniger ausgeprägte Verschiebung von 405 nm auf 420 nm beobachtet wird. Dieser Effekt lässt sich auf eine Ladungstrennung im angeregten Zustand zurückführen, die bereits für andere 1,2-BN-substituierte Arylsysteme beschrieben wurde.[190, 191]

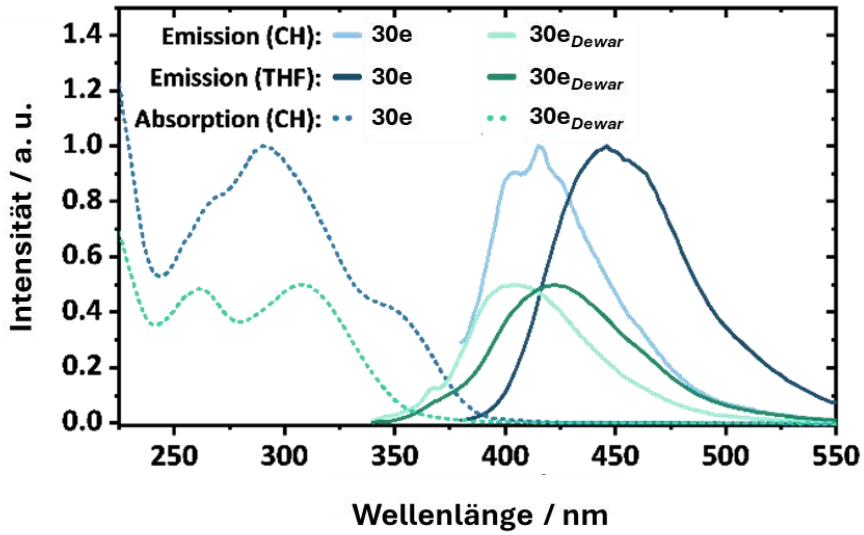


Abbildung 50. Emissionsspektren von **30e** (blau) und **30e**$_{Dewar}$ (grün, 385-nm-photosationärer Zustand) in Cyclohexan (dunkel) und Tetrahydrofuran (hell). Die Absorptionsspektren beider Verbindungen in Cyclohexan sind als Referenz dargestellt. Alle Spektren von **30**e sind auf 1 normiert, alle Spektren von **30e**$_{Dewar}$ auf 0.5.

3.2.5 Photoisomerisierung

Wenn Lösungen der Kupplungsprodukte (**30**) in deuteriertem Cyclohexan (C_6D_{12}) im UV-Bereich (280-400 nm) belichtet werden, entsteht anfangs das korrespondierende *Dewar*-Isomer (**30**$_{Dewar}$). Sobald geringe Mengen von **30**$_{Dewar}$ vorliegen, setzt jedoch eine Folgereaktion zum BN-Benzvalen (**30**$_{Benzvalen}$) ein (Abbildung 51). Zur Identifikation der Benzvalen-Struktur wurde ein Abgleich der im Verlauf der Belichtung gemessenen NMR-Spektren mit literaturbekannten Daten von Liu und Mitarbeitern vorgenommen.[105] Insbesondere die ^{1}H-NMR-Signale der beiden Protonen am BN-Benzvalen-Gerüst besitzen charakteristische Verschiebungen, die nicht mit der Struktur des korrespondierenden Dihydroazaborinins oder *Dewar*-Isomers vereinbar sind. Nach etwa 10-minütiger Belichtung liegt **30**$_{Benzvalen}$ als alleiniges Endprodukt vor. Ein mittels NMR-Spektroskopie erfasstes Konzentrationsprofil

dieser Reaktion zeichnet das Bild einer klassischen Folgereaktion, in der **30**$_{Dewar}$ als Intermediat agiert. Wie bereits für die von Liu *et al.* beschriebenen C5-aryl-funktionalisierte Dihydroazaborinine,[105] könnte diese Transformation durch eine photochemische Anregung des Styrol-Fragments im *Dewar*-Isomer initiiert werden. Das entstandene Diradikal (**31**) wird durch einen radikalischen 1,2-Bor-Shift, in Diradikal (**32**) überführt, welches aufgrund der benzylischen Position beider Radikale thermodynamisch favorisiert ist. Abschließend bedingt die Radikal-Rekombination die Bildung von **30**$_{Benzvalen}$ (Abbildung 51).

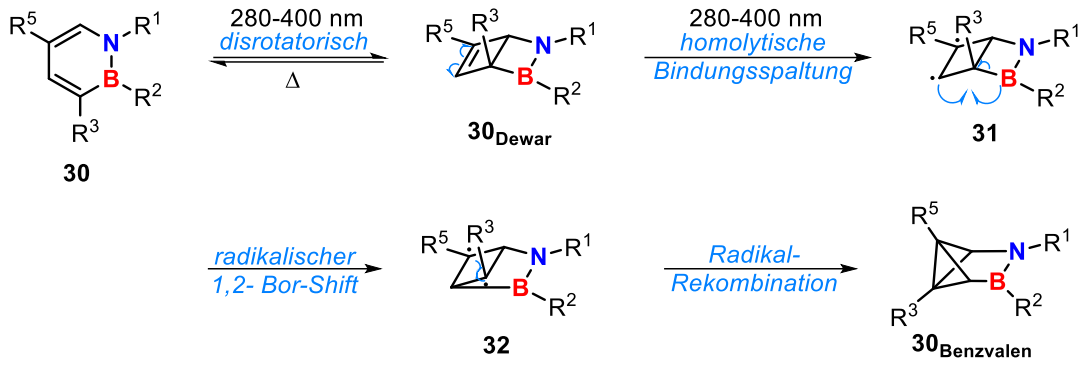


Abbildung 51. Von Liu *et al.* postulierter Mechanismus der Photoisomerisierung zum Benzvalen übertragen auf 3,5-bis-aryl funktionalisierte Dihydroazaborinine (**30**).

Um zu verifizieren, dass es sich bei der Umwandlung von **30**$_{Dewar}$ zu **30**$_{Benzvalen}$ um eine photochemische Reaktion handelt, wurde durch 5-minütige Belichtung eine Mischung der drei Isomere (**30a**, **30a**$_{Dewar}$, **30a**$_{Benzvalen}$) erzeugt. Nach einer Stunde bei 50 °C ließ sich lediglich eine schwache Abnahme der Konzentration von **30a**$_{Dewar}$ einhergehend mit einer entsprechenden Zunahme von **30** feststellen. Dagegen blieben die NMR-Signale von **30**$_{Benzvalen}$ in ihrer Intensität unverändert.

Abhängig von den für die Belichtung gewählten Wellenlängen variiert der Verlauf der Photoisomerisierung. So ermöglichen Bestrahlungen nahe der langwelligen Absorptionskante von **30c** die verstärkte Bildung von **30c**$_{Dewar}$ (siehe Abbildung 52 b). Dabei kann der Anteil von **30c**$_{Benzvalen}$ unter 10 % gehalten werden. Durch anschließende Belichtung im Bereich 320-400 nm erfolgt die Transformation zu **30c**$_{Benzvalen}$. Währenddessen liegt gemäß ^{1}H-NMR fortwährend kein Dihydroazaborinin (**30c**) vor.

Weniger erfolgreich lässt sich diese Strategie auch für **30e** anwenden. Hier werden im Wellenlängenbereich 385-400 nm bis zu 60% des vorhandenen Präkursors zu **30e**$_{Dewar}$ umgesetzt, während je 20% als **30e** bzw. **30e**$_{Benzvalen}$ verbleiben. Eine subsequente Belichtung im Bereich 320-350 nm bedingt einen unerwarteten Anstieg der Konzentration von **30e**. Gleichzeitig entsteht auch **30e**$_{Benzvalen}$, während **30e**$_{Dewar}$ abgebaut zu werden scheint (siehe

Abbildung 52 c). Potentielle Erklärungen für diese Beobachtung sind zum einen, eine direkte Umwandlung von **30e**$_{Dewar}$ zu **30e** und **30e**$_{Benzvalen}$, welche durch die Anregung in diesem Wellenlängenbereich zugänglich werden. Zum anderen kann nicht vollständig ausgeschlossen werden, dass **30e**$_{Dewar}$ zu **30e**$_{Benzvalen}$ umgesetzt wird und dieses wiederum zu **30e** zurückreagiert. Auch für **30e** resultiert eine fortgesetzte Belichtung im vollständigen Umsatz zu **30e**$_{Benzvalen}$.

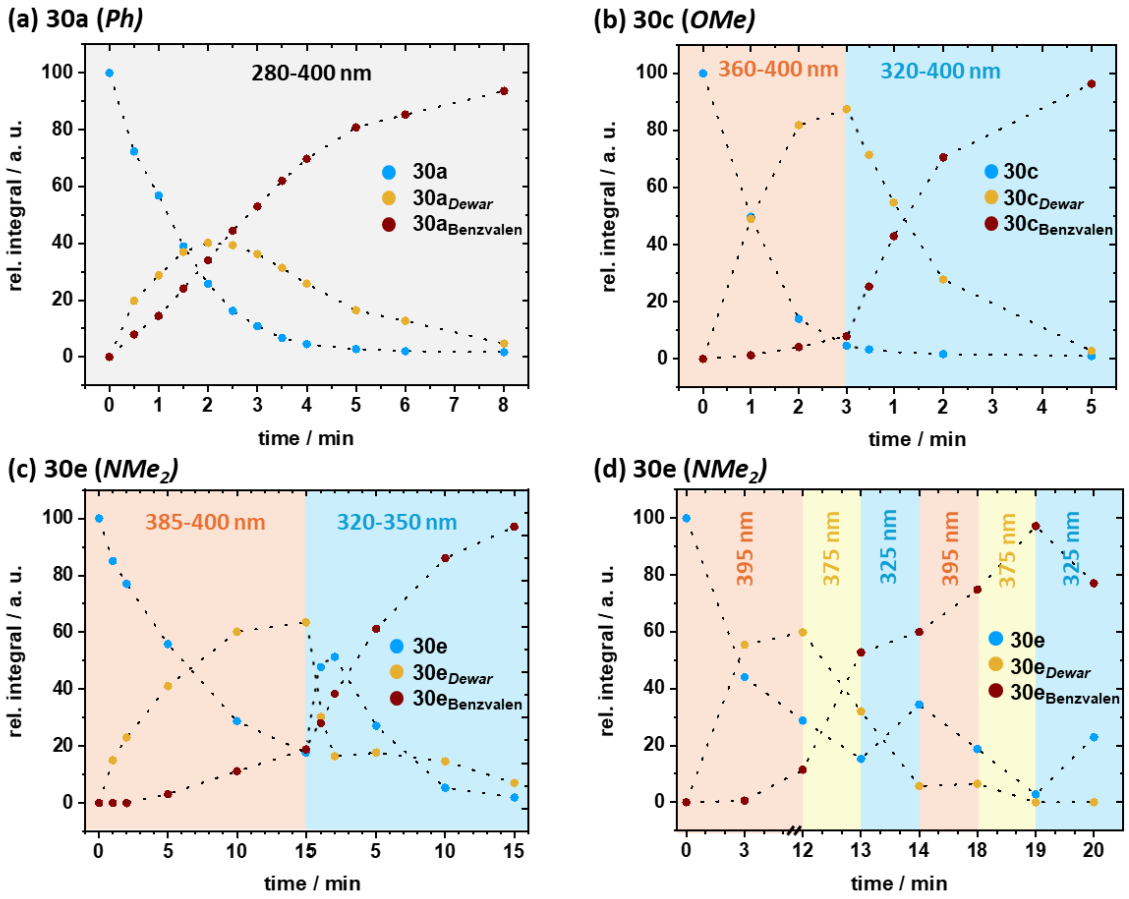


Abbildung 52. Mittels ^{1}H-NMR-Spektren bestimmte Verhältnisse von Dihydroazaborinin (**30**), *Dewar*-Isomer (**30**$_{Dewar}$) und Benzvalen (**30**$_{Benzvalen}$) während der Belichtung mit verschiedenen Wellenlängen. Quantitativer Umsatz von **30a** zu **30a**$_{Benzvalen}$ unter Belichtung mit 280-400 nm (a). Unterdrückung der photochemischen Folgereaktion durch Belichtung nahe der langwelligen Absorptionskante am Beispiel von **30c** (b). Langwellige Anregung von **30e** bis zum Erreichen eines photostationären Gleichgewichts und anschließende Belichtung mit energiereicherer Strahlung mit 320-350 nm (c) oder mit einer 325 nm LED (d).

Werden anstelle der breiten Wellenlängenbereiche (Quecksilber-Hochdrucklampe) LEDs mit schmaleren Emissionsspektrum eingesetzt, wird kein vollständiger Umsatz zu den Benzvalen-Isomeren beobachtet. Stattdessen stellen sich wellenlängen-abhängige photostationäre Gleichgewichte ein. In Einklang mit den zuvor beschriebenen Ergebnissen bedingt die Belichtung von **30e** nahe der Absorptionskante eine verstärkte Bildung von **30e**$_{Dewar}$. Unter Einsatz energiereicherer Strahlung (375 nm) beschleunigt sich die Folgereaktion von **30e**$_{Dewar}$ zu **30e**$_{Benzvalen}$. Eine anschließende Anregung mit 325 nm induziert, analog zum Wellenlängen-

Bereich 320-350 nm), die Rückreaktion zu **30e**. Diese geht mit einer leichten Zunahme von **30e**$_{\textbf{Benzvalen}}$ und einer signifikanten Abnahme von **30e**$_{\textit{Dewar}}$ einher (siehe Abbildung 52d). Anschließend kann die Probe durch eine je einminütige, sequenzielle Belichtung mit 395 nm und 375 nm vollständig zu **30e**$_{\textbf{Benzvalen}}$ überführt werden. Wird das reine **30e**$_{\textbf{Benzvalen}}$ mit der 325 nm-LED bestrahlt, entsteht erneut **30e**. Bei anhaltender Belichtung stellt sich ein photostationäres Gleichgewicht zwischen **30e** und **30e**$_{\textbf{Benzvalen}}$ ein, in dem beide Isomere in gleichen Teilen vorliegen.

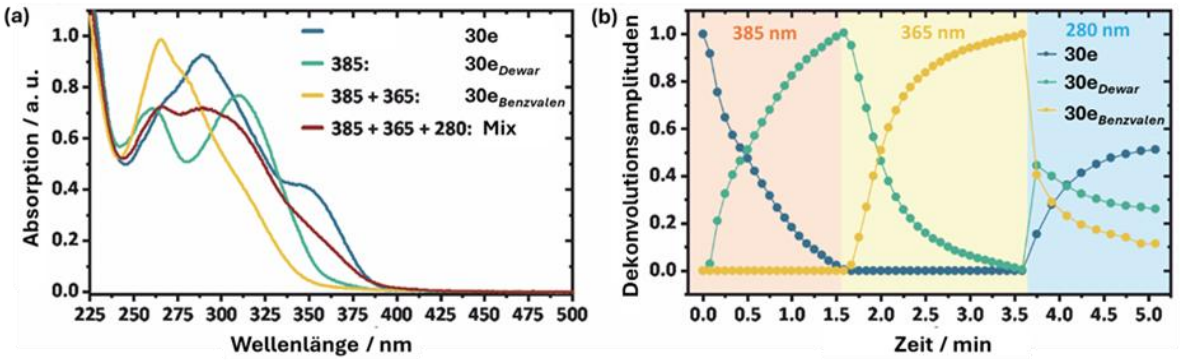


Abbildung 53. UV-Vis Absorption der verschiedenen Isomere von **30e** (a), sowie deren Dekonvolutionsamplituden (b), welche die schrittweise Isomerisierung durch gezielte Belichtung belegen.

Absorptionsspektren der einzelnen Isomere konnten durch spektrale Dekonvolution unter Berücksichtigung der mittels NMR-Spektroskopie bestimmten Verhältnisse von Jonas Lienert simuliert werden. Abbildung 53 zeigt die Isomerisierung unter Bestrahlung mit LEDs bei 385, 365 und 280 nm und die Dekonvolutionsamplituden der reinen Verbindungen.

3.2.6 Transiente Absorptionsspektren von **30e**

Um Einblicke in den Mechanismus der Photoisomerisierung und die beteiligten Zwischenstufen zu gewinnen, führte Jonas Lienert transiente Absorptionsmessungen durch. Um die Bildung von **30e**$_{\textit{Dewar}}$ isoliert zu betrachten, wurde eine Probe von **30e** mit einem 370 nm Laserpuls angeregt (Abbildung 54a).

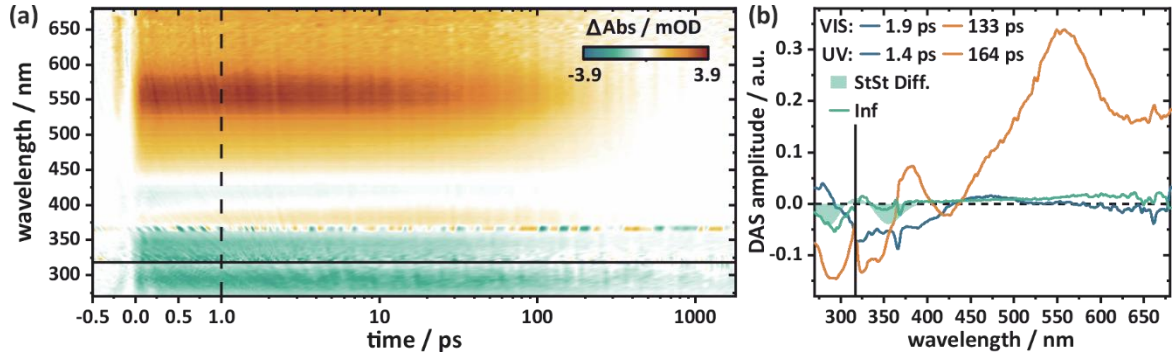


Abbildung 54. (a) Transiente Absorptions-Differenzspektren von **30e** angeregt bei 370 nm in Referenz zur Grundzustandsabsorption. (b) Zerfallskorrelierte Spektren (*Decay Associated Spectra*, DAS), welche die Kinetik von (a) beschreiben. Positive DAS-Amplituden entsprechen dem Zerfall positiver bzw. dem Anstieg negativer Absorptionen, während negative DAS-Amplituden den Anstieg positiver bzw. den Zerfall negativer Signale anzeigen. UV- und VIS-Bereiche wurden einzeln gemessen, angepasst und durch die unendliche DAS-Amplitude skaliert, dargestellt durch die schwarze Linie.

Unmittelbar nach der 370-nm-Anregung zeigt sich ein breites positives Signal von 450 bis 650 nm, das einem angeregten Zustand zuzuordnen ist (ESA, *Excited State Absorption*). Dieses wird von einer schwächeren ESA bei 375 nm begleitet (Abbildung 54a). Negative Signale bei den Grundzustandsabsorptionswellenlängen von **30e** (unter 370 nm) werden als *Ground State Bleach* (GSB) bezeichnet, während eine weiteres schwach negatives Differenzsignal bei 425 nm auf stimulierte Emission (SE) aus dem angeregten Zustand hinweist, was gut mit den stationären Fluoreszenzspektren übereinstimmt (Abbildung 50). Alle Signale verschwinden nach etwa 200 ps, mit Ausnahme des GSB, der über das gesamte Messfenster von 1.8 ns erhalten bleibt.

Die globale Lebensdauerauswertung[192] liefert die Kinetik der beobachteten Photoreaktion (Abbildung 54b). Eine erste Lebensdauer von 1.9 ps (1.4 ps im UV) zeigt eine schwache bathochrome Verschiebung der ersten ESA. Die zweite ESA bei etwa 375 nm folgt demselben Trend und entsteht aus dem GSB. Diese Rotverschiebung der ESAs könnte durch das Verlassen der Franck-Condon-Region und das Relaxieren in das S_1-Minimum erklärt werden. Da die Lebensdauer des angeregten Zustandes mit 133 ps (164 ps im UV) hierfür ungewöhnlich lange wäre, scheint das Vorliegen eines Ladungstransfer (CT, Charge Transfer) Zustands plausibler. Diese Erklärung deckt sich mit den stationären Fluoreszenzspektren, die in polaren Lösungsmitteln ebenfalls eine signifikante bathochrome Verschiebung zeigen. Überreste des GSB bei 300 und 350 nm sind auch in einer dritten, unendlichen Lebensdauer vorhanden, was das Ablaufen einer Photisomerisierung belegt. Der Vergleich dieser DAS mit einem simulierten Spektrum, bei dem das Spektrum von **30e** vom Spektrum von **30e**$_{Dewar}$ subtrahiert wurde (Abbildung 54b, grün schattierter Bereich), zeigt eine sehr gute Übereinstimmung, sodass von einer selektiven Umwandlung zu **30e**$_{Dewar}$ ausgegangen wird. Unklar bleibt jedoch, wann und aus welchem angeregten Zustand das *Dewar*-Isomer gebildet wird, da dessen Präsenz

ausschließlich durch die verbleibende GSB nachgewiesen wird. Präfulven-ähnliche Zwischenstufen, die in früheren, theoretischen Studien prognostiziert wurden, konnten nicht beobachtet werden.[117]

3.2.7 Transiente Absorptionsspektren von **30e**$_{Dewar}$

Eine näherungsweise reine Probe von **30e**$_{Dewar}$ wurde durch Belichtung mit einer 385 nm LED erzeugt und für die anschließenden Messungen mit 320 nm ins Absorptionsmaximum angeregt (Abbildung 55a). Hieraus resultiert eine breite ESA oberhalb von 350 nm, die unmittelbar nach der Anregung auftritt und sich über die gesamte Zeitskala mit variierender Intensität erstreckt. Unterhalb von 350 nm ist GSB sichtbar, der ebenfalls über das gesamte Messfenster erhalten bleibt. Eine weitere positive Absorption erscheint nach 100 ps bei 275 nm und du weist auf die Bildung eines oder mehrerer Photoprodukte hin.

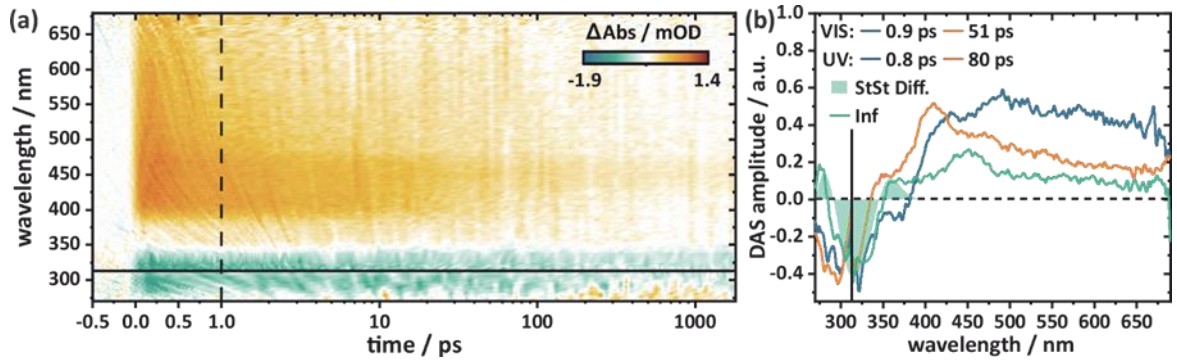


Abbildung 55. (a) Transiente Absorptions-Differenzspektren von **30e**$_{Dewar}$ angeregt bei 320 nm in Referenz zur Grundzustandsabsorption. (b) Zerfallskorrelierte Spektren (*Decay Associated Spectra*, DAS), welche die Kinetik von (a) beschreiben. Positive DAS-Amplituden entsprechen dem Zerfall positiver bzw. dem Anstieg negativer Absorptionen, während negative DAS-Amplituden den Anstieg positiver bzw. den Zerfall negativer Signale anzeigen. UV- und VIS-Bereiche wurden einzeln gemessen, angepasst und durch die unendliche DAS-Amplitude skaliert, dargestellt durch die schwarze Linie.

Um die Daten vollumfänglich wiederzugeben, sind drei Lebensdauern erforderlich. Eine schnelle Lebensdauer von 0.9 ps (0.8 ps im UV) erfasst den Zerfall des lokalen angeregten Zustands und geht mit negativen DAS-Beiträgen unterhalb von 350 nm einher (Abbildung 55b). Daraus kann geschlossen werden, dass es sich hierbei um die Relaxation zurück in den Grundzustand sowie den Aufbau eines weiteren angeregten Zustandes handelt. Im Anschluss zerfällt ein zweiter angeregter Zustand nach 51ps (80 ps im UV), wodurch erneut ein negativer DAS-Beitrag, d. h. die Bildung eines Photoproduktes, zu verzeichnen ist. Im Abgleich mit den Fluoreszenzspektren (Abbildung 50) handelt es sich hierbei erneut um den zugehörigen CT-Zustand. Eine letzte Lebensdauer von 2.2 ns wurde mittels TCSPC-Messungen ermittelt und passt ebenfalls zu einem CT-Zustand, dessen Absorption nur marginal von der des CT-Zustandes bei 50 ps abweicht. Aus dem Vergleich der UV-Vis-Messung nach dieser transienten Messung mit den stationären Absorptionsspektren (Abbildung 53) ergibt sich eine

Azaborinin/*Dewar*/Benzvalen Zusammensetzung von etwa 40/20/40. Da bereits auf einer sub-ps Zeitskala charakteristische, langwellige Absorptionen von **30e** erfasst werden, lässt sich zusammenfassend schließen, dass **30e**$_{Dewar}$ direkt nach der Anregung aus dem lokalen Angeregten Zustand zu **30e** abreagieren kann. Aus diesem Zustand ist jedoch auch ein Übergang in einen CT-Zustand realisierbar, welcher die Bildung von **30e**$_{Benzvalen}$ bedingt.

3.2.8 Transiente Absorptionsmessung von **30e**$_{Benzvalen}$

Ein photostationärer Zustand mit hohen Anteilen an **30e**$_{Benzvalen}$ konnte durch Anregung mit einer 365 nm LED erreicht werden. Anschließend erfolgt für die zeitaufgelösten Messungen eine Anregung mit einer 267 nm LED. Daraus folgt eine breite ESA oberhalb von 350 nm und GSB unterhalb von 300 nm, die sich gleichermaßen über das gesamte betrachtete Zeitfenster erstrecken (Abbildung 56a).

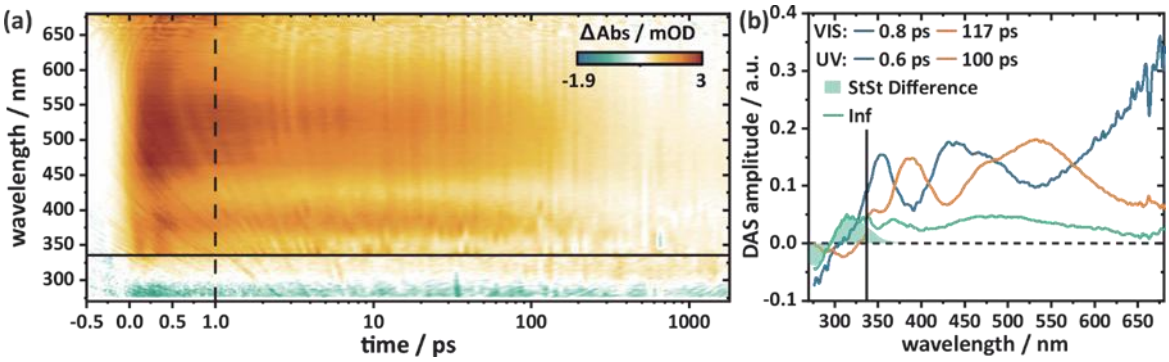


Abbildung 56. (a) Transiente Absorptions-Differenzspektren von **30e**$_{Benzvalen}$ angeregt bei 267 nm in Referenz zur Grundzustandsabsorption. (b) Zerfallskorrelierte Spektren (*Decay Associated Spectra*, DAS), welche die Kinetik von (a) beschreiben. Positive DAS-Amplituden entsprechen dem Zerfall positiver bzw. dem Anstieg negativer Absorptionen, während negative DAS-Amplituden den Anstieg positiver bzw. den Zerfall negativer Signale anzeigen. UV- und VIS-Bereiche wurden einzeln gemessen, angepasst und durch die unendliche DAS-Amplitude skaliert, dargestellt durch die schwarze Linie.

Ein erster angeregter Zustand relaxiert zügig nach nur 0.8 ps (0.6 ps im UV, Abbildung 56b). Anhand der entsprechenden DAS-Amplituden ist ersichtlich, dass die Probe in Teilen in den Grundzustand relaxiert, während parallel ein zweiter angeregter Zustand ausgebildet wird. Letzterer besitzt eine Lebensdauer von 117 ps (100 ps im UV), nach der keine Veränderung des GSB, jedoch eine neue Absorption bei 325 nm, auftritt, die sich **30e**$_{Dewar}$ zuordnen lässt.

3.2.9 Mechanismus der Photoisomerisierungen

Sowohl die stationären als auch die transienten Absorptionsspektren deuten konsistent darauf hin, dass die photochemische Anregung von **30e** zunächst zur Bildung von **30e**$_{Dewar}$ führt. Dieser Prozess kann gezielt durch Anregung nahe dem langwelligen Absorptionskante adressiert werden. Transiente Absorptionsmessungen ordnen dabei dem lokal angeregten Zustand eine kurze Lebensdauer von 1,9 ps zu, was mit quantenchemischen Berechnungen übereinstimmt.[117] Ob während der Relaxation entlang der PES des angeregten Zustands ein

Präfulven-ähnliches Zwischenprodukt gebildet wird, kann anhand der vorliegenden Daten nicht beurteilt werden. Berücksichtigt man jedoch die Lebensdauer eines weiteren angeregten Zustands (133 ps) und die stationäre Fluoreszenz, erscheint die Beteiligung eines Ladungstransferzustands plausibel.

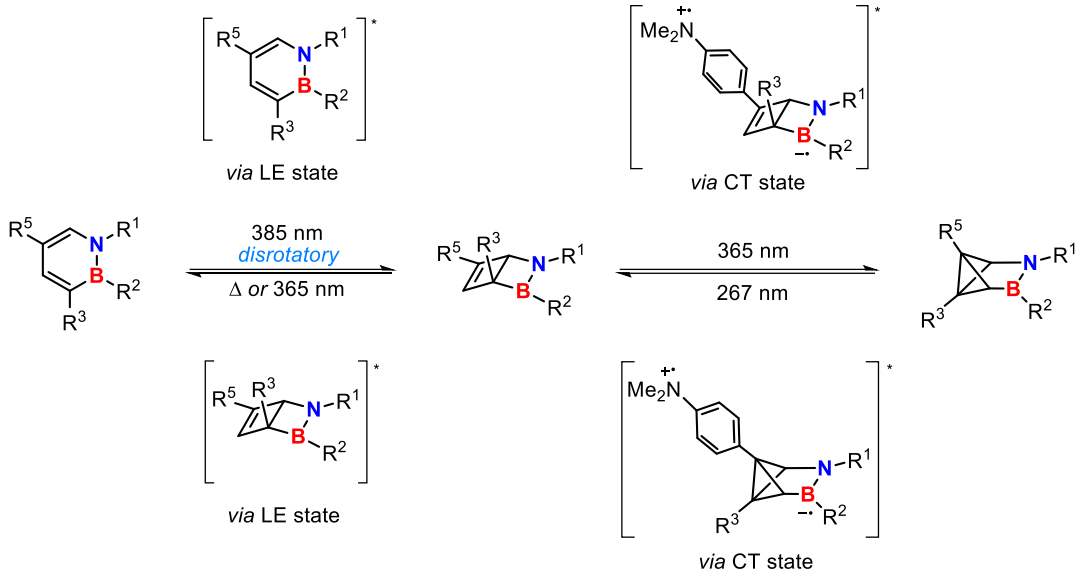


Abbildung 57. Schematische, vereinfachte Darstellung des Verlaufs der Photoisomerisierungen und der daran beteiligten, angeregten Zustände, abgeleitet aus den (transienten) Absorptionsmessungen.

Die Anregung von **30e**$_{Dewar}$ führt zur schnellen Re-Isomerisierung zu **30e** (0,9 ps) aus einem Singulett-angeregten Zustand, während eine weitere angeregte Spezies mit längerer Lebensdauer (51 ps) zur Bildung von **30e**$_{Benzvalen}$ führt. TCSPC-Messungen und Fluoreszenzspektroskopie deuten darauf hin, dass dieser Zustand sowie zusätzliche positive DAS-Beiträge einem langlebigen CT-Zustand zuzuordnen sind. Quantenchemische Berechnungen legen nahe, dass in diesem CT-Zustand eine Radikalkation am NMe_2-Substituenten des C5-Atoms lokalisiert ist, während ein Radikalanion am Borzentrum entsteht (Abbildung 57).

Ähnlich dazu zeigt auch **30e**$_{Benzvalen}$ zunächst einen kurzlebigen angeregten Zustand (0,8 ps). Dieser Zustand kann entweder in den Grundzustand relaxieren oder in einen vergleichbaren CT-Zustand übergehen (117 ps). Auch hier unterstützen Berechnungen die Bildung eines Radikalanions am Boratom und eines Radikalkations am C5-Arylsubstituenten. Dieser CT-Zustand ermöglicht die Rückreaktion zu **30e**$_{Dewar}$.

3.2.10 Thermische Ringöffnung

Wird eine Lösung von **30a**$_{\textbf{Benzvalen}}$ in deuteriertem *para*-Xylol (C_8H_{10}) unter Schutzgas in einem J.-Young-NMR-Röhrchen im NMR-Spektrometer auf Temperaturen über 120 °C erhitzt, tritt eine langsame Cycloreversion auf. Der Reaktionsverlauf wurde alle 5 Minuten durch ^{1}H-NMR-Spektren überprüft. Versuche die bei vier unterschiedlichen Temperaturen erfassten Daten entsprechend einer Kinetik 0., 1. oder 2. Ordnung aufzutragen, um einen Rückschluss auf die Aktivierungsbarriere der Reaktion zu ermöglichen, blieben erfolglos. Durch die anhaltenden, hohen Temperaturen ließ sich zudem eine Abnahme der Gesamtintensität der NMR-Signale und eine orange Färbung der Reaktionslösung feststellen, was auf eine Zersetzung einer oder mehrerer Komponenten durch die thermische Belastung hindeutet.

Für alle untersuchten Dihydroazaborinine stellt die jeweilige Ausgangsverbindung (**30**) das Hauptprodukt der verlustbehafteten, thermischen Rückreaktion dar. So stimmen die NMR-Spektren nach dem Heizen hervorragend mit den ursprünglichen Messungen vor der Belichtung überein. Zusätzlich belegen 2D-NMR-Spektren von **30a** nach dem Erwärmen die Position der Phenylreste an C3 und C5. Neben den Signalen von **30** erscheinen zusätzlich, schwache Signale im ^{1}H-NMR-Spektrum, welche neben verschiedenen unbekannten Zersetzungsprodukten Verbindung **33**, dem Produkt einer orbitalsymmetrisch-verbotenen[180] konzertierten Ringöffnung zugewiesen werden können (Abbildung 58). Lediglich **33e** konnte isoliert und charakterisiert werden, wobei auch hier **30e** zweifelsfrei das Hauptprodukt der Reaktion darstellt.

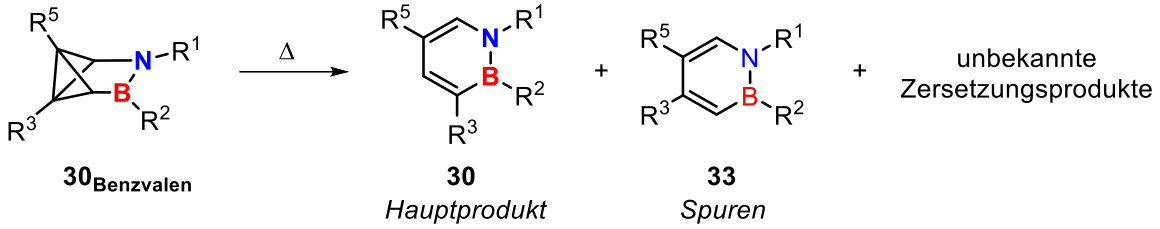


Abbildung 58. Produkte der thermischen Ringöffnung durch Heizen auf T > 120 °C über mehrere Stunden hinweg.

Mit einer Aktivierungsbarriere von 47.1 kcal/mol bei einer Energiedifferenz von 41.4 kcal/mol zwischen **30a**$_{\textbf{Benzvalen}}$ und **30a** zeigt sich die konzertierte Reaktion in quantenchemischen Berechnungen (M06-2X/6-311+G(d,p)) stark gehemmt und nicht selbstpropagierend. So reichen die aufgewandten Temperaturen von bis zu 135 °C nicht aus, um den Ablauf dieser Reaktion zu gewährleisten.

Angelehnt an die thermische Topomerisierung von Benzol-Derivaten[193, 194] ist eine Vielfalt unterschiedlicher radikalischer, konzertierter oder zwitterionischer Reaktionsverläufe für die

thermische Ringöffnung von **30**$_{\text{Benzvalen}}$ denkbar. In Hinblick auf die Wanderung des Phenylrestes zurück in seine Ausgangsposition scheiden jedoch mehrere potentielle Reaktionspfade aus.

Die homolytische Spaltung einer der vier Bicyclo[1.1.0]butan-Bindungen, welche die 3- und die 5-Ringe verbinden, führt in nur einem der möglichen Reaktionspfade zur Bildung des Regioisomers **30** (Abbildung 59a).

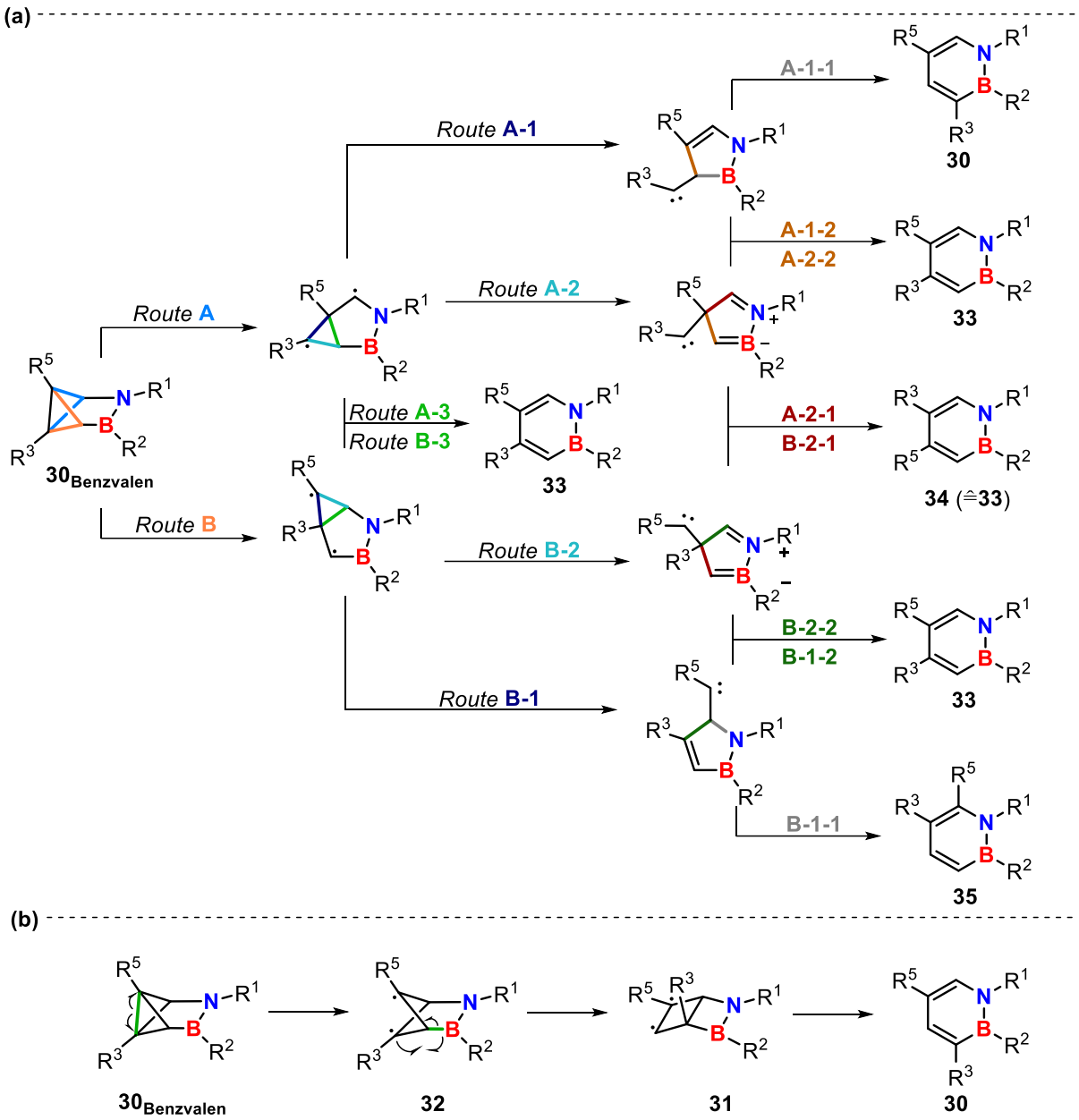


Abbildung 59. Unterschiedliche Varianten der photochemischen oder thermischen Ringöffnung über radikalische Zwischenstufen, am Beispiel der mutmaßlich eher unselektiven homolytischen Spaltung der Bicyclo[1.1.0]butan-Bindungen, die 3- und 5-Ringe verbrücken (a) und die potentiell selektivere homolytische Spaltung der Brückenkopf-Bindung zwischen den beiden 3-Ringen im Bicyclo[1.1.0]butan-Fragment von **30**$_{\text{Benzvalen}}$ (b).

Da keine der Bindungsspaltungen signifikant präferiert werden sollte, ließe eine derartige Reaktion eine Produktmischung mit statistischer Verteilung der Dihydroaazaborinine **30** und

33-**35** erwarten (siehe Abbildung 59). Da die Aryl-Reste am Kohlenstoffrückgrat in allen untersuchten Verbindungen übereinstimmen, sind die Produkte **33** und **34** identisch.

Auch im Falle einer thermischen Umlagerung zu anderen Benzvalen-Isomeren, gefolgt von deren thermischer Ringöffnung zu verschiedenen Dihydroazaborinin-Derivaten, ist eine analoge statistische Produktverteilung für **30** und **33**-**35** zu erwarten.

Demgegenüber erscheint der Bruch der Brückenkopfbindung zwischen den beiden Cyclopropyl-Fragmenten sowohl selektiv, als auch als für das vorliegende System besonders attraktiv.[195] Die hohe Reaktivität dieser Bindung ist auf ihren „invertierten“ Charakter zurückzuführen.[196] So überlappen die kleineren Orbitallappen der betreffenden Hybridorbitale zur Ausbildung der C-C-σ-Bindung, während die größeren Lappen nach außen gerichtet sind. Folglich ist die Bindung gegenüber Nukleophilen und Elektrophilen gleichermaßen reaktiv und kann unter UV-Bestrahlung einer homolytischen Spaltung unterzogen werden.[197] Entsprechend sind eine thermische und photochemische Spaltung dieser Bindung gleichermaßen denkbar.

Alle betrachteten Benzvalen-Isomere bilden im Rahmen dieser Spaltung zwei gut stabilisierte benzylische Radikale aus. Ein gegenüber der Photoisomerisierung invertierter radikalischer 1,2-Bor-Shift generiert hieraus das angeregte *Dewar*-Isomer, welches entweder direkt zum Dihydroazaborinin **30** oder dem korrespondierenden *Dewar*-Isomer relaxieren kann. Im Abgleich mit literaturbekannten Daten für die thermische Ringöffnung der *Dewar*-Isomere ist zu erwarten, dass $\mathbf{30}_{\textit{Dewar}}$ gegenüber $\mathbf{30}_{\mathbf{Benzvalen}}$ signifikant an Stabilität einbüßt.[92, 170, 189] Dass im Zuge der NMR-Messungen bei 125 °C kein *Dewar*-Isomer detektiert werden kann, erscheint schlüssig.

4. Unveröffentlichte Ergebnisse

4.1 Einfluss des Substituenten am Bor auf die Photoisomerisierung

Neben den bereits diskutierten Experimenten zur Funktionalisierung des Kohlenstoffrückgrats von 1,2-Dihydro-1,2-azaborininen, befasst sich diese Arbeit auch mit dem Einfluss der Substitution an den beiden Heteroatomen auf die Isomerisierungsprozesse. Ausgangspunkt dieser Untersuchungen war das 2018 von Bettinger *et al.* publizierte, kinetisch stabilisierte Dihydroazaborinin **11**.[92] Insbesondere die Variationen des Substituenten am Stickstoff wurden bereits während meiner Masterarbeit durchgeführt.[188] Die entsprechenden Verbindungen sind in Abbildung 60 grau abgebildet. Dihydroazaborinin **36** wurde ebenfalls bereits im Rahmen der Masterarbeit erstmals synthetisiert, eine nähere Untersuchung bezüglich dessen Isomerisierung erfolgte allerdings erst im Verlauf der Doktorarbeit.

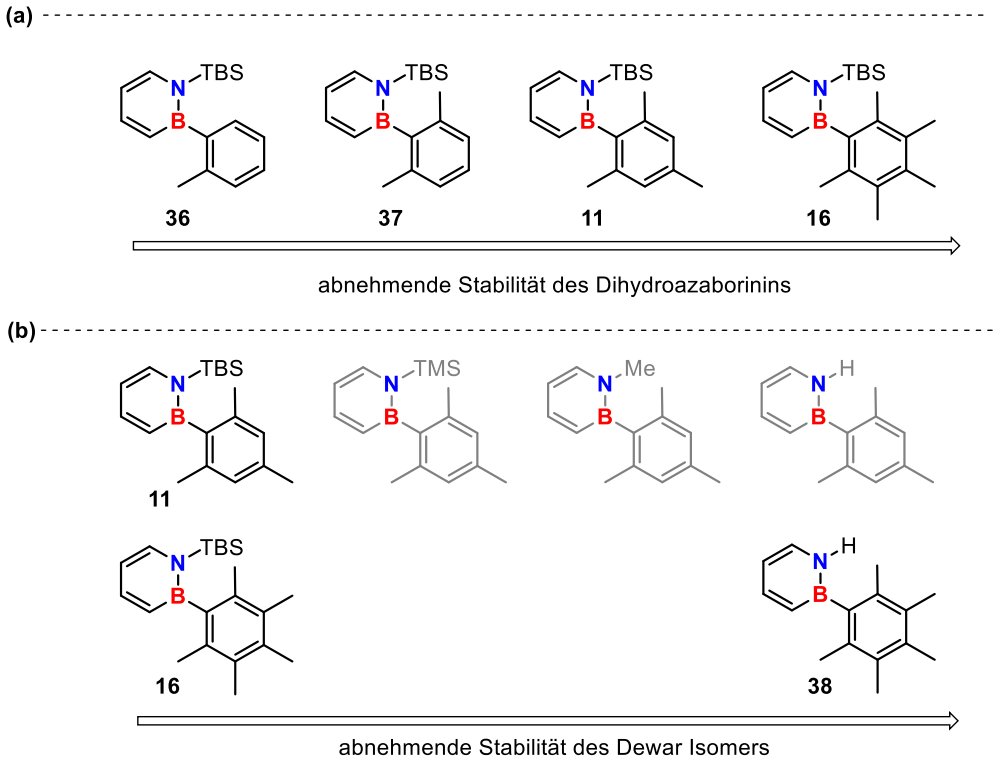


Abbildung 60. Änderung der Stabilität von Dihydroazaborininen und deren *Dewar*-Isomer abhängig von den Substituenten an Stickstoff und Bor.

4.1.1 Synthese und Eigenschaften der Zielverbindungen

Um zu ermitteln, wie stark die einzelnen Substituenten an Bor und Stickstoff zur Stabilität von **11** beitragen oder ob es sich um einen synergetischen Effekt handelt, wurden die in Abbildung 60 gezeigten Verbindungen mittels nukleophilen Angriffs am Bor synthetisiert. Hierfür wurden zuvor synthetisierte Organolithium-Verbindungen eingesetzt (Abbildung 61).

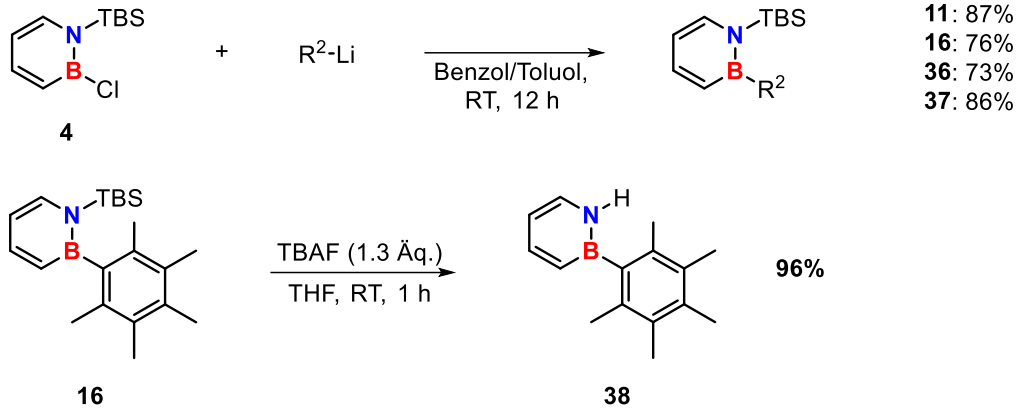


Abbildung 61. Synthese der Dihydroazaborinine **11**, **16** und **36-37** ausgehend von Präkursor **4**, sowie die Abspaltung der TBS-Gruppe von **16** zur Herstellung von **38**.

Wenn **36** an Luft gelagert oder gehandhabt wird, treten schnell Anzeichen von Zersetzung bzw. Hydrolyse ein, die sich durch eine braune Färbung der eigentlich farblosen Verbindungen optisch äußern und mittels NMR-Spektroskopie, insbesondere ^{11}B-NMR, quantifiziert werden können. Ursache hierfür scheint eine mangelnde, sterische Abschirmung des elektrophilen Bor-Atoms gegen jegliche Form von nukleophilem Angriff zu sein.

Sobald wie im Xylyl-Derivat **37** zwei *ortho*-ständige Reste einen Angriff am Bor von oben und unten (in Bezug auf die Ebene des Dihydroazaborinin-Rings) verhindern, ist eine Lagerung an Luft problemlos möglich. Diese Stabilisierung wird durch die Art und Größe des Substituenten am Stickstoff nicht beeinträchtigt. Entsprechend erfordert auch Verbindung **38** keine Lagerung unter inerten Bedingungen.

4.1.2 UV-Vis-Absorption

Durch die zunehmende Methylierung des aromatischen Substituenten am Bor verändert sich die UV-Vis Absorption der entsprechenden Verdingung nur marginal (Abbildung 62).

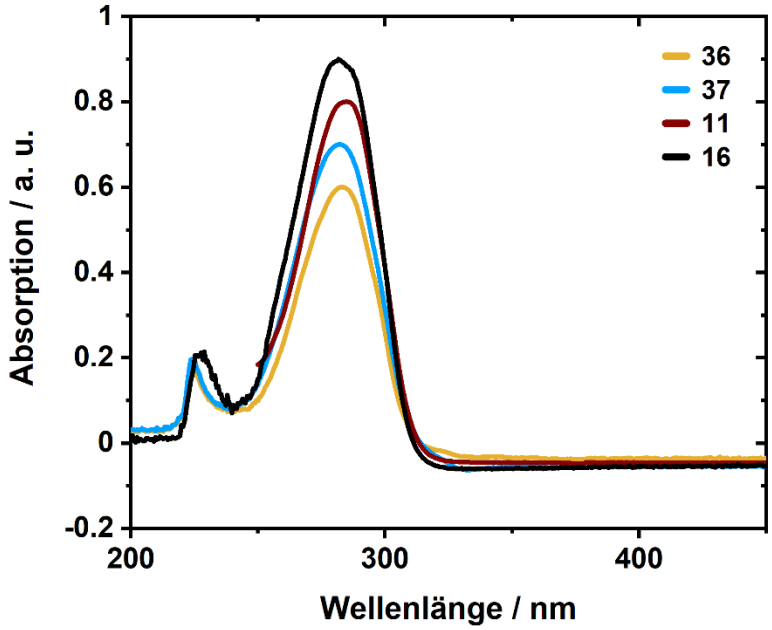


Abbildung 62. UV-Vis-Absorption der Dihydroazaborinine **11**, **16**, **36** und **37** in Cyclohexan. Die Absorption der abgebildeten Spektren wurde auf 0.9 a.u. normiert, die Messung für Verbindung 11 wurde zusätzlich basislinienkorrigiert.

Da Methyl-Gruppen lediglich einen schwachen induktiven Effekt auswirken und nicht zur Erweiterung des π-Systems beitragen, ist dieser Befund nicht überraschend. Ähnlich geringfügige Auswirkungen der Methylierung konnten bereist für die in Kapitel 3.2 und 4.2 diskutieren Dihydroazaborininen festgestellt werden.

4.1.3 Isomerisierung und Stabilität der Dewar-Isomere

Während das *Dewar*-Isomer von Dihydroazaborinin **38** während Belichtung (280-400 nm) bei Raumtemperatur in *para*-Xylol-d_{10} nicht beobachtet werden kann, besitzen **16**$_{Dewar}$, **36**$_{Dewar}$ und **37**$_{Dewar}$ hohe thermische Stabilität.

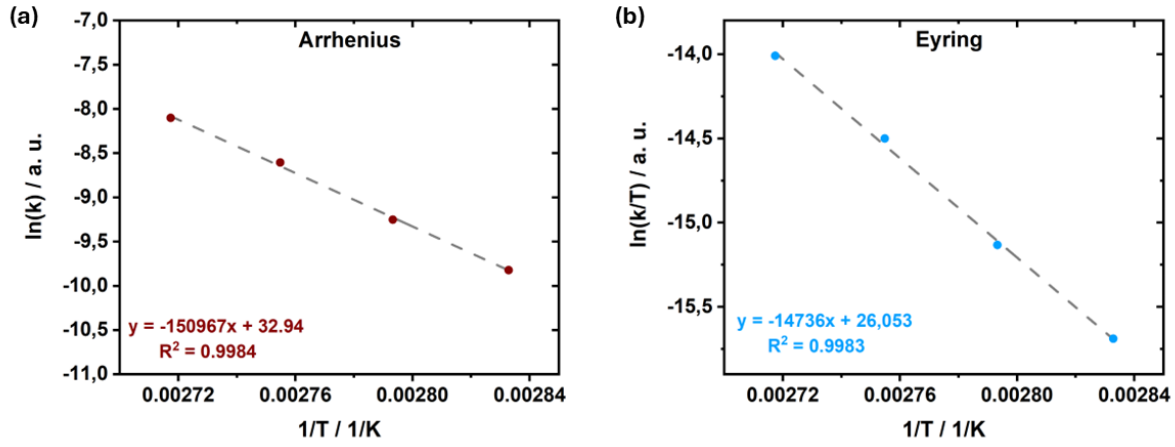


Abbildung 63. Arrhenius- (a) und Eyring-Auftragung (b) von Verbindung **37**. Die Geschwindigkeitskonstante der thermischen Ringöffnung wurde bei 353 K, 358 K, 363 K und 368 K erfasst.

Die thermische Ringöffnung dieser Dihydroazaborinine wurde bei vier unterschiedlichen Temperaturen im NMR-Spektrometer durchgeführt und verfolgt (Abbildung 63). In Abhängigkeit vom Grad der Methylierung lässt sich kein Trend für die Aktivierungsbarriere oder Halbwertszeit der untersuchten Verbindungen feststellen. So liegt die Halbwertszeit in allen drei Fällen wie bereits für Verbindung **11** im Bereich von Jahren, während die Aktivierungsbarrieren zwischen 28 kcal/mol und 30 kcal/mol liegen (Tabelle 10).

Tabelle 10. Experimentell erhaltenen Arrhenius Aktivierungsbarrieren (E_A), $\Delta H^‡$, $\Delta S^‡$ und $\Delta G^‡$ (298 K) für die thermische Ringöffnung der *Dewar* Isomere **11**$_{Dewar}$, **16**$_{Dewar}$, **36**$_{Dewar}$ und **37**$_{Dewar}$. Alle Energien werden in kcal/mol angegeben, die Halbwertszeit bei 298 K ist in Tagen (d) gelistet, die Aktivierungsentropie wird in cal/molK angegeben und der natürliche Logarithmus des Stoßfaktors (A) ist dimensionslos. ro: Ringöffnung.

		ortho-Tolyl (**36**)	Xyly*l* (**37**)	Mesityl (**11**)[a]	Ph* (**16**)
Arrhenius	$E_{a1,exp}$	29.1	30.0	27.0	29.0
	ln (A)	32.1	32.9	28.8	31.1
	$t_{1/2,1}$	0.57	1.1	0.5	0.9
Eyring	$\Delta H^‡_{ro}$	28.4	29.3	26.3	28.3
	$\Delta S^‡_{ro}$	2.9	4.6	-3.7	0.9
	$\Delta G^‡_{ro}$	27.5	27.9	27.4	28.0

[a]Die Werte wurden von Bettinger *et al.* übernommen.[92]

Damit untermauern die Resultate die bereits in der Masterarbeit aufgestellte Hypothese, dass der Substituent des Bors bzw. dessen sterischer Anspruch ausschlaggebend für die Stabilität der Dihydroazaborinin-Form ist, aber nur geringen Einfluss auf die Barriere der Photoisomerisierung oder thermischen Ringöffnung nimmt. Dihydroazaborinin **38** bestärkt zudem erneut den Einfluss des Substituenten am Stickstoff auf die Isomerisierung (mutmaßlich: Aktivierungsbarriere der thermischen Ringöffnung).

4.2 Theoretische Untersuchungen bezüglich der thermischen Ringöffnung des *Dewar*-Isomers substituierter Dihydroazaborinine

Um die Eigenschaften substituierter Dihydroazaborinine besser vorhersagen zu können und zielgerichtete Synthesen zu ermöglichen, wurde der Einfluss der Substitution aus theoretischer Perspektive untersucht. Hierbei wird das Hybridfunktional M06-2X[198] kombiniert mit dem 6-311+G(d,p)-Basissatz[199] eingesetzt. Zur Minimierung des Rechenaufwandes tragen alle untersuchten Dihydroazaborinine ausschließlich einen Substituenten (siehe Abbildung 64). Wie im vorherigen Kapitel angesprochen liefern sterisch anspruchsvolle Substituenten an Stickstoff und Bor einen fundamentalen Beitrag zur Stabilität von Dihydroazaborinin und *Dewar*-Isomer. Da diese aber den Spielraum für Rotationen, um einzelne Bindungen erhöhen und eine Vielzahl an Konformationsisomeren generieren und darüber hinaus den Rechenaufwand eröhen, wurde auf derartige Substituenten bewusst verzichtet. Stattdessen wird eine Substitution mit einem Dimethylamino- oder Methylsulfonyl-Rest betrachtet, wobei der jeweilige Rest sich an allen sechs möglichen Positionen des Dihydroazaborinins befinden kann. Die Auswahl der beiden funktionellen-Gruppen erfolgt in Hinblick auf ihre ausgeprägte Fähigkeit mesomer Elektronen zu donieren oder zu akzeptieren.

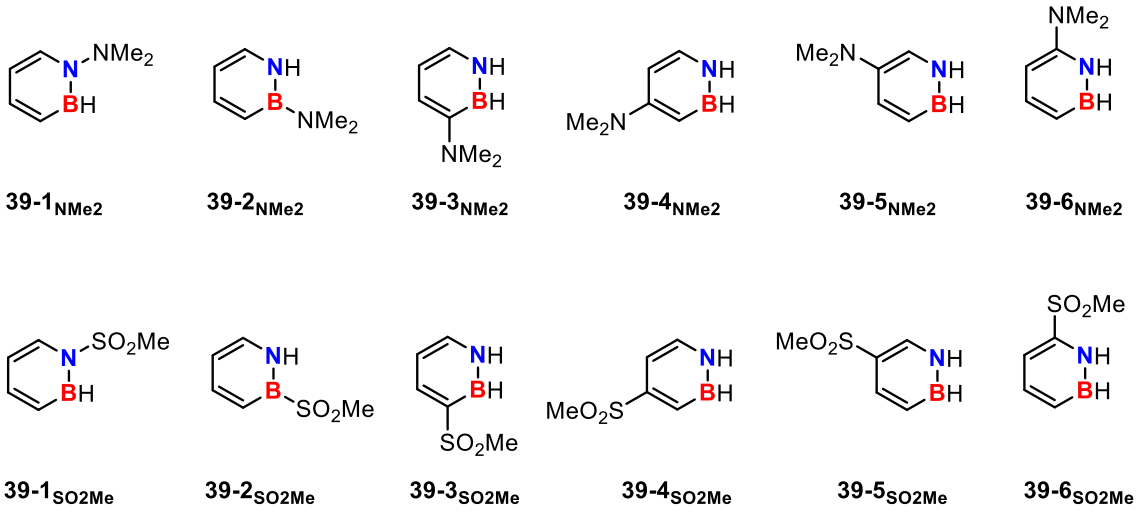


Abbildung 64. Die rechnerisch untersuchten Dihydroazaborinine **39** und deren Bezeichnung in Abhängigkeit von der Position und der Art des Substituenten.

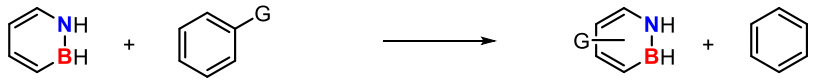
Bereits die unsubstituierten Dihydroazaborinine besitzen aufgrund der B-N-Bindung eine inhärente Polarität, welche neben dem BN-Fragment selbst auch das Kohlenstoffrückgrat betrifft (siehe auch Kapitel 2.2).

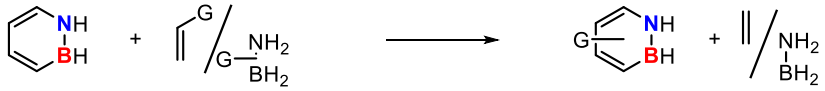
4.2.1 Homodesmotische Gleichungen

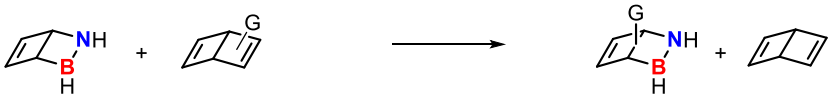
4.2.1.1 Dihydroazaborinine

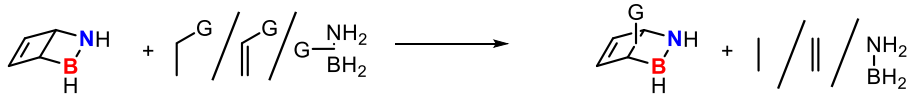
Um einzuordnen, wie sich die Substitution auf die Stabilität der Dihydroazaborinine selbst auswirkt, wurden die Reaktionsbilanzen (ΔG_R) für die in Tabelle 11 dargestellte Metathese-Reaktion I berechnet. Da die elektronendonierenden Dimethylamino-Gruppe (EDG) bei einer Substitution am Stickstoff das Ladungsungleichgewicht der Verbindung weiter erhöht, ist Heterozyklus **39-1$_{NMe2}$** stark destabilisiert. Umgekehrt bewirkt die EDG am Bor (**39-2$_{NMe2}$**) eine merkliche energetische Absenkung um 26 kcal/mol. Entlang des Kohlenstoffrückgrats fällt der Einfluss des Substituenten deutlich geringer aus. Dabei steht die energetische Veränderung stets im Einklang mit der Elektronenverteilung, die an C4 und C6 erniedrigt und an C3 und C5 erhöht ist. Entgegen der nahliegenden Annahme werden diese Effekte im Falle der elektronenziehenden Sulfonyl-Gruppe (EWG) nicht invertiert. Stattdessen resultiert eine Funktionalisierung des Stickstoffes (**39-1$_{SO2Me}$**) erneut in einer, wenn auch weniger ausgeprägten Destabilisierung, während die EWG am Lewis-sauren Bor (**39-2$_{SO2Me}$**) kontraintuitiv zu einer energetischen Absenkung führt. Darüber hinaus kann nur für **39-3$_{SO2Me}$** ein Effekt in Form einer Stabilisierung um etwa 3 kcal/mol verzeichnet werden (siehe Tabelle 11).

Tabelle 11. Abbildung der untersuchten homodesmotischen Gleichungen I-IV und der für die Dihydroazaborinine 39 resultierenden Reaktionsbilanzen dieser hypothetischen Reaktion in kcal/mol.

Gl. I 

Gl. II 

Gl. III 

Gl. IV 

	Reaktionsbilanz ΔG_R in kcal/mol			
	I	II	III	IV
39-1$_{NMe2}$	21.92	-2.48	28.27	-3.67
39-2$_{NMe2}$	-26.10	5.84	-25.20	-0.80
39-3$_{NMe2}$	-0.89	3.76	2.47	1.11
39-4$_{NMe2}$	-4.59	0.06	-1.78	-4.66
39-5$_{NMe2}$	3.43	8.07	1.49	-1.39

39-6$_{NMe2}$	-2.33	2.31	-2.04	-3.40
39-1$_{SO2Me}$	6.95	1.58	0.48	-5.02
39-2$_{SO2Me}$	-10.70	-2.13	-5.86	2.58
39-3$_{SO2Me}$	-3.29	-4.01	-1.78	-2.35
39-4$_{SO2Me}$	-0.35	-1.07	0.12	-0.73
39-5$_{SO2Me}$	-0.92	-1.64	-1.32	-2.17
39-6$_{SO2Me}$	1.28	0.56	1.44	0.88

Da für die 1- und 2-substituierten Dihydroazaborinine bei der homodesmotischen Reaktion I eine sehr stabile C-H-Bindung gebildet und eine thermodynamisch weniger stabile B-H- oder N-H-Bindung gebrochen wird, könnten die ausgeprägten Effekte der Substitution an Stickstoff und Bor auf Mängel des Referenzsystems zurückzuführen zu sein. Wird stattdessen Ethen/Boramin eingesetzt (siehe Tabelle 11, Reaktionsgleichung II) sinken die (de-)stabilisierenden Effekte der 1- und 2-Substituenten. Im Falle der EDG invertiert sich der Effekt hierbei, sodass wie für die EWG ein kontra-intuitiver Einfluss des Substituenten vorhergesagt wird (Tabelle 11). Ungeachtet des Referenzsystems kann keine globale Korrelation zwischen den Reaktionsbilanzen der homoisodesmischen Gleichungen I und II und der Ladung am substituierten Atom, verschiedenen Bindungslängen oder der Ausprägung der π-Rückbindung zwischen Bor und Stickstoff hergestellt werden. Letztere wurde mittels NBO-Analyse eingeordnet. Unter Ausschluss von **39-1$_{NMe2}$** und **39-2$_{NMe2}$** ist eine lineare Regression der Reaktionsbilanz gegen die Ladung (am substituierten Atom) möglich (siehe Abbildung 65). Für die untersuchten EWG-Derivate trifft das jedoch nicht mehr zu, sodass davon auszugehen ist, dass kein kausaler Zusammenhang vorliegt.

4.2.1.2 *Dewar*-Isomere

Eine analoge Betrachtung der Substituenten-Effekte der korrespondierenden *Dewar*-Isomere unter Verwendung der homodesmotischen Gleichung III zeichnet für die EDG (NMe_2) ein mit den Dihydroazaborininen vergleichbares Bild. So ist insbesondere für **39-1$_{NMe2,\ Dewar}$** ein gravierender Einschnitt in der thermodynamischen Stabilität zu verzeichnen, während **39-2$_{NMe2,\ Dewar}$** eine energetische Absenkung erfährt. Bei Substitution an den Kohlenstoffatomen liegen erneut deutlich schwächere Effekte vor, wobei C4 und C5-Funktionalisierungen stark an Einfluss einbüßen, während **39-3$_{NMe2,\ Dewar}$** merklich destabilisiert ist.

Überraschenderweise bedingt das Kohlenstoff-*Dewar* Referenzsystem eine näherungsweise vernachlässigbare Veränderung für **39-1$_{SO2Me,\ Dewar}$**. Lediglich **39-2$_{SO2Me,\ Dewar}$** erweist sich anhand Reaktionsgleichung III als um etwa 6 kcal/mol stabilisiert, während die Effekte entlang des Kohlenstoffrückgrats überschaubar bleiben (siehe Tabelle 11). Unter Verwendung des

Boramin/Ethen/Ethan Referenzsystems (Gleichung IV) liegt für die EDG erneut eine lineare Korrelation zwischen der Reaktionsbilanz und der Ladung des betrachteten Atoms vor, wenn die 1- und die 2-Substitution vernachlässigt wird (siehe Abbildung 65). Interessanterweise kann für die EWG sogar eine gute lineare Korrelation unter Berücksichtigung aller Positionen festgestellt werden.

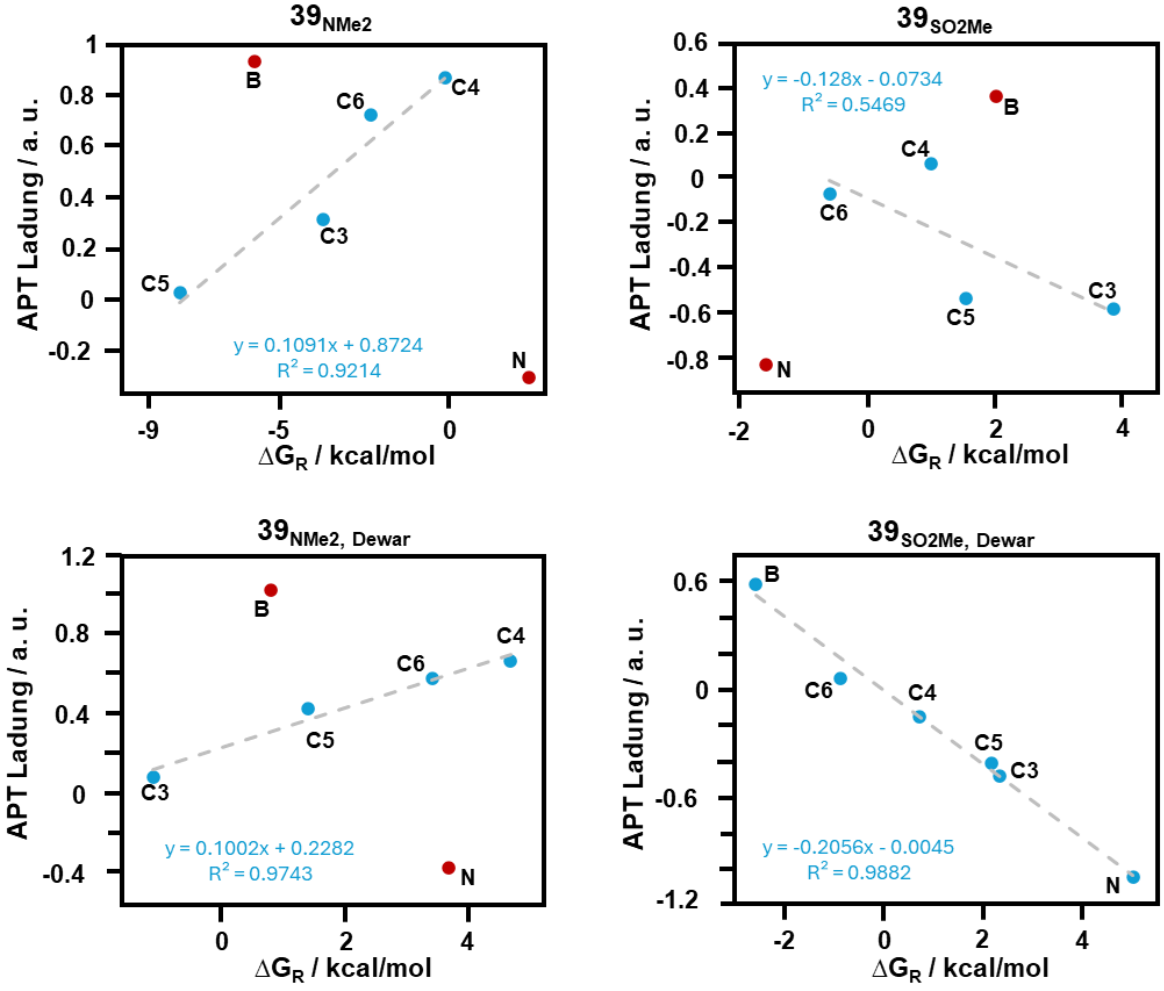


Abbildung 65. Auftragung der berechneten APT-Ladung des substituierten Atoms gegen die Reaktionsbilanz der homodesmotischen Gleichung II.

4.2.2 Thermische Ringöffnung

In Abhängigkeit von der Art und der Position des Substituenten lässt sich der Verlauf der thermischen Ringöffnung mit einem schrittweisen oder einem konzertierten Mechanismus beschreiben. Mit **39-1**$_{SO2Me,\ Dewar}$, **39-3**$_{NMe2,\ Dewar}$, **39-5**$_{NMe2,\ Dewar}$ und **39-6**$_{NMe2,\ Dewar}$ demonstriert ein Drittel der Verbindungen einen konzertierten Reaktionsverlauf, während die übrigen substituierten *Dewar*-Isomere wie auch die Referenzverbindung (**1**$_{Dewar}$) schrittweise zum Dihydroazaborinin öffnen. Eine ausführliche Diskussion der thermischen Ringöffnung der Stammverbindung (**1**) basierend auf Berechnungen von Bettinger und Hauler findet sich in

Kapitel 2.3.5.[111] Um im Folgenden eine bessere Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wurden die Strukturen der energetisch günstigsten thermischen Ringöffnung von **1** mittels M06-2X/6-311+G(d,p) erneut berechnet, zudem wurden für alle untersuchten Verbindungen NBO-Analysen durchgeführt, um die Bindungssituation der verschiedenen Spezies besser einordnen zu können. Untersuchungen der Reaktionsbilanz anhand homodesmotischer Gleichungen für die Übergangszustande und das Intermediat lassen ungeachtet des Referenzsystems (*Dewar*-Benzol oder Boramin/Ethen) keinen Trend erkennen. Eine Korrelation gegenüber der Ladung des substituierten Atoms bleibt ebenfalls gänzlich aus. Betrachtet man die relativen energetischen Lagen dieser Verbindungen gegenüber dem jeweiligen *Dewar*-Isomer sind die größten Veränderungen gegenüber der unsubstituierten Stammverbindung für eine Substitution am Bor und Stickstoff, sowie bei ausgewählten Spezies am C3 (**39-3$_{NMe2}$**) und am C6 (**39-6$_{SO2Me}$**) festzustellen (Tabelle 12).

Tabelle 12. Relative energetische Lage der Spezies der thermischen Ringöffnung gegenüber dem korrespondierenden *Dewar*-Isomer. Angegeben wird die Gibbs Energie in kcal/mol.

				NMe$_2$			
	39-1$_{NMe2}$	**39-2$_{NMe2}$**	**39-3$_{NMe2}$**	**39-4$_{NMe2}$**	**39-5$_{NMe2}$**	**39-6$_{NMe2}$**	**1**
Dewar	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
TS1	21.9	29.0	14.0	22.2	22.3	18.1	20.0
IM	18.3	26.0	-	21.8	-	-	19.4
TS2	20.6	32.4	-	25.7	-	-	23.4
Aza	-57.9	-52.5	-64.6	-54.4	-49.6	-61.6	-59.1
				SO$_2$Me			
	39-1$_{SO2Me}$	**39-2$_{SO2Me}$**	**39-3$_{SO2Me}$**	**39-4$_{SO2Me}$**	**39-5$_{SO2Me}$**	**39-6$_{SO2Me}$**	**1**
Dewar	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
TS1	-	14.7	22.3	20.6	23.4	22.1	20.0
IM	-	14.7	21.5	20.0	22.5	21.1	19.4
TS2	29.5	17.3	22.3	23.8	21.6	28.6	23.4
Aza	-52.5	-63.8	-57.9	-59.4	-58.6	-56.5	-59.1

Alle schrittweisen Ringöffnungen verlaufen, wie die der Stammverbindung, durch zwei Übergangszustände und ein flaches Intermediat. Hin zum lokalen Minimum erfolgt für **39-4$_{NMe2, \textit{Dewar}}$**, **39-2$_{SO2Me, \textit{Dewar}}$**, **39-3$_{SO2Me, \textit{Dewar}}$**, **39-4$_{SO2Me, \textit{Dewar}}$**, **39-5$_{SO2Me, \textit{Dewar}}$** und **39-6$_{SO2Me, \textit{Dewar}}$** eine konrotatorische Bewegung der Kohlenstoffe C3 und C6. Während C3 hierbei näherungsweise vollständig in die Ebene des entstehenden Dihydroazaborinins planarisiert, migriert C6 nur geringfügig zur Mitte der Verbindung hin.

5.2.2.1 Bindungssituation

Entsprechend wird die C3-C6-σ-Bindung im ersten Übergangszustand (**39$_{TS1}$**) durch eine π-Bindung ersetzt, zu der beide Kohlenstoffe zu gleichen Teilen beitragen. Parallel hierzu liegt am Bor ein Elektronendefizit vor (siehe Tabelle 13, LV). Dieses wird im Intermediat durch eine 3c2e-Bindung (3-Zentren-2-Elektronen-Bindung) ausgeglichen.
Um den zweiten Übergangszustand (TS2) zu erreichen, rotiert auch C6 geringfügig nach außen. Abweichend von den übrigen Verbindungen ist für **39-2$_{SO2Me, TS2}$** das Elektronendefizit dieser Verbindung am C6, lokalisiert und stärker ausgeprägt. In allen anderen Fällen kann die LV (lone valence) im TS2 am Bor verortet werden.

Tabelle 13. Bindungssituation der verschiedenen Dihydroazaborinine **39** im Verlauf der thermischen Ringöffnung durch TS1, IM und TS2.

		TS1		IM		TS2	
		Position	Anzahl e$^-$	Position	Anzahl	Position	Anzahl
NMe_2	**39-1**	C3-C6-π	1.592	3c2e	1.837	B-C3-π N-C6-π	1.738 1.759
		B-LV	0.401			B-LV	0.316
	39-2	B-N_{exo}-π C6-LV	1.928 0.787	B-N_{exo}-π C3-C4-π	1.925 1.896	B-N_{exo}-π	1.923
		C3-LP	1.073	C5-C6-π	1.917	C3-LP	1.260
	39-3	C3-C6-π B-LV	1.723 0.317				
	39-4	C3-C6-π	1.512	3c2e	1.876	B-C3-π N-C6-π	1.708 1.687
		B-LV	0.448			B-LV	0.405
	39-5	C3-C6-π B-LV	1.551 0.446				
	39-6	C3-C6-π B-LV	1.632 0.360				
SO_2Me	**39-1**					B-C3-π N-C6-π B-LV	1.731 1.731 0.361
	39-2	C3-C6-π B-LV	1.559 0.474	3c2e	1.869	B-C3-π C6-LV	1.712 0.611
	39-3	C3-C6-π B-LV	1.566 0.405	3c2e	1.870	B-C3-π N-C6-π B-LV	1.673 1.668 0.412
	39-4	C3-C6-π B-LV	1.549 0.416	3c2e	1.853	B-C3-π N-C6-π B-LV	1.660 1.706 0.386

39-5	C3-C6-π	1.559	3c2e	1.812	B-C3-π	1.599
					N-C6-π	1.695
	B-LV	0.398			B-LV	0.395
39-6	C3-C6-π	1.566	3c2e	1.855	B-C3-π	1.666
					N-C6-π	1.746
	B-LV	0.412			B-LV	0.360

Da ein Elektronendefizit am Bor aufgrund der EWG am Bor für **39-2**$_{SO2Me, TS2}$ besonders ungünstig ist und der Elektronenmangel am C6 durch das benachbarte Stickstoffatom gemindert werden kann, erinnert die aus der NBO-Analyse abgeleitete Lewis-Struktur stark an die formal geladene, mesomere Grenzformel des Dihydroazaborinins **39-2**$_{SO2Me}$ (siehe Abbildung 66 b). **39-2**$_{SO2Me, TS2}$ vermeidet hierbei nicht nur eine energetisch ungünstige Struktur, sondern generiert den niedrigsten TS2 der betrachteten Verbindungsgruppe. Dennoch stellt TS2 in allen schrittweisen Mechanismen, das globale Maximum entlang der Reaktionskoordinate dar, während die höchste Aktivierungsbarriere zwischen dem *Dewar*-Isomeren und TS1 überwunden werden muss (siehe Tabelle 12).

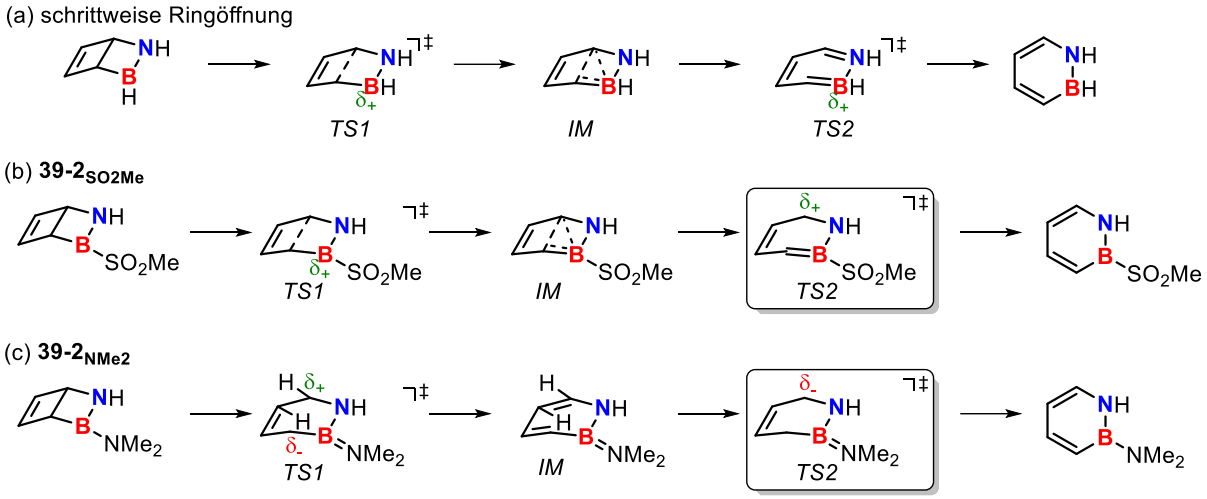


Abbildung 66. Darstellung der schrittweisen Ringöffnung für Referenzsystem **1**$_{Dewar}$ (a), sowie des stark veränderten Reaktionsverlaufes für **39-2**$_{SO2Me}$ (b) und **39-2**$_{NMe2}$ (c).

Eine weitere und weitaus drastischere Veränderung des schrittweisen Mechanismus zeichnet sich für **39-2**$_{NMe2}$ ab. Geometrie und Ladungen verändern sich für **39-2**$_{NMe2, TS1}$ und **39-2**$_{NMe2, IM}$ signifikant. So bricht die C3-C6-σ-Bindung bereits hin zum TS1 heterolytisch und resultiert in einem Elektronendefizit am C6 und einer Elektronenanreicherung am C3, während das Bor über eine Doppelbindung zum exocyclischen Stickstoff stabilisiert wird. Als Konsequenz bilden sich bereits im Intermediat π-Bindungen zwischen C3 und C4, sowie zwischen C5 und C6 aus, wie sie auch im Dihydroazaborinin selbst vorliegen. In Bezug auf die Wasserstoffe an

den Kohlenstoffen handelt es sich bei C3-C4 um eine Z-Konformation (H3-C3-C4-H4: -4.15°) und bei C5-C6 um eine E-Doppelbindung (H5-C5-C6-H6: -175.16°, siehe Abbildung 66 und Abbildung 67).

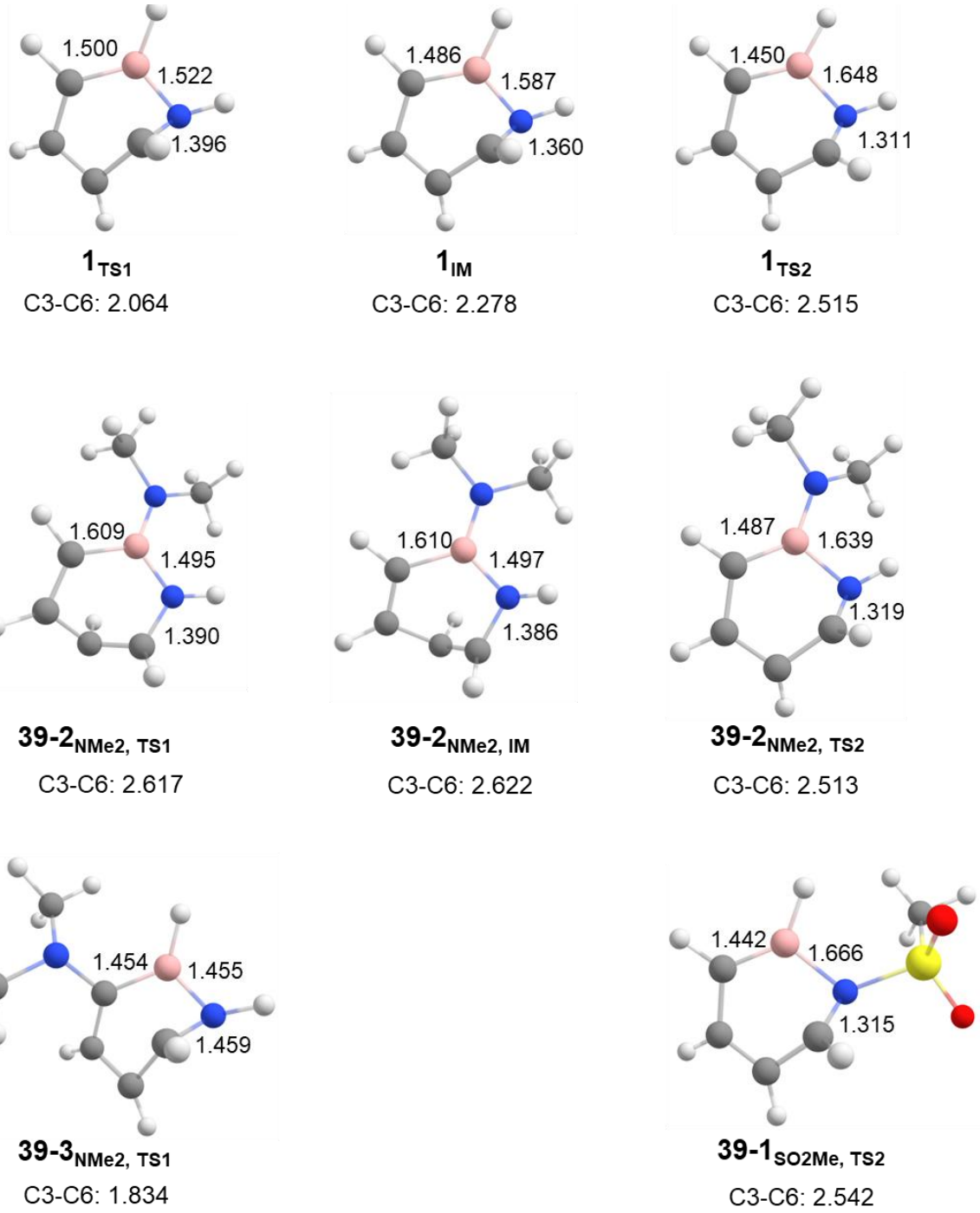


Abbildung 67. Geometrieoptimierte Strukturen der Übergangszustände und des Intermediates im Verlauf der thermischen Ringöffnung von **1**$_{Dewar}$ (oben), **39-2**$_{NMe2,\ Dewar}$ (Mitte) und exemplarisch der Dihydroazaborinine **39-3**$_{NMe2,\ Dewar}$ und **39-1**$_{SO2Me,\ Dewar}$, die einen konzertierten Reaktionsverlauf aufweisen (unten).

Dagegen weicht **39-2**$_{NMe2,\ TS2}$ geometrisch kaum von den übrigen Substitutionsmustern ab. Erneut zeichnet die NBO-Analyse jedoch eine veränderte Bindungssituation, in der das Bor über das freie Elektronenpaar des exozyklischen Stickstoff stabilisiert wird. Zudem liegt ein

Elektronenüberschuss am C6 und eine Doppelbindung zwischen C4 und C5 vor. Als Konsequenz dieser ungewöhnlichen (elektronischen) Strukturen sind TS1, IM und TS2 für **39-2$_{NMe2}$** energetisch signifikant erhöht, woraus z. B. eine merklich erhöhte Aktivierungsbarriere zwischen **39-2$_{NMe2,\ Dewar}$** und **39-2$_{NMe2,\ IM}$** resultiert (29.0 kcal/mol).

Auch für die Übergangzustände der konzertierten Ringöffnungen ist eine Unterscheidung in TS1- oder TS2-artig realisierbar (siehe Tabelle 12 und Abbildung 67). Bei Substitution mit EDG (**39-3$_{NMe2,\ TS}$**, **39-5$_{NMe2,\ TS}$**, **39-6$_{NMe2,\ TS}$**) besteht gemäß der NBO-Analyse eine C3-C6-π-Bindung und ein Elektronendefizit am Bor, analog zu den meisten TS1-Strukturen. Im Gegensatz dazu erinnert **39-1$_{SO2Me,\ TS}$** sowohl in seiner Geometrie als auch in der elektronischen Situation an die oben beschriebenen TS2-Strukturen. So besitzt dieser π-Bindungen zwischen B und C3 bzw. zwischen N und C6, sowie ein Elektronendefizit am Bor.

5.2.2.2 Intrinsische Reaktionskoordinaten

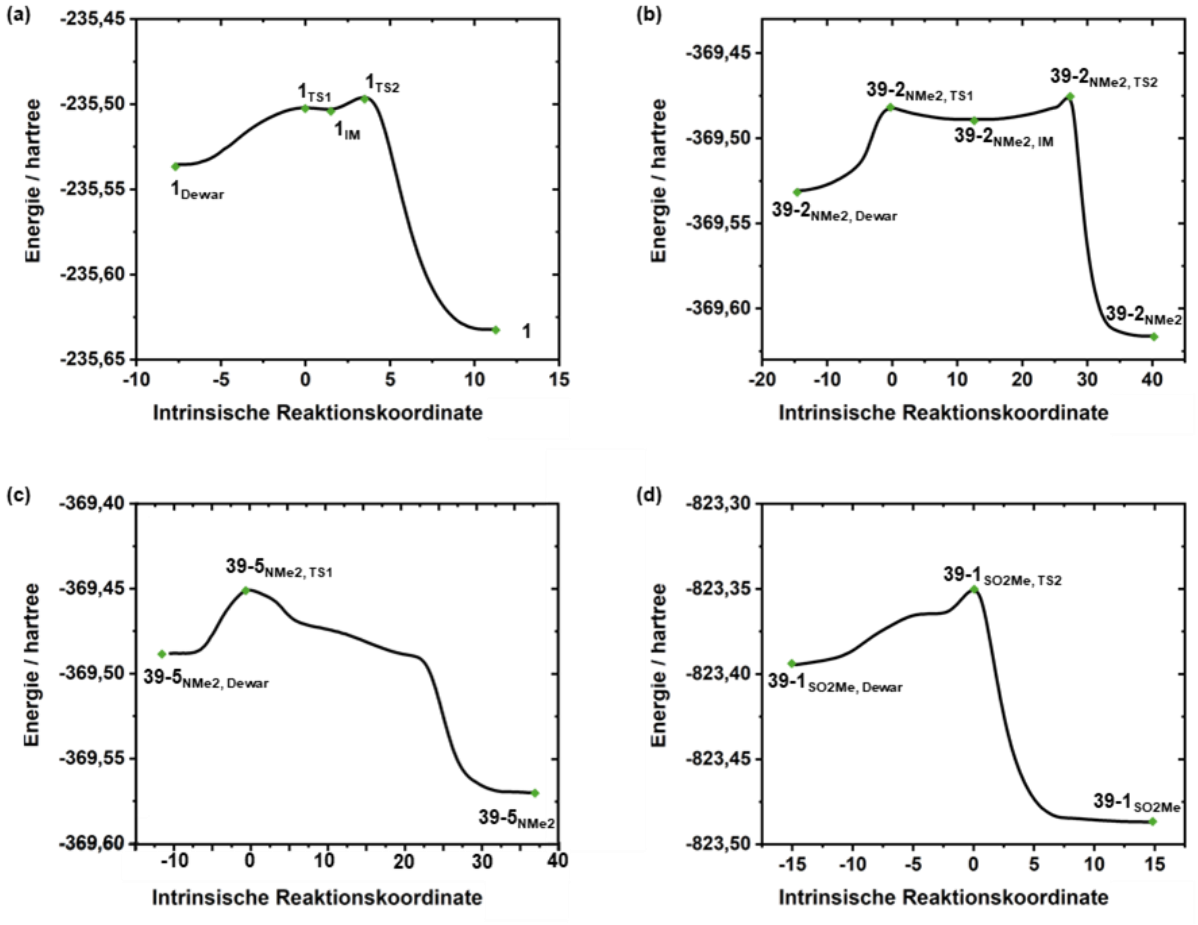


Abbildung 68. Intrinsische Reaktionskoordinaten der beiden Übergangszustände der thermischen Ringöffnung von **1$_{Dewar}$** (a) und **39-2$_{NMe2,\ Dewar}$** (b), sowie des konzertierten Reaktionsverlauf für **39-5$_{NMe2,\ Dewar}$** (c) und **39-1$_{SO2Me,\ Dewar}$** (d).

Betrachtet man die intrinsische Reaktionskoordinaten der konzertierten Übergangzustände, ist jeweils eine Schulter zu erkennen (siehe Abbildung 68). Für das EGW-substituierte, TS2-ähnliche **39-1**$_{SO2Me}$ ist diese zwischen dem Übergangszustand und dem *Dewar*-Isomer lokalisiert, d. h. in einem Bereich, in dem TS1 und IM zu erwarten wären. Umgekehrt befindet sich die Schulter für **39-3**$_{NMe2}$, **39-5**$_{NMe2}$ und **39-6**$_{NMe2}$ zwischen ihrem TS1-artigen Übergangszuständen und dem *Dewar*-Isomer. Das impliziert, dass für diese Verbindungen abhängig vom eingesetzten Funktional ebenfalls ein schrittweiser Mechanismus bestimmt werden könnte, IM und TS1/TS2 jedoch im Falle des verwendeten Funktionals (M06-2X) zu flach ausfallen und folglich nicht als Extrema entlang der Reaktionskoordinate identifiziert werden. Auf dem Plateau des IRC-Scans von **39-3**$_{NMe2}$ und **39-5**$_{NMe2}$ besteht gemäß NBO-Analyse eine direkte B-C6-Bindung (sp^3-artig). Ein subsequenter Elektronenmangel am C3 wird in beiden Fällen durch das freie Elektronpaar des exozyklischen Stickstoffes verhindert.

4.3 Untersuchungen zur Synthese eines 2,3-BN-Naphthalins

Neben den bereits vielfältig diskutierten Substitutionen eröffnet auch die Anellierung eines weiteren Benzolrings Zugang zu Dihydroazaborinin-Derivaten mit erweitertem π-System. Da zur Photoisomerisierung derartiger Benzazaborinine bisher keine Daten erhoben wurden, ist unklar, ob bzw. welche Photoisomere gebildet werden können (siehe auch Kapitel 2.5). Damit weiterhin eine Isomerisierung zum *Dewar* Isomer erfolgen kann, muss die Anellierung an die C4-C5- oder die B-N-Bindung erfolgen. Während letzteres das literaturbekannte 9,10-BN-Naphthalin (**40**) generiert, wurde bisher keine Synthese für 2,3-BN-Naphthalin (**41**) veröffentlicht (Abbildung 69). Da dieses die einfache Variation von Substituenten an den reaktiven Heteroatomen ermöglicht, wäre es für einen Einsatz als MOST-System attraktiv.

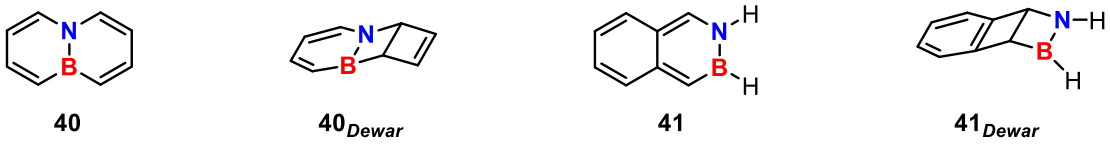


Abbildung 69. BN-dotierte Naphthalin-Derivate **40** und **41** und ihre korrespondierenden *Dewar* Isomere $\mathbf{40}_{Dewar}$ und $\mathbf{41}_{Dewar}$.

Eine theoretische Untersuchung (B3LYP/6-311+G(d,p)) von **40** und **41** und ihren korrespondierenden Photoisomeren erfolgte bereits im Rahmen meiner Masterarbeit.[188] Hierbei wurden die beiden *Dewar*-Isomere $\mathbf{40}_{Dewar}$ und $\mathbf{41}_{Dewar}$ als Minima der Potentialenergiefläche des Grundzustanden identifiziert. Auch alle übrigen Berechnungen beschränkten sich auf den Grundzustand der betrachteten Moleküle. Folglich erfasst diese Betrachtung nicht die Umsetzbarkeit der Photoisomerisierung, sondern den Verlauf der thermischen Ringöffnung von der *Dewar*-Form zurück zum BN-Naphthalin. Dieser verläuft analog zu den Dihydroazaborininen durch zwei Übergangszustände und ein flaches Intermediat, wobei die relativen energetischen Lagen der einzelnen Spezies ebenfalls gut mit den für Dihydroazaborinine berechneten Daten vergleichbar sind. Neben dem *Dewar*-Isomer existieren energetisch günstigere Isomere. Da die *Dewar*-Form von 1,2-Dihydro-1,2-azaborinin-Derivaten ebenfalls nicht dem thermodynamisch stabilsten, photochemisch zugänglichen Isomer entspricht, kann hieraus aber kein Rückschluss auf ein begünstigtes Photoisomer erfolgen.

4.3.1 Synthese der Zielverbindung

4.3.1.1 Elektrophile Borylierung von Amin-Präkursoren

Angelehnt an literaturbekannte Synthesen für 1,2-BN-Naphthaline[143, 144, 153] könnten 2,3-BN-Naphthalin-Derivate durch die Deprotonierung einer geeigneten Amin-Vorstufe und subsequenten Umsatz mit einer Bor-Quelle zugänglich gemacht werden (Abbildung 70).

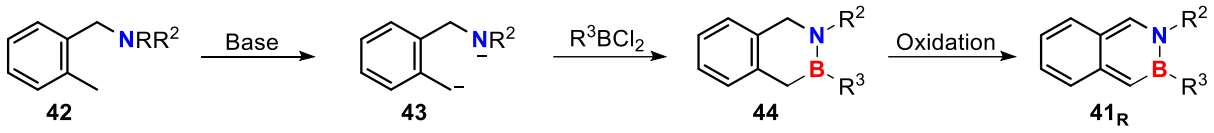


Abbildung 70. Mögliche Synthesesequenz für 2,3-BN-Naphthalin-Derivate ausgehend von (substituierten) *ortho*-Tolylmethanaminen.

Während *ortho*-Tolylmethanamin (**42a**) kommerziell erhältlich ist, müssen die ein- oder zweifach Silyl geschützten Derivate mittels Deprotonierung und anschließendem Umsatz mit Trimethylsilylchlorid hergestellt werden. Anschließende Versuche ausgehend von **42a** und **42b** di-anionische Spezies zu erzeugen, blieben erfolglos (Abbildung 71).

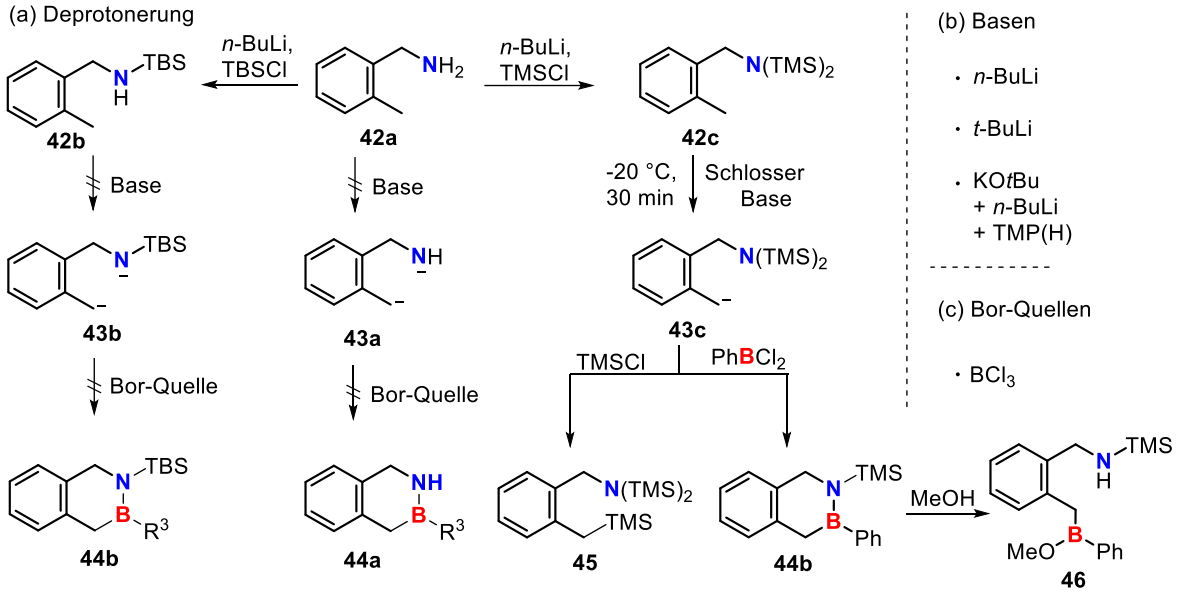


Abbildung 71. Synthese der 2,3-BN-Naphthalin-Vorstufe **44** ausgehend von verschieden substituierten *ortho*-Tolylmethanaminen.

Für alle eingesetzten Basen existieren literaturbekannte Vorschriften,[200-202] welche diese zur Deprotonierung von Tolyl-CH_3-Fragmenten einsetzen. Aus den entsprechenden Eintopfreaktionen aus Deprotonierung und Borylierung (mit BCl_3) konnte, ungeachtet der enormen Basizität, ausschließlich die Edukte zurückgewonnen werden.

Die Optimierung der Deprotonierung zu anionischen Spezies **43c** erfolgte im Rahmen der Bachelorarbeit von Isabel Reutter. Hierzu wurde **42c** bei unterschiedlichen Temperaturen mit

verschieden Basen versetzt (Abbildung 71) und nach 15 Minuten, 30 Minuten und einer Stunde Reaktionszeit eine Probe entnommen und mit TMSCl versetzt. Bei erfolgreicher Deprotonierung kann Verbindung **45** mittels GC-MS detektiert werden. Eine reproduzierbare Deprotonierung zu **43c** mit hohen Umsätzen erzielte ausschließlich die Schlosser Base, welche in Hinblick auf GC-MS-Analysen das Edukt **42c** bei -20 °C innerhalb einer halben Stunde vollständig deprotoniert. Unter Einsatz von Phenylbordichlorid konnte ein boryliertes Produkt erhalten werden, welches jedoch mutmaßlich gegenüber der Aufarbeitung mit Methanol instabil war, sodass lediglich Solvolyseprodukt **46** mittels Massenspektrometrie detektiert werden konnte (Abbildung 71). Versuche mittels sterisch anspruchsvollerer Substituenten am Bor die Stabilität von Produkt **44b** zu erhöhen, wurden nicht unternommen. Aufgrund der scheinbar mangelhaften Stabilität von **44b** konnten zudem keine Versuche zur Dehydrierung zum **41$_R$** vorgenommen werden.

4.3.1.2 Elektrophile Borylierung von Imin-Vorstufen

Im Rahmen der Sequenz aus Deprotonierung und elektrophiler Borylierung können auch Imin-Präkursoren eingesetzt werden. Diese machen die abschließende Oxidation obsolet. Stattdessen bildet sich Zielverbindung **41$_R$** über eine Tautomerisierung (Abbildung 72).

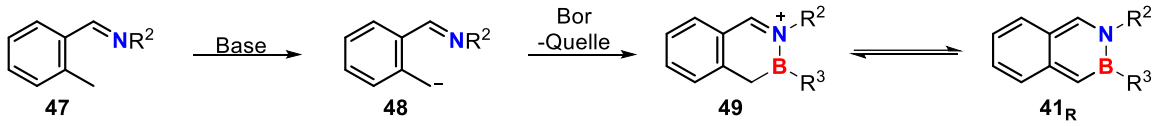


Abbildung 72. Mögliche Syntheseroute für **41$_R$** über eine Sequenz aus Deprotonierung und Borylierung ausgehend von geeigneten Imin-Vorstufen.

Weder **47** noch **53** wurden zuvor hergestellt jedoch ließen sich Protokolle für verwandte Verbindungen für deren Synthese problemlos anwenden,[203-205] sodass die Imine in wenigen Syntheseschritten mit hohen Ausbeuten präpariert werden konnten (Abbildung 73).

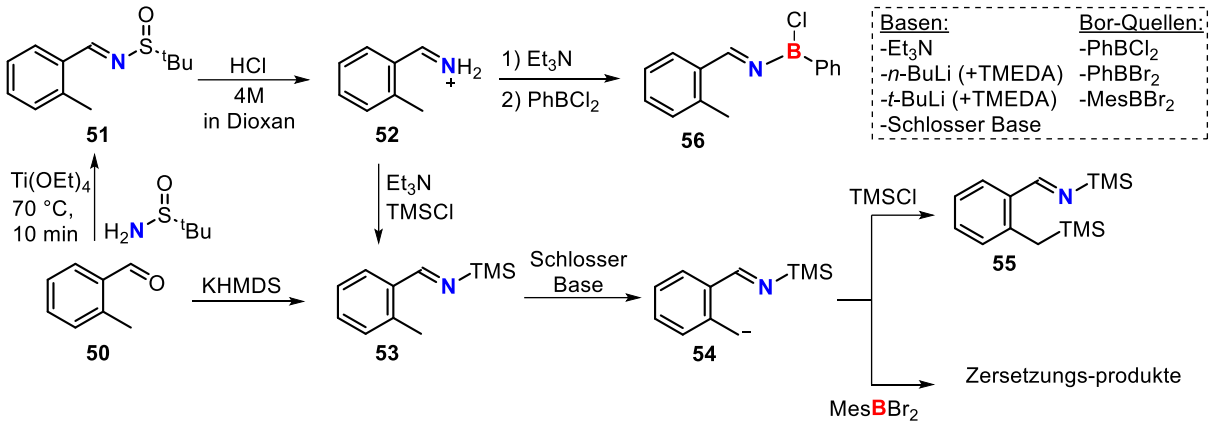


Abbildung 73. Synthese der Imine **52** und **53**, sowie deren Deprotonierung und Reaktion mit verschiedenen Elektrophilen.

Analog zu den bereits diskutierten Aminen blieb die Herstellung di-anionischer Spezies unter Einsatz verschiedener Basen erneut erfolglos. Mittels Massenspektrometrie konnte nach einer Deprotonierung mit Triethylamin und Borylierung mit $PhBCl_2$ geringe Mengen von Imin **56** nachgewiesen werden (Abbildung 73). Dieser Befund bestätigt, dass diese Base zu schwach ist, um die benzylische Methyl-Gruppe zu deprotonieren.

Um ausschließlich die Deprotonierung des Tolyl-CH_3-Fragments zu optimieren, wurde Iminium **52** einer Sequenz aus Deprotonierung und Umsatz mit Trimethylsilylchlorid unterzogen. Bei erfolgreicher Deprotonierung entstehen silylierte Produkte, welche mittels GC-MS nachgewiesen werden können. In allen Versuchen belegte die GC-MS-Analyse der Reaktionsgemische das Auftreten vielfältiger Zersetzungsprodukte.

Durch den Einsatz des silyl-geschützten Imins **53** in Kombination mit der Schlosser Base gelang es Verbindung **55** herzustellen und mittels GC-MS nachzuweisen. Angesichts der zuvor beobachteten Instabilität von **44b** wurde für die Borylierung $MesBBr_2$ eingesetzt. Mehrere Versuchsreihen führten jedoch ausschließlich zur Bildung unbekannter Zersetzungsprodukte.

Als mögliche Ursache hierfür ist der erhöhte sterische Anspruch des Mesityl-Substituenten anzuführen, welcher gezielt gewählt wurde, um das Produkt vor nukleophilen Angriffen am Bor zu schützen. Gleichzeitig ist jedoch denkbar, dass dieser sperrige Substituent den gewünschten nukleophilen Angriff von **54** am Bor hindert. Insbesondere eine unvollständige Deprotonierung zum Zeitpunkt der Zugabe des $MesBBr_2$ begünstigt folglich die direkte Reaktion zwischen Komponenten der Schlosser Base und der Borquelle. Die Güte der Deprotonierung mit dieser Base wurde bislang ausschließlich auf Grundlage der oben beschriebenen GC-MS-Experimente nach Umsetzung mit Trimethylsilylchlorid beurteilt. Da das Produkt in diesem Zusammenhang weder isoliert noch quantifiziert wurde, kann eine Zersetzung von **53** oder **54** zu kleineren Fragmenten, die in der GC-MS nicht nachgewiesen werden können, nicht ausgeschlossen

werden. Als möglicher Ausgangspunkt für derartige Zersetzungsprozesse ist insbesondere der nukleophile Angriff verschiedener Bestandteile der Schlosser Base am elektrophilen Kohlenstoff des Imins (**53**) zu nennen.

4.3.1.3 Ringerweiterung von Isoindol-Derivaten

Im Jahr 2019 gelang Yorimitsu *et al.* die Synthese von 1,2-BN-Naphthalin im Rahmen einer aromatischen Metamorphose von Indol-Derivaten.[148] Hierbei eröffnet der Austausch der Indol- gegen Isoindol-Derivate hypothetisch Zugang zu 2,3-BN-Naphthalinen. Die hierfür erforderlichen Isoindole wurden entsprechen einer Synthesevorschirft von Suginome *et al.* ausgehend von 1,2-*bis*-(Brommethyl)benzol in zwei Syntheseschritten hergestellt (Abbildung 74).[206] Anschließend erfolgt nach Yorimitsu die reduktive Ringöffnung mit anschließender Borylierung in einer Eintopfreaktion.

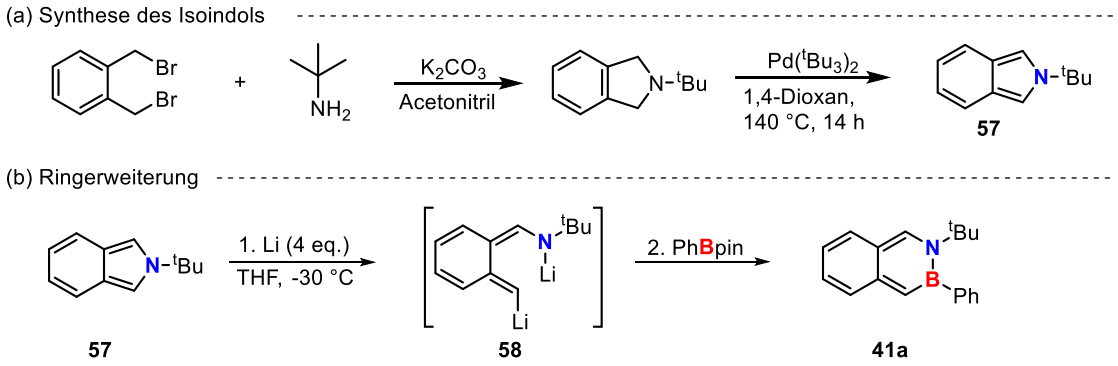


Abbildung 74. Synthese von Isoindol **57** nach Suginome *et al.* und nachfolgender Umsatz mit elementarem Lithium und PhB(pin) angelehnt an Yorimitsu *et al*.

Nach chromatographischer Auftrennung des Reaktionsgemisches konnte ein Großteil des Isoindols **57** zurückgewonnen werden. Da 1,2,-*bis*-Phenyl-1,2-BN-naphthalin mittels wässriger Aufarbeitung und anschließender Säulenchromatographie gereinigt wird,[206] wurde angenommen, dass auch die Zielverbindung **41a** gegenüber derartigen Protokollen stabil ist. Eine Zersetzung der Zielverbindung während der Aufarbeitung an Luft kann jedoch nicht vollständig ausgeschlossen werden. Indizien hierfür, etwa in Form einer Verfärbung oder Trübung der Reaktionslösung an Luft, waren nicht festzustellen. Vor dem Hintergrund der hohen Menge an re-isolierten Isoindol (**57**) und dem Ausbleiben jeglicher Nebenprodukte liegt nahe, dass bereits die reduktive Ringöffnung durch elementares Lithium nicht oder nur zu sehr geringem Umfang abgelaufen ist.

4.3.1.4 Diels-Alder-Reaktionen mit 1,2,3,6-Tetrahydro-1,2-Azaborinin

Im Verlauf der etablierten Synthese für 1,2-Dihydro-1,2-azaborinin-Derivat **4** fällt 1,2,3,6-Tetrahydroazaborinin **59** als Vorstufe an. Diese ist unter inerten Bedingungen stabil und kann über lange Zeiträume hinweg gelagert werden. Um die Stabilität der Verbindung auch an Luft zu gewährleisten, wird ähnlich zu den 1,2-Dihydroazaborininen mittels elektrophiler Substitution ein Mesityl-Fragment am Bor eingeführt (Abbildung 75). Als Nukleophil kommt dabei die entsprechende Organolithium-Verbindung zum Einsatz.

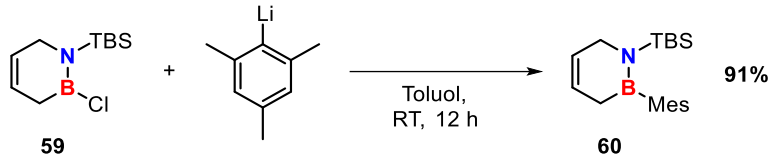


Abbildung 75. Kinetische Stabilisierung des Tetrahydroazaborinins **59**, durch die Substitution mit einem sterisch anspruchsvollen Mesityl-Rest.

Das so erhaltene Tetrahydroazaborinin **60** stellt ein moderates Dienophil für Diels-Alder-Reaktionen mit normalem Elektronenbedarf dar. Abgesehen von der Abspaltung der TBS-Schutzgruppe am Stickstoff bieten sich jedoch keine unmittelbaren Ansatzpunkte für eine weiterführende Funktionalisierung, sodass Verbindung **60** nicht weiter modifiziert wurde.

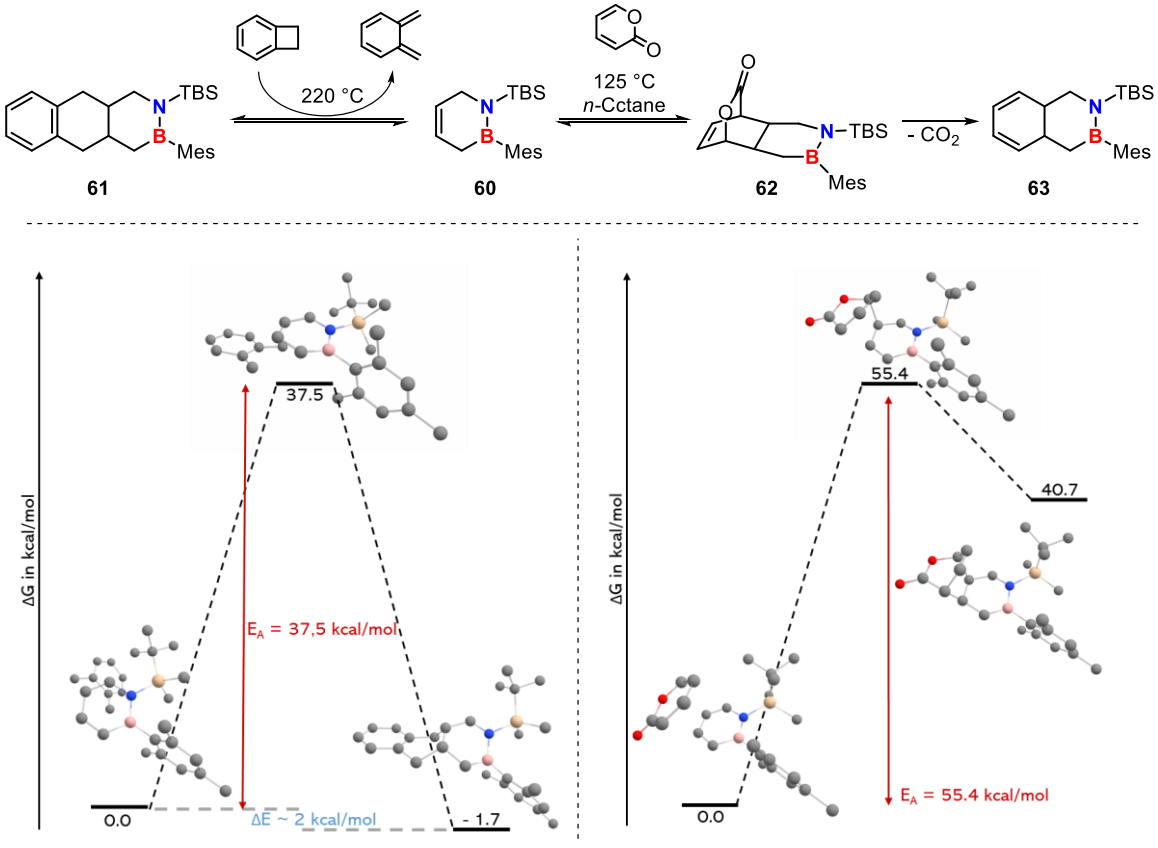


Abbildung 76. Diels-Alder Reaktionen von Tetrahydroazaborinin **60** mit verschiedenen Dienen und deren berechnetes Energieprofil.

Als Dienophile wurden insbesondere Verbindungen erwogen, die nicht zyklisch sind und folglich keine bizyklischen Diels-Alder-Addukte bedingen. Zusätzlich wurden heterozyklische Diene berücksichtigt, deren Diels–Alder-Addukte bei ausreichend hoher Temperatur über eine elektrozyklische Reaktion zu monozyklischen Verbindungen umgelagert werden können (siehe Abbildung 76).

Trotz drastischer Reaktionstemperaturen von bis zu 200 °C erfolgt kein Umsatz mit 5,6-Dimethyliden-cyclohexa-1,3-dien zur entsprechenden BN-Anthrachen-Vorstufe **61**. Genauso erzielt die Reaktion mit α-Pyron bei 125 °C keinen Umsatz. Quantenchemische Berechnungen (M06-2X/6-311+G(d,p)) weißen diesen Reaktionen Aktivierungsbarrieren von 37.5 kcal/mol (5,6-Dimethyliden-cyclohexa-1,3-dien) und 55.4 kcal (α-Pyron) zu. Folglich sind die Reaktionen selbst bei den bereits sehr hohen Temperaturen thermisch nicht realisierbar.

Erfolgreich verlief dagegen die Diels-Alder-Reaktion mit 2,3,4,5-Tetra-phenylcyclopentadienon. Nach mehrtägigem Umsatz (48-170 h) bei 150 °C kann Verbindung **65** in sehr guter Ausbeute isoliert werden (Abbildung 77). Aufgrund der hohen Reaktionstemperaturen unterliegt das Diels-Alder-Addukt (**64**) der sofortigen Eliminierung von Kohlenstoffmonoxid, welches als Gas aus der Reaktionslösung austritt. Die Abwesenheit des Carbonyl-Kohlenstoffes kann mittels ^{13}C-NMR- und HR-MS-Spektren bestätigt werden.

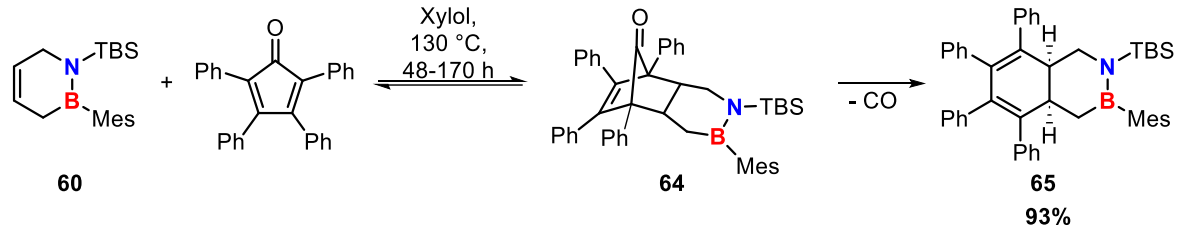
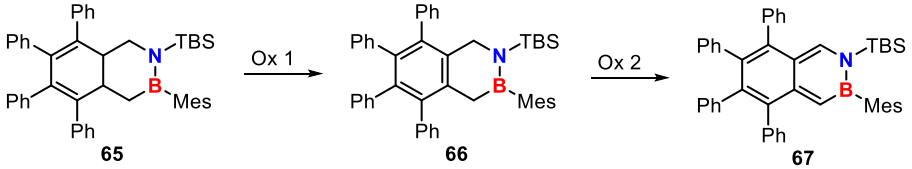


Abbildung 77. Diels-Alder Reaktion zwischen Tetrahydroazaborinin **60** und *tetra*-Phenylcyclopentadienon mit anschließender CO-Extrusion.

Die anschließende Oxidation zu **66** kann mit Palladium auf Aktivkohle (Pd/C), Dichlorodicyanobenzochinon (DDQ) oder Chloranil durchgeführt werden, wobei mit DDQ die besten Ausbeuten erzielt werden (siehe Tabelle 14).

Tabelle 14. Ausgewählte Ansätze der Optimierung der Oxidation von Verbindung **65** zu BN-Naphthalin-Präkursor **66** (Ox 1) und der anschließenden Oxidation von Verbindung **66** zu 2,3-BN-Naphthalin-Derivat **67** (Ox 2).



		Oxidationsmittel	Lösungsmittel	T / °C	Dauer / h	
Oxidation 1	1	Pd schwarz	Cyclohexen	100	20	0
	2		Decalin	200	1	66
	3	Pd/C	Cyclohexen	100	20	0
	4		Cyclohexen	200	1	31
	5		Decalin	200	5	50
	6	DDQ	DCE	RT	1	quant.
	7	Chloranil	Hexan/DCE	80	4	40
Oxidation 2	8	Pd/C	Decalin	250	12	0
	9	DDQ	Hexan	60	120	0[a]
	10		Cyclohexan	60	120	0
	11		Tetrachlorethan	60	170	0
	12		Tetrachlorethan	100	48	0
	13		Tetrachlorethan	150	48	0
	14	Pd/C + DDQ	Tetrachlorethan	100	48	0
	15	Chloranil	Tetrachlorethan	150	48	0
	16	TEMPO/O_2	Toluol	130	72	0
	17	TEMPO/$NiBr_2$/Phenanthrolin	Toluol	95	20	0

[a] Es konnten geringe Mengen des Diels-Alder Produktes von Zielverbindung **67** mit DDQ isoliert werden.

Die zweite Oxidation kann mittels Palladium-Katalyse nicht realisiert werden. In Hinblick auf quantenchemischen Berechnungen (M06-2X/6-311+G(d,p)) begründet sich dieses Verhalten über die relativen energetischen Lagen von 2,3-BN-Naphthalin-Derivat **67** und Vorstufe **66**. Demnach erweist sich Verbindung **66** gegenüber der Zielverbindung (**67** + H_2) um 20.7 kcal/mol stabiler. Der in Abbildung 78 illustrierten, unkatalysierten Reaktionsverlauf verdeutlicht zudem die hohen Aktivierungsbarrieren der Oxidationen von 87.1 kcal/mol und 56.6 kcal/mol.

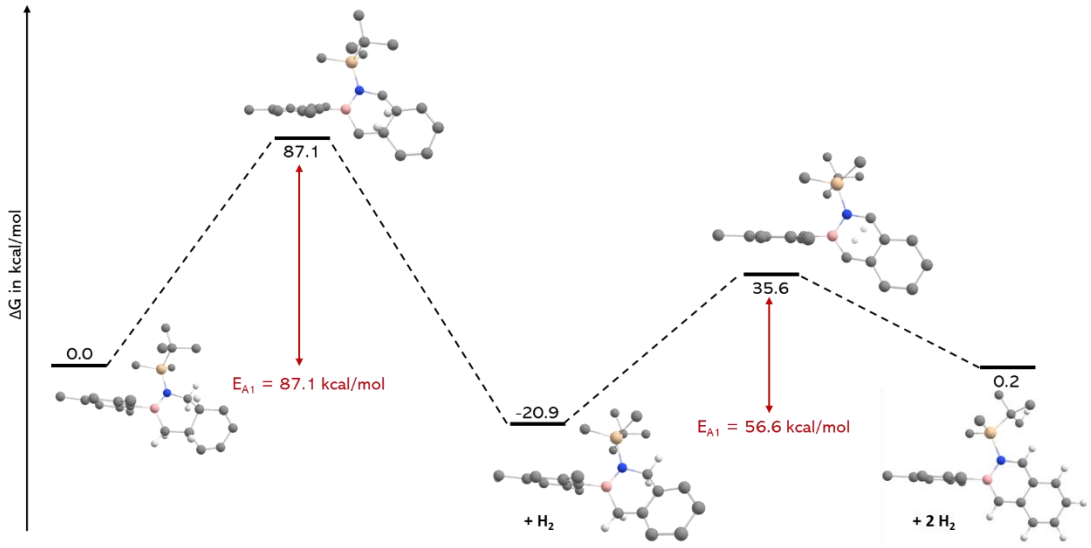


Abbildung 78. Energieprofil der Oxidation von Verbindung **64** über Intermediat **65** zu Zielverbindung **66** in Abwesenheit eines Katalysators, berechnet mittels M06-2X/6-311+G(d,p).Die vier Phenyl-Substituenten wurden nicht berücksichtigt, um den Rechenaufwand zu reduzieren.

Inwieweit der heterogenen Katalysator diese Barrieren zu modifizieren vermag, lässt sich auf Basis der vorliegenden Berechnungen nicht beurteilen. Offensichtlich ist jedoch, dass die Aktivierungsbarriere für die Rückreaktion von **67** zu **66** deutlich geringer ausfällt. Da derartige Palladium-katalysierte (De-)Hydrierungsreaktionen bei hinreichend hoher Temperatur reversibel verlaufen und die Reaktion zum thermodynamischen Minimum lenken, kann auch unter harschen Reaktionstemperaturen (T > 200 °C) keinerlei Produkt (**67**) detektiert werden (Tabelle 14).

Im Gegensatz dazu erfahren Oxidationsmittel wie DDQ und Chloranil im Verlauf der Reaktion eine Aromatisierung, wodurch die exergone Reaktionsbilanz der zweiten Dehydrierung überkompensiert werden könnte. Bei Temperaturen bis 60 °C ist jedoch keinerlei Reaktion festzustellen. Ab etwa 100 °C verfärbt sich die Reaktionslösung in Gegenwart von DDQ zügig schwarz. Nach einer Aufarbeitung mittels Filtration und Größenausschlusschromatographie werden geringe Mengen des Eduktes wiedergewonnen. Neben vielen, sehr kleinen Fraktionen unbekannter Nebenprodukte konnte Bizyklus **68** isoliert und mittels NMR-Spektroskopie und HR-MS charakterisiert werden (Abbildung 79).

Es handelt sich hierbei um das Diels-Alder Addukt von DDQ und Zielverbindung **67**, welche indirekt belegt, dass DDQ imstande ist Präkursor **66** zu oxidieren. Jedoch zeigt das Produkt unter den vorherrschenden Reaktionsbedingungen eine hohe Reaktivität und neigt dazu, über verschiedene konkurrierende Reaktionskanäle weiter zu reagieren.

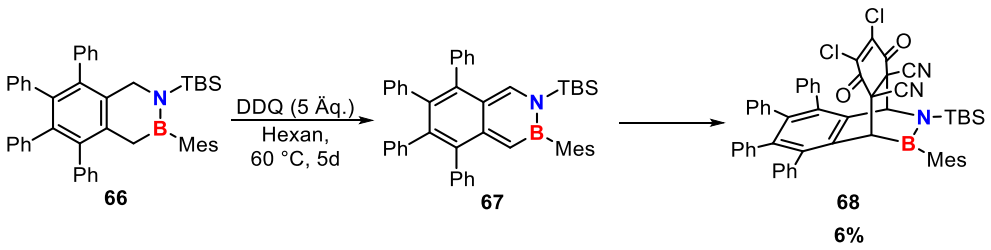


Abbildung 79. Oxidation von Verbindung **66** mittels DDQ und anschließende Diels-Alder Reaktion des Produkts mit diesem Chinon-Derivat.

Aufgrund der größeren Chlor-Substituenten im Chloranil ist mit diesem Oxidationsmittel kein derartiges Diels-Alder-Addukt zu beobachten. Ebenso bleibt die für DDQ beobachtete schwarze Färbung der Reaktionslösung aus. Stattdessen erfolgt ein Farbumschlag von gelb (Chloranil) zu orange-rot (korrespondierendes Hydrochinon) ein, was den antiziperten Reaktionsverlauf suggeriert. Dennoch resultieren auch aus diesen Reaktionsansätzen zahlreiche Nebenprodukte, die bislang nicht eindeutig charakterisiert oder als Zielverbindung **67** identifiziert werden konnten.

Verschiedene für Naphthalin beschriebene Synthesen ausgehend von hydrierten Analogen (siehe Tabelle 14) bedingen einen Abbau zu unbekannten Produkten (Eintrag 15) oder keinen Umsatz (Eintrag 14),[207] weshalb der Einsatz von Chinon-Derivaten die bislang attraktivste Lösung darstellt. Um die Problematik der hohen Reaktionstemperaturen zu überkommen, welche mutmaßlich ein Schlüsselfaktor für die beobachteten Zersetzungs- bzw. Nebenreaktionen darstellt, ist der Einsatz anderer Chinon-Derivate denkbar. Versuche, durch eine Kombination von Palladium-Katalyse (Pd/C) und DDQ, Wasserstoff unter milderen Reaktionsbedingungen auf das Chinon zu übertragen, blieben ebenfalls erfolglos (Eintrag 16). Auch nach mehrtägiger Reaktion wurde lediglich Vorstufe **66** erhalten.

Interessant erscheint der Umsatz mit starken Elektronenakzeptoren wie 7,7,8,8-Tetracyanochinodimethan oder Tetracyanoethylen. Im Gegensatz zu Chinonen, welche formal ein Wasserstoffmolekül addieren, erfolgt für diese Spezies die Aufnahme eines einzelnen Elektrons zum Radikalanion.[208]

4.4 Optimierung einer Flow-Synthese für 1,2-Dihydro-1,2-azaborinin Derivate

Neben dem in dieser Arbeit häufig eingesetzten 1-(*tert*-Butyldimethylsilyl)-2-chlor-1,2-dihydro-1,2-azaborinin (**4**) eignet sich auch 2-Butoxy-1,2-dihydro-1,2-azaborinin (**72**)[41] als Ausgangsmaterial für vielfältige *late-stage*-Funktionalisierungen (siehe auch Kapitel 2.3.1, Abbildung 80). Gegenüber **4** verkürzt dieses die Reaktionssequenz auf drei Stufen, da beide Verbindungen zur Synthese des Boramins **70** kommerziell erhältlich sind. Letzteres enthält im Vergleich zu **69** keine Bor-Halogenid-Bindung, was die Reaktivität gegenüber Nukleophilen reduziert. Während sich **69** auch unter inerter Atmosphäre z. B. in einer Glovbox zügig zersetzt, kann **70** unter Schutzgas über Monate hinweg gelagert werden.

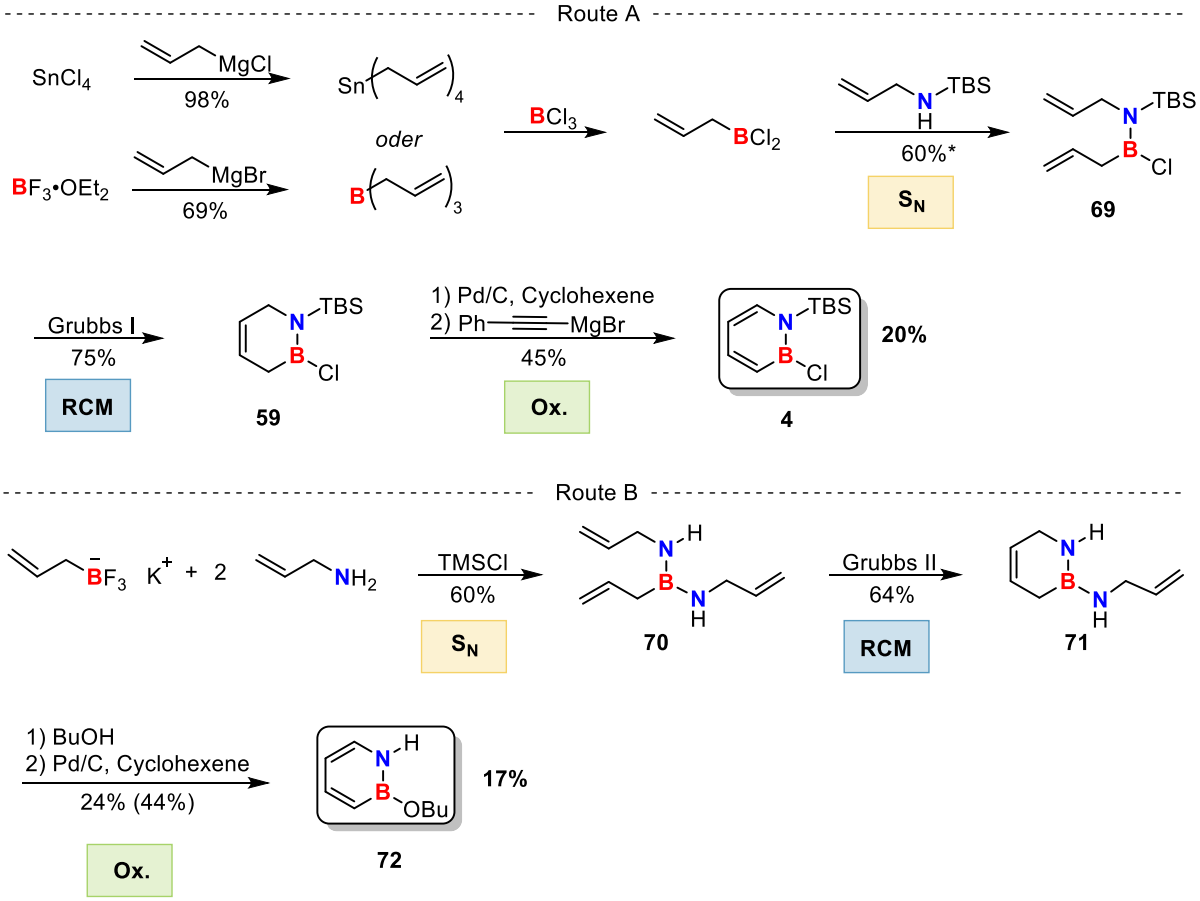


Abbildung 80. Verschiedene Synthesesequenzen für Dihydroazaborinine, die eine vielfältige Variation der Substituenten aller sechs Positionen des Heteroaromaten zulassen. * Ausbeute über 2 Schritte.

In beiden Syntheserouten erfolgt eine katalytische Ringschlussmetathese (RCM) mit Übergangsmetallcarbenen zu den Verbindungen **59** und **71**. Anschließend erfolgt für **59** direkt eine Oxidation mit Palladium auf Aktivkohle, während **71** zuvor mit *n*-Butanol versetzt wird, um den Substituenten am Bor zu ersetzen.

Bereits im Rahmen meiner Masterarbeit konnte demonstriert werden, dass die Ringschlussmetathese von **70** mit Grubbs-II-Katalysatoren realisiert werden kann, wobei insbesondere unter Verwendung eines Durchflussreaktors hohe Umsätze erzielt werden. Zudem ist es möglich alle Syntheseschritte der Route B ohne Aufarbeitung hintereinander durchzuführen, was eine Überführung der anschließenden Schritte in ein Durchflusssystem eröffnet und im Folgenden untersucht wurde.

Während die Experimente der Masterarbeit in einem 3D-gedruckten PEEK-Reaktor (Polyetheretherketon, V= 450 µL) durchgeführt wurden, kommt im Folgenden ein Durchflusssystem von *Vapourtec*, sowie verschiedene Reaktoren desselben Herstellers zum Einsatz.

4.4.1 Optimierung der Ringschlussmetathese

Im Verlauf der Ringschlussmetathese entsteht Ethen-Gas, das aus der Reaktionslösung austritt und in den ersten Versuchen dazu führte, dass die effektive Verweildauer im Reaktor deutlich unter der anhand der eingestellten Flussrate erwarteten Retentionszeit lag. Um zu verhindern, dass Teile des Reaktionsgemisches durch die intensive Gasentwicklung vorzeitig aus dem Reaktor ausgetragen werden, wurde der Einsatz von Rückdruckregulatoren untersucht. In Übereinstimmung mit den vorausgegangenen Experimenten kam dabei eine 0.13 M Lösung des Katalysators (0.7 mL) sowie reines Boramin **69** (0.5 g) zum Einsatz.

Tabelle 15. Ansätze zur Optimierung der Ringschlussmetathese im Durchflussreaktor mittels Variation der Menge des Katalysators und der Reaktionszeit.

Nr.	Rückdruck (bar)	Katalysator (mol%)	t (min)	Umsatz (%)
1	5	1.5	5	57
2	5	3	5	67
3	5	5	5	80
4	5	5	10	90

Die Injektion erfolgt automatisiert und aufgrund der kleinen Probenmenge mit Hilfe sog. *sample loops*. Hierbei handelt es sich um Schläuche mit definiertem Volumen (1 mL), die über ein 6-Wege-Ventil sowohl mit einer HPLC-Pumpe als auch mit dem Reaktor verbunden sind. Durch die Möglichkeit, den Zeitpunkt der Verbindung der *sample loop* mit dem Reaktor im Vorfeld zu programmieren, kann das Risiko unerwünschter zeitlicher Verzögerungen bei der Injektion minimiert werden. Ebenfalls in Anbetracht der geringen Probenmenge wurde ein

Microchip-Reaktor aus Glas (V = 1.5 mL) eingesetzt (siehe Abbildung 81). Die Quantifizierung des Umsatzes erfolgte, in Analogie zu den vorangegangenen Versuchen, mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie.

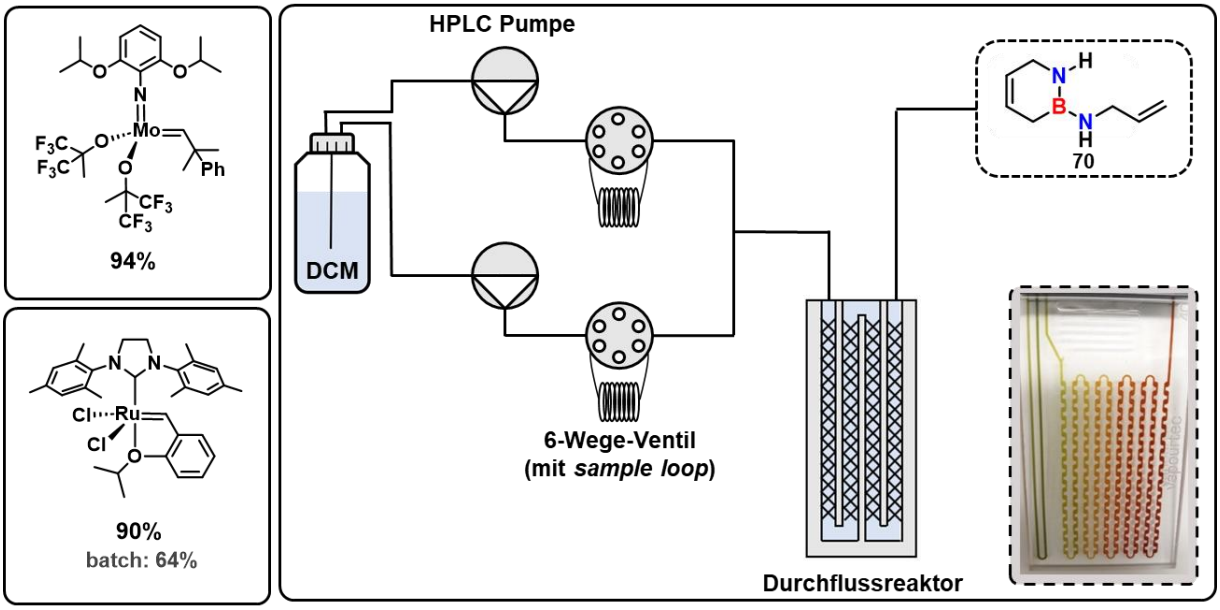


Abbildung 81. Abbildung des ursprünglich von Liu *et al*.[41] für die Ringschlussmetathese eingesetzten Schrock Carbens (oben links) sowie des Grubbs II (Grubbs-Hoveyda) Katalysators (oben mittig), der in den beschriebenen Experimenten verwendet wurde, sowie ein Foto des Microchip Reaktors während der Reaktion (oben rechts). Der untere Teil der Abbildung zeigt den schematischen Aufbau des Durchflusssystems.

Bei einem Rückdruck von 5 bar ist keine Gasentwicklung zu beobachten, stattdessen zeigt sich eine gleichmäßiger Farbumschlag der Reaktionslösung von grün nach rot, welcher auf den eingesetzten Grubbs-II-Katalysator zurückgeht. Darüber hinaus erwiesen sich 5 mol% des Katalysators und eine Reaktionszeit von 10 Minuten als optimal (Tabelle 15).

4.4.2 Ringschlussmetathese im präparativen Maßstab

Die bisherigen Testansätze eigneten sich durch ihren geringen Verbrauch hervorragend für die Optimierung der Reaktionsbedingungen, lassen jedoch keinen Raum für eine Aufarbeitung der einzelnen Reaktionsansätze, da deren Volumen zu niedrig für eine Destillation ist. Um neben dem Umsatz auch die isolierbare Ausbeute zu ermitteln, wurde die Reaktion im größeren Maßstab mit 4.5 g des Bordiamins **70** durchgeführt. Wie in den Vorversuchen kam eine 0.13 M Lösung des Katalysators zur Anwendung. Abweichend von den bisherigen Experimenten wurde Boramin **70** zusätzlich im Verhältnis 1:1 mit Dichlormethan verdünnt. Daraus resultieren identische Flussraten für beide Reaktanden. In Anbetracht der vergrößerten Probenmenge wurde ein Schlauchreaktor mit Mischsegment (V = 20 mL) eingesetzt, wobei die Reaktanden über Vorratsgefäße anstelle von *sample loops* zugeführt wurden (Abbildung 82).

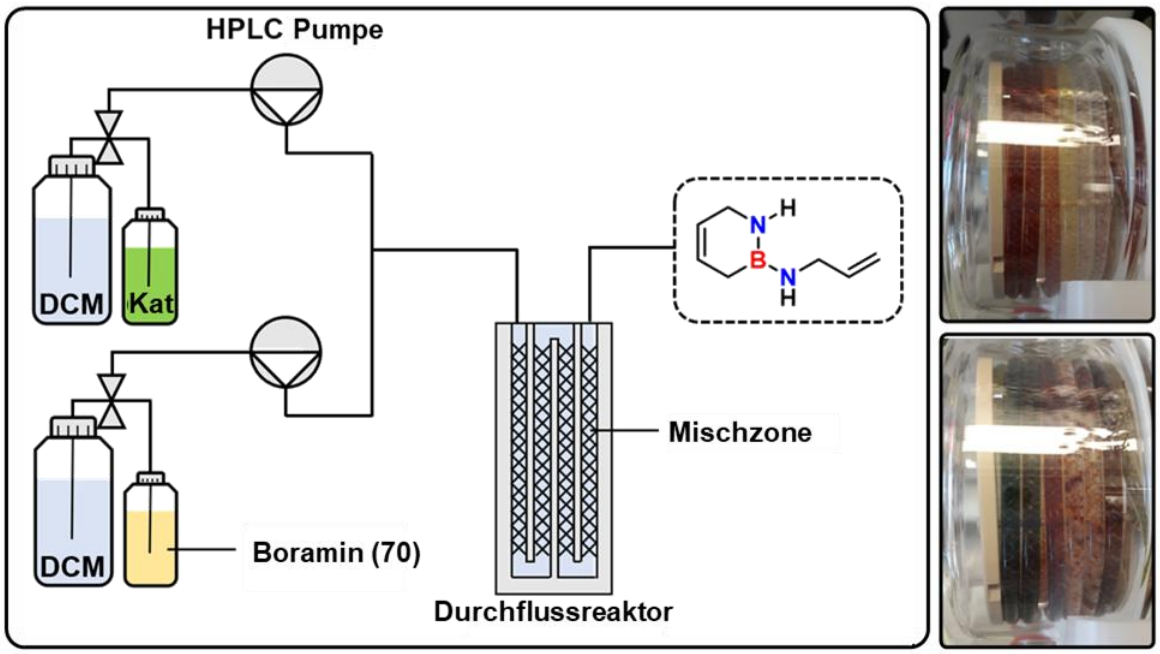


Abbildung 82. Schematische Darstellung des Durchflusssystems der Ringschlussmetathese im größeren Maßstab, sowie Fotos des Reaktors in beiden Versuchsansätzen.

Bereits im ersten Durchlauf zeigte sich, dass ein Rückdruck von 5 bar nicht mehr ausreicht, um das bei der Reaktion gebildete Ethen vollständig in Lösung zu halten. Die intensive Gasbildung führte im Reaktor zu massiver Blasenbildung, was wiederholt Einbrüche in der Pumpleistung und teilweise Notabschaltungen der Pumpen verursachte. Ein erheblicher Teil des Reaktionsgemisches wurde dadurch gemeinsam mit dem Ethen vorzeitig aus dem Reaktor ausgetragen. Im Auffangbehältnis war eine fortgesetzte Gasentwicklung aus der Reaktionslösung zu beobachten, was verdeutlicht, dass die unter diesen Bedingungen erzielte Ausbeute in ihrer Charakteristik eher einer klassischen Batch-Synthese entspricht als einem kontinuierlichen Durchflussprozess.

Tabelle 16. Ausbeuten der beiden durchgeführten Ringschlussmetathesen von Verbindung **70** unter Verwendung verschiedener Rückdruckregulatoren.

Nr.	Rückdruck (bar)	m (**70**) / g	Kat. / mol%	t / min	Ausbeute / % (%)
1	5	4.5	5	10	48
2	8	4.5	5	10	65
3	8	5.0	5	10	58
4	8	5.0	5	5	80

Durch das Erhöhen des Rückdruckes auf 8 bar konnte die Gasentwicklung im Reaktor effektiv unterdrückt werden. Dennoch kam es im Verlauf des Experiments wiederholt zu Fehlermeldungen, die einen Stopp der Pumpen auslösten und eine Verzögerung der Retentionszeit nach sich zogen. Zudem konnte ein Fehler lediglich durch das Spülen der betroffenen HPLC-Pumpe mit Lösungsmittel behoben werden, wodurch ein Teil des Reaktanden (**70**) in den Abfall gelangte.

Letztlich wird beim Einsatz von Reaktanden-Gebinden in der Regel nicht die gesamte Menge des Reaktanden in das System injiziert, da andernfalls das Risiko besteht, dass Luft bzw. Inertgas in die HPLC-Pumpe gelangt. Da HPLC-Pumpen keine Gase oder Suspensionen fördern können, würde dies zu einem vollständigen Abbruch der Pumpleistung führen. Aus diesem Grund wurde die Injektion beider Reaktanden gezielt vorzeitig gestoppt, sodass 0.2 g des Boramins nicht in das System überführt wurden. Dieser Umstand wurde für die Berechnung der Ausbeuten (Tabelle 16) berücksichtigt.

Das zweite Experiment führte unter diesen Bedingungen zu einer isolierten Ausbeute von 65% (nach Vakuumdestillation). Neben den bereits genannten Schwierigkeiten im Verlauf der Synthese, ist auch die Vakuumdestillation der geringen Produktmenge ($V \approx 2$ mL) als potentielle Ursache für weitere Verluste zu berücksichtigen, da nach der Destillation Rückstände in Vorlage und Destillationsbrücke zurückbleiben, die sich bei kleineren Produktmengen prozentual stärker auf die Ausbeute auswirken.

Nachdem noch ein weiteres Experiment vergleichbare Schwierigkeiten aufwies (Eintrag 3), konntem die Rückschlag-Ventile der HPLC-Pumpen als Verursacher für die Vielfältigen Fehlermeldungen identifiziert werden. Im Anschluss an deren Reinigung wurden letztlich auch im größeren Reaktionsmaßstab die hohen Umsätze erzielt, die in der Optimierung des Reaktionsschritts ersichtlich waren. Entsprechend verbesserte sich auch die isolierte Ausbeute auf 80% (nach der Vakuumdestillation, Tabelle 16).

4.4.3 Optimierung der Solvolyse mit n-Butanol

Auch die anschließende Solvolyse von **70** mit *n*-Butanol findet in Dichlormethan und gemäß der Synthesevorschrift von Liu *et al.* bei Raumtemperatur statt.[41] Unter Verwendung klassischer nasschemischer Synthesetechniken beträgt die Reaktionsdauer etwa 16 Stunden. Um diese zu verkürzen, wurden unterschiedliche Reaktionstemperaturen erprobt, wobei das Sieden des flüchtigen Lösungsmittels durch Rückdruck-Regulatoren unterbunden wurde (siehe Tabelle 17).

Analog zur Optimierung der Ringschlussmetathese werden zunächst Versuche mit sehr geringen Mengen des Boramins **70** durchgeführt, um den Verbrauch dieser wertvollen Vorstufe zu minimieren. Tetrahydroazaborinin **70** (128 mg) wird über eine *sample loop* zugeführt. Da es sich bei *n*-Butanol um ein kommerziell erhältliches und unempfindliches Edukt handelt, kann dieses problemlos als Gebinde an das Durchflusssystem angeschlossen werden. Die zuvor diskutierte Problematik von Rückständen im Gebinde, kann in diesem Fall umgangen werden, in dem eine deutlich größere Menge *n*-Butanol vorgelegt wird, während lediglich die benötigte Menge injiziert wird (Abbildung 83). Für beide Reaktanden erfolgt die Injektion erneut automatisiert entsprechend eines zuvor programmierten Ablaufes, um Verzögerungen zu minimieren und eine reproduzierbare Dosierung sicherzustellen.

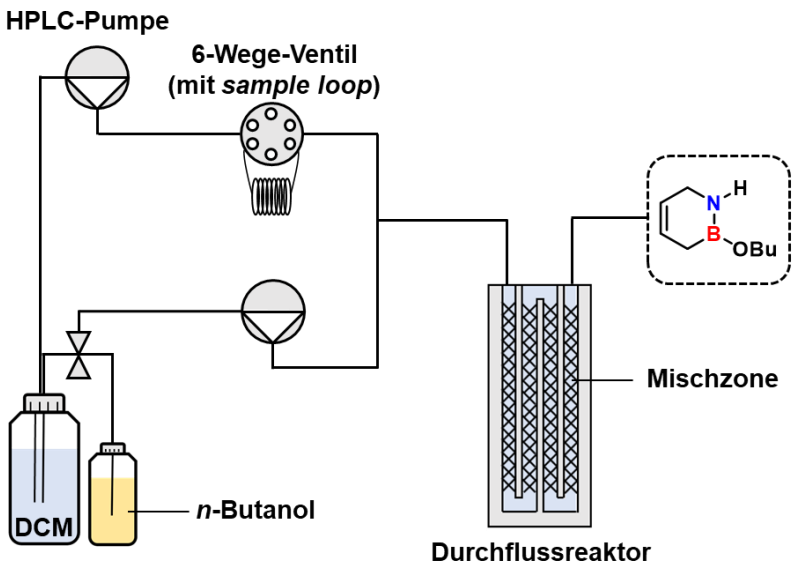


Abbildung 83. Schematische Darstellung des Aufbaus des Durchflusssystems für die Solvolyse mit *n*-Butanol.

Sowohl bei 100 °C, als auch bei 90 °C und 80 °C ist nach einer Stunde Verweildauer im Reaktor mittels ^{1}H- und ^{11}B-NMR vollständiger Umsatz zu verzeichnen. Bei 100 °C weist die Reaktionslösung eine blass-gelbliche Verfärbung auf, was als Indiz für Zersetzung oder

Nebenreaktionen gedeutet werden kann. Entsprechende zusätzlich Signale im ^{1}H- und ^{11}B-NMR des Rohproduktes wurden jedoch nicht detektiert.

Um einen möglichst sauberen und zügigen Umsatz zu generieren, wurden insbesondere bei 80 °C kürzere Reaktionszeiten untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass bereits nach etwa 45 Minuten ein nahezu quantitativer Umsatz erreicht wird (Tabelle 17). Bei 100 °C scheinen vergleichbare Umsätze bereist in einem Drittel der Zeit realisierbar, wobei die Problematik potenzieller Nebenprodukte, erkennbar an der Verfärbung der Reaktionslösung, auch bei verkürzten Reaktionszeiten bestehen bleibt.

Tabelle 17. Ausgewählte Ansätze der Optimierung der Solvolyse von **71** mit *n*-Butanol. Es erfolgte eine Anpassung der Reaktionstemperatur und -dauer.

Nr.	Rückdruck (bar)	T (°C)	t (min)	Umsatz (%) (%)
1	8	80	30	70
2	8	80	45	98
3	8	80	60	quant
4	8	90	60	quant
5	8	100	15	70
6	8	100	60	quant

4.4.4 Optimierung der Dehydrierung

Da es sich bei Palladium auf Aktivkohle um einen heterogenen Katalysator handelt, ergibt sich im abschließenden Schritt der Synthese eine Suspension, welche die HPLC-Pumpen schädigen oder das Durchfluss-System verstopfen kann. Eine alternative Förderung der Suspension mittels Peristaltikpumpen wäre prinzipiell möglich, da diese sowohl Suspensionen als auch Gase befördern können, allerdings empfindlich gegenüber vielen Lösungsmitteln sind. Da Hexan und Dichlormethane gemäß Herstellerangaben zu einem schnellen Verschleiß führen, wurde von einem Einsatz dieser Pumpen abgesehen. Stattdessen wurde der Katalysator in einer zuvor geleerten und gereinigten HPLC-Säule immobilisiert (siehe Abbildung 84). Dabei verhindert eine Stück Baumwolle, dass Pd/C zusammen mit der Reaktionslösung aus der Säule austritt. Die Präparation dieser Säule erfolgt in der Glovebox unter Verwendung von zuvor *in vacuo* ausgeheiztem (550 °C, $5 \cdot 10^{-3}$ mbar) Katalysator. Zu Versuchsbeginn wird die Säule mit reinem Cyclohexen ohne Reaktand gespült. Aufgrund der großen Oberfläche der Aktivkohle kommt es hierbei zu starker Wärmeentwicklung, bis hin zum Sieden des Lösungsmittels und einem Rückdruck von 17.1 bar.

Obwohl die Reaktion bei 70 °C durchgeführt wird, beträgt die Reaktionsdauer der klassischen Synthese 24 Stunden. Aufgrund des deutlich veränderten Reaktionsablaufes im Durchflusssystem wurde zunächst nicht höher geheizt, sondern ein zyklisch geschlossener Aufbau eingesetzt (siehe Abbildung 84), der es ermöglicht den Umsatz je Durchgang zu ermitteln. Weil sich in der HPLC-Säule 0.9 g Pd/C befanden wurden je Experiment 0.5 g des Tetrahydroazaborinin **71** eingesetzt, sodass das Verhältnis zwischen Reaktand und Katalysator gegenüber der klassischen Synthese unverändert bleibt.

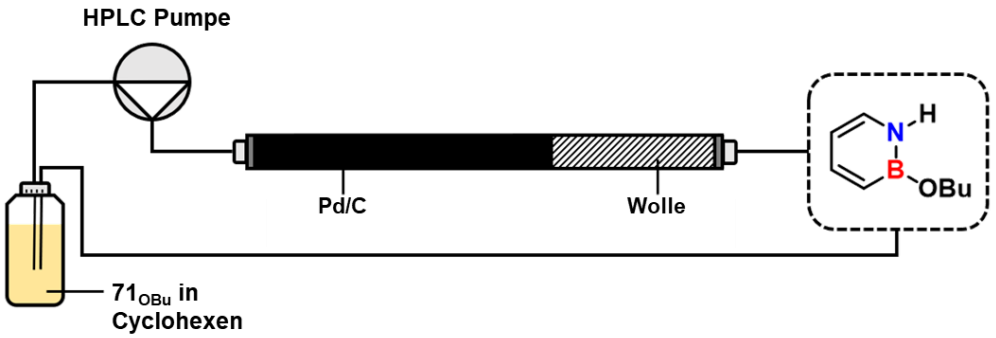


Abbildung 84. Schematischer Aufbau des Durchflusssystems für die Dehydrierung von **71** mit Pd/C.

Bereits nach einem Durchlauf kann mittels ^{11}B-NMR ein Umsatz von etwa 50% festgestellt werden. Bei der verwendeten Flussrate (0.8 mL/min) entspricht das einer Reaktionsdauer von 30 Minuten. Nach einem zweiten Durchlauf ist mittels ^{1}H- und ^{11}B-Spektroskopie kein Edukt mehr erkennbar. Dieses Resultat ließ sich mit derselben Pd/C-Säule ein weiteres Mal reproduzieren. Ein drittes Experiment mit der gleichen Säule musste aus Zeitgründen bereits nach 30 Minuten abgebrochen werden (Tabelle 18). Hier lagen erneut 50% Umsatz vor, was suggeriert, dass auch in diesem Experiment nach nur zwei Durchläufe quantitativer Umsatz erreicht worden wäre.

Tabelle 18. Ausbeute der drei Experimente zur Dehydrierung von Tetrahydroazaborinin **71** mit Pd/C in Cyclohexen. Für alle Experimente wurde die selbe Pd/C-gepackte HPLC-Säule eingesetzt.

Nr.	Rückdruck (bar)	T (°C)	t (min)	Umsatz zu **72** (%)
1	7.5-9	45-70	30	50
		70	60	quant
2		70	60	quant
3		70	30	50

4.4.5 Konsekutive Durchführung mehrerer Schritte

Bezüglich der anfangs angesprochenen konsekutiven Durchführung mehrerer Schritte im Durchflusssystem wurden lediglich erste Experimente durchgeführt, bei denen Ringschlussmetathese und Solvolyse subsequent durchgeführt wurden. Trotz eines vergleichsweise großen Ansatzes von 4 g Tetrahydroazaborinin **70** kann für die Ringschlussmetathese der Microchip-Reaktor (V = 1.5 mL) eingesetzt werden, weil die Flussrate ausreichend niedrig gewählt werden muss, um eine Durchflusszeit von 60 Minuten für den zweiten Reaktionsschritt in einem 20 mL Schlauch-Reaktor zu gewährleisten (Abbildung 85). Wie in Abschnitt 5.4.1 optimiert, werden 5 mol% Grubbs-II-Katalysator und zwei Äquivalente *n*-Butanol eingesetzt. Die Ringschlussmetathese wird bei Raumtemperatur durchgeführt, während der zweite Reaktionsschritt bei 80 °C erfolgt.

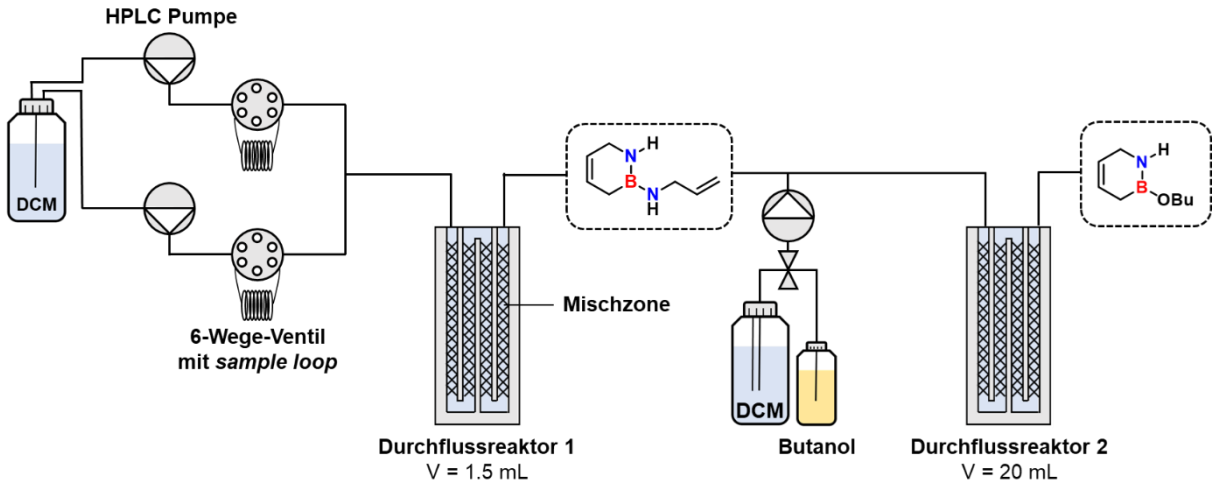


Abbildung 85. Aufbau des Durchflusssystems für die subsequente Durchführung der Ringschlussmetathese (**69** →**70**) und der Solvolyse von Tetrahydroazaborinin **70** mit *n*-Butanol.

Während der Durchführung traten erneut verschiedenen Fehlermeldungen auf. Um die Reaktion fortzusetzen, mussten die beiden HPLC-Pumpen mehrfach gespült werden, wobei unbekannte Mengen der Reaktanden verloren gingen.

Obwohl die NMR-Spektren des Rohproduktes bereits darauf hindeuteten, dass eine Mischung aus verschiedenen Verbindungen vorlag, wurde bei der Vakuumdestillation nur eine Fraktion erhalten. Diese bestand hauptsächlich aus Edukt (**69**), aber auch den beiden Produkten **70** und **71** und enthielt darüber hinaus unbekannte Verunreinigungen. Das verdeutlicht, dass beide Reaktionen nicht quantitativ abgelaufen sind.

Insbesondere der scheinbar niedrige Umsatz der Ringschlussmetathese, die zuvor bereits im größeren Maßstab erfolgreich durchgeführt worden war, war überraschend. Ein Referenzversuch, bei dem ausschließlich die Ringschlussmetathese durchgeführt wurde,

bestätigte diesen Befund. Hier zeigten sich im ^{1}H-NMR Spektrum erneut einen sehr niedrigen Umsatz. Dieser kann auch durch die wiederholte Zugabe von Grubbs-II-Katalysator zur Reaktionslösung und rühren bei Raumtemperatur über Nacht nicht verbessert werden. Das deutet darauf hin, dass der verwendete Katalysator, u. U. im Rahmen seiner längeren Lagerung zumindest in Teilen zersetzt hat oder noch Verunreinigungen im Edukt (**69**) vorhanden sind, die den Katalysator vergiften.

5. Fazit

Im Rahmen dieser Arbeit konnten effektive Methoden zur gezielten Funktionalisierung der 1-, 2-, 3- und 5-Position von Dihydroazaborininen etabliert und erfolgreich angewandt werden. Die Ergebnisse zum Einfluss der Substituenten an Position 1 (N) und 2 (B) bestätigen dabei die bereits während der Masterarbeit gewonnenen Erkenntnisse: Der sterische Anspruch des Substituenten am Stickstoff bestimmt die thermische Stabilität des entsprechenden Photoisomers, während die Variation der Methylierung von Phenyl-Resten am Bor einen deutlichen Einfluss auf die kinetische Stabilität des Dihydroazaborinins selbst ausübt. Für alle untersuchten, isomerisierenden 1,2-substituierten Azaborinine wurde ausschließlich die Bildung der entsprechenden *Dewar*-Isomere beobachtet.

Dies gilt ebenso für die hergestellten 1,2,3-substituierten Dihydroazaborinine. Eine eingehende Untersuchung des elektronischen Einflusses des C3-Substituenten mittels Hammett-Analyse erlaubte Rückschlüsse auf den Mechanismus der thermischen Ringöffnung vom *Dewar*-Isomer zum Dihydroazaborinin. Dieser verläuft schrittweise über ein flaches Intermediat, in dem das Boratom in Abhängigkeit vom elektronischen Effekt des C3-Substituenten unterschiedlich stabilisiert wird.

Sofern der Substituent in C3-Position ein 2-Biphenyl ist, kann neben der Isomerisierung zum *Dewar*-Isomer auch eine elektrozyklische Kaskadenreaktion bestehend aus einer photochemischen 6π-Elektrozyklisierung gefolgt von einer thermischen [1,5]-H-Verschiebung auftreten. Aufbauend auf den zuvor gewonnenen Erkenntnissen zum Einfluss des Substituenten am Stickstoff war es möglich, durch eine simple, einstufige Derivatisierung des Ausgangsmaterials die Isomerisierung zum *Dewar*-Isomer zu unterdrücken.

Wird neben dem Substituenten in C3-Position ein weiterer Rest in C5 des Kohlenstoffrückgrats eingeführt, entsteht unter Belichtung (280-400 nm) das Benzvalen-Isomer der Dihydroazaborinine. Im Rahmen dieser Reaktion kommt es zu einem Positionsaustausch der Kohlenstoffatome C3 und C4 einschließlich des C3-Substituenten. In weiterführenden Untersuchungen konnte das *Dewar*-Isomer als Reaktionsintermediat identifiziert werden. Die Folgereaktion des *Dewar*-Isomers wird durch den Aryl-Substituenten in C5 zugänglich, da dieser die Ausbildung eines angeregten Ladungstransfer-Zustandes begünstigt, der

anschließend zum Benzvalen-Isomer relaxiert. Durch gezielte schmalbandige LED-Belichtungen konnte für diese 1,2,3,5-substituierten Verbindungen zudem eine Re-Isomerisierung vom Benzvalen-Isomer zum *Dewar*-Isomer sowie vom *Dewar*-Isomer zum Dihydroazaborinin erreicht werden, was den ersten Nachweis einer photochemischen Rückreaktion für derartige Verbindungen darstellt.

Auch die Erweiterung des π-Systems hin zu Benzazaborininen wurde experimentell untersucht. Da die Zielverbindung 2,3-BN-Naphthalin bislang nicht in der Literatur beschrieben ist, wurden verschiedene Strategien zu deren Synthese erprobt. Dabei konnte eine geeignete Vorstufe erfolgreich in größerem Maßstab isoliert werden. Die abschließende Umsetzung dieses Präkursors zum 2,3-BN-Naphthalin blieb jedoch erfolglos.

Eine systematische, theoretische Untersuchung des Einflusses elektronenschiebender und -ziehender Substituenten auf die thermische Ringöffnung des *Dewar*-Isomers zeigte keine klaren Trends hinsichtlich Aktivierungsbarriere oder Energiedichte des Systems. Eine signifikante Veränderung des Reaktionsmechanismus wurde lediglich für Substitutionen am Bor mit elektronenschiebenden Gruppen berechnet.

Letztlich wurde angestrebt die Synthese eines vielfältig modifizierbaren Dihydroazaborinin-Präkursors in ein Durchflusssystem zu überführen, um die Ausbeuten zu erhöhen und den Prozess partiell zu automatisieren. Die einzelnen Schritte konnten in kleinen Testansätzen erfolgreich realisiert und optimiert werden. Ein Schritt konnte zudem erfolgreich in größerem Maßstab durchgeführt werden. Versuche zur Kopplung mehrerer Syntheseschritte blieben bislang erfolglos und bedürfen einer weiteren Optimierung.

6. Material und Methoden

6.1 Arbeitstechniken

Alle nachfolgenden Arbeitsschritte wurden, sofern nicht anders vermerkt, zum Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluss mittels Schlenktechnik oder Glove-Box (*UNIlab Pro*, *MBraun*) unter Argon- oder Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Glasgeräte wurden vor der Verwendung durch Ausheizen getrocknet. Handelsübliches Triethylamin (Wassergehalt ~ 0.2%) wurde vor der Verwendung zwei Stunden über KOH refluxiert und anschließend abdestilliert. Die verbleibenden, verwendeten Chemikalien wurden ohne weitere Aufarbeitung so umgesetzt, wie sie vom Hersteller erhalten wurden. Wasserfreie Lösungsmittel wurden entweder von *Thermo Fisher Scientific Inc.*, *Acros Organics B.V.B.A.* oder *Sigma-Aldrich* oder im Falle von Dichlormethan, Diethylether, *n*-Hexan, Tetrahydrofuran und Toluol aus einer SPS-800-Lösungsmitteltrocknungsanlage des Herstellers *MBraun* erhalten.

6.2 Analytik

NMR-Spektroskopie: Die Aufnahme von ^{1}H-, ^{13}C-{^{1}H}- und ^{11}B-{^{1}H}-NMR-Spektren erfolgte auf einem *Bruker Advance III HD 400 MHz* (^{1}H-Spektren), bei 101 MHz (^{13}C-{^{1}H}-Spektren) respektive 128 MHz (^{11}B-Spektren). Komplementär hierzu wurden Spektren dieser Kerne auf einem *Bruker Advance III HD 300 MHz NanoBay* bei 300 MHz (^{1}H-Spektren), 76 MHz (^{13}C-{^{1}H}-Spektren) und 96 MHz (^{11}B-{^{1}H}-Spektren) aufgenommen. Für Hochtemperatur-NMR-Messungen und NMR-Vollcharakterisierungen kamen ein *Bruker Avance III HDX 600* Spektrometer unter Verwendung einer Messfrequenz von 600 MHz (^{1}H-Spektren) oder 193 MHz (^{11}B-{^{1}H}-Spektren), ein *Bruker Avance III HDX 700* mit einer Messfrequenz von 700 MHz (^{1}H-Spektren) oder ein *Bruker Avance III HDX 400* bei 400 MHz (^{1}H-Spektren) zum Einsatz. Alle erhaltenen NMR-Spektren wurden anhand des Lösungsmittelpeaks referenziert. Hierbei wurden deuteriertes Dichlormethan (5.32 ppm),

Benzol (7.16 ppm), Chloroform (7.26 ppm), Cyclohexan (1.38 ppm), Tetrachlorethan (5.91 ppm) oder p-Xylol (2.19 ppm) von *Sigma-Aldrich* oder *Deutero* verwendet.[209-211]

MPLC-Chromatographie: Säulenchromatographische Aufreinigungen erfolgten an der *puriFlash 430* in Kombination von *Interchim* mit vorgepackten Kieselgel-Säulen (Partikelgröße: 20 µm). Die Detektion erfolgte mittels eines einem *puriFlash One Series* UV-Detektor (DAD 200-600 nm) desselben Herstellers.

Weitere Säulenchromatographien wurden manuell bei einem Druck von 0.3-0.4 bar mit Kieselgel als stationäre Phase (Partikelgröße: 40-60 µm, *Merck*) durchgeführt. Säulendurchmesser und Fraktionsgröße wurden in Abhängigkeit vom R_f-Wert der Verbindung gemäß Still *et al.* gewählt.[212]

Alle verwendeten Lösungsmittel wiesen (den Reinheitsgrad) HPLC-grade auf. Lösungsmittelgemische werden als V/V Verhältnis angegeben.

UV/VIS-Spektroskopie: Zur Bestimmung der Absorptionsmaxima der dargestellten 1,2-substituierten 1,2-Dihydro-1,2-azaborinine kam ein *Lambda 1050 UV/VIS/NIR Spektrometer* (*Perkin Elmer*) mit *3D WB* Detektionsmodul zum Einsatz, welches mit der zugehörigen Software *UV Win Lab* (Version 2.0.2) bedient wurde. Erfasst wurde hierbei der Wellenlängenbereich von 250 nm bis 850 nm. Alle eingesetzten Lösungsmittel wiesen eine Grenzwellenlänge unterhalb 250 nm auf und waren wasserfrei.

Ergänzende Messungen, sowie UV-Vis-Messungen unter simultaner Belichtung mittels LED´s, wurde an einem UV-Vis-Spektrometer der Marke *Avantes* durchgeführt. Dabei wurden eine *AvaLight-DH-S-BAL* Lichtquelle, ein *AvaSpec-ULS2048CL-EVO-RS* Detektor und die Software *AvaSoft 8* eingesetzt. Erfasst wurde der Wellenlängenbereich von 200 nm bis 600 nm.

Bestimmung der Fluoreszenzausbeute: Zur Ermittlung von Fluoreszenzquantenausbeuten wurde ein *FL 8500* Fluoreszenzspektrometer (*Perkin Elmer*) eingesetzt. Die Auswertung der erhaltenen Spektren erfolgte mit Hilfe der Open-Source-Software *SpectaGryph* (Version 1.2.16.1).[213]

Belichtungsexperimente: Für die Belichtung der 1,2-substituierten 1,2-Dihydro-1,2-azaborinine wurde eine 500 W Quecksilber-Lichtquelle von *Quantum Design Europe* in Kombination mit verschiedenen Strahlumlenkeinheit (90°) mit integriertem, dichroitischem Spiegel verwendet. Für UV-Vis-Proben wurden kollimierte modulare Micro-LEDs von *Prizmatix* eingesetzt, die mit dem *Avantes* Spektrometer kompatibel sind..

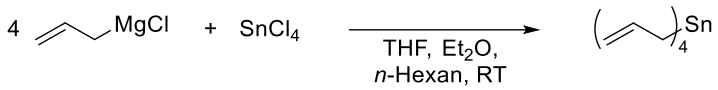
Analytische Dünnschichtchromatographie: Es wurden Kieselgelplatten mit Fluoreszenz-Indikator und einer Schichtdicke von 0.20 mm (*Macherey-Nagel*) verwendet. Die Detektion erfolgt mittels UV-Strahlung der Wellenlänge 254 nm und 365 nm. Dokumentiert wird die Laufhöhe der Substanz in Bezug auf die Laufmittelfront (R_f-Wert).

Massenspektrometrie: Die Aufnahme von Massenspektren erfolgte an einem *AmaZon SL* Massenspektrometer des Herstellers *Bruker*, welches über eine ESI und APCI Ionenquelle, sowie eine Ionenfalle als Analysator verfügt. Weitere Messungen unter Einsatz einer ESI-Ionenquelle wurden an einem XX von *Thermo Fisher Scientific* durchgeführt. Die Probenaufgabe wird an beiden Spektrometern als Direktaufgabe mittels Spritzenpumpe realisiert. Als Lösungsmittel kamen Dichlormethan, Acetonitril und Methanol zum Einsatz.

Für Messungen mit ASAP-Probeneinlass und ESI Ionisierung wurde ein *Exactive Plus Orbitrap MS* der Marke *Thermo Fisher Scientific* verwendet.

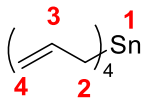
6.3 Synthesevorschriften

6.3.1 Tetraallylstannan



Die nachfolgende Synthese orientierte sich an einer Vorschrift Naruta *et al.*[214]

Zu einer Lösung von Zinn(IV)chlorid (12.0 mL, 103 mmol, 1 Äq.) in Tetrahydrofuran (200 mL) und Diethylether (100 mL) wird unter Rühren, über zwei Stunden Allylmagnesiumchlorid (1.7 M Lösung in Hexan, 250.0 mL, 425 mmol, 4 Äq.) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird für 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Rückstände der *Grignard*-Verbindung werden unter Eisbadkühlung durch die Zugabe von ges. Ammoniumchlorid-Lösung *gequencht*. Die organische Phase wird mit Diethylether (100 mL) erweitert und sukzessive mit destilliertem Wasser (2 × 200 mL) und ges. Natriumchlorid-Lösung (2 × 150 mL) gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen werden mit Diethylether (2 × 200 mL) extrahiert. Zur Verbesserung der Phasentrennung werden hierbei jeweils 50 mL Hexan zugesetzt. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels *in vacuo* wird Verbindung (**7**) (28,58 g, 101 mmol, 98%) als blassgelbes Öl erhalten.



$C_{12}H_{20}Sn$ (283.00 g/mol)

^{1}H-NMR (300 MHz, **C_6D_6**): δ = 5.86 (m, 1H, H-3), 4.86 (m, 2H, H-4), 1.81 (m, 2H, H-2), ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (101 MHz, **C_6D_6**): δ = 136.3 (C3), 111.3 (C4), 16.3 (C2) ppm.

^{119}Sn{^{1}H}-NMR (112 MHz, **C_6D_6**): δ = -48.7 ppm.

Die erhaltenen Signale stimmen mit den Literaturdaten überein.[214]

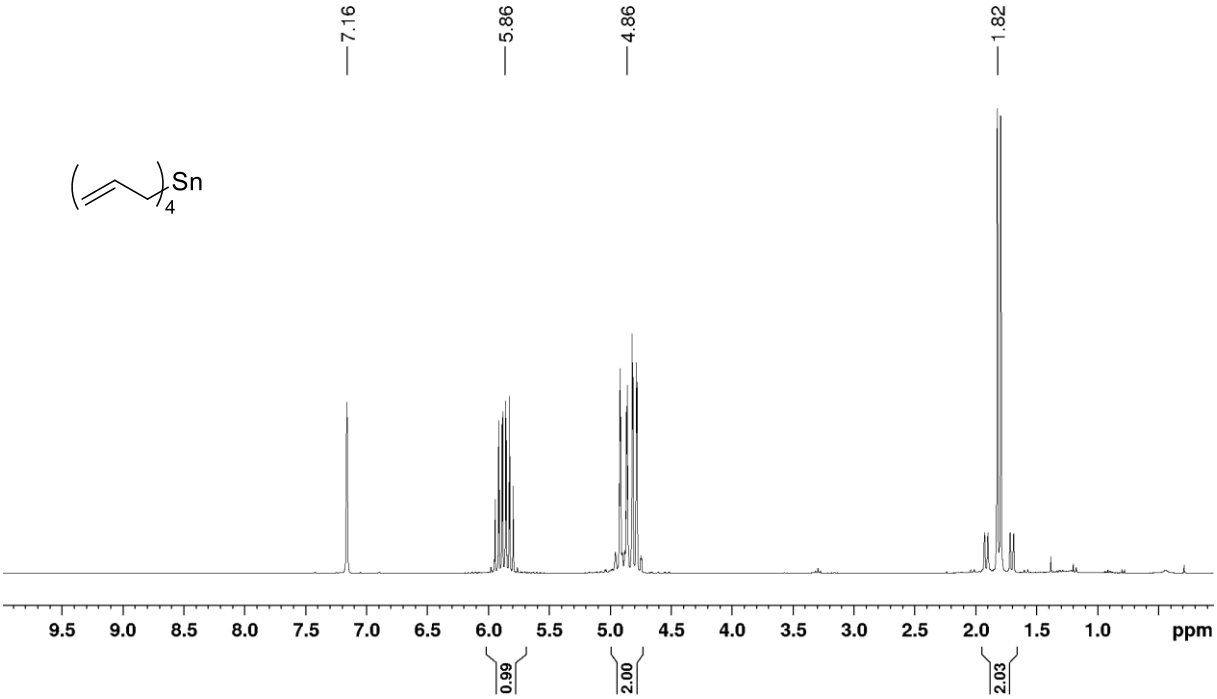


Abbildung 86. ^{1}H-NMR-Spektrum von Tetraallylstannan in C_6D_6 gemessen an einem 300 MHz Spektrometer.

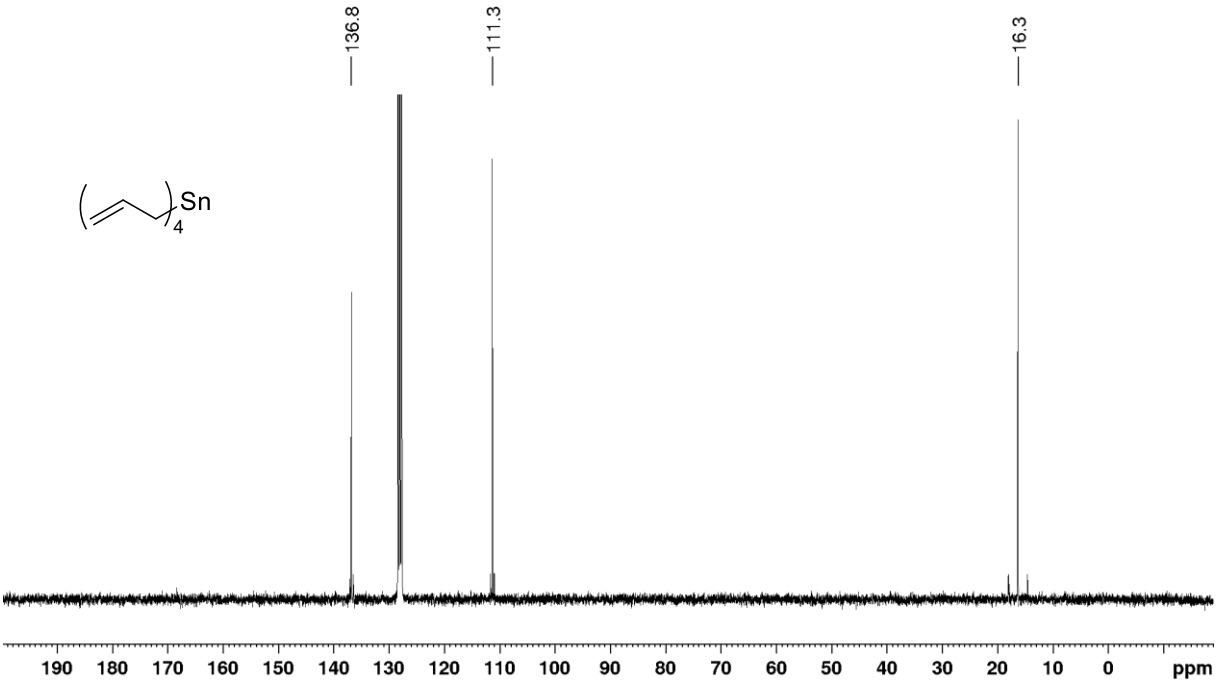


Abbildung 87. ^{13}C-{^{1}H}-NMR-Spektrum von Tetraallylstannan in C_6D_6 gemessen an einem 300 MHz Spektrometer.

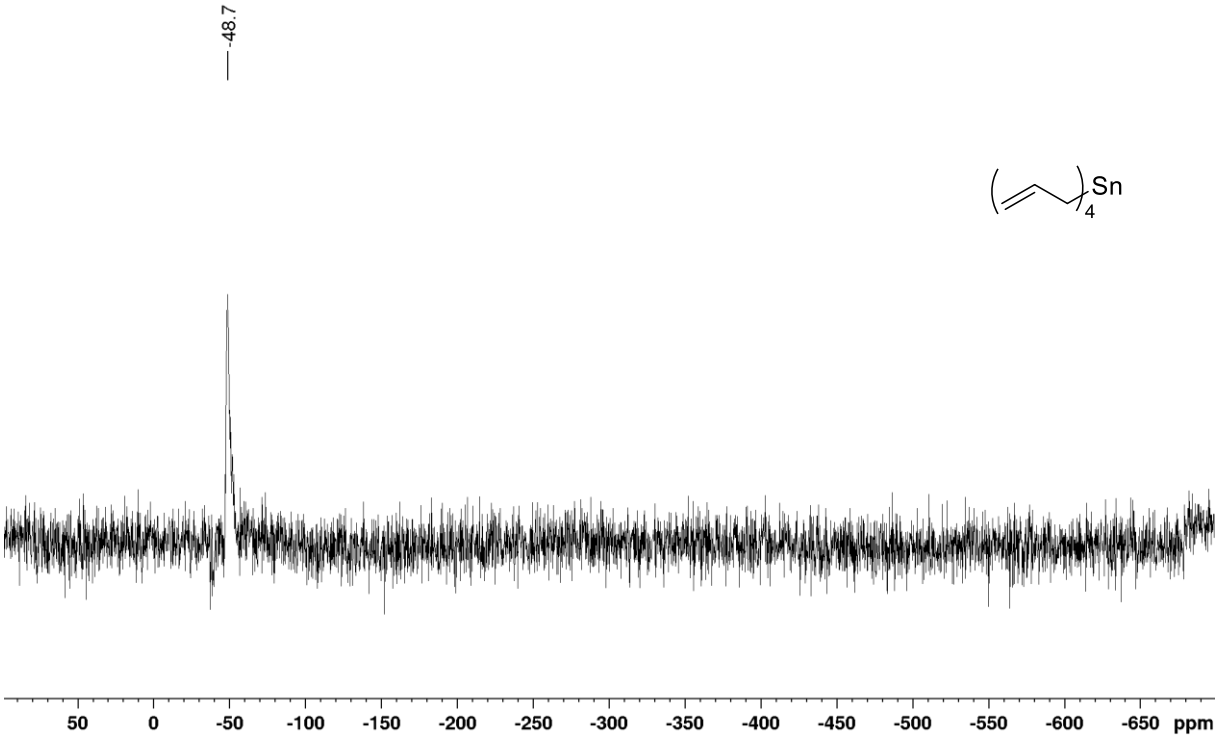
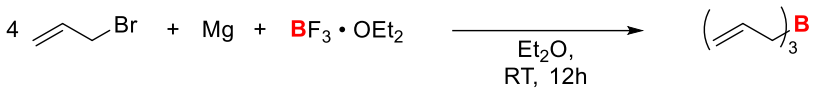


Abbildung 88. ^{119}Sn-{^{1}H}-NMR-Spektrum von Tetraallylstannan in C_6D_6 gemessen an einem 300 MHz Spektrometer.

6.3.2 Triallylboran

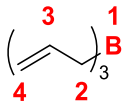


Die Synthese orientiert sich an Literaturvorschriften von Brown und Staubitz et al.[40, 215]

Ein ausgeheizter 2L-5-Hals-Kolben wird mit einem Rückflusskühler einem KPG-Rührer, Schutzgasanschluss, Septum und Stopfen ausgestattet und inertisiert. Magnesium-Späne (19.444 G, 0.8 mol, 4 Äq.) werden vorgelegt, im Vakkum ausgeheizt[2] und über Nacht mit Hilfe des KPG-Rührers fein gemahlen. Allylbromid (100 mL) wird sukzessive mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung (75 mL) und VE-Wasser (75 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer vakuumdestilliert (250 mbar, 40 °C).

Das Magnesium-Pulver wird in trockenem Diethylether (800 mL) suspendiert und Bortrifluorid-Dietyletherat (25 mL, 0.2 mol, 1 Äq.) hinzugegeben. Die Reaktion wird durch die portionsweise Zugabe (o.5 mL Portionen) von Allylbromid (2 mL) durch das Septum gestartet. Um einen leichten Reflux der Reaktion aufrechtzuerhalten, wird das übrige Allylbromid (50 mL, 0.6 mol, 4 Äq.) mit einer Spritzenpumpe (0.15 mL/min) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der KPG-Rührer wird abgeschaltet, sodass sich der entstehende zähe, schwarze Niederschlag absetzt. Der Überstand wird durch einen Schlauch direkt in die Vorlage eine unter Schutzgas stehenden Rotationsverdampfer überführt und der Diethylether evaporiert (600 mbar, 40 °C). Der Rückstand wird zweimal unter Schutzgas mit Diethylether (500 mL) extrahiert und der Überstand am Rotationsverdampfer eingeengt. Das Rohprodukt wird vakuumdestilliert (10 mbar, 35-40 °C). Es werden 18.4952 g Triallylboran (0.14 mol, 69%) erhalten.

[2] Hierbei ist darauf zu achten, dass der verwendete KPG-Rührraufsatz dicht ist, da ansonsten Sauerstoff in der Kühlfalle der Schlenk-Line einkondensiert werden könnte. Liegt ein Rührraufsatz aus Plastik vor sollte der KPG-Rührer generell erst nach dem Ausheizen des Magnesiums angebracht werden.



$C_9H_{12}B$ (134.03 g/mol)

^{1}H-NMR (300 MHz, **C_6D_6**): δ = 5.81 (m, 1H, H-2), 4.93 (m, 2H, H-3), 2.02 (m, 1H, H-1) ppm.

^{11}B{^{1}H}-NMR (128 MHz, **C_6D_6**): δ = 81.0 ppm.

Die erhaltenen Signale stimmen mit den Literaturdaten überein.[40]

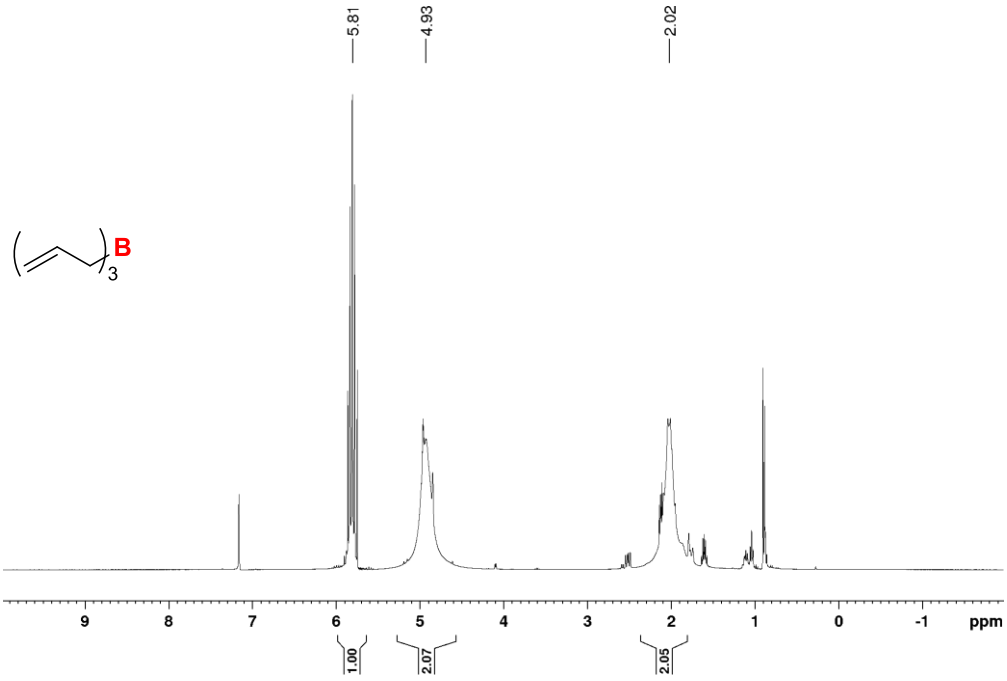


Abbildung 89. ^{1}H-NMR-Spektrum von Triallylboran in C_6D_6 gemessen an einem 400 MHz Spektrometer.

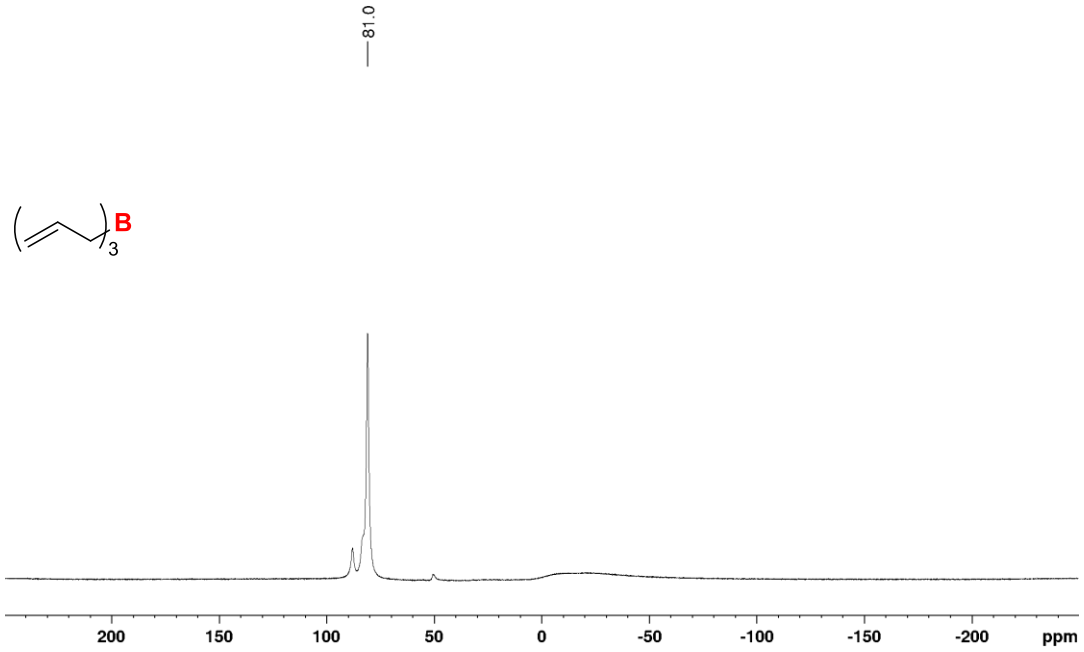
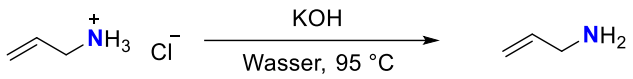


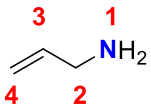
Abbildung 90. ^{11}B-{^{1}H}-NMR-Spektrum von Triallylboran in C_6D_6 gemessen an einem 400 MHz Spektrometer.

6.3.3 Allylamin



Die Synthese orientiert sich an einer Vorschrift von Leffler *et al*.[216]

In einem 100 mL Dreihalskolben ausgestattet mit einem 500 mL Tropftrichter und einer Destillationsbrücke wird Allylaminhydrochlorid (460 g, 5 mol, 1 Äq.) vorgelegt und unter Rühren auf 90 °C erhitzt. Parallel wird Kaliumhydroxid (400 g, 7 mol, 1.4 Äq.) unter Eisbadkühlung in Wasser (≈ 500 mL) vollständig gelöst.
Sobald das Ölbad die eingestellte Temperatur von 90 °C erreicht hat, wird die Kaliumhydroxid-Lösung langsam zugetropft. Das hierbei entstehende Allylamin wird bei 90 °C direkt abdestilliert. Nach beendeter Zugabe der Kaliumhydroxid-Lösung wird so lange weiter auf 90 °C erhitzt, bis die Destillation zum Erliegen kommt. Es werden 171.4 g Allylamin (0.3 mol, 60%) erhalten.



C_3H_7N (57.10 g/mol)

^{1}H-NMR (400 MHz, **CD_2Cl_2**): δ = 5.95 (m, 1H, H-3), 5.12 (dt, $^3J_{HH}$ = 17.2 Hz, 1H, H-4$_{trans}$), 4.99 (dt, $^3J_{HH}$ = 10.2 Hz, 1H, H-4$_{cis}$), 3.24 (ps. dt, 2H, H-2), 1.45 (br. s, 2H, H-1) ppm.

Die Daten stimmen mit der Literatur überein.[216]

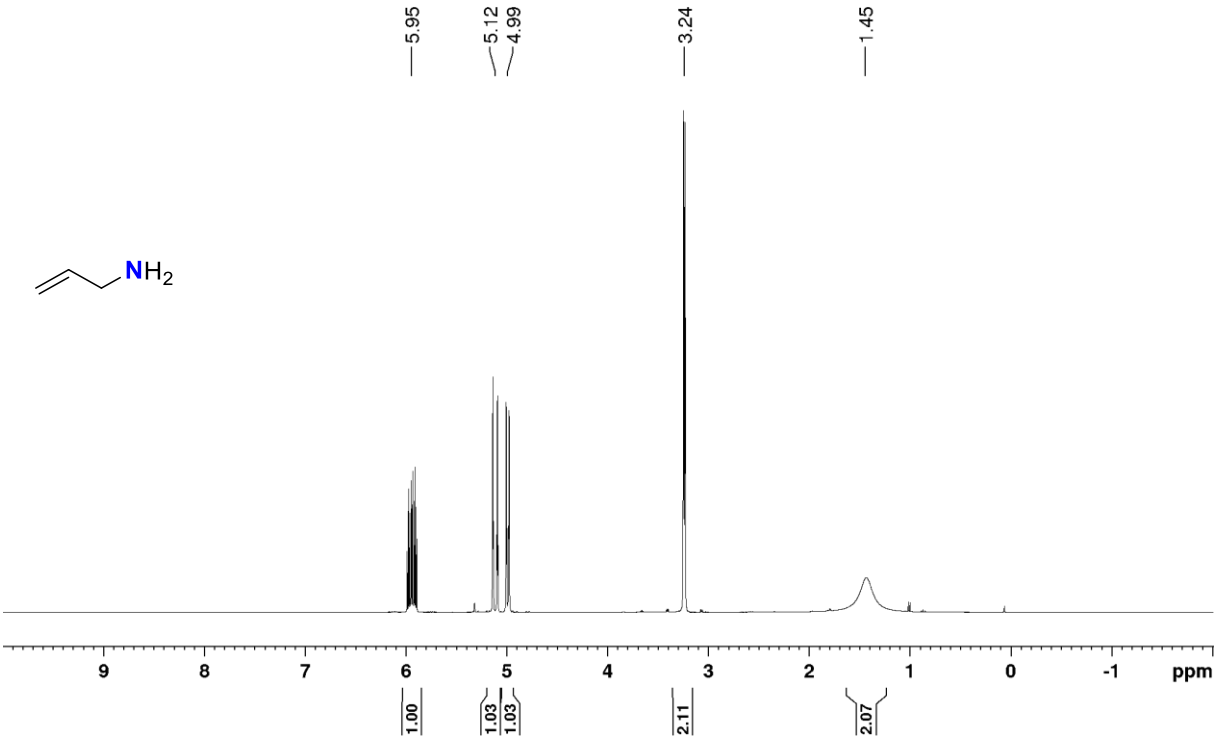
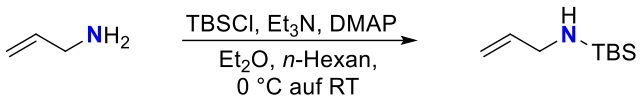


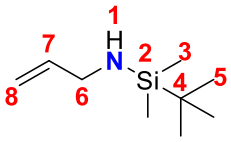
Abbildung 91. ^{1}H-NMR-Spektrum von Allylamin in CD_2Cl_2 gemessen an einem 400 MHz Spektrometer.

6.3.4 N-(tert-Butyldimethylsilyl)-N-allylamin



Die Synthese orientiert sich an einer Vorschrift von Tomioka *et al*.[217]

Allylamin (34 mL, 0.46 mol, 1Äq.) wird in trockenem Diethylether (150 mL) gelöst. Parallel werden Triethylamin (75 mL, 0.54 mol, 1.2 Äq.) und DMAP (1 g, 9 mmol, 2 mol%) in Diethylether (15 ml) gelöst und anschließend unter Rühren zur Lösung des Allylamins gegeben. Die resultierende Lösung wird im Eis-Kochsalzbad gekühlt und unter Rühren eine Lösung von *tert*-Butyldimethylsilylchlorid (69 g, 0.46 mol, 1 Äq.) in Diethylether (150 mL) langsam zugetropft. Die entstehende Suspension wird auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Feststoff wird über einen Büchner Trichter abfiltriert, das Filtrat am Rotationsverdampfer eingeengt und mit Hexan (50 mL) versetzt. Diese Lösung wird über eine P4-Fritte filtriert. Nach vollständiger Evaporation des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird das Rohprodukt vakuumdestilliert (15 mbar, 50-53 °C).[3] Es werden 65.4 g *N*-(*tert*-Butyldimethylsilyl)-*N*-allylamin (0.38 mol, 83%) erhalten.



$C_9H_{21}NSi$ (171.36 g/mol)

^{1}H-NMR (400 MHz, **CD_2Cl_2**): δ = 5.90 (m, 1H, H-7), 5.13 (dt, $^3J_{HH}$ = 17.2 Hz, 1H, H-8$_{trans}$), 4.96 (dt, $^3J_{HH}$ = 10.2 Hz, 1H, H-8$_{cis}$), 3.37 (ps. dt, 2H, H-6), 0.88 (s, 9H, H-5), 0.00 (s, 6H, H-3) ppm.

Die Daten stimmen mit der Literatur überein. [217]

[3] Bei 45 C-48 °C wird eine Vorfraktion erhalten, die neben dem Produkt hydrolysiertes TBSCl enthält.

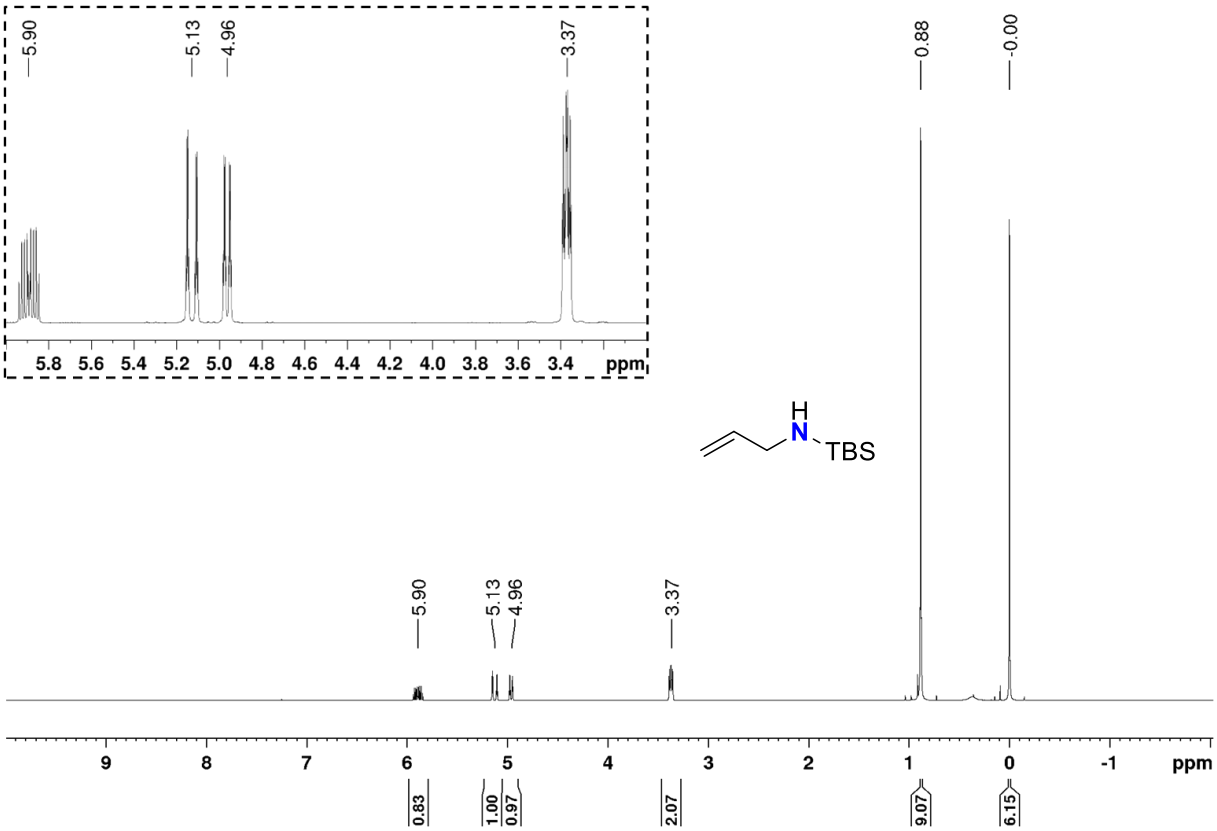
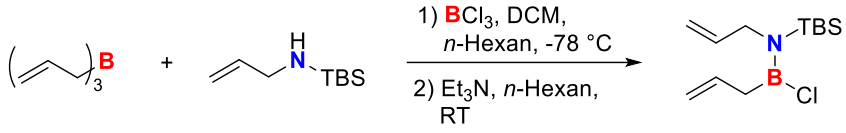


Abbildung 92. 1H-NMR-Spektrum von TBS-Allylamin in CD_2Cl_2 gemessen an einem 400 MHz Spektrometer.

6.3.5 N-allyl-N-(allylchloroboranyl)-1-(tert-butyldimethylsilyl)-amin (**69**)



Die nachstehende Synthese orientiert sich an einer Vorschrift von Richter *et al*.[120]

Dichlormethan (50 mL) wird vorgelegt und auf -78 °C abgekühlt. Eine kalte Lösung von Bortrichlorid (1M in Hexan, 230.0 mL, 230 mmol, 1 Äq.) wird zugegeben und ebenfalls auf -78 °C gekühlt. Triallylboran (15.5 g, 115 mmol, 0.5 Äq.) wird langsam zugetropft. Die erhaltene Reaktionslösung wird für eine Stunden bei -78 °C gerührt und daraufhin unter fortlaufender Kühlung eine Lösung von *N*-Allyl-*N*-*tert*-butyldimethylsilylamin (74 mL, 350 mmol, 1.5 Äq.) in Hexan (50 mL) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird mit trockenem Triethylamin (54 mL, 350 mmol, 1.5 Äq.) versetzt, langsam auf Raumtemperatur erwärmt und bei dieser für 12 Stunden gerührt. Der Dichlormethan-Anteil des Lösungsmittels wird *in vacuo* evaporiert und durch Hexan (200 mL) ersetzt. Nach der Filtration der resultierenden Lösung wird das Lösungsmittel vollständig evaporiert und das Rohprodukt **69** ohne weitere Aufarbeitung direkt weiter umgesetzt. Eine Vakuumdestillation ist nicht erforderlich kann aber bei 3.9×10^{-3} mbar und 60 °C. erfolgen.[4]

^{1}H-NMR (300 MHz, **CD_2Cl_2**): δ = 0.31/0.35 (s, 6H, H-9), 0.89/0.97 (s, 9H, H-11), 2.02/2.08 (br. s, 2H, H-3), 3.80/3.92 (m, 2H, H-8), 4.94 (m, 2H, H-5), 5.11 (m, 2H, H-6), 5.88 (m, 2H, H-4, H-7) ppm.
^{13}C-{^{1}H}-NMR (101 MHz, **CD_2Cl_2**): δ = -1.5/-1.8 (C9), 20.5 (C10), 27.3 (C11), 29.3 (s. br., C3), 50.3/51.3 (C8), 114.5/115.0 (C6), 114.8 (breit, C5), 136.1 (breit, C4), 137.2/138.4 (C7) ppm.
^{11}B-{^{1}H}-NMR (93 MHz, **CD_2Cl_2**): δ = 43.2 ppm.

Die erhaltenen Signale stimmen mit den Literaturdaten überein.[39]

[2] Die ^{1}H- und ^{13}C-{^{1}H}-NMR-Spektren belegen das Vorliegen zweier Rotamere des Produkts, aufgrund der partiellen Doppelbindung zwischen Bor und Stickstoff.

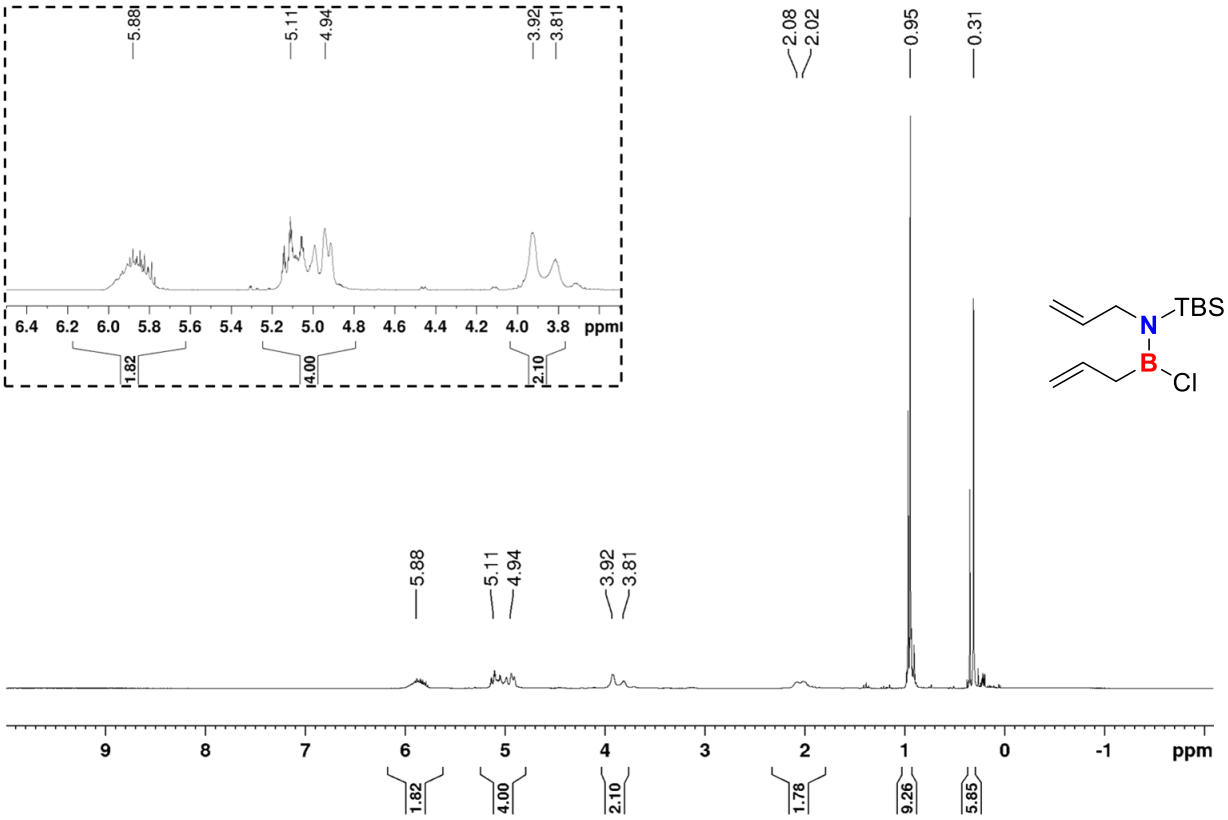


Abbildung 93. ^{1}H-NMR Spektrum von **69** in CD_2Cl_2 gemessen an einem 400 MHz Spektrometer.

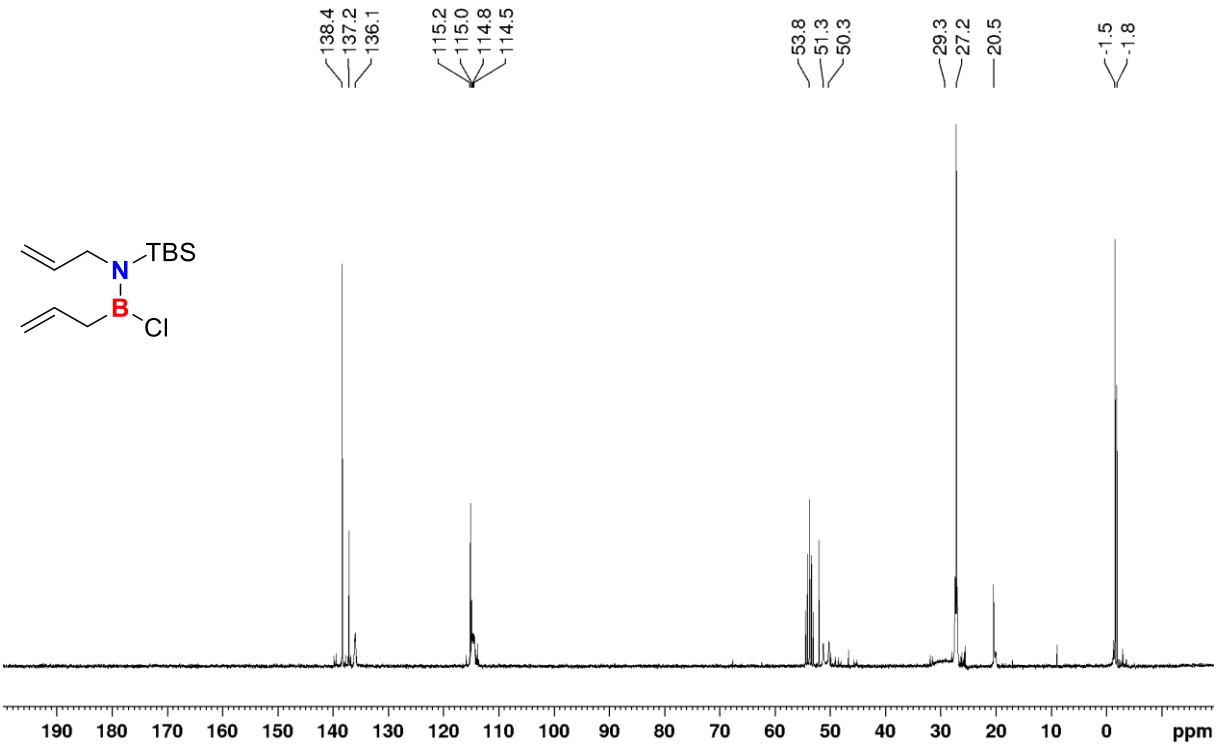


Abbildung 94. ^{13}C-{^{1}H}-NMR Spektrum von **69** in CD_2Cl_2 gemessen an einem 400 MHz Spektrometer.

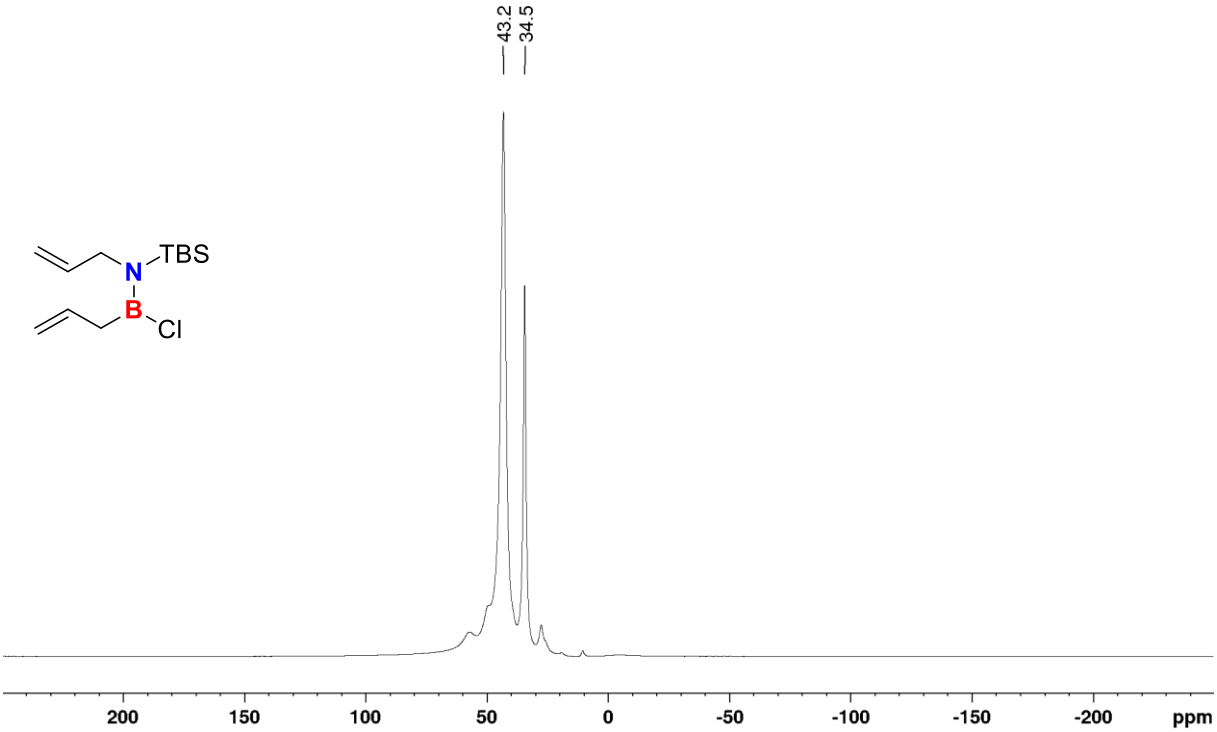


Abbildung 95. ^{11}B-{^{1}H}-NMR Spektrum von **69** in CD_2Cl_2 gemessen an einem 400 MHz Spektrometer.

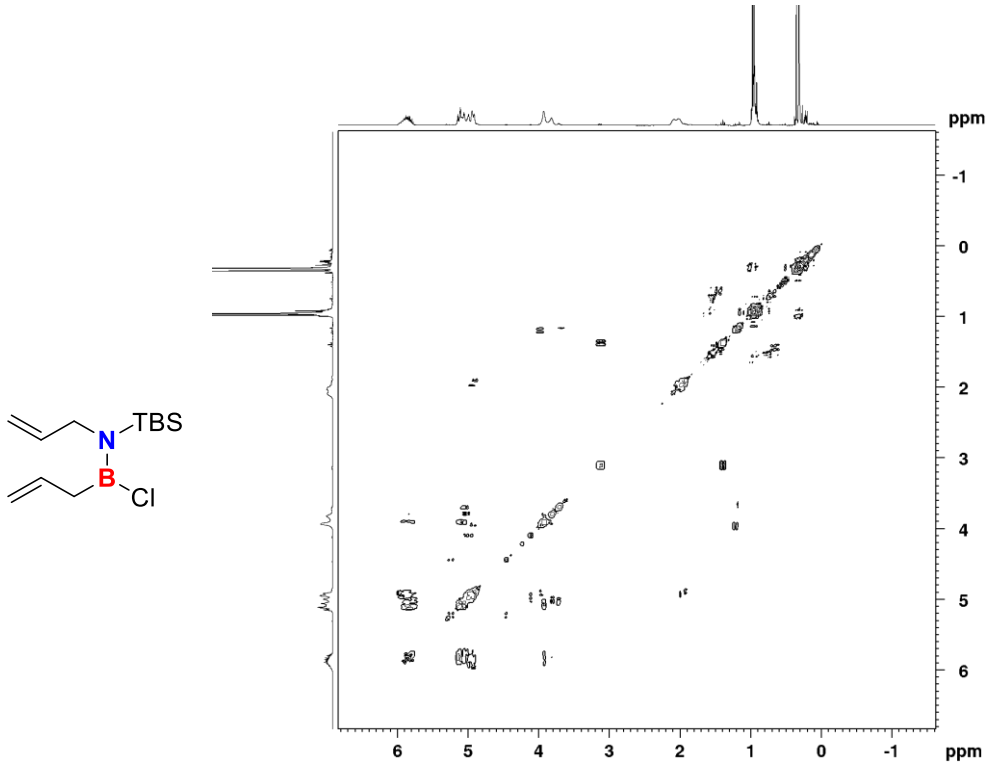


Abbildung 96. ^{1}H-^{1}H-COSY-NMR Spektrum von **69** in CD_2Cl_2 gemessen an einem 400 MHz Spektrometer.

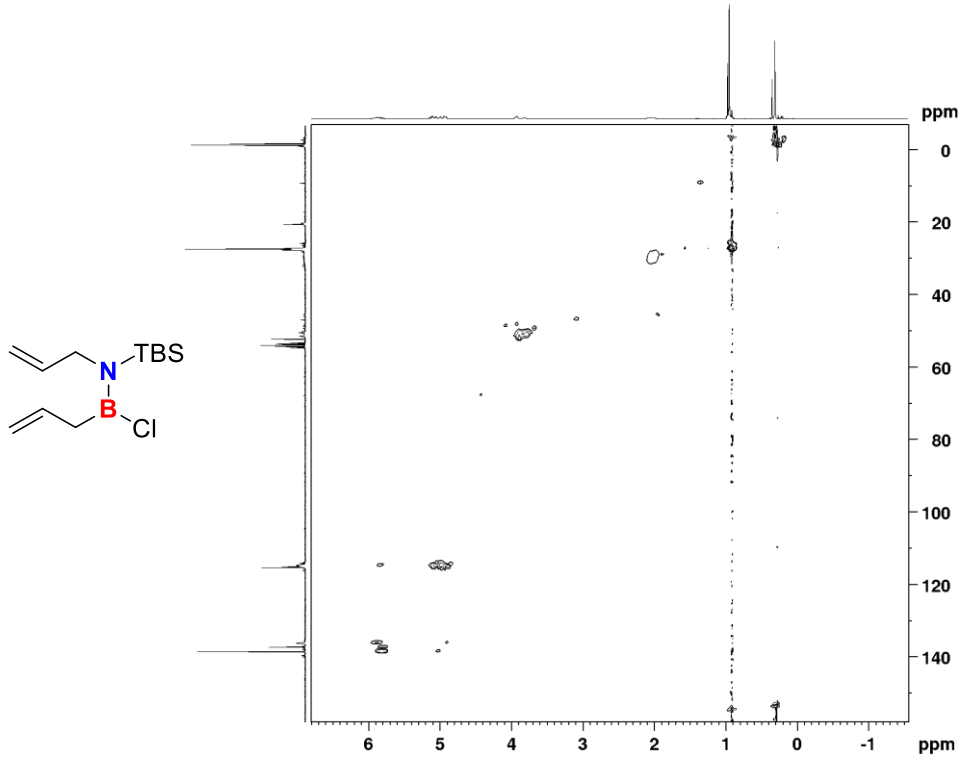


Abbildung 97. ^{1}H-^{13}C-HSQC-NMR Spektrum von **69** in CD_2Cl_2 gemessen an einem 400 MHz Spektrometer.

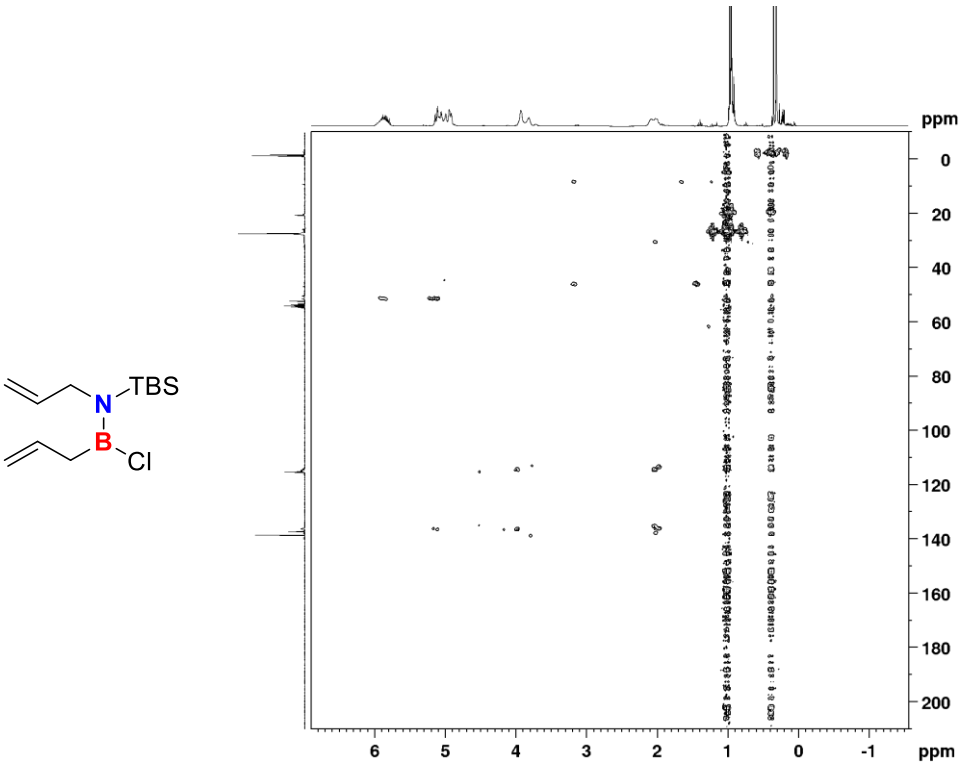
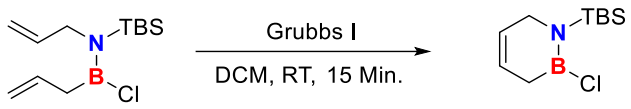


Abbildung 98. ^{1}H-^{13}C-HMBC-NMR Spektrum von **69** in CD_2Cl_2 gemessen an einem 400 MHz Spektrometer.

6.3.6 1-(tert-Butyldimethylsilyl)-2-chloro-1,2,3,6-tetrahydroazaborinin (**59**)



Die nachfolgende Synthese orientiert sich an einer Vorschrift von Richter *et al.*[120]

Verbindung **69** (59.2664 g, 230 mmol, 1 Äq.) wird bei Raumtemperatur in Dichlormethan (200 mL) vorgelegt. Parallel wird Benzyliden-Bis-(tricyclohexylphosphin)-dichlororuthenium (Grubbs I®, 1.56 g, 2.3 mmol, 1 mol%) in Dichlormethan (18 mL) gelöst und auf einmal zur gerührten Lösung von Verbindung **69** gegeben. Der Reaktionsfortschritt wird anhand der auftretenden Gasentwicklung mit Hilfe eines Blasenzählers verfolgt. Nach beendeter Gasentwicklung wird das Lösungsmittel mittels Rotationsverdampfer evaporiert. Nach Vakuumdestillation (4×10^{-3} mbar, 70 °C) wird Verbindung **59** als farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 37.1571 g (162 mmol, 70%) isoliert.

^{1}H-NMR (400 MHz, **CD_2Cl_2**): δ = 0.35 (s, 6H, H-8), 0.89 (s, 9H, H-10), 1.72 (d, $^{3}J_{HH}$ = 4.35 Hz, 2H, H-3), 3.76 (m, 2H, H-6), 5.63 (m, 1H, H-5), 5.76 (br. m, 1H, H-4) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (101 MHz, **CD_2Cl_2**): δ = -1.5 (C7), 20.5 (C8), 20.8 (s. br., C3), 27.5 (C9), 48.7 (C6), 125.2 (C4), 125.5 (C5) ppm.

^{11}B-{^{1}H}-NMR (128 MHz, **CD_2Cl_2**): δ = 42.4 ppm.

Im Rahmen der Destillation entsteht neben dem Zielmolekül **10** auch dessen Isomer **10'**, welches in den NMR-Untersuchungen folgende Signale zeigt.

^{1}H-NMR (400 MHz, **CD_2Cl_2**): δ = 0.35 (s, 6H, H-7), 0.89 (s, 9H, H-9), 2.21 (m, 2H, H-5), 3.18 (t, $^{3}J_{HH}$ = 6.76 Hz, 2H, H-6), 5.84 (m, 1H, H-3), 6.81 (dt, $^{3}J_{HH}$ = 11.72 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 3.45 Hz, 1H, H-4) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (101 MHz, **CD_2Cl_2**): δ = -1.5 (C7), 19.8 (C8), 27.5 (C9), 29.6 (C5), 45.4 (C6), 130.4 (s. br., C3), 148.3 (C4) ppm.

^{11}B-{^{1}H}-NMR (128 MHz, **CD_2Cl_2**): δ = 42.4 ppm.

Die erhaltenen Signale stimmen mit den Literaturdaten überein.

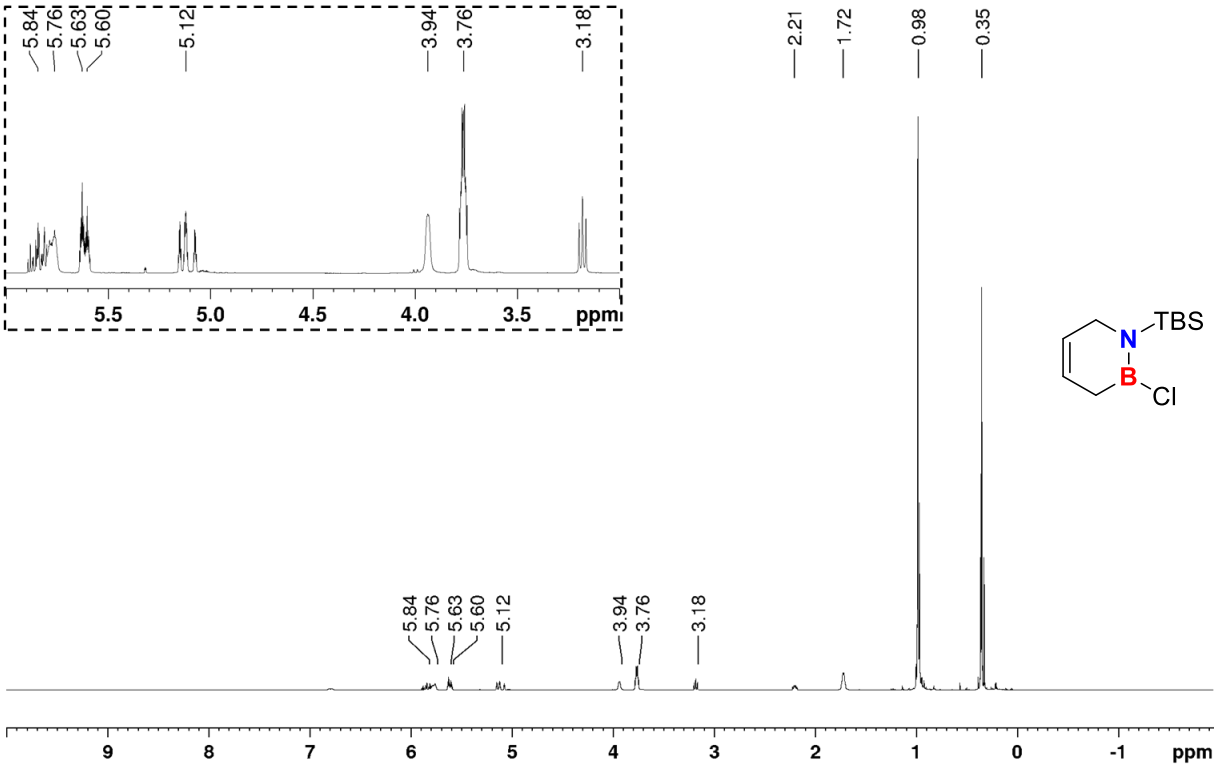


Abbildung 99. ^{1}H-NMR Spektrum von **59** in CD_2Cl_2 gemessen an einem 400 MHz Spektrometer.

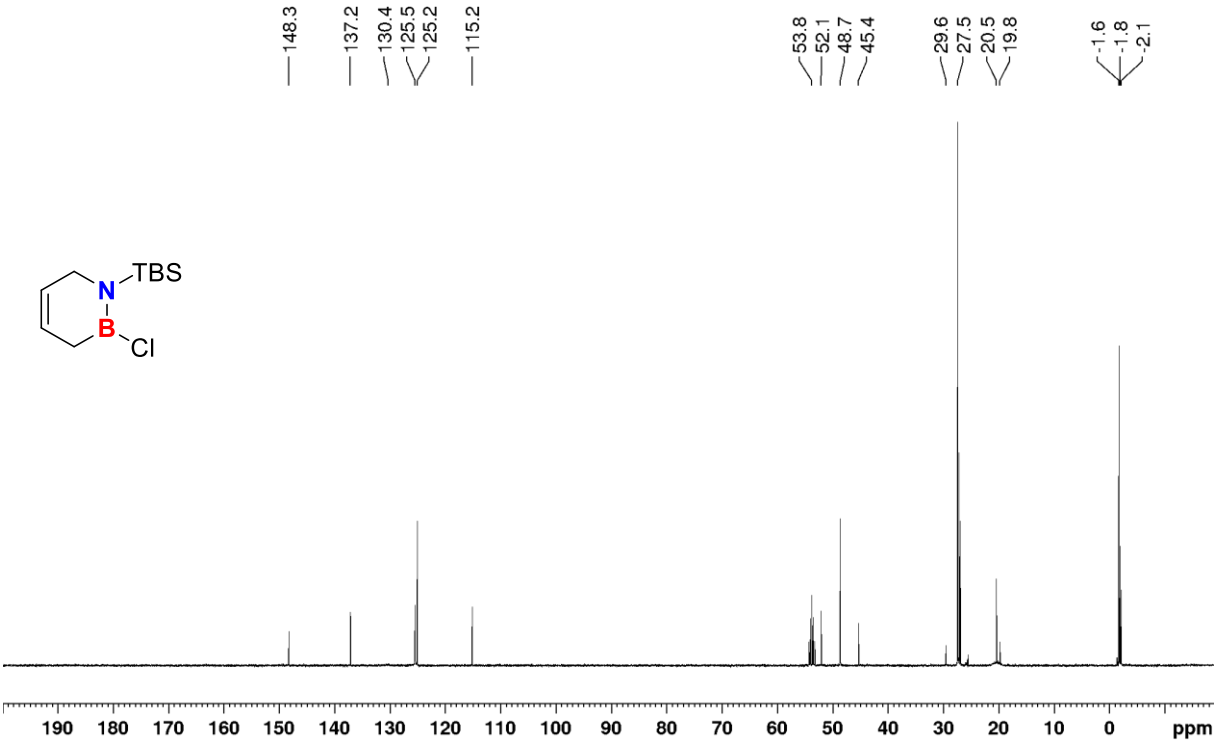


Abbildung 100. ^{13}C-{^{1}H}-NMR Spektrum von **59** in CD_2Cl_2 gemessen an einem 400 MHz Spektrometer.

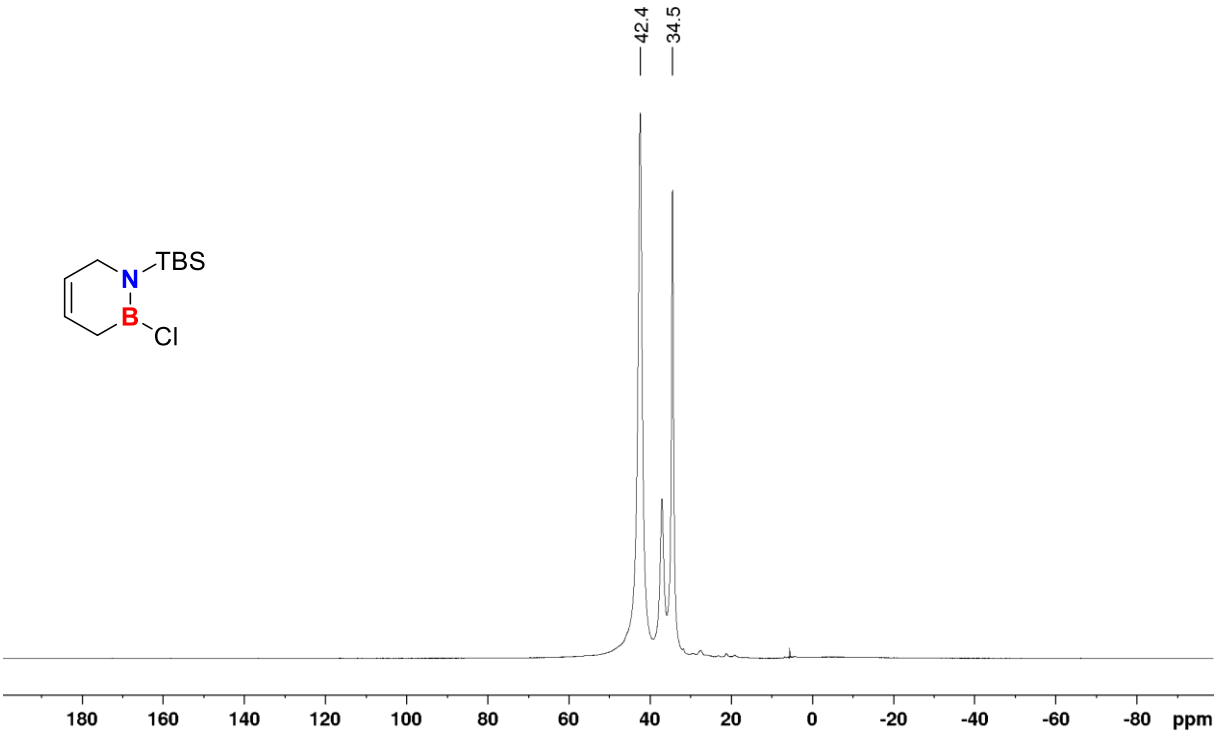


Abbildung 101. ^{11}B-{^{1}H}-NMR Spektrum von **59** in CD_2Cl_2 gemessen an einem 400 MHz Spektrometer.

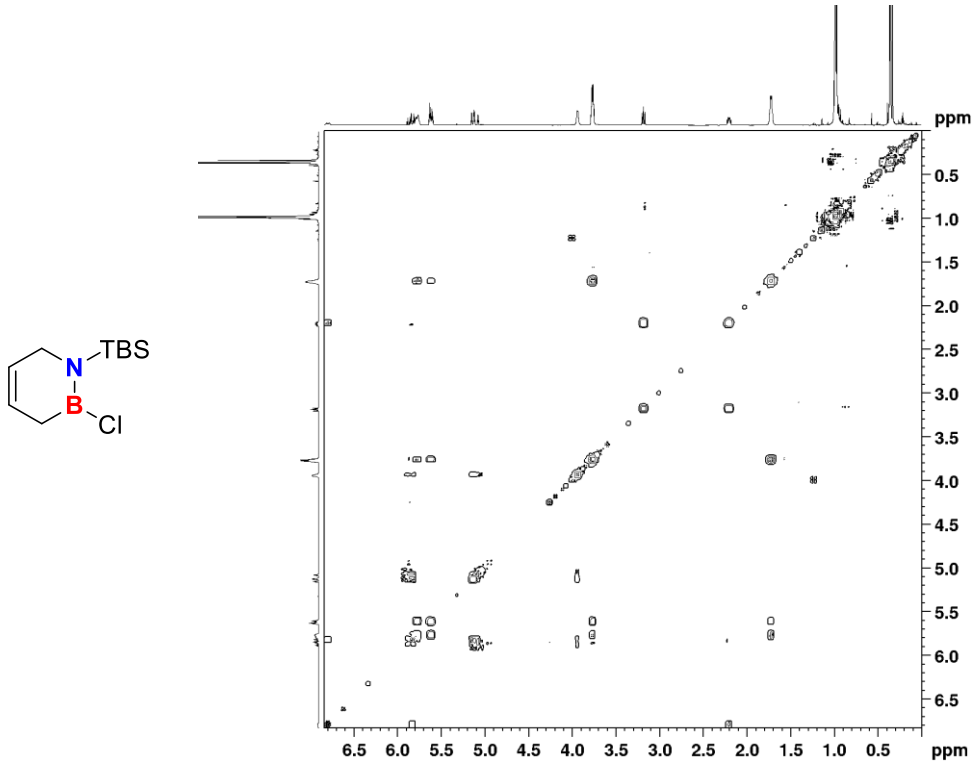


Abbildung 102. ^{1}H-^{1}H-COSY-NMR Spektrum von **59** in CD_2Cl_2 gemessen an einem 400 MHz Spektrometer.

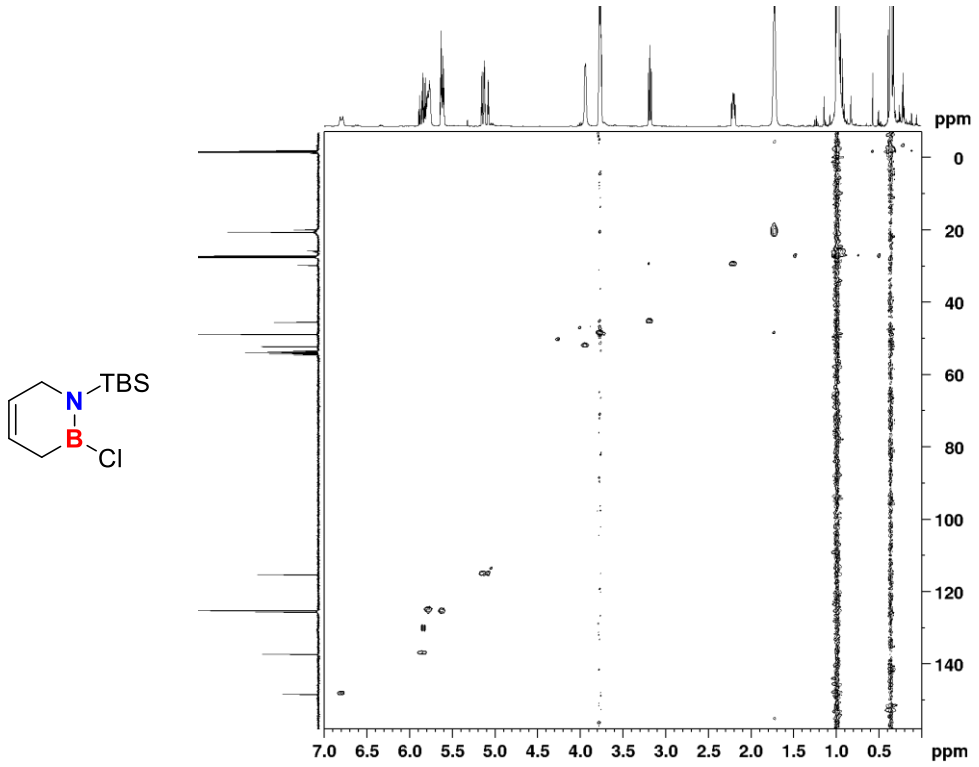


Abbildung 103. ^{1}H-^{13}C-HSQC-NMR Spektrum von **59** in CD_2Cl_2 gemessen an einem 400 MHz Spektrometer.

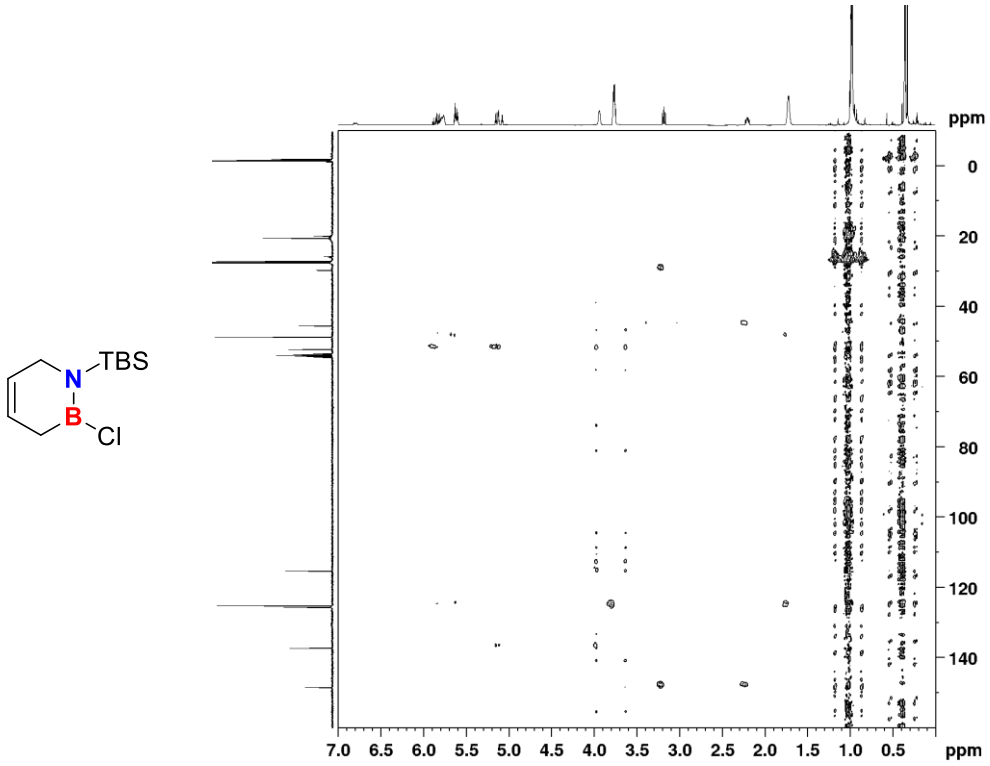
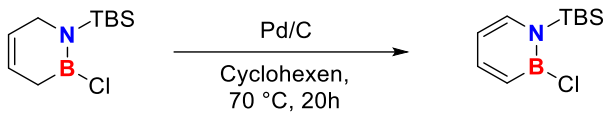


Abbildung 104. ^{1}H-^{13}C-HMBC-NMR Spektrum von **59** in CD_2Cl_2 gemessen an einem 400 MHz Spektrometer.

6.3.7 1-(tert-butyldimethylsilyl)-2-chloro-1,2-dihydro-1,2-azaborinin (**4**)



Die nachfolgende Synthese orientiert sich an einer Vorschrift von Richter *et al.*[120]

Für die Dehydrierung wird Palladium auf Aktivkohle (25 g, 20.5 mmol, 0.15 Äq.) vorgelegt und getrocknet. Verbindung **59** (37.1571 g, 162 mmol, 1 Äq.) und Cyclohexen (300.0 mL.) werden zugegeben und 16 Stunden auf 70 °C erhitzt. Die resultierende Suspension wird auf Raumtemperatur abgekühlt und filtriert. Nach abschließender Vakuumdestillation (3.1×10^{-3} mbar, 50-55 °C) wird Verbindung **4** in einer Ausbeute von 16.5927 g (73 mmol, 45%) erhalten.

^{1}H-NMR (300 MHz, **CD_2Cl_2**): δ =0.57 (s, 6H, H-8), 0.97 (s, 9H, H-10), 6.34 (ps. dt, 1H, H-5), 6.64 (ddd, $^{3}J_{HH}$ = 11.13 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.58 Hz, $^{5}J_{HH}$ = 0.51 Hz, 1H, H-3), 7.28 (d, $^{3}J_{HH}$ = 6.55 Hz,1H, H-6), 7.57 (dd, $^{3}J_{HH}$ = 11.49 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 6.42 Hz, 1H, H-4) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (101 MHz, **CD_2Cl_2**): δ = -1.5 (C7), 19.6 (C8), 26.9 (C9), 111.9 (C5), 129.0 (C3), 139.1 (C6), 145.7 (C4) ppm.

^{11}B-{^{1}H}-NMR (93 MHz, **CD_2Cl_2**): δ = 35.3 ppm.

Die erhaltenen Signale stimmen mit den Literaturdaten überein. .[120]

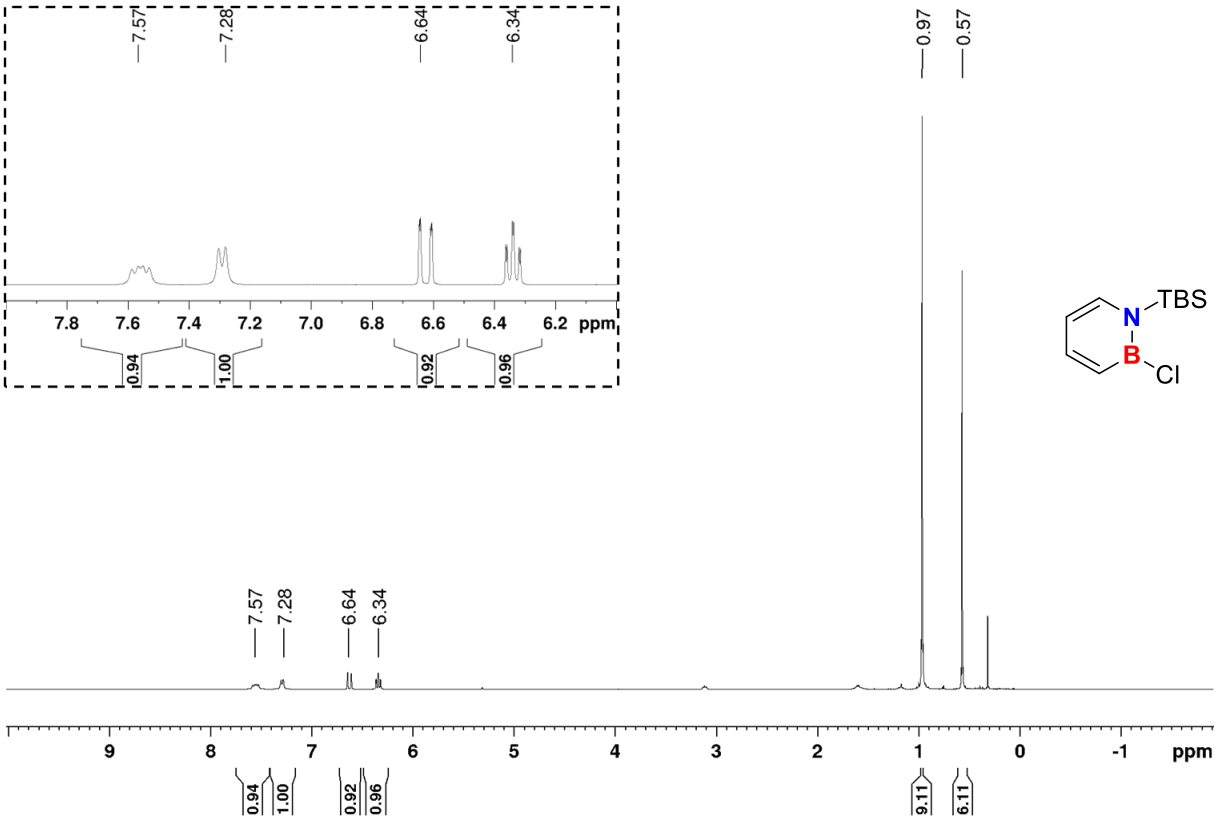


Abbildung 105. ^{1}H-NMR Spektrum von **4** in CD_2Cl_2 gemessen an einem 400 MHz Spektrometer.

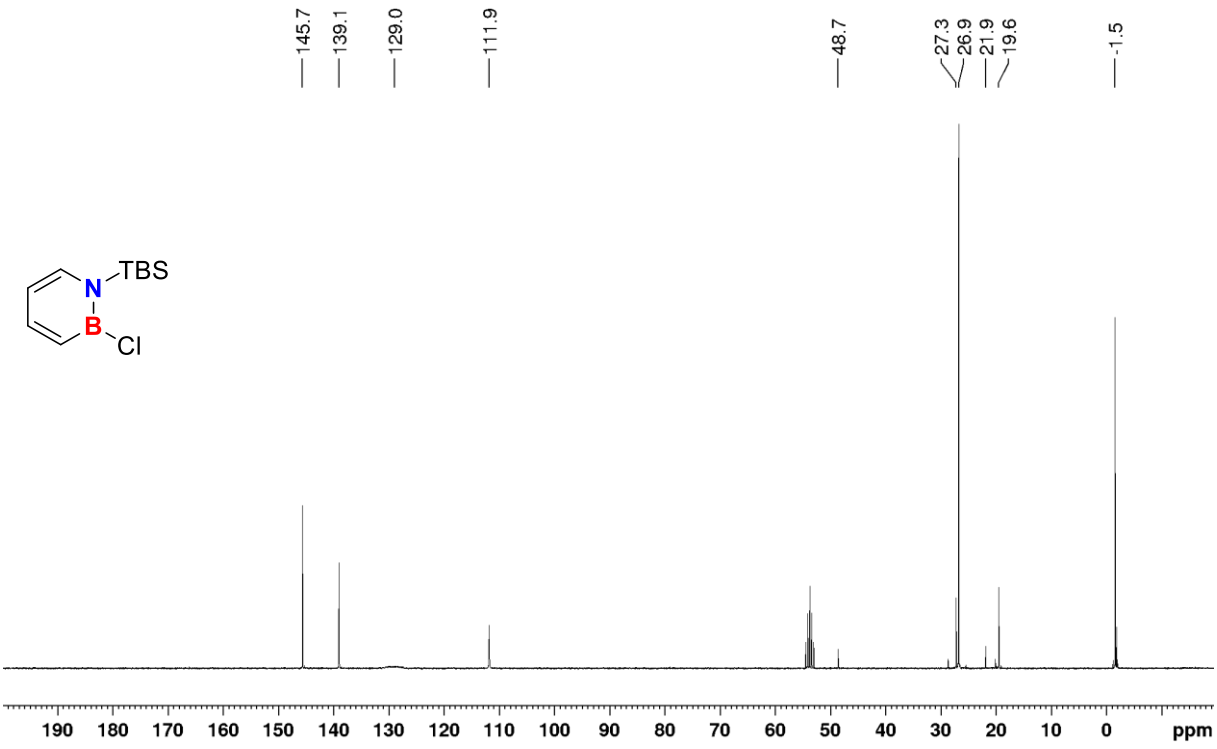


Abbildung 106. ^{13}C-{^{1}H}-NMR Spektrum von **4** in CD_2Cl_2 gemessen an einem 400 MHz Spektrometer.

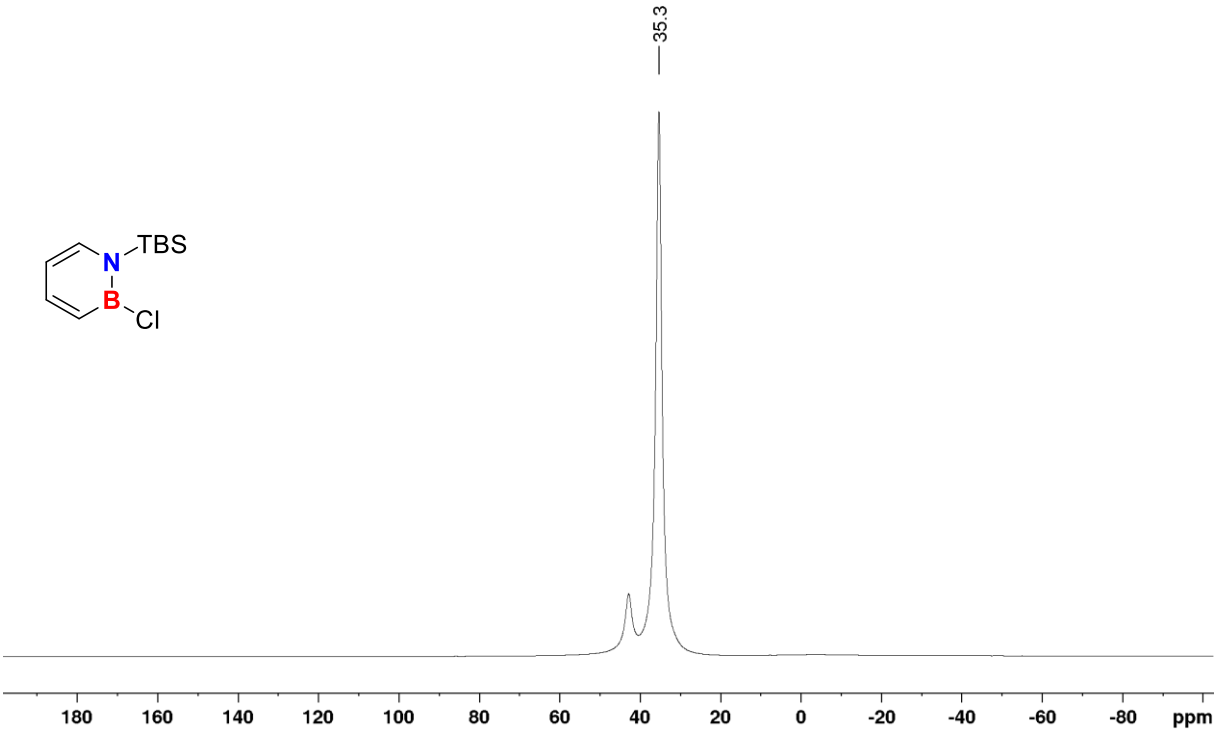


Abbildung 107. ^{11}B-{^{1}H}-NMR Spektrum von **4** in CD_2Cl_2 gemessen an einem 400 MHz Spektrometer.

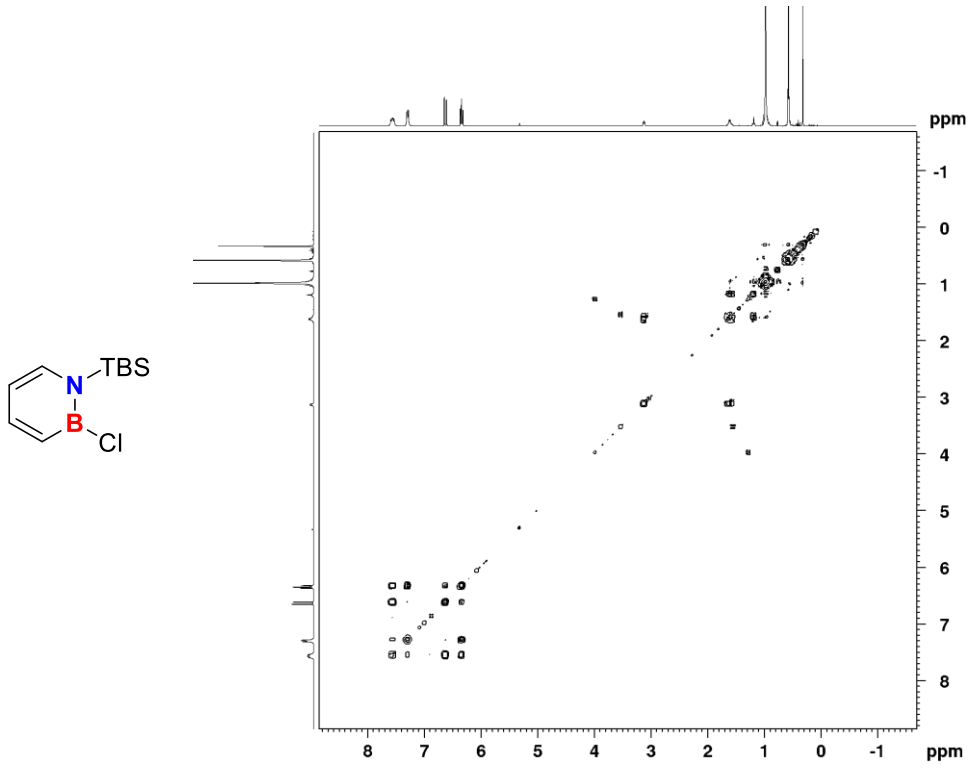


Abbildung 108. ^{1}H-^{1}H-COSY-NMR Spektrum von **4** in CD_2Cl_2 gemessen an einem 400 MHz Spektrometer.

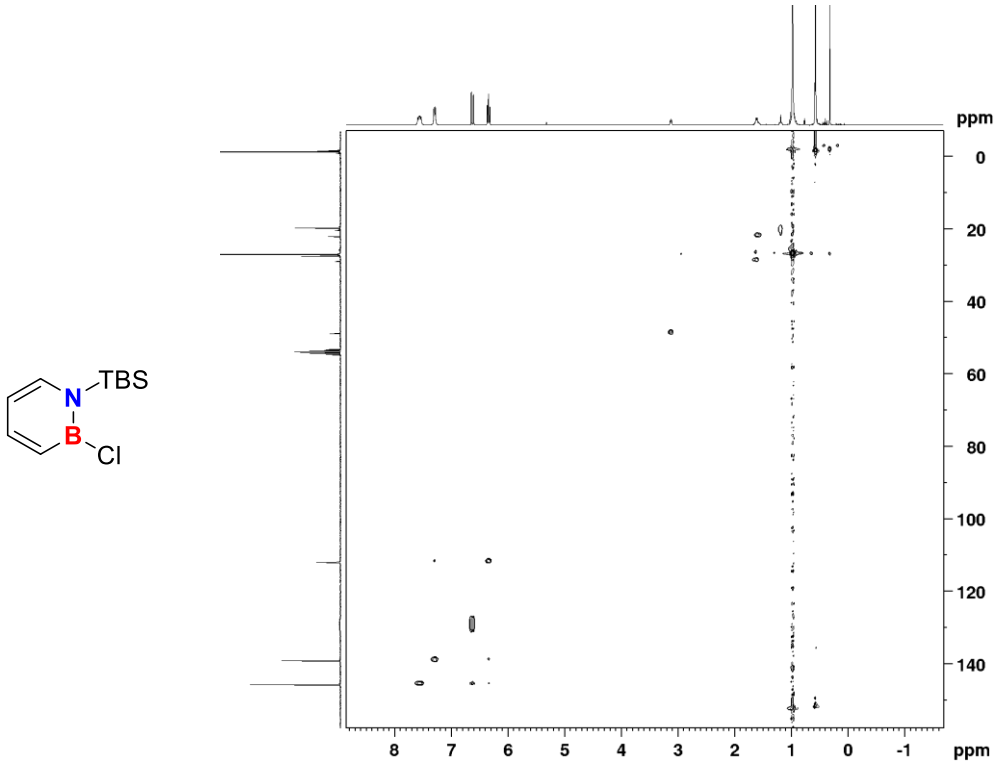


Abbildung 109. ^{1}H-^{13}C-HSQC-NMR Spektrum von **4** in CD_2Cl_2 gemessen an einem 400 MHz Spektrometer.

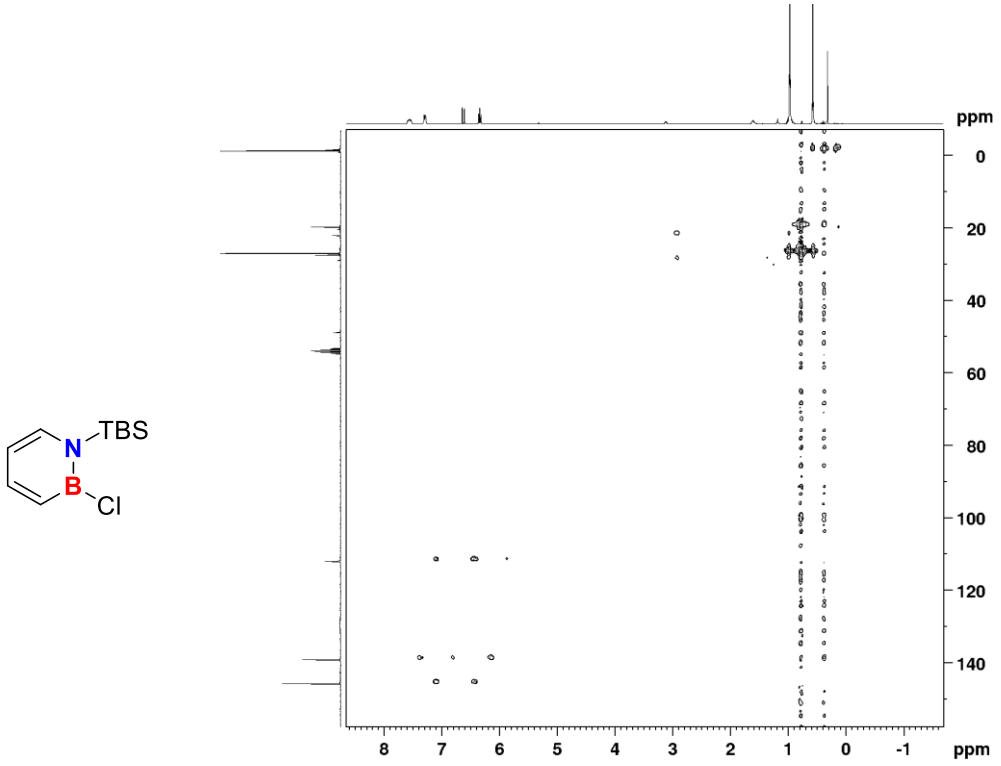
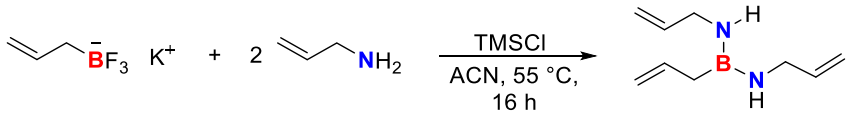


Abbildung 110. ^{1}H-^{13}C-HMBC-NMR Spektrum von **4** in CD_2Cl_2 gemessen an einem 400 MHz Spektrometer.

6.3.8 N-N'-1-Allylbordiamin (**70**)



Die nachfolgende Synthese orientiert sich an einer Vorschrift von Liu *et al.*[41]

Eine Suspension von Kaliumallyltrifluoroborat (10 g, 68 mmol, 1 Äq.) in trockenem Acetonitril (100 mL) wird auf 0 °C gekühlt und konsekutiv mit Allylamin (25 mL, 338 mmol, 5 Äq.) sowie tropfenweise mit Trimethylsilylchlorid (26 mL, 204 mmol, 3 Äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird für 12 Stunden refluxiert (55 °C). Die erhaltene Suspension wird auf das halbe Volumen eingeengt und das Rohprodukt anschließend dreimal mit *n*-Hexan (100 mL) und Dichlormethan (10 mL) aufgenommen und der Überstand abfiltriert. Die so entstehende farblose bis blassgelbe Lösung wird filtriert und das Lösungsmittel evaporiert. Verbindung **70** wird nach Destillation unter Vakuum (1 mbar, 43 °C) in einer Ausbeute von 7.2279 g (44 mmol, 65%) erhalten.

^{1}H-NMR (300 MHz, **CD_2Cl_2**): δ = 1.68 (d, $^{3}J_{HH}$ = 7.71 Hz, 2H, H-3), 2.65 (br. s, 2H, H-1), 3.52 (br. s, 4H, H-8), 4.90 (m, 1H, H-5^{cis}), 4.96 (m, 1H, H-5^{trans}), 5.03 (ps. dq, 4H, H-6^{cis}), 5.15 (ps. dq, 4H, H-6^{trans}), 5.91 (m, 3H, H-4, H-7) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (101 MHz, **CD_2Cl_2**): δ = 22.0 (C3), 44.5 (C8), 113.4 (C6), 113.9 (C5), 138.4 (C7), 139.8 (C4) ppm.

^{11}B-{^{1}H}-NMR (93 MHz, **CD_2Cl_2**): δ = 30.9 ppm.

^{1}H-NMR (300 MHz, **C_6D_6**): δ = 1.66 (d, $^{3}J_{HH}$ = 5.57 Hz, 2H, H-5), 2.41 (br. s, 2H, H-1), 3.27 (br. s, 4H, H-2), 4.96 (m, 1H, H-6), 5.11 (ps. dq, 4H, H-4), 5.74 (br. m, 2H, H-7), 5.86 (m, 1H, H-3) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (101 MHz, **C_6D_6**): δ = 21.9 (C5), 44.0 (C2), 113.2 (C7), 113.9 (C4), 138.1 (C3), 139.4 (C6) ppm.

^{11}B-{^{1}H}-NMR (93 MHz, **C_6D_6**): δ = 30.9 ppm.

Die erhaltenen Signale stimmen mit den Literaturdaten überein. [41]

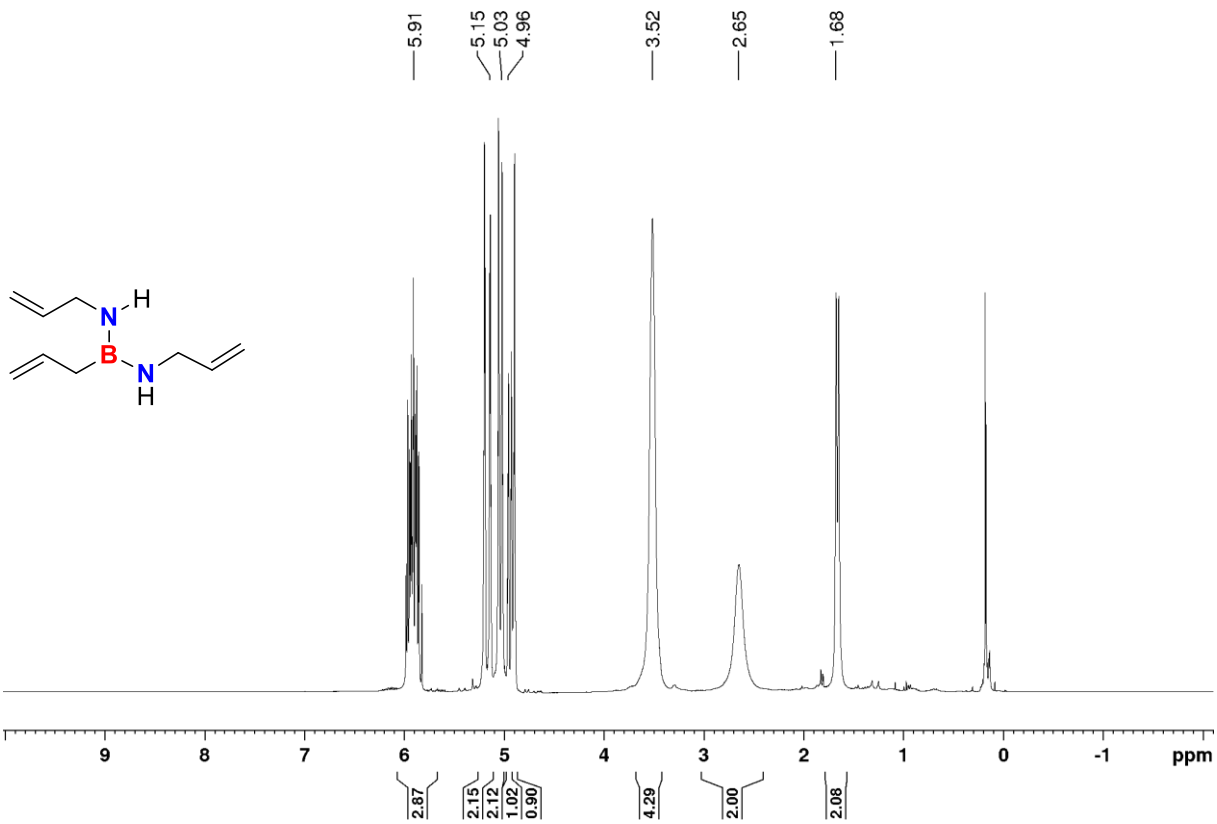


Abbildung 111. ^{1}H-NMR Spektrum von **70** in CD_2Cl_2 gemessen an einem 400 MHz Spektrometer.

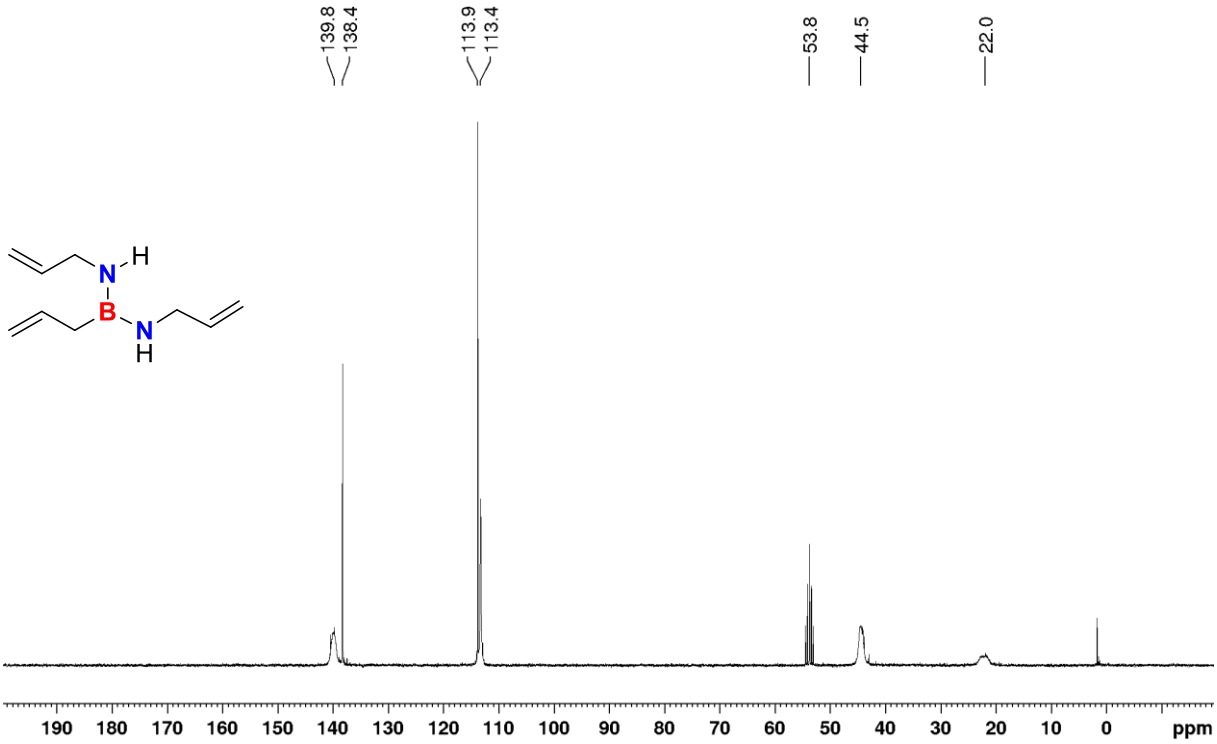


Abbildung 112. ^{13}C-{^{1}H}-NMR Spektrum von **70** in CD_2Cl_2 gemessen an einem 400 MHz Spektrometer.

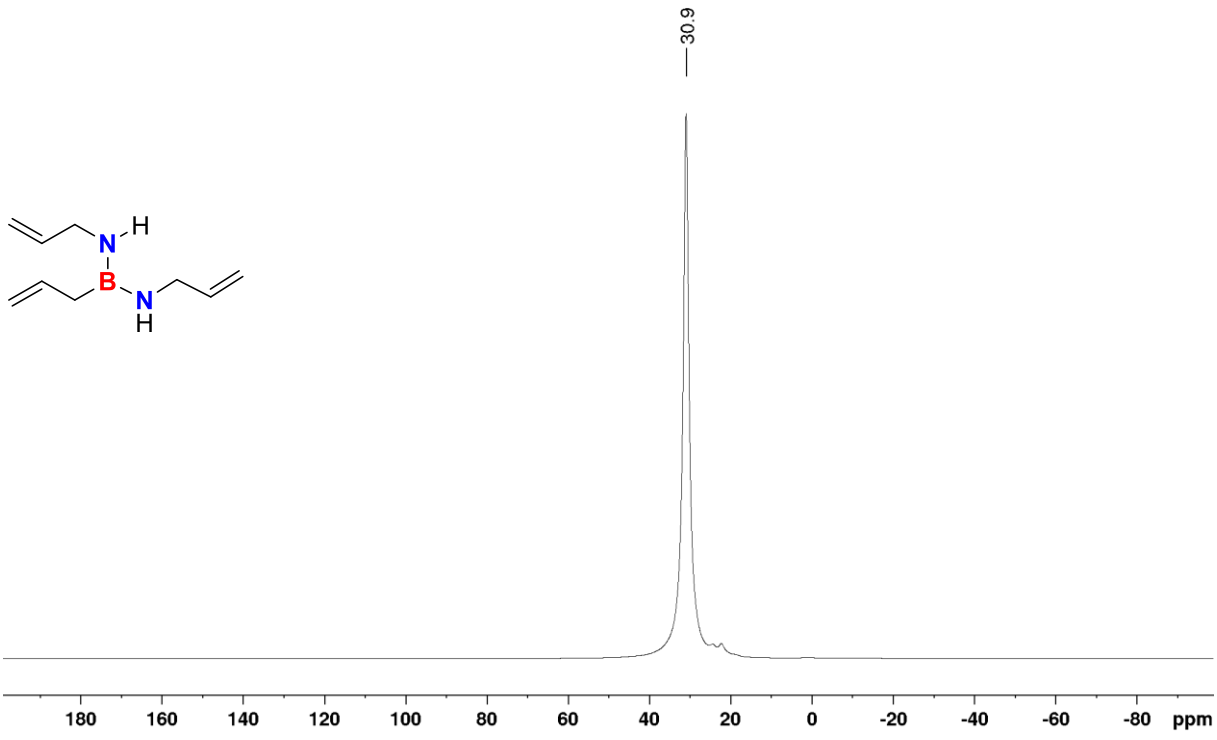


Abbildung 113. ^{11}B-{^{1}H}-NMR Spektrum von **70** in CD_2Cl_2 gemessen an einem 400 MHz Spektrometer.

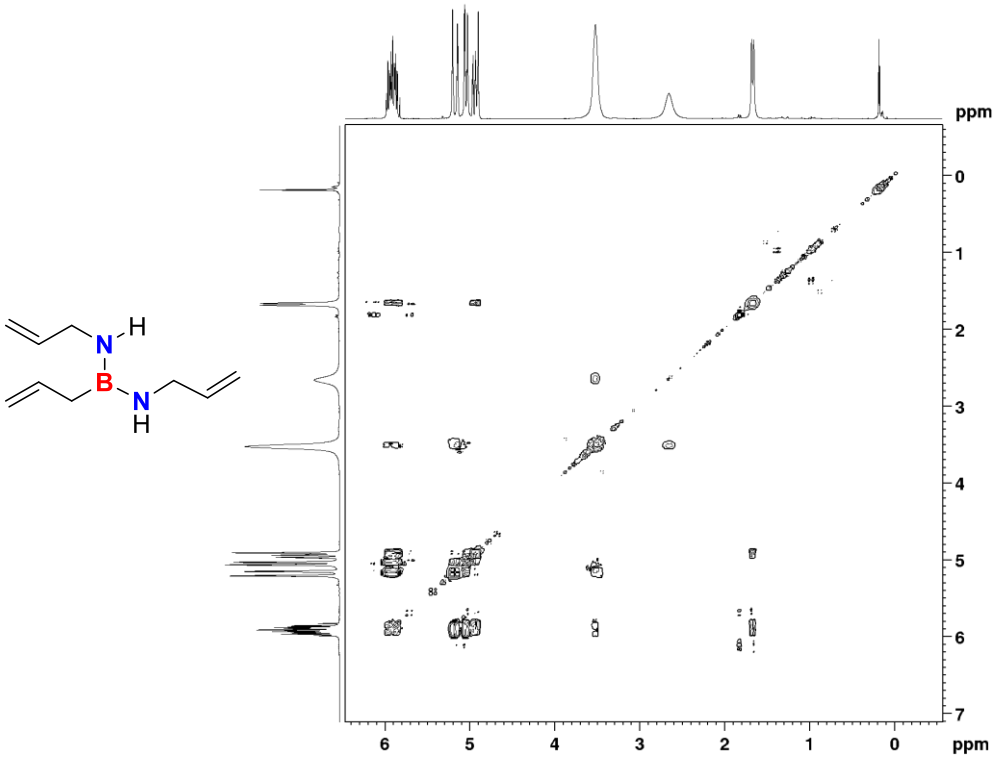


Abbildung 114. ^{1}H-^{1}H-COSY-NMR Spektrum von **70** in CD_2Cl_2 gemessen an einem 400 MHz Spektrometer.

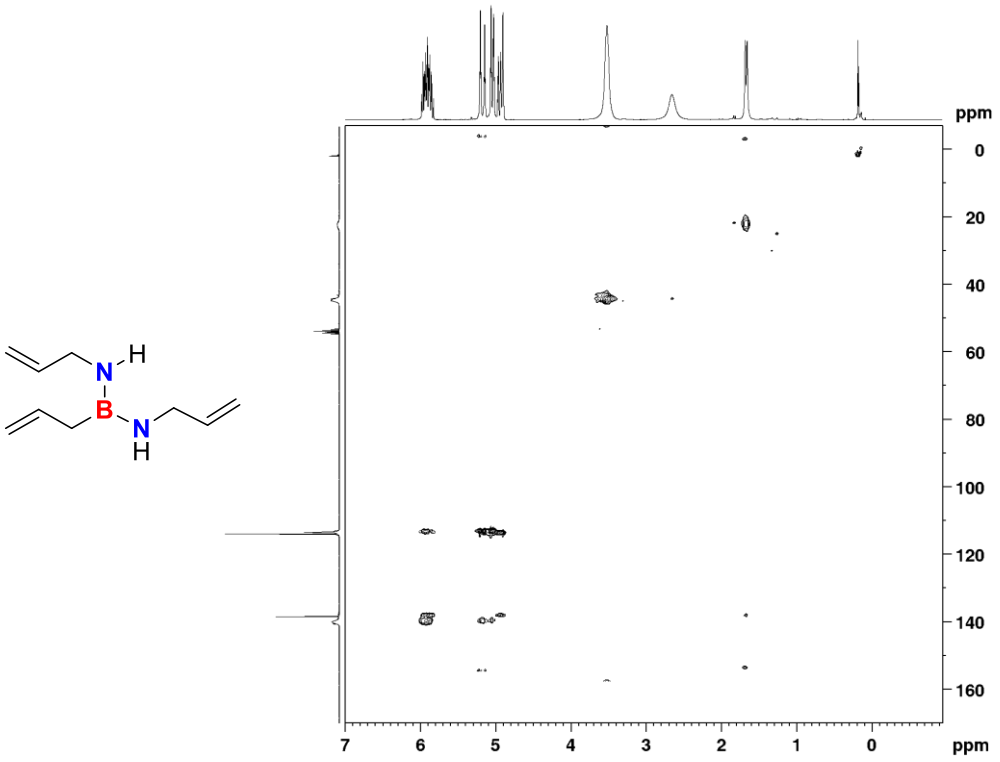


Abbildung 115. ^{1}H-^{13}C-HSQC-NMR Spektrum von **70** in CD_2Cl_2 gemessen an einem 400 MHz Spektrometer.

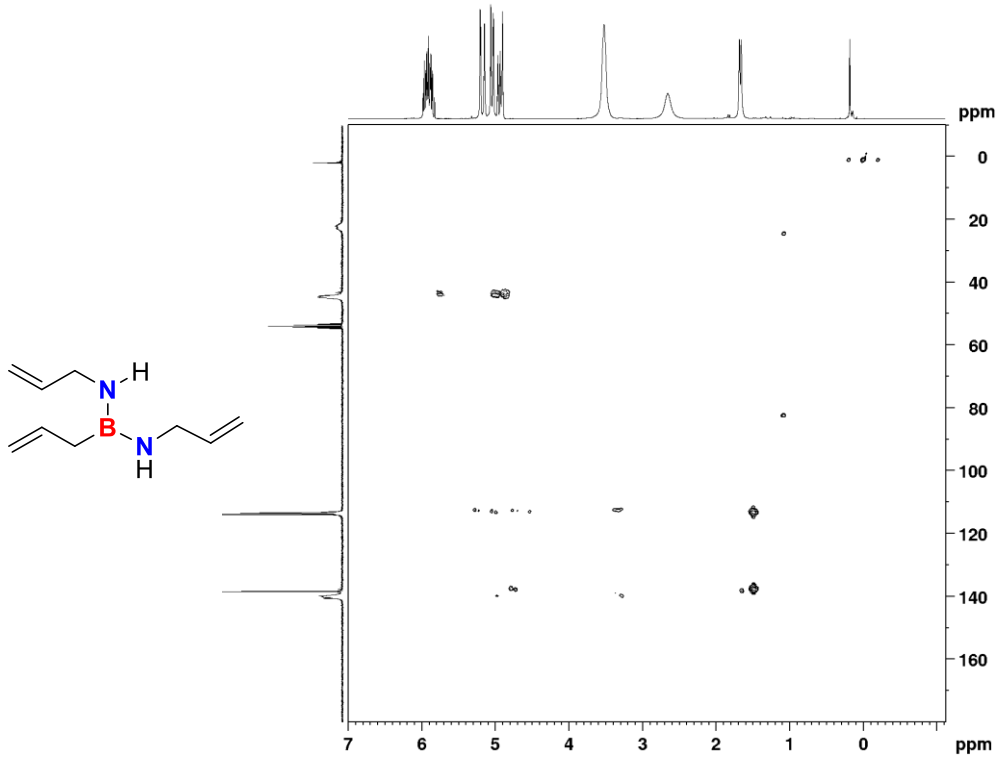
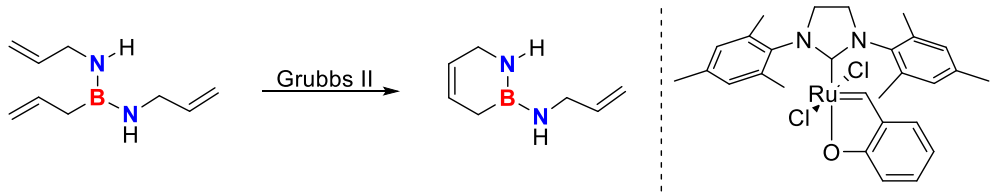


Abbildung 116. ^{1}H-^{13}C-HMBC-NMR Spektrum von **70** in CD_2Cl_2 gemessen an einem 400 MHz Spektrometer.

6.3.9 2-Allylamin-1,2,3,6-tetrahydro-1,2-azaborinin (**71**)



Die nachfolgende Synthese orientiert sich an einer Synthesevorschrift von Liu *et al.*[41]

Zu einer gerührten Lösung des Grubbs-Hoveyda-Katalysators (0.13 M in Dichlormethan, 0.28 g, 3 mol%) wird Verbindung **70** (2.45 g, 15 mmol, 1 Äq.) bei Raumtemperatur auf einmal zugegeben. Das resultierende Reaktionsgemisch wird für 10-15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Mittels Vakuumdestillation (2 mbar, 53 °C) kann Verbindung **71** in einer Ausbeute von 1.31 g (9.6 mmol, 64%) erhalten werden.

^{1}H-NMR (300 MHz, **CD_2Cl_2**): δ = 1.32 (br. s, 1H, H-6), 2.43 (br. s, 1H, H-7), 2.94 (br. s, 1H, H-1), 3.46 (m, 2H, H-8), 3.69 (m, 2H, H-5), 5.03 (dm, $^{3}J_{HH}$ = 10.20 Hz, 1H, H-10^{cis}), 5.17 (dm, $^{3}J_{HH}$ = 17.07 Hz, 1H, H-10^{trans}), 5.60 (br. m, 1H, H-3), 5.79 (br. m, 1H, H-4), 5.89 (m, 1H, H-9) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (101 MHz, **CD_2Cl_2**): δ = 12.3 (s. br., C6), 42.7 (C5), 43.9 (sehr br., C8), 133.3 (C10), 125.7 (C4), 126.0 (C3), 140.0 (C9) ppm.

^{11}B-{^{1}H}-NMR (93 MHz, **CD_2Cl_2**): δ = 30.3 ppm.

Die erhaltenen Signale stimmen mit den Literaturdaten überein. [41]

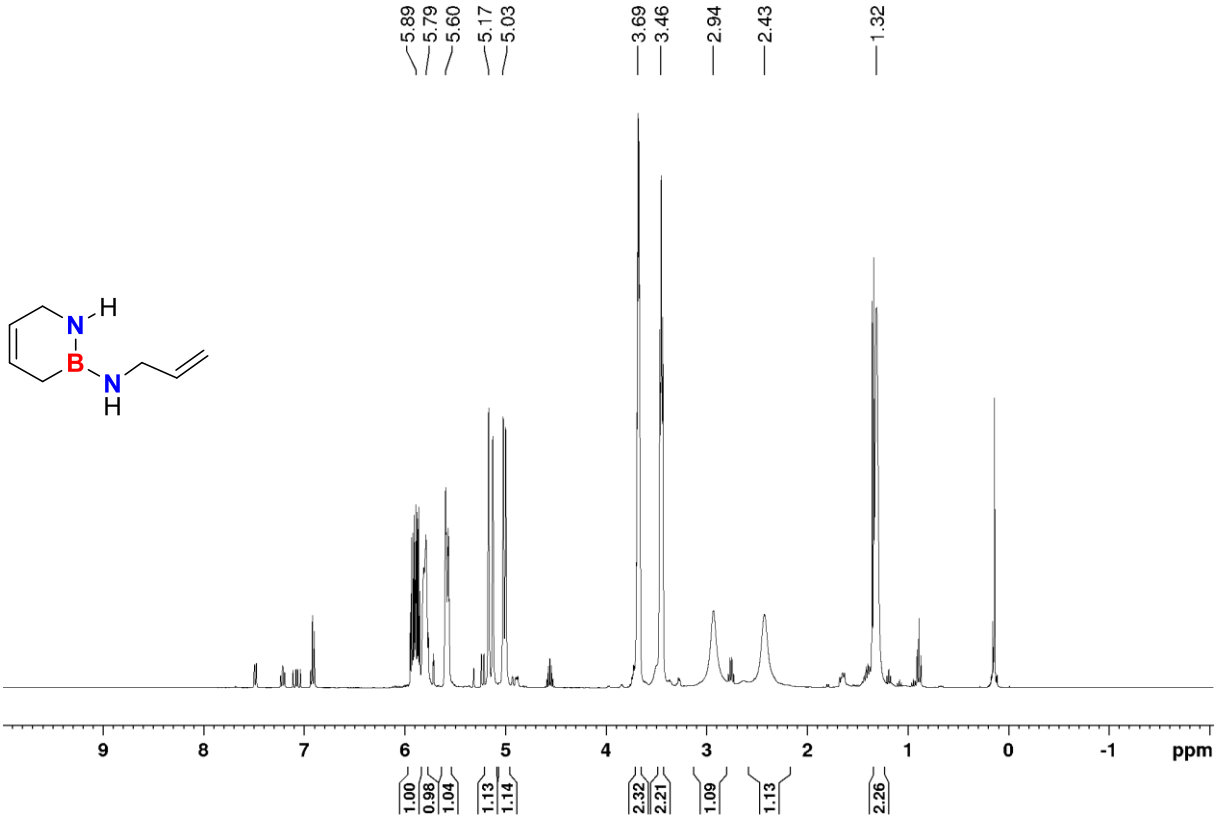


Abbildung 117. ^{1}H -NMR Spektrum von **71** in CD_2Cl_2 gemessen an einem 400 MHz Spektrometer.

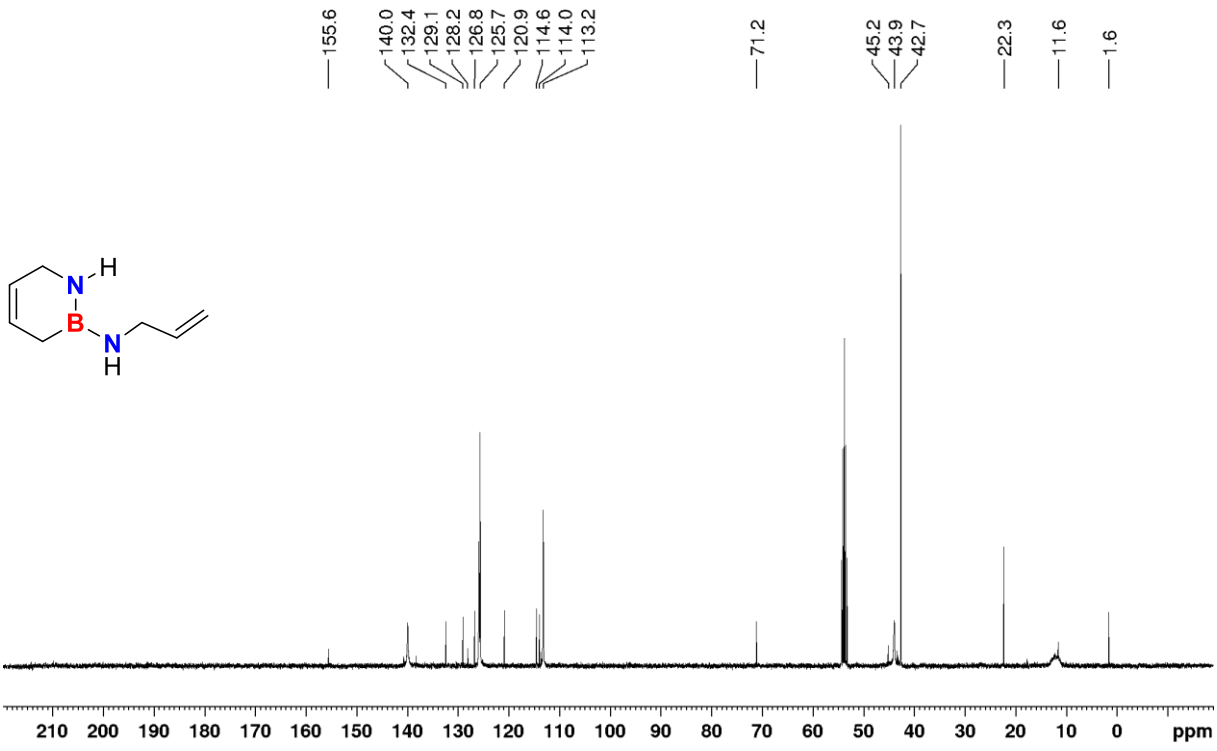


Abbildung 118. ^{13}C-{^{1}H}-NMR Spektrum von **71** in CD_2Cl_2 gemessen an einem 400 MHz Spektrometer.

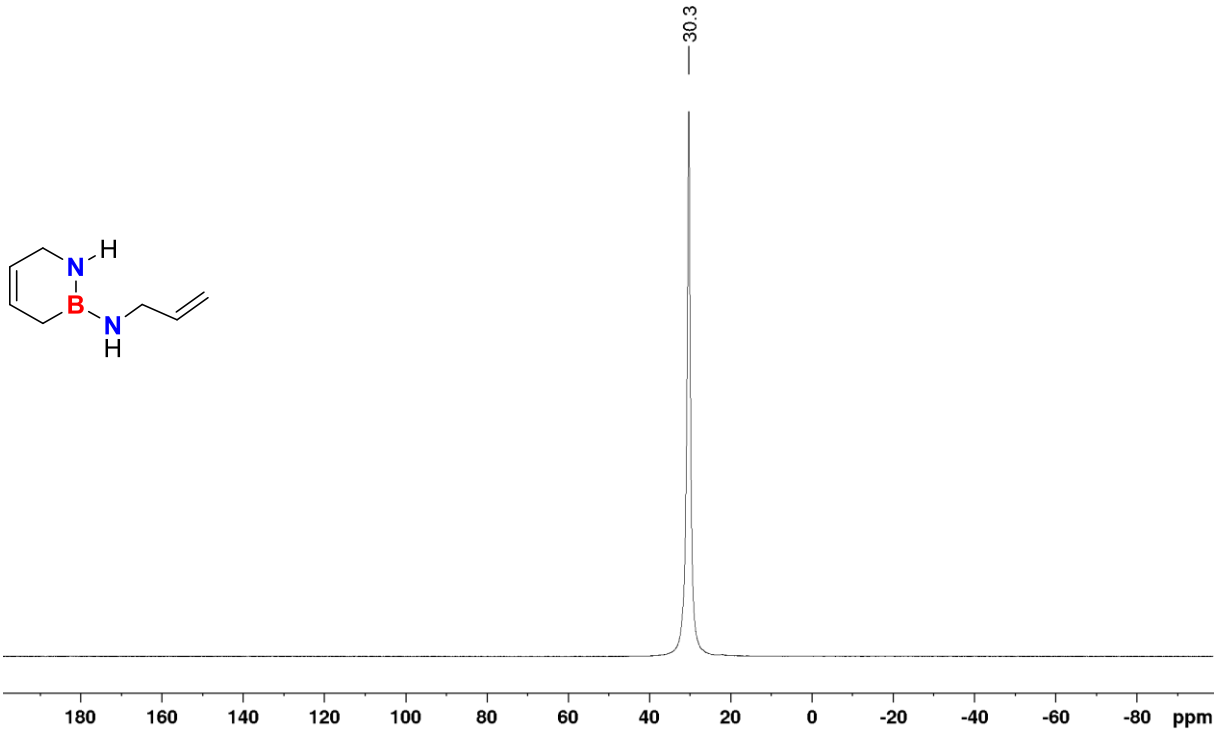


Abbildung 119. ^{11}B-{^{1}H}-NMR Spektrum von **71** in CD_2Cl_2 gemessen an einem 400 MHz Spektrometer.

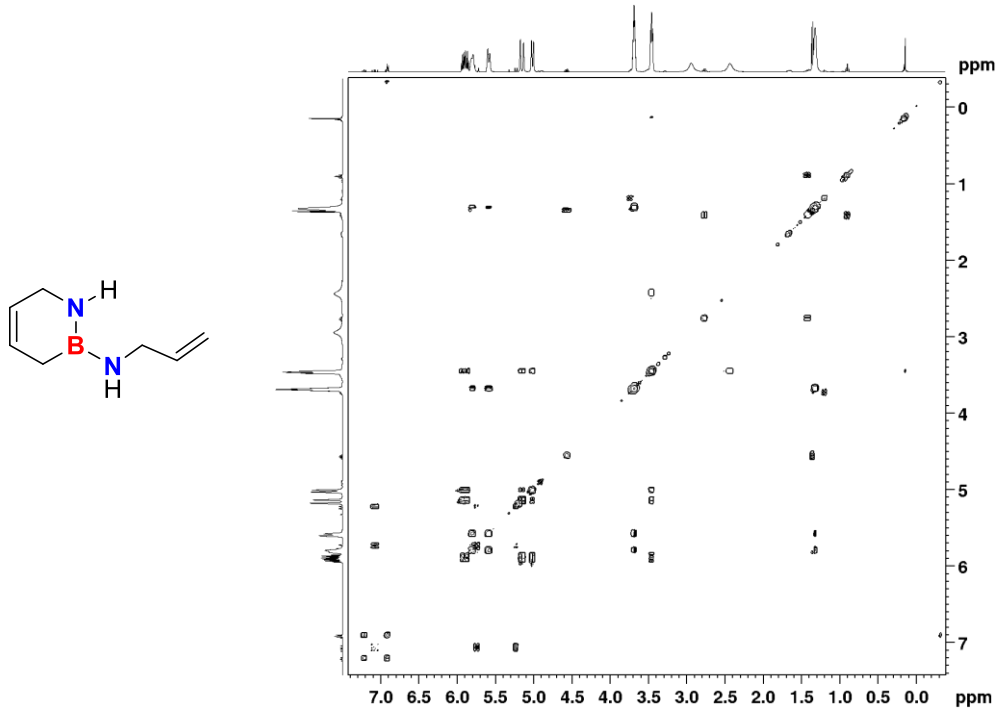


Abbildung 120. ^{1}H-^{1}H-COSY-NMR Spektrum von **71** in CD_2Cl_2 gemessen an einem 400 MHz Spektrometer.

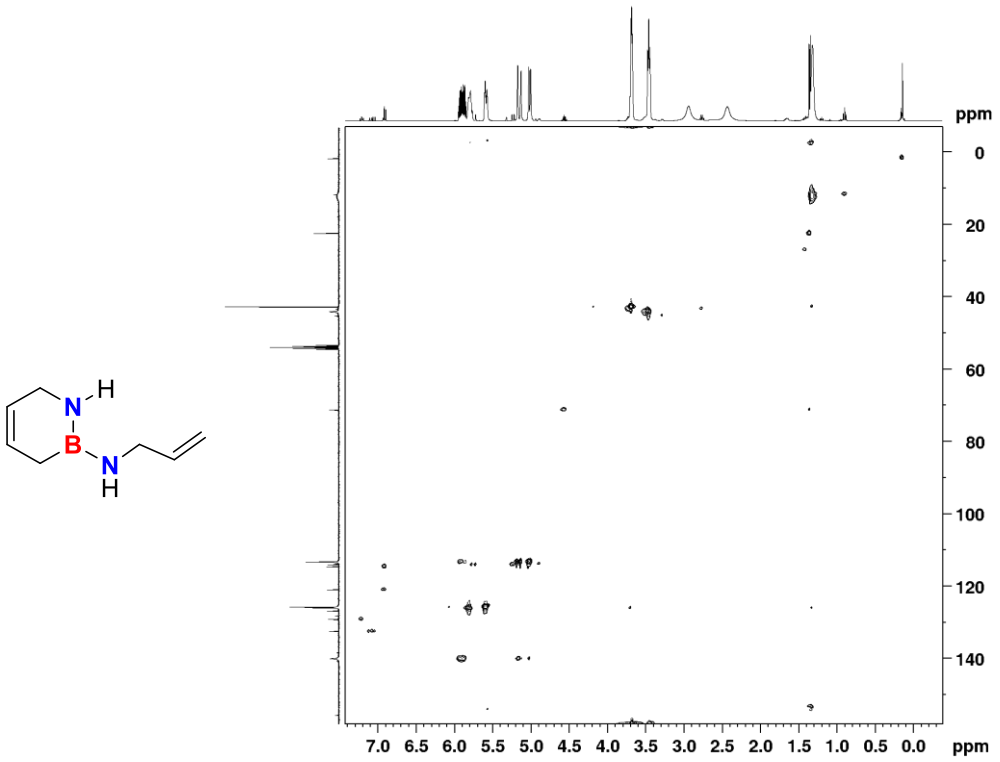


Abbildung 121. ^{1}H-^{13}C-HSQC-NMR Spektrum von **71** in CD_2Cl_2 gemessen an einem 400 MHz Spektrometer.

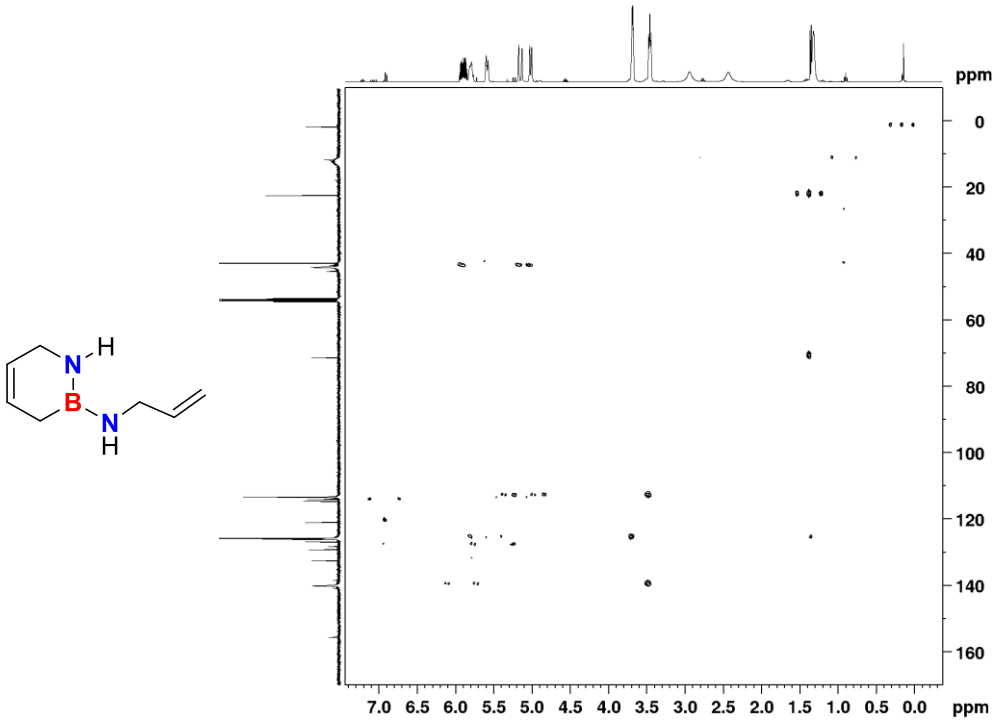
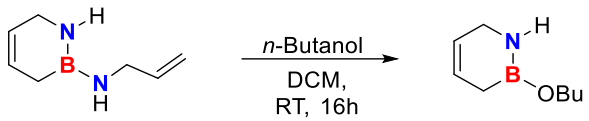


Abbildung 122. ^{1}H-^{13}C-HMBC-NMR Spektrum von **71** in CD_2Cl_2 gemessen an einem 400 MHz Spektrometer.

6.3.10 2-Butoxy-1,2,3,6-tetrahydro-1,2-azaborinin (**71$_{Bu}$**)



Die nachfolgende Synthese orientierte sich an einer Vorschrift von Liu *et al*.[41]

Das Bordiamin **70** (3 mg, 18 mmol, 1 Äq.) wird unter Rühren mit einer Lösung des Grubbs-Hoveyda-Katalysators (0.13 M in Dichlormethan, 0.6 mL, 0.9 mmol, 5 mol%) versetzt und solange bei Raumtemperatur gerührt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Darauf erfolgt die Zugabe von *n*-Butanol (1.8 mL, 20 mmol, 1.1 Äq.) in Dichlormethan (1 mL). Das Reaktionsgemisch wird für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach einer abschließenden Vakuumdestillation (1.5 mbar, 47-50 °C) wird das Produkt als farbloses Öl in einer Ausbeute von 2.17 g (14 mmol, 79%) isoliert.

^{1}H-NMR (300 MHz, **CD_2Cl_2**): δ = 0.92 (t, $^{3}J_{HH}$ = 7.33 Hz, 3H, H-11), 1.35 (m, 4H, H-9/H-10), 1.53 (m, 2H, H-8), 3.34 (br. s, 1H, H-1), 3.67 (t, $^{3}J_{HH}$ = 6.66 Hz, 2H, H-3), 3.72 (m, 2H, H-6), 5.56 (m, 1H, H-4), 5.67 (br. m, 1H, H-5) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (101 MHz, **CD_2Cl_2**): δ = 12.1 (C9/C10), 14.1 (C11), 19.6 (C9/C10), 34.4 (C8), 43.2 (C6), 63.3 (C3), 125.4 (C4), 125.8 (C5) ppm.

^{11}B-{^{1}H}-NMR (93 MHz, **CD_2Cl_2**): δ = 31.8 ppm.

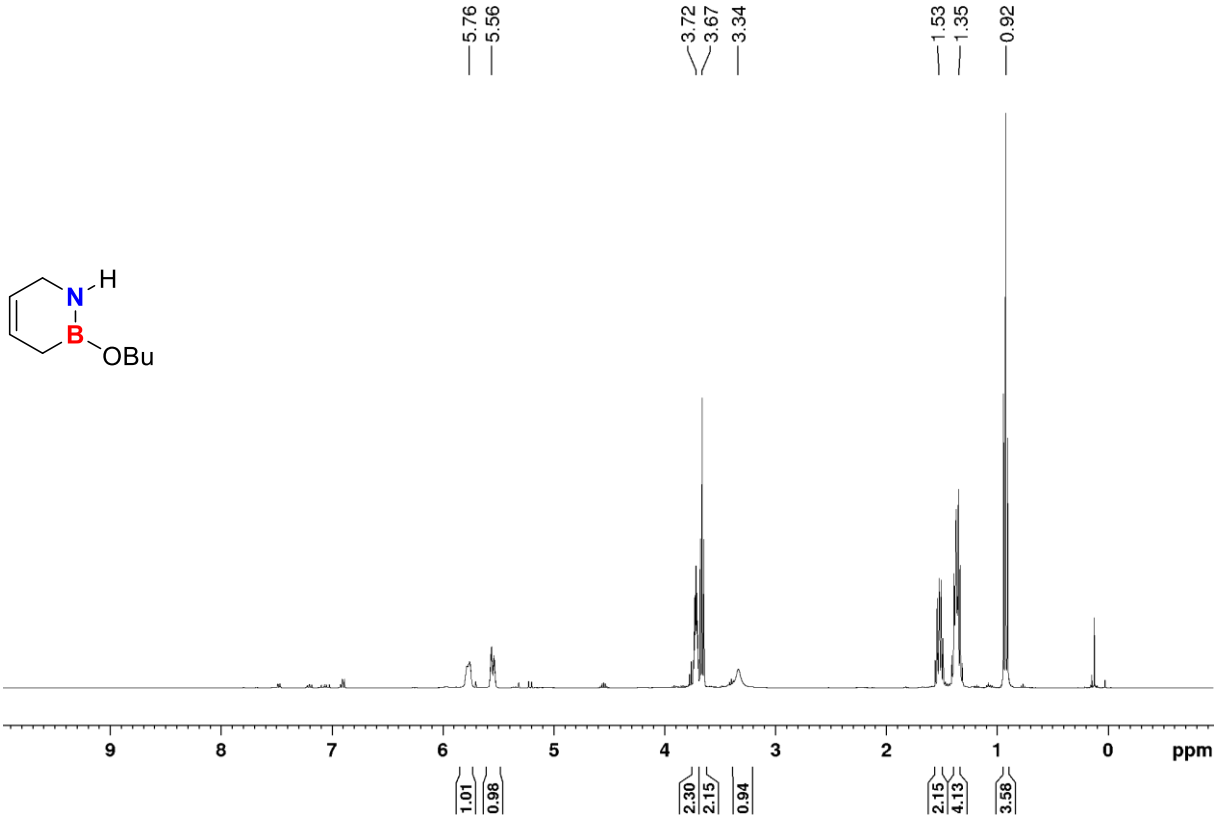


Abbildung 123. ^{1}H-NMR Spektrum von **71$_{Bu}$** in CD_2Cl_2 gemessen an einem 400 MHz Spektrometer.

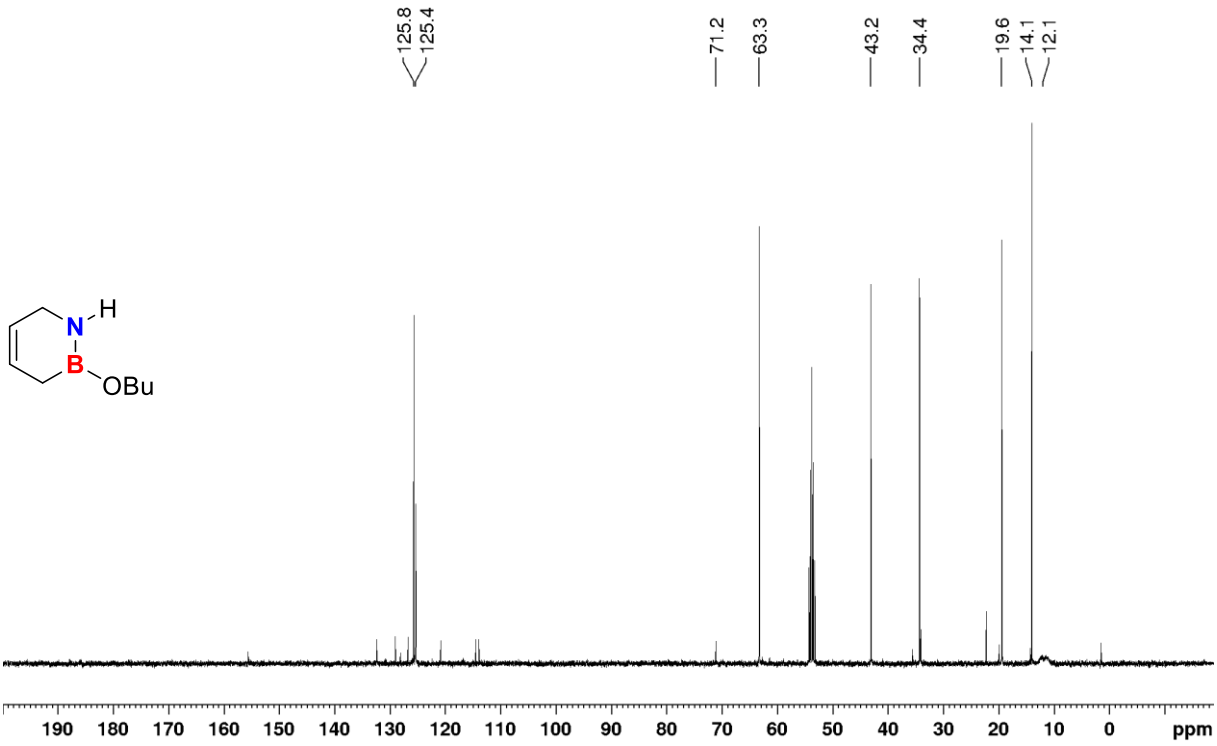


Abbildung 124. ^{13}C-{^{1}H}-NMR Spektrum von **71$_{Bu}$** in CD_2Cl_2 gemessen an einem 400 MHz Spektrometer.

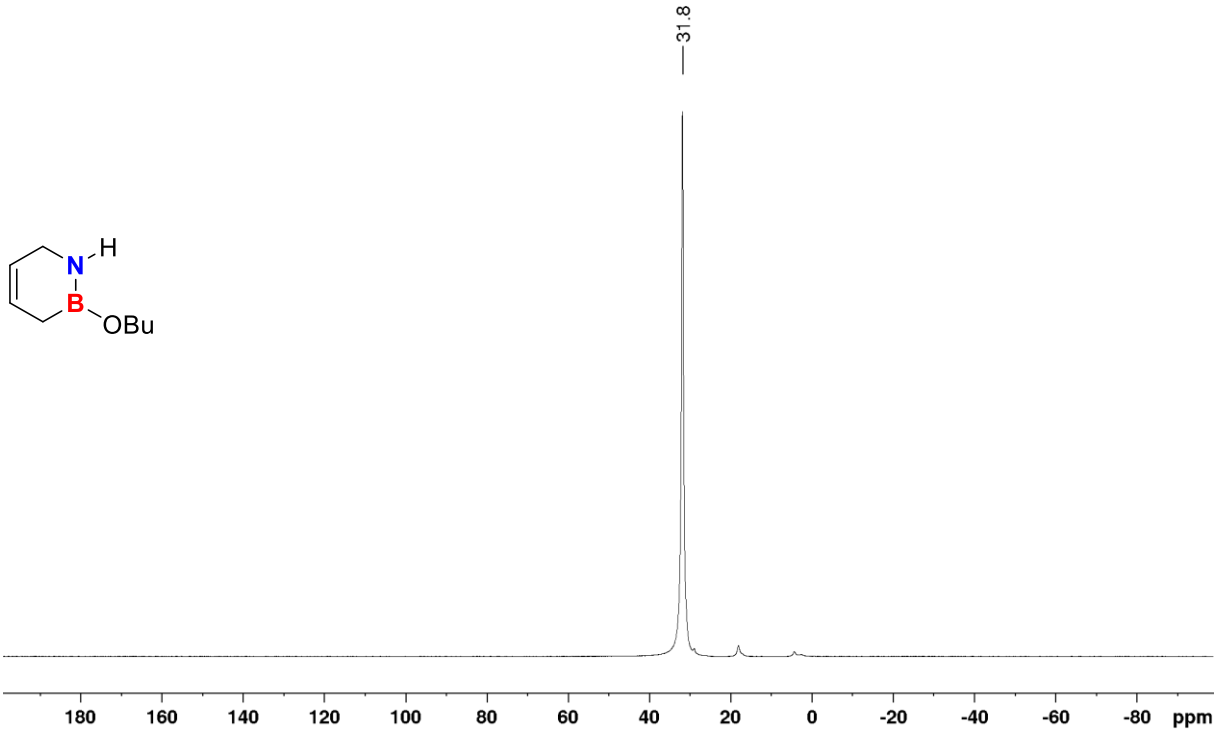


Abbildung 125. ^{11}B-{^{1}H}-NMR Spektrum von **71$_{Bu}$** in CD_2Cl_2 gemessen an einem 400 MHz Spektrometer.

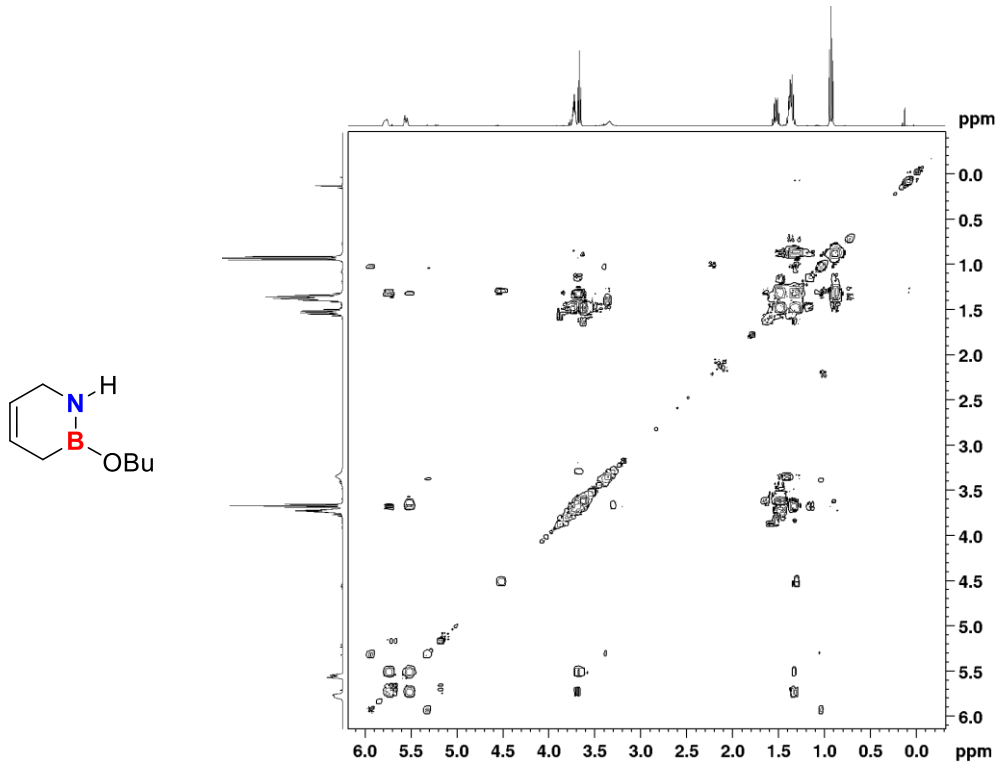


Abbildung 126. ^{1}H-^{1}H-COSY-NMR Spektrum von **71$_{Bu}$** in CD_2Cl_2 gemessen an einem 400 MHz Spektrometer.

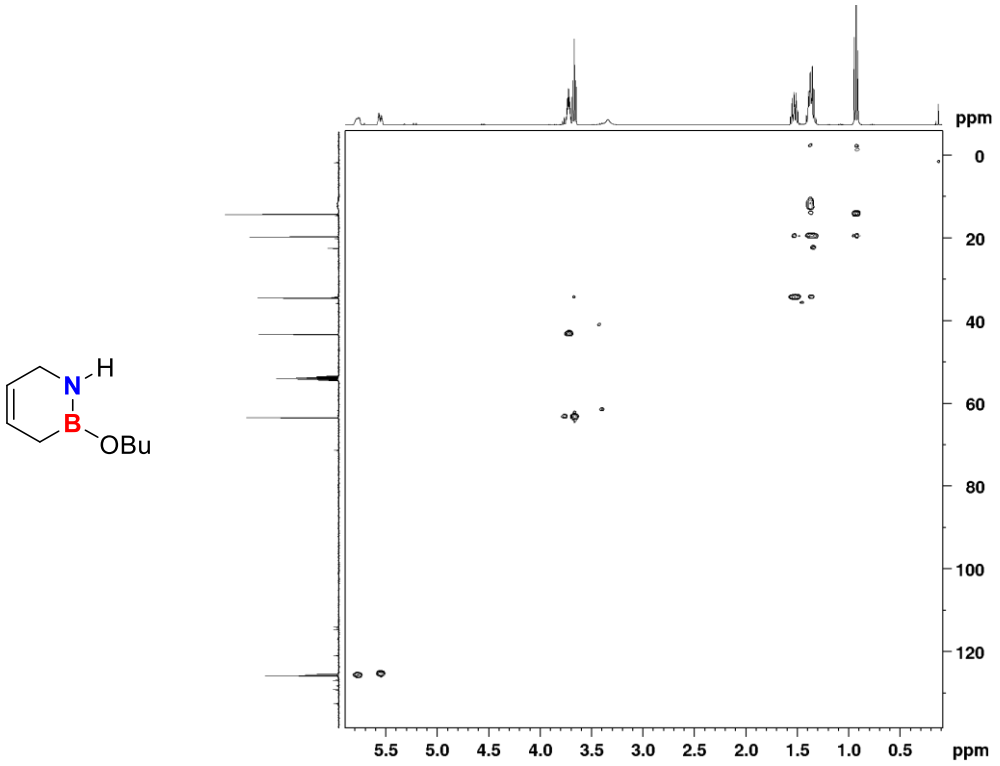


Abbildung 127. ^{1}H-^{13}C-HSQC-NMR Spektrum von $\mathbf{71_{Bu}}$ in CD_2Cl_2 gemessen an einem 400 MHz Spektrometer.

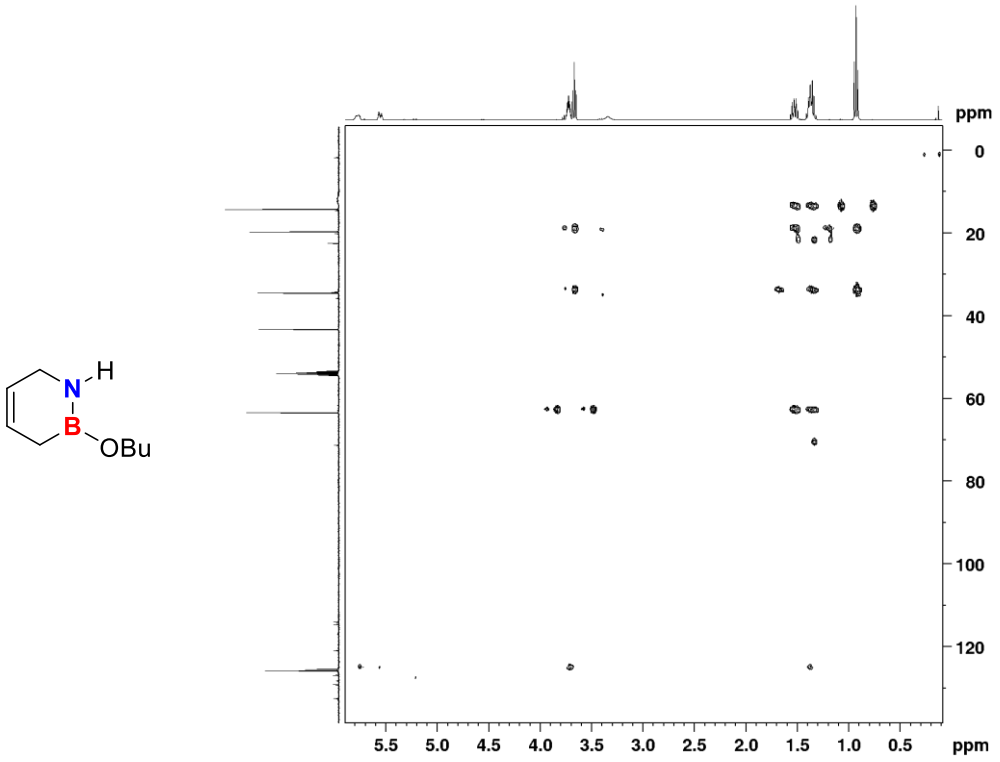
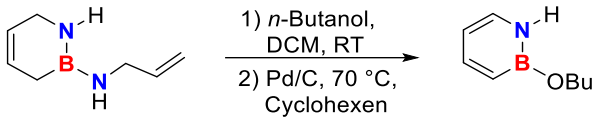


Abbildung 128. ^{1}H-^{13}C-HMBC-NMR Spektrum von $\mathbf{71_{Bu}}$ in CD_2Cl_2 gemessen an einem 400 MHz Spektrometer.

6.3.11 2-Butoxy-1,2-dihydro-1,2-azaborinin (**72**)



Die nachfolgende Synthese orientiert sich an einer Vorschrift von Liu *et al.*[41]

Eine Lösung von Verbindung **71** (1.30 g, 9.6 mmol, 1 Äq.) in Dichlormethan (3 mL) wird unter Rühren mit *n*-Butanol (1.1 mL, 12 mmol, 1.25 Äq.) versetzt und für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Überschüssiges *n*-Butanol wird gemeinsam mit dem Lösungsmittel evaporiert und das erhaltene farblose Öl in Cyclohexen (5 mL) aufgenommen. Für die Reduktion wird Pd/C (1.03 g, 0.96 mmol, 10 mol%) ausgeheizt und die Cyclohexen-Lösung auf einmal zugegeben. Die resultierende Suspension wird für 24 Stunden zum Rückfluss (100 °C) erhitzt und anschließend über Silica filtriert. Das Kieselgel wird mit Pentan/Diethylether (95/5) gründlich gespült (40 mL). Nach Evaporation des Lösungsmittels wird das Produkt **72** als Farbloses Öl in einer Ausbeute von 0.35 g (2.3 mmol, 24%) erhalten.

^{1}H-NMR (300 MHz, **CD_2Cl_2**): δ = 0.98 (t, $^{3}J_{HH}$ = 7.50 Hz, 3H, H-11), 1.44 (m, 2H, H-10), 1.66 (m, 2H, H-9), 3.97 (t, $^{3}J_{HH}$ = 6.65 Hz, 2H, H-8), 5.92 (t, $^{3}J_{HH}$ = 6.45 Hz, 1H, H-5), 6.32 (m, 1H, H-3), 7.06 (m, 1H, H-6), 7.55 (m, 1H, H-4) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (101 MHz, **CD_2Cl_2**): δ = 14.2 (C11), 19.6 (C10), 34.3 (C9), 65.0 (C8), 106.1 (C5), 120.6 (C3), 134.3 (C6), 146.4 (C4) ppm.

^{11}B-{^{1}H}-NMR (93 MHz, **CD_2Cl_2**): δ = 29.0 ppm.

Die erhaltenen Signale stimmen mit den Literaturdaten überein. [41]

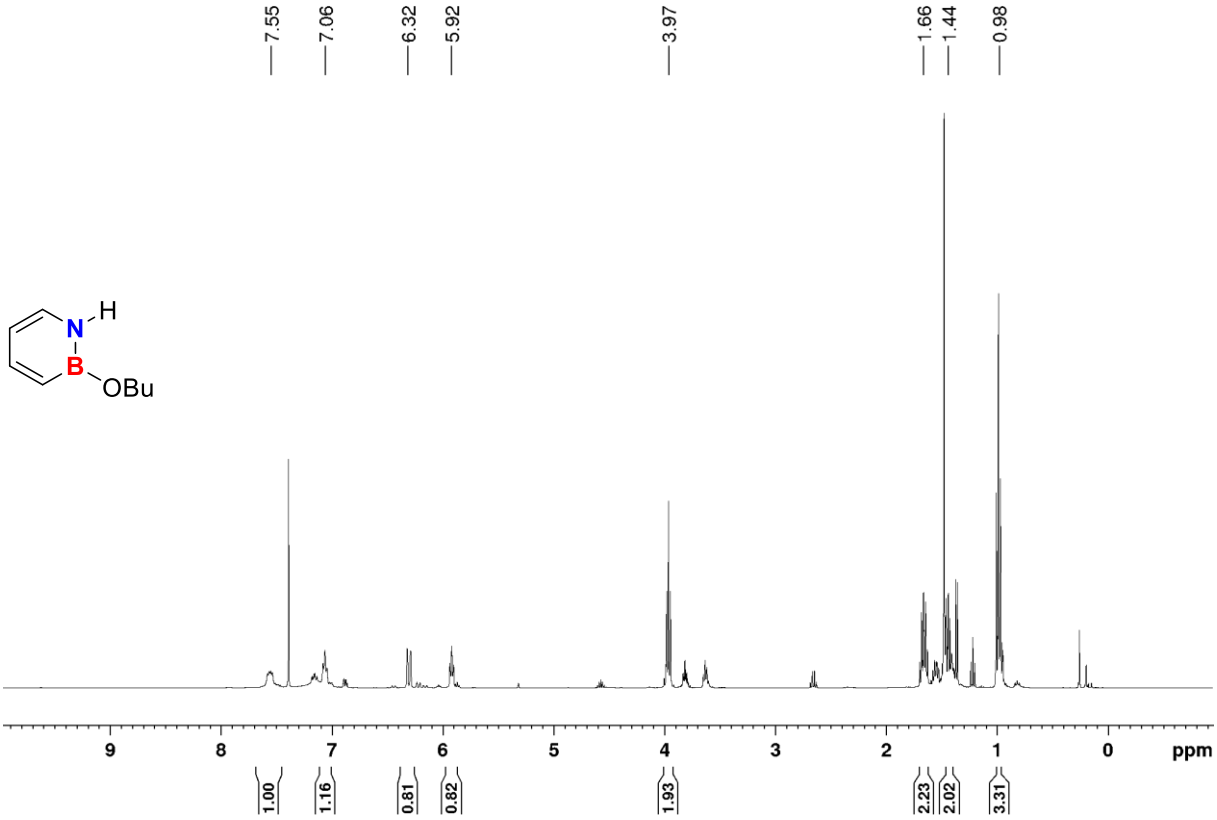


Abbildung 129. ^{1}H-NMR Spektrum von **72** in CD_2Cl_2 gemessen an einem 400 MHz Spektrometer.

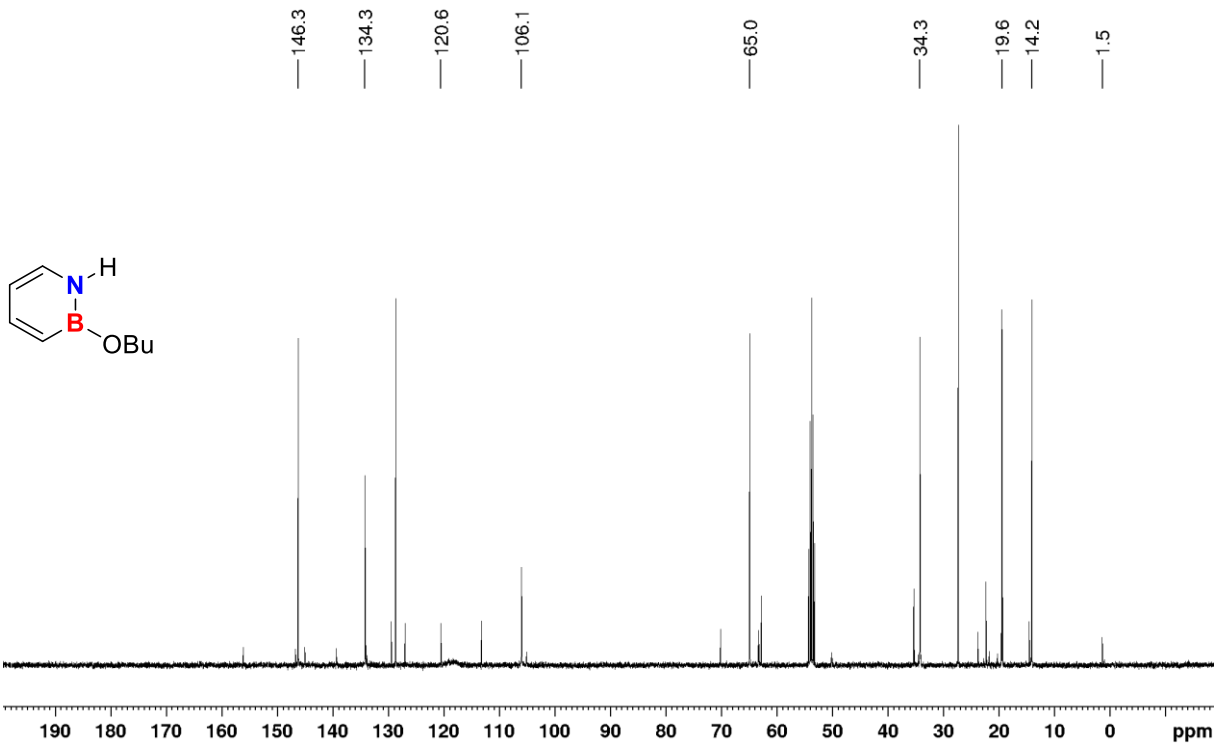


Abbildung 130. ^{13}C-{^{1}H}-NMR Spektrum von **72** in CD_2Cl_2 gemessen an einem 400 MHz Spektrometer.

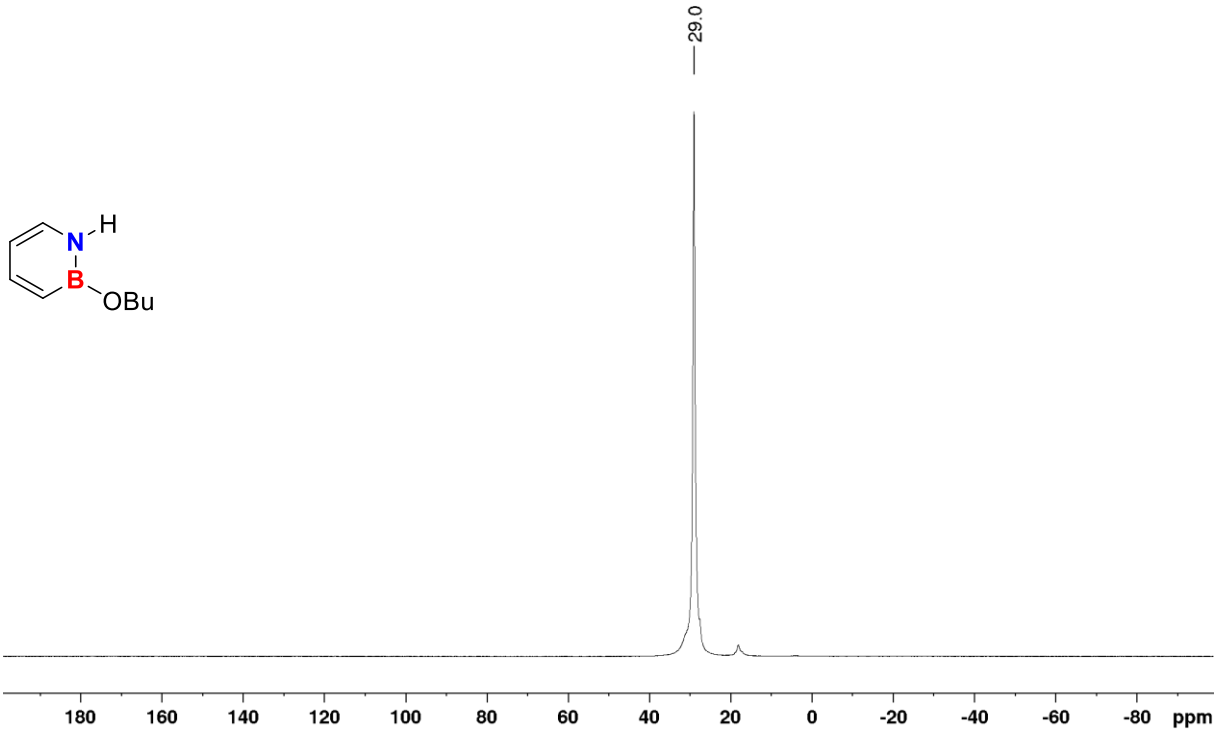


Abbildung 131. ^{11}B-{^{1}H}-NMR Spektrum von **72** in CD_2Cl_2 gemessen an einem 400 MHz Spektrometer.

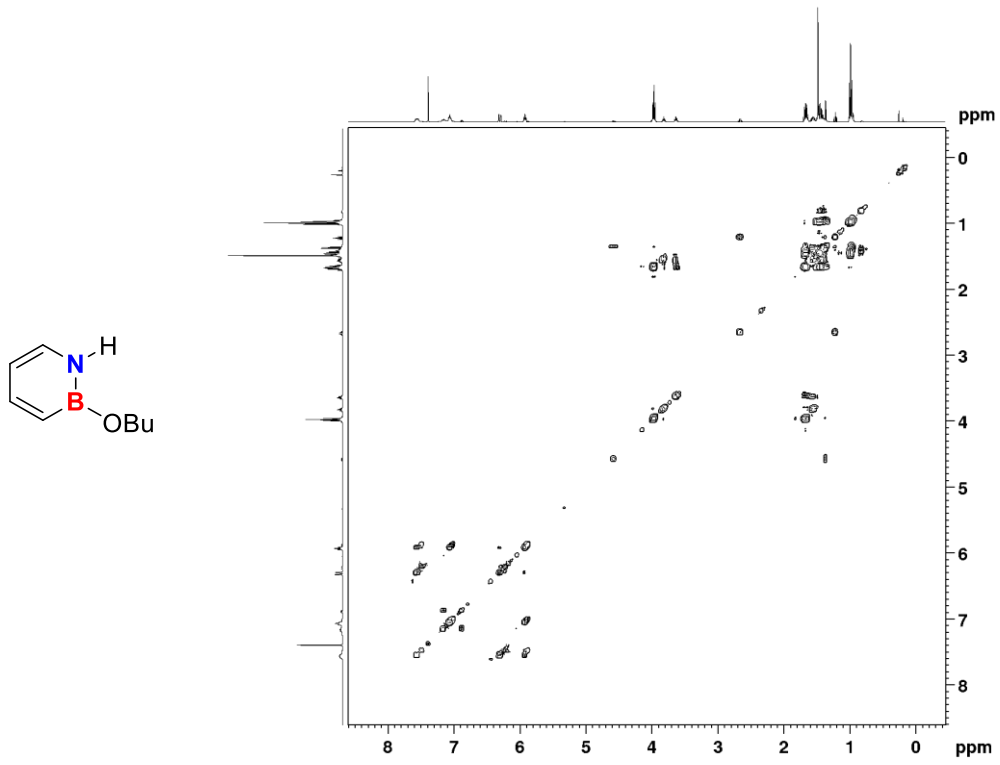


Abbildung 132. ^{1}H-^{1}H-COSY-NMR Spektrum von **72** in CD_2Cl_2 gemessen an einem 400 MHz Spektrometer.

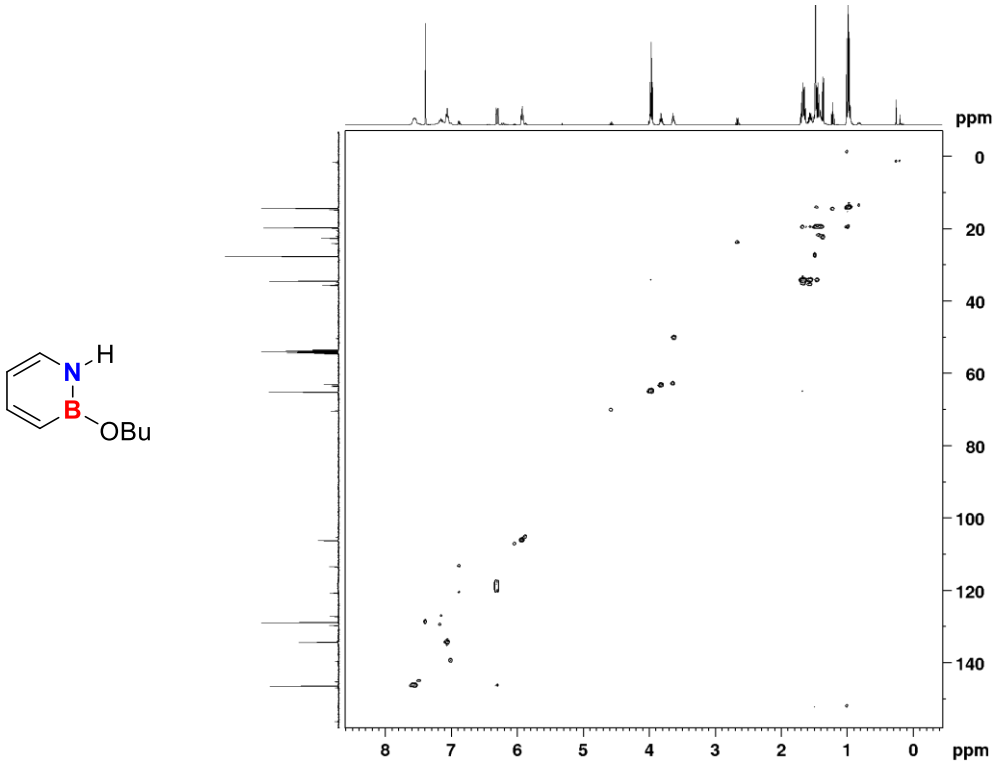


Abbildung 133. ^{1}H-^{13}C-HSQC-NMR Spektrum von **72** in CD_2Cl_2 gemessen an einem 400 MHz Spektrometer.

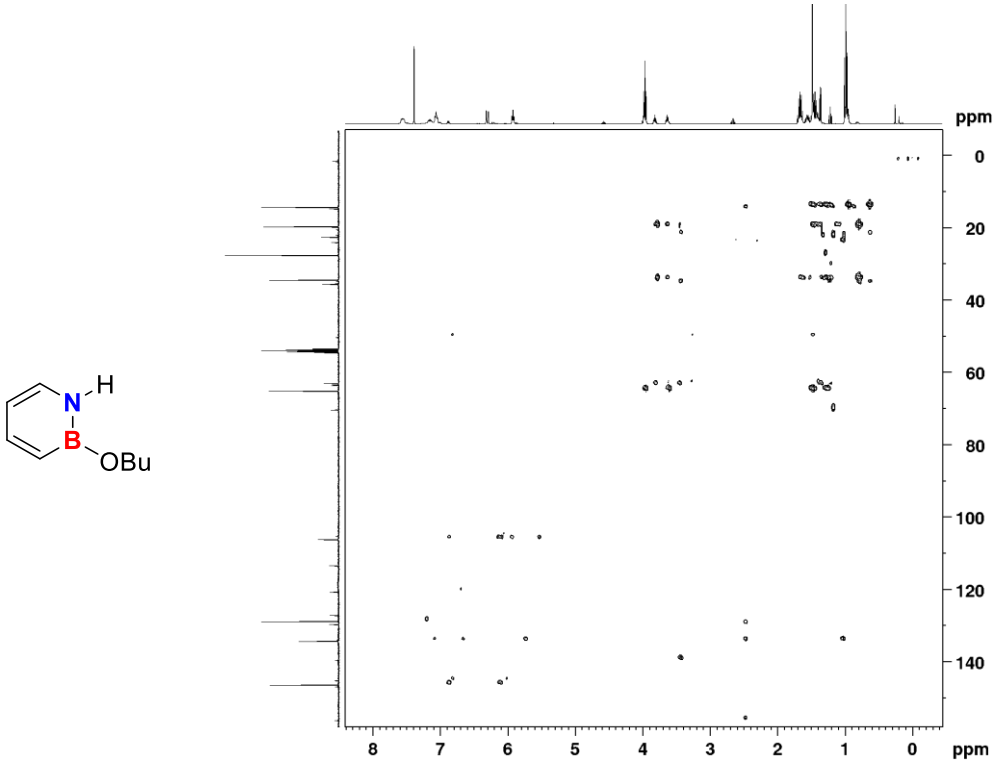
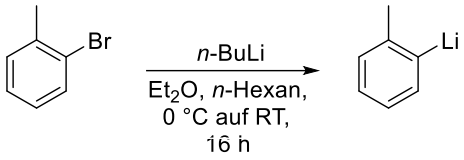


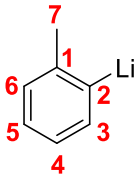
Abbildung 134. ^{1}H-^{13}C-HMBC-NMR Spektrum von **72** in CD_2Cl_2 gemessen an einem 400 MHz Spektrometer.

6.3.12 Ortho-Tolyllithium



Die Synthese orientiert sich an einer Vorschrift von Pfeffer *et al*.[218]

2-Bromtoluol (3.5 mL, 29 mmol, 1Äq.) wird in trockenem Diethylether (5 mL) gelöst und auch 0 °C gekühlt. Unter Rühren wird *n*-Buthyllithium (2.5 M in *n*-Hexan, 13 mL, 32 mmol, 1.1 Äq.) zugetropft. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit Hilfe einer Schutzgasfritte filtriert, der Rückstand mit *n*-Hexan (2 × 5 mL) und *in vacuo* getrocknet. Das Produkt wird als weißer Feststoff erhalten (1.9055 g, 19 mmol, 67%).



C_7H_7Li (98.07 g/mol)

^{1}H-NMR (600 MHz, **C_6D_6**): δ = 7.09 (m, 4H, H-3/H-4/H-5/H-6), 2.13 (s, 3H, H-7) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (101 MHz, **C_6D_6**): δ = 141.1, 135.8, 130.2, 129.2,127.6, 125.7, 19.3 ppm.

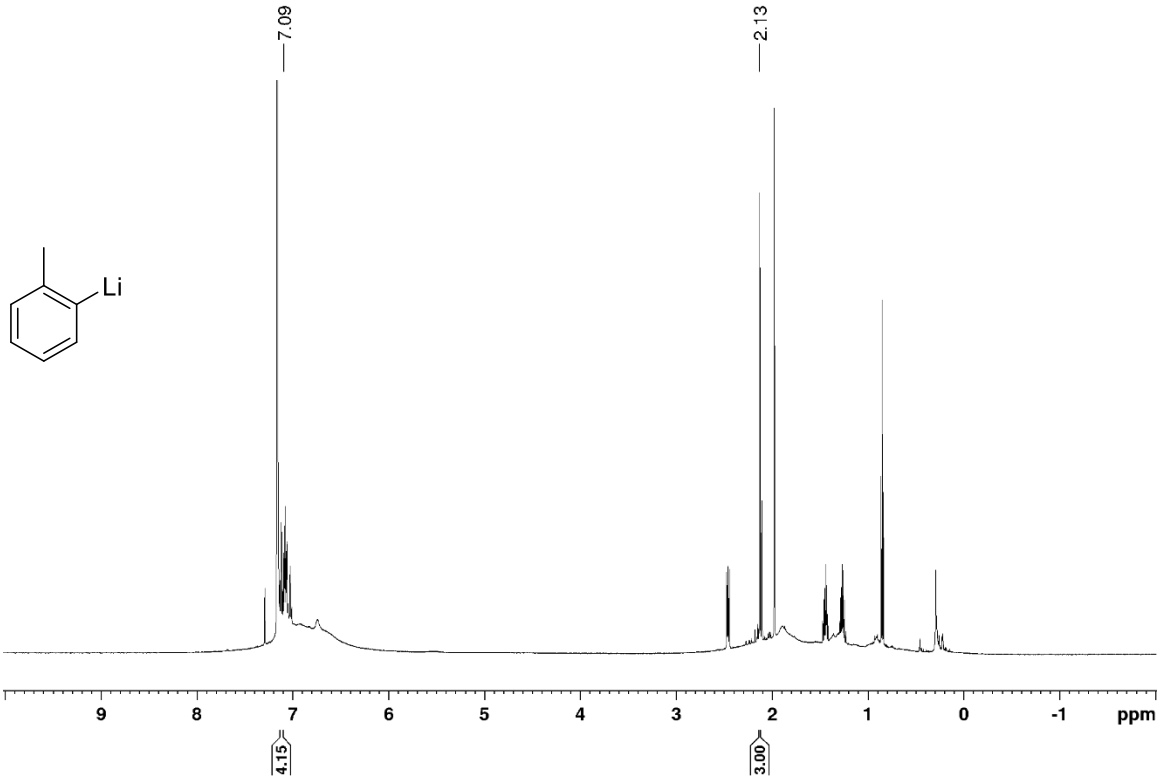


Abbildung 135. ^{1}H-NMR Spektrum von *ortho*-Tolyllithium in C_6D_6 gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

135.8 (), 130.2 (), 129.2 (), 128.6 (), 127.6, 125.7, 19.3

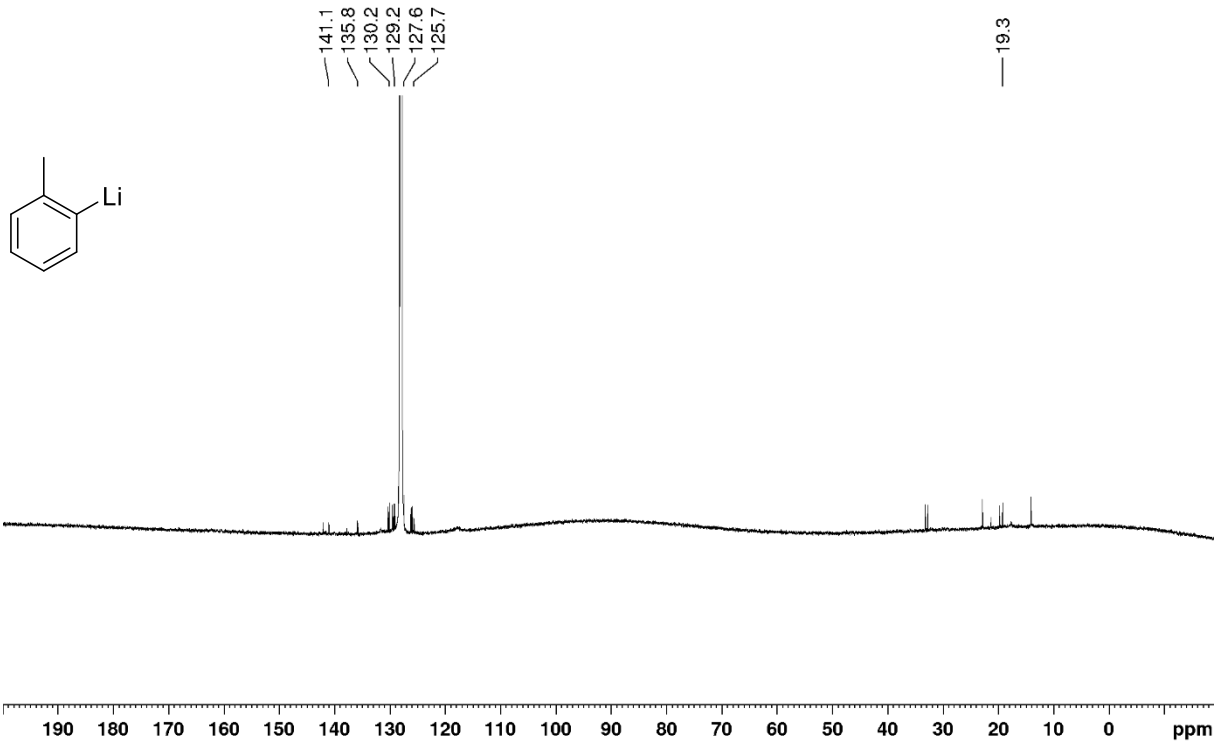


Abbildung 136. ^{13}C-{^{1}H}-NMR Spektrum von *ortho*-Tolyllithium in C_6D_6 gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

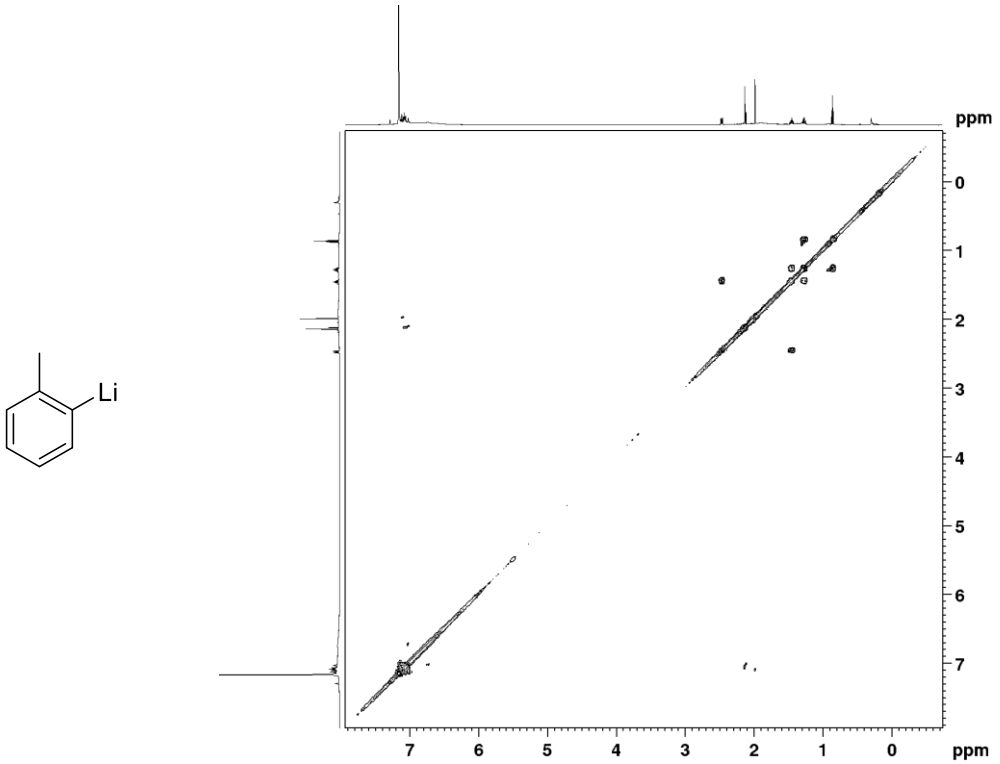


Abbildung 137. ^{1}H-^{1}H-COSY-NMR Spektrum von *ortho*-Tolyllithium in C_6D_6 gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

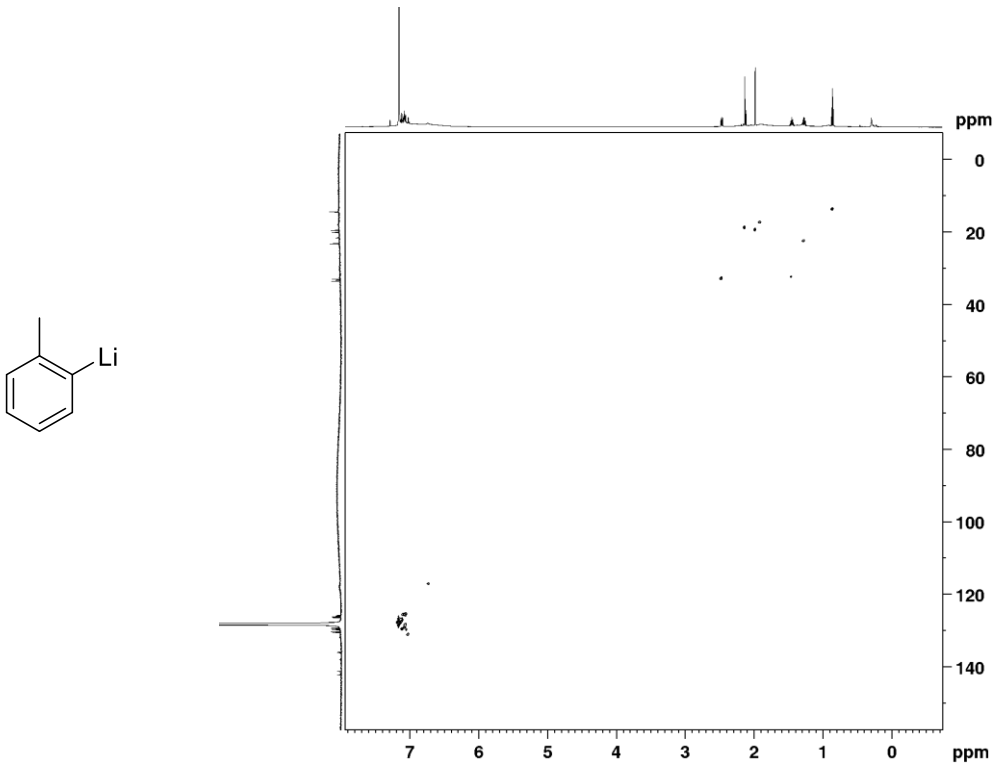


Abbildung 138. ^{1}H-^{13}C-HSQC-NMR Spektrum von *ortho*-Tolyllithium in C_6D_6 gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

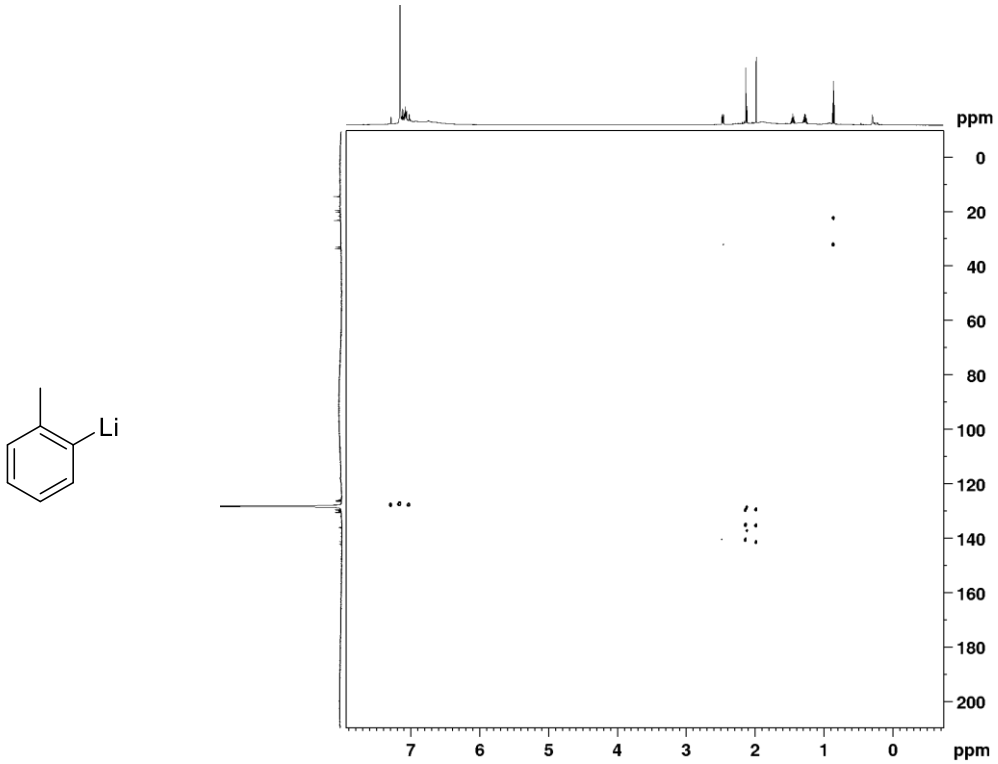
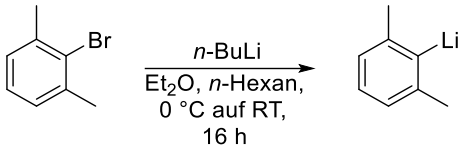


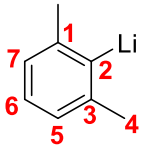
Abbildung 139. ^{1}H-^{13}C-HMBC-NMR Spektrum von *ortho*-Tolyllithium in C_6D_6 gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

6.3.13 2-Xylyllithium



Die Synthese orientiert sich an einer Vorschrift von Pfeffer *et al*.[218]

2-Bromxylol (3.7 mL, 27 mmol, 1Äq.) wird in trockenem Diethylether (5 mL) gelöst und auch 0 °C gekühlt. Unter Rühren wird *n*-Buthyllithium (2.5 M in *n*-Hexan, 12 mL, 30 mmol, 1.1 Äq.) zugetropft. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit Hilfe einer Schutzgasfritte filtriert, der Rückstand mit *n*-Hexan (2 × 5 mL) und *in vacuo* getrocknet. Das Produkt wird als weißer Feststoff erhalten (2.8451 g, 25 mmol, 94%).



C_8H_9Li (112.10 g/mol)

^{1}H-NMR (600 MHz, **C_6D_6**): δ = 7.10 (ps. t, 1H, H-6),6.90 (m, 1H, H-5/H-7), 6.85 (br. s, 1H, H-5/H-7), 2.14 (s, 6H, H-4) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (101 MHz, **C_6D_6**): δ = 137.8, 130.2, 128.5, 126.4, 21.4 ppm.

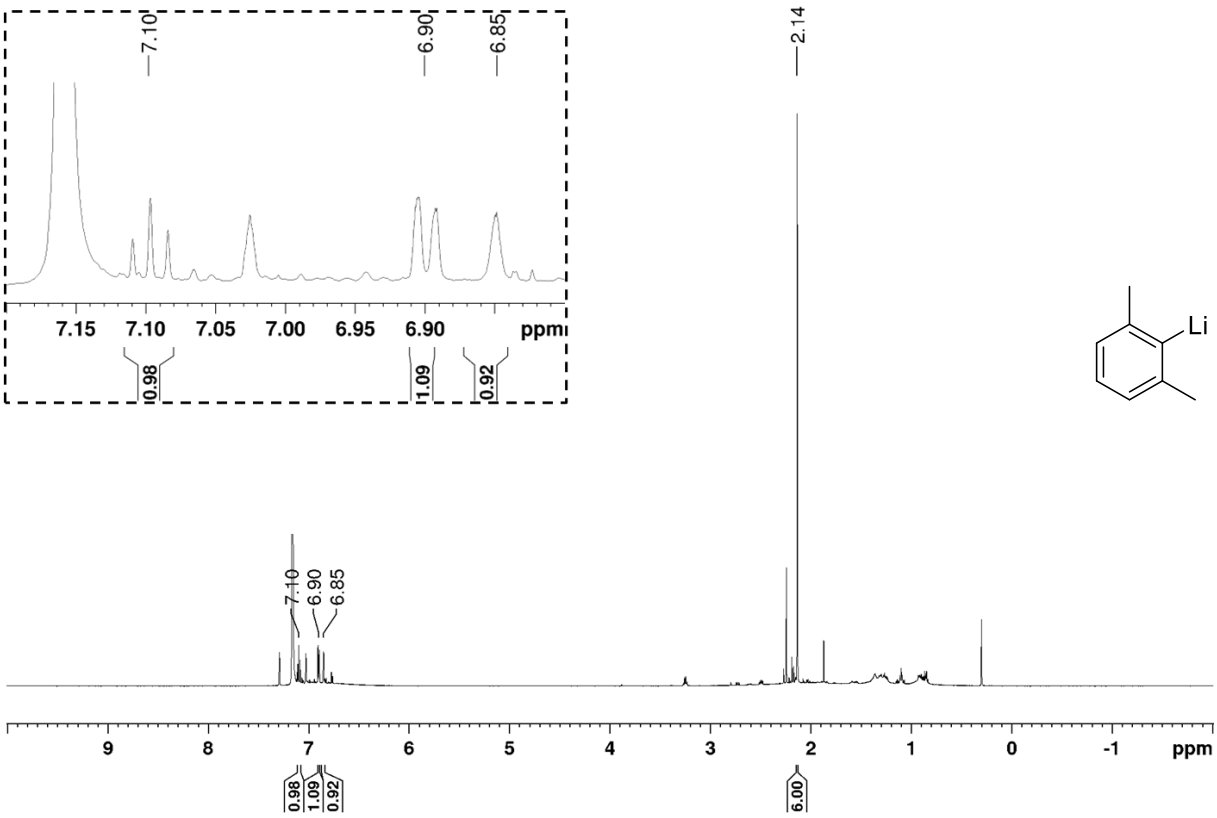


Abbildung 140. ^{1}H-NMR Spektrum von Xylyllithium in C_6D_6 genmessen an einem 600 MHz Spektrometer.

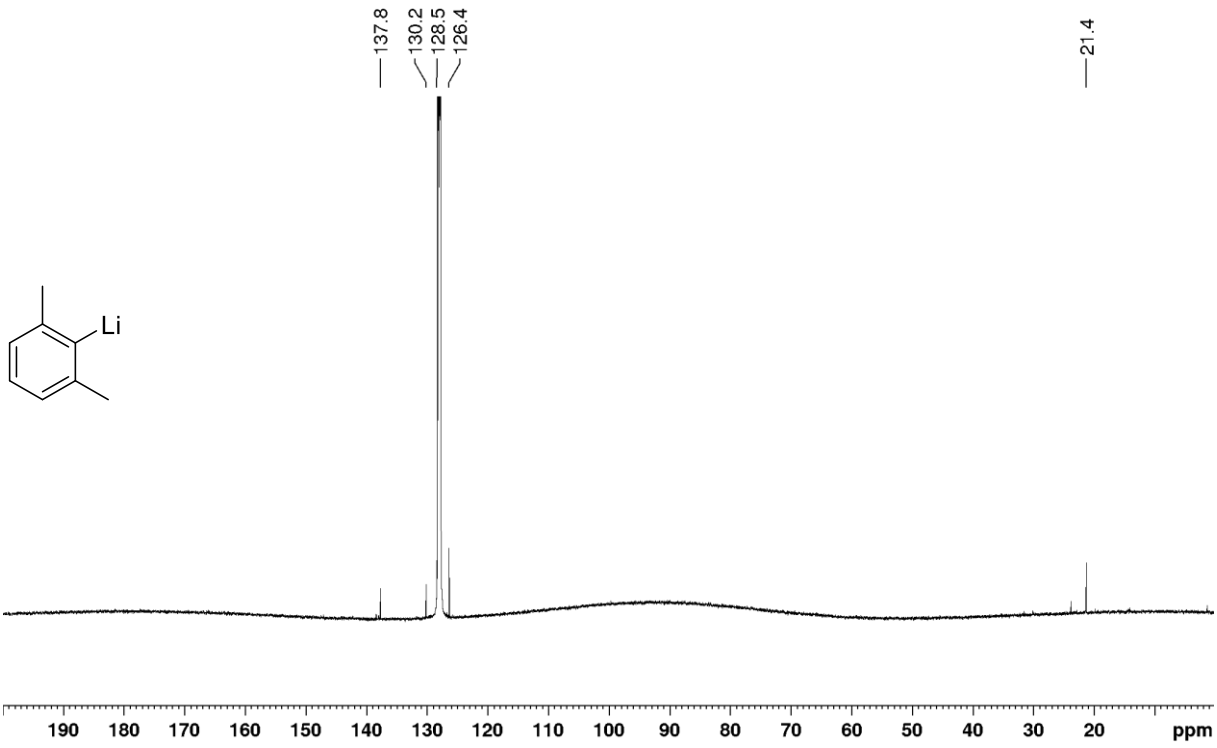


Abbildung 141. ^{13}C-{^{1}H}-NMR Spektrum von Xylyllithium in C_6D_6 genmessen an einem 600 MHz Spektrometer.

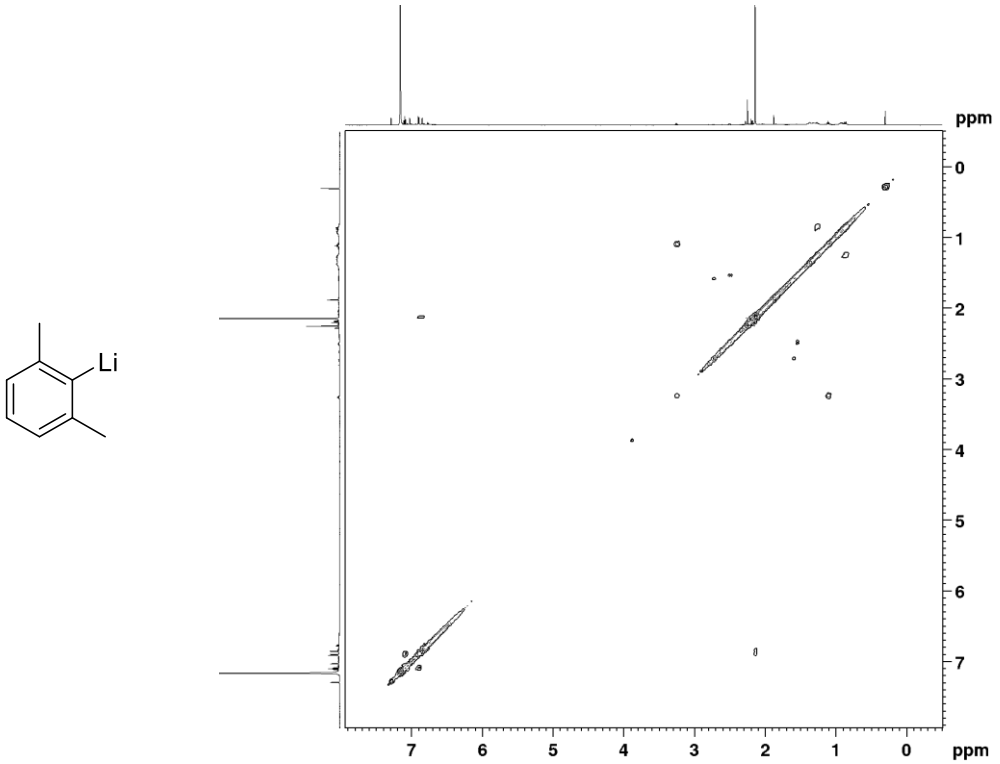


Abbildung 142. ^{1}H-^{1}H-COSY-NMR Spektrum von Xylyllithium in C_6D_6 genmessen an einem 600 MHz Spektrometer.

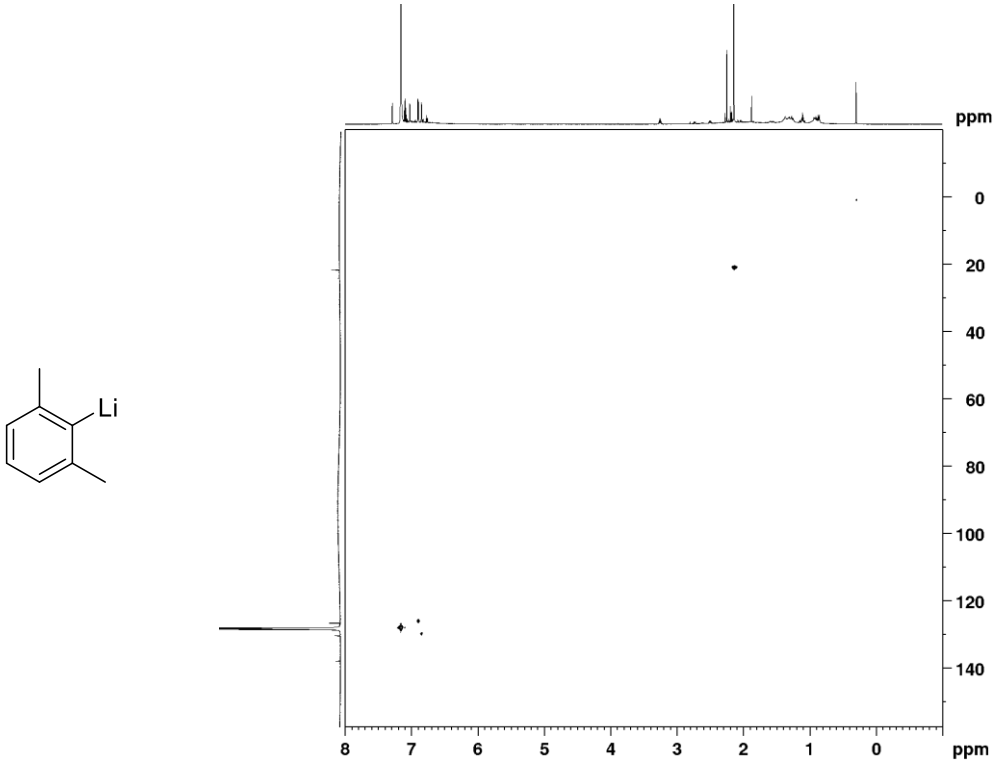


Abbildung 143. ^{1}H-^{13}C-HSQC-NMR Spektrum von Xylyllithium in C_6D_6 genmessen an einem 600 MHz Spektrometer.

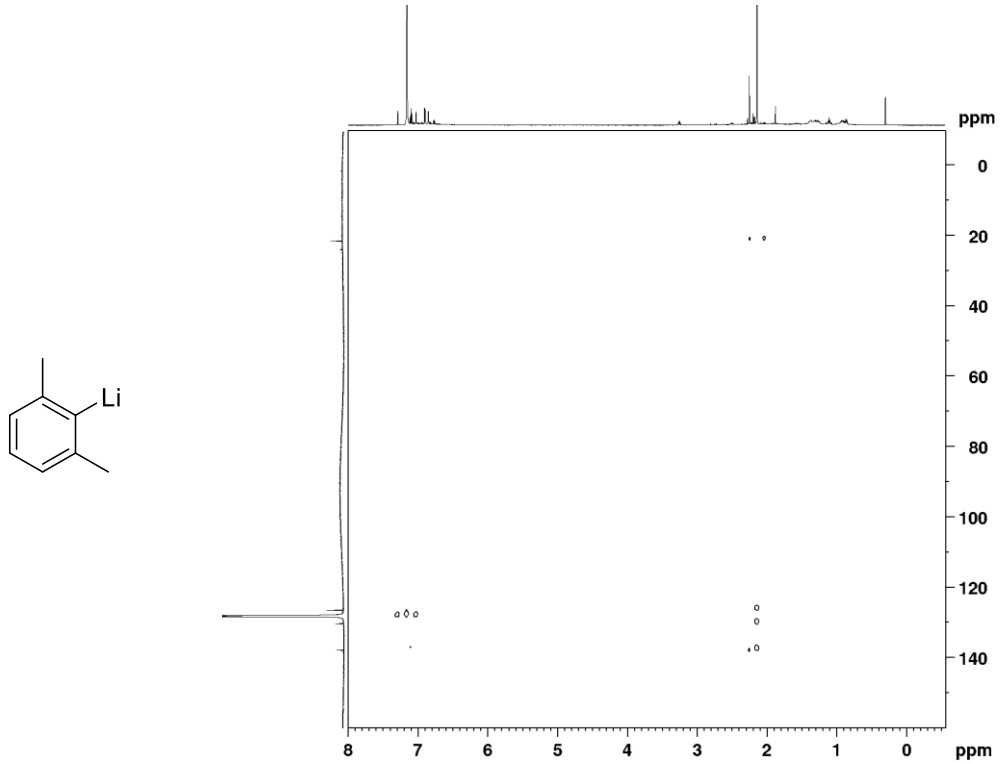
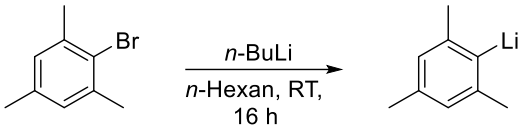


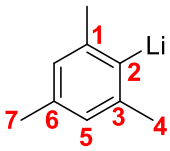
Abbildung 144. ^{1}H-^{13}C-HMBC-NMR Spektrum von Xylyllithium in C_6D_6 genmessen an einem 600 MHz Spektrometer.

6.3.14 Mesityllithium



Die Synthese orientiert sich an einer Vorschrift von Edel et al.[92]

2-Brommesityl (5 mL, 32.5 mmol, 1Äq.) wird in trockenem *n*-Hexan (10 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Unter Rühren wird *n*-Buthyllithium (2.5 M in *n*-Hexan, 14.4 mL, 36 mmol, 1.1 Äq.) zugetropft. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit Hilfe einer Schutzgasfritte filtriert, der Rückstand mit *n*-Hexan (2 × 10 mL) und *in vacuo* getrocknet. Das Produkt wird als weißer Feststoff erhalten (3.9956 g, 32 mmol, 97%).



$C_9H_{11}Li$ (126.13 g/mol)

^{1}H-NMR (600 MHz, **C_6D_6**): δ = 6.72 (s, 2H, H-5), 2.16 (s, 9H, H-4/H-7) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (101 MHz, **C_6D_6**): δ = 137.6, 128.3, 127.4, 21.3 ppm.

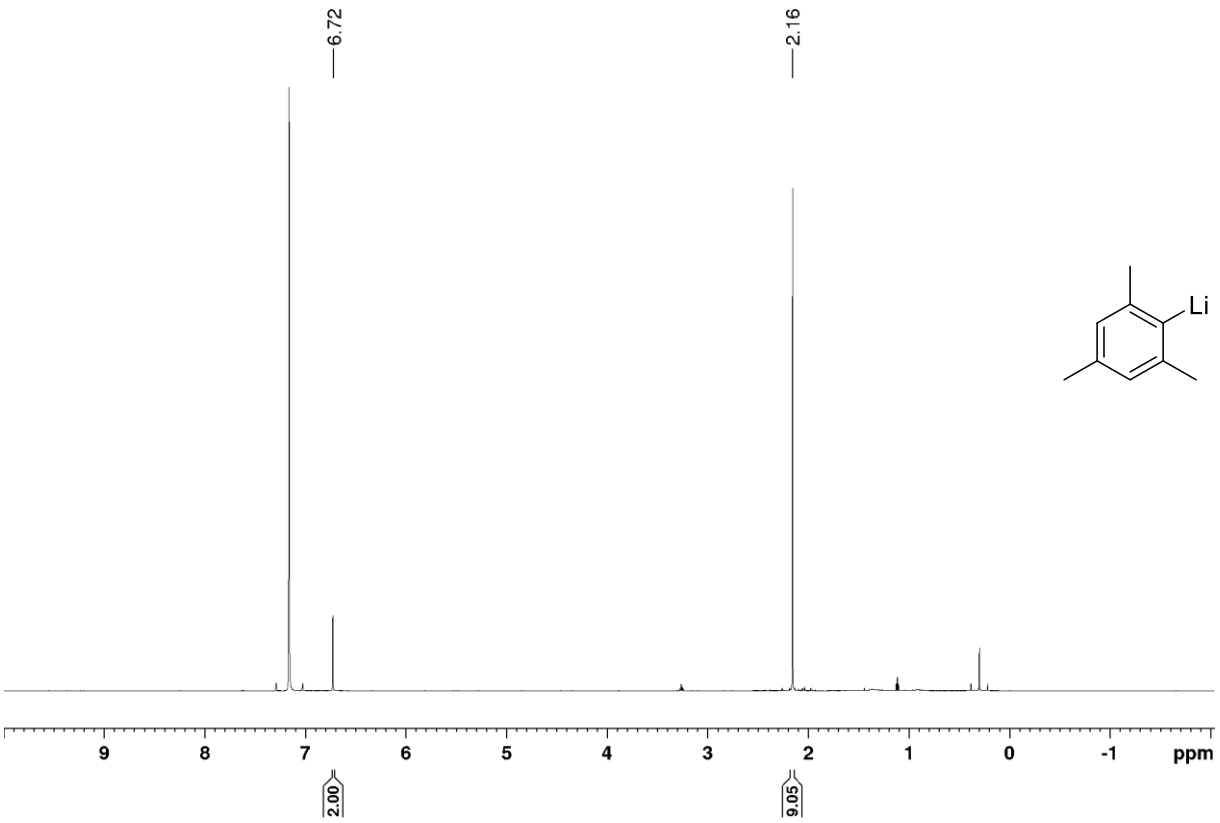


Abbildung 145. ^{1}H-NMR Spektrum von Mesityllithium in C_6D_6 gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

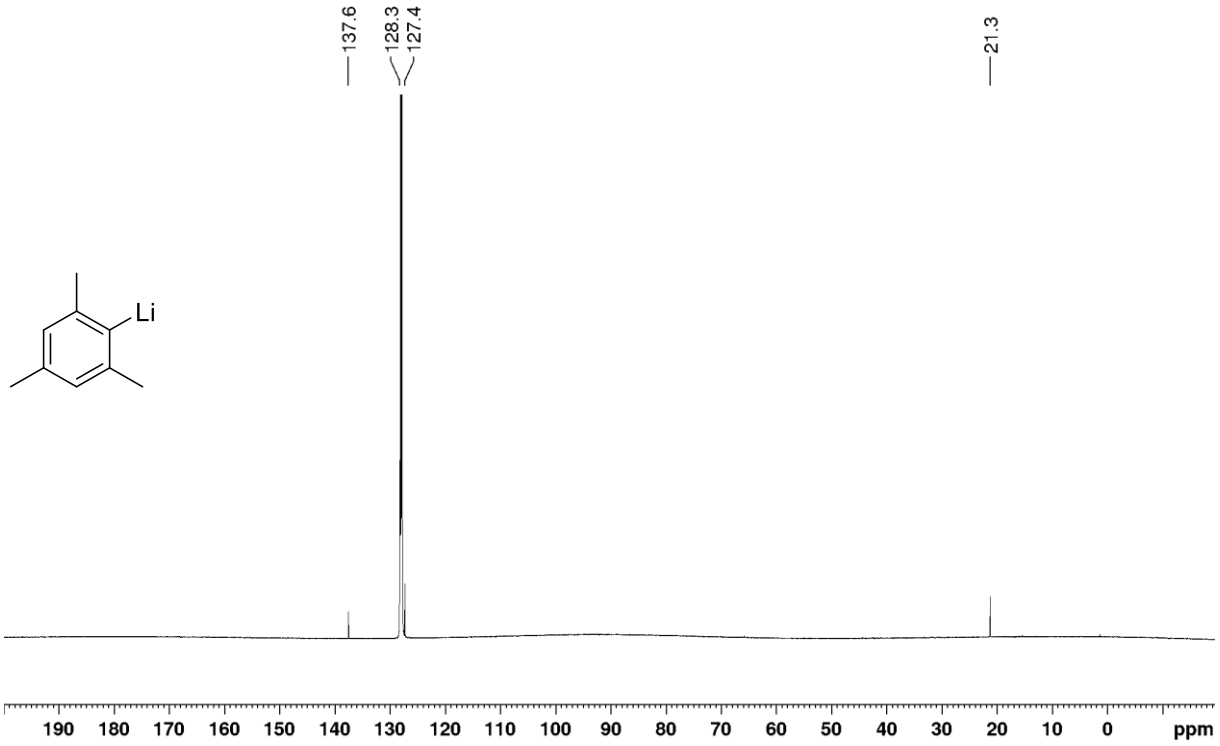


Abbildung 146. ^{13}C-{^{1}H}-NMR Spektrum von Mesityllithium in C_6D_6 gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

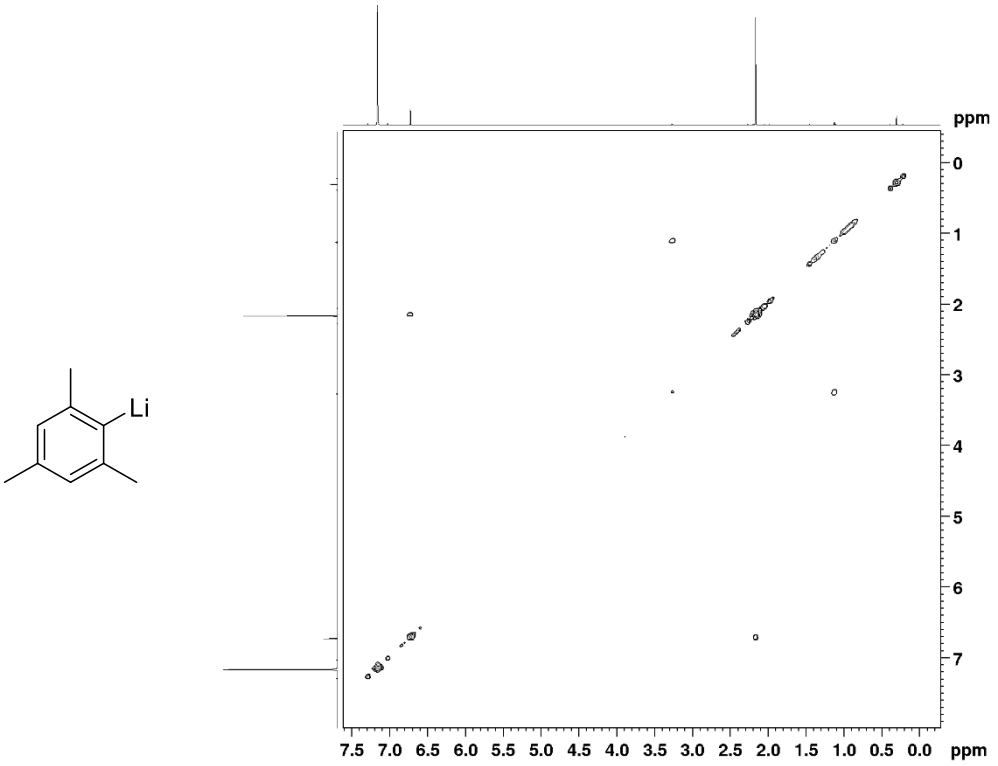


Abbildung 147. ^{1}H-^{1}H-COSY-NMR Spektrum von Mesityllithium in C_6D_6 gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

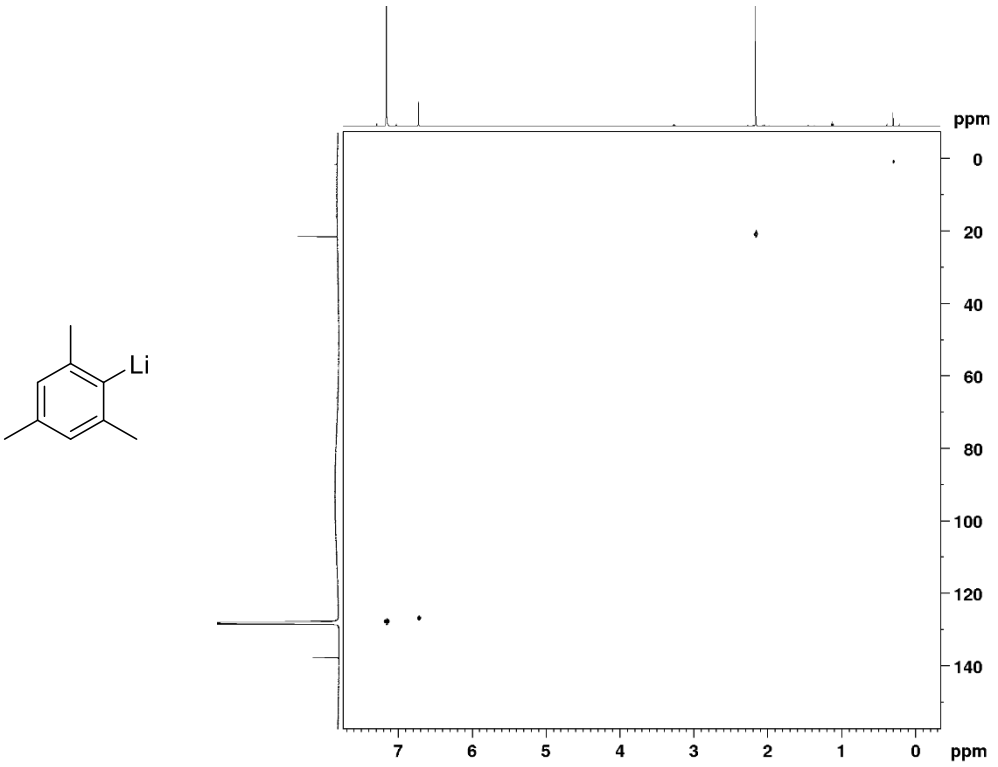


Abbildung 148. ^{1}H-^{13}C-HSQC-NMR Spektrum von Mesityllithium in C_6D_6 gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

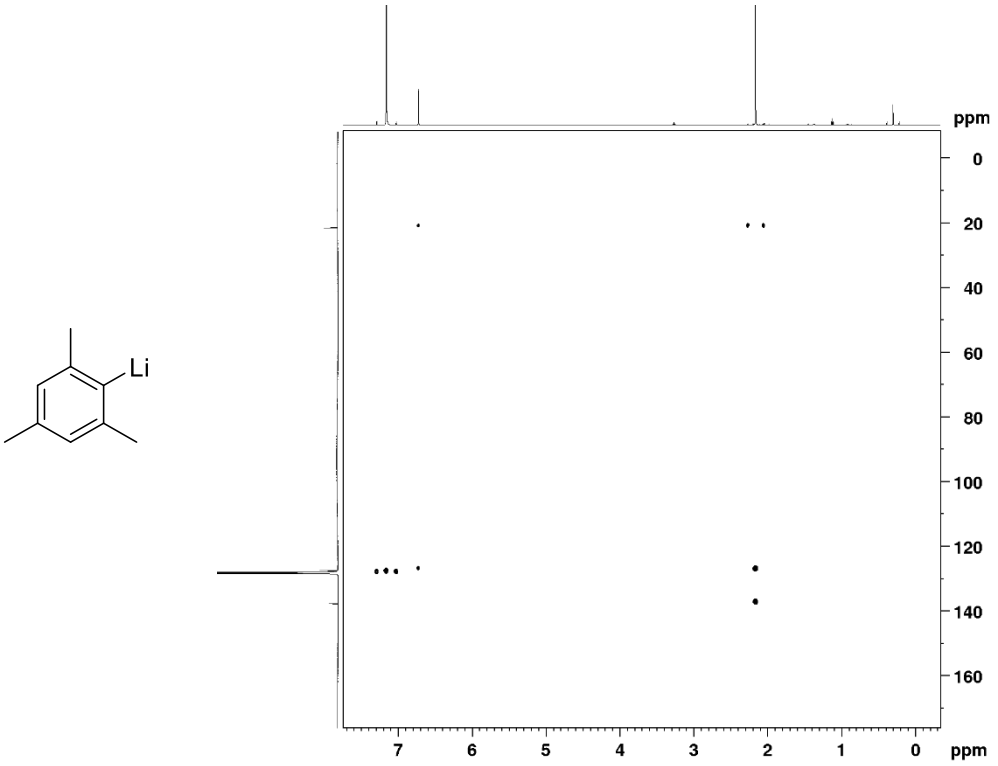
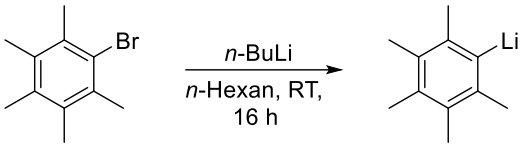
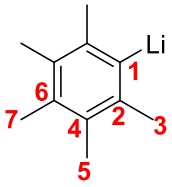


Abbildung 149. ^{1}H-^{13}C-HMBC-NMR Spektrum von Mesityllithium in C_6D_6 gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

6.3.15 Pentamethylphenyllithium



1-Brom-2,3,4,5,6-pentamethylbenzol (5 g, 22 mmol, 1Äq.) wird in trockenem *n*-Hexan (10 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Unter Rühren wird *n*-Buthyllithium (2.5 M in *n*-Hexan, 9.7 mL, 24 mmol, 1.1 Äq.) zugetropft. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit Hilfe einer Schutzgasfritte filtriert, der Rückstand mit *n*-Hexan (2 × 10 mL) und *in vacuo* getrocknet. Das Produkt wird als weißer Feststoff erhalten (2.6795 g, 17 mmol, 79%).



$C_{11}H_{15}Li$ (154.18 g/mol)

^{1}H-NMR (600 MHz, **C_6D_6**): δ = 2.16 (s, 6H, H-3), 2.07 (s, 3H, H-7), 2.04 (s, 6H, H-5) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (101 MHz, **C_6D_6**): δ = 134.2, 132.7, 131.8, 129.2, 20.4, 15.9, 15.6 ppm.

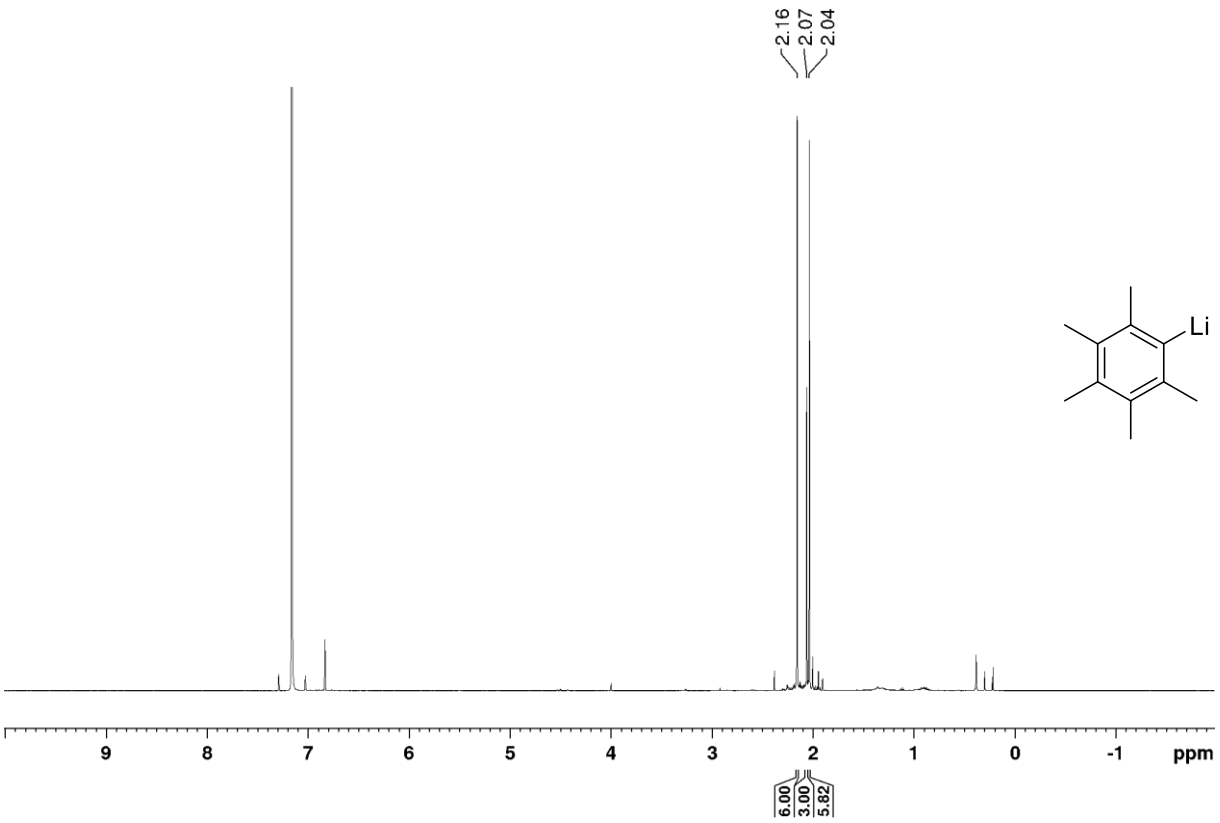


Abbildung 150. ^{1}H-NMR Spektrum von Pentamethylphenyllithium in C_6D_6 gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

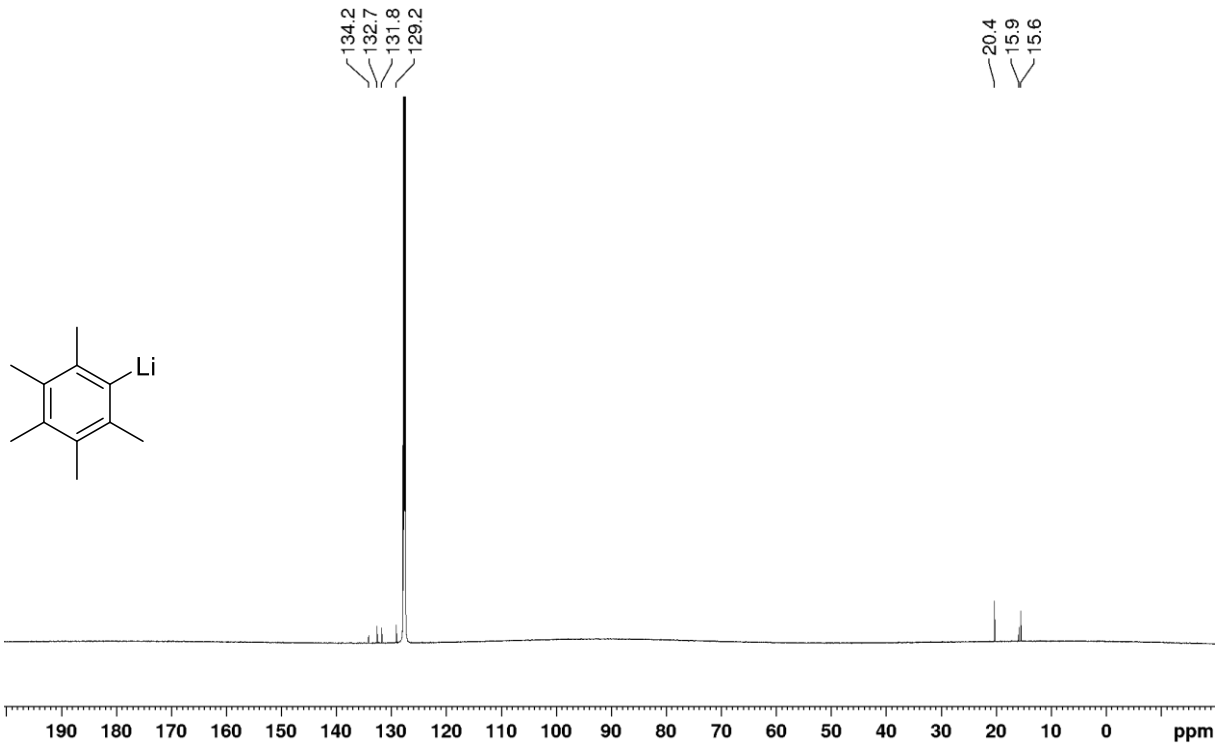


Abbildung 151. ^{13}C-{^{1}H}-NMR Spektrum von Pentamethylphenyllithium in C_6D_6 gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

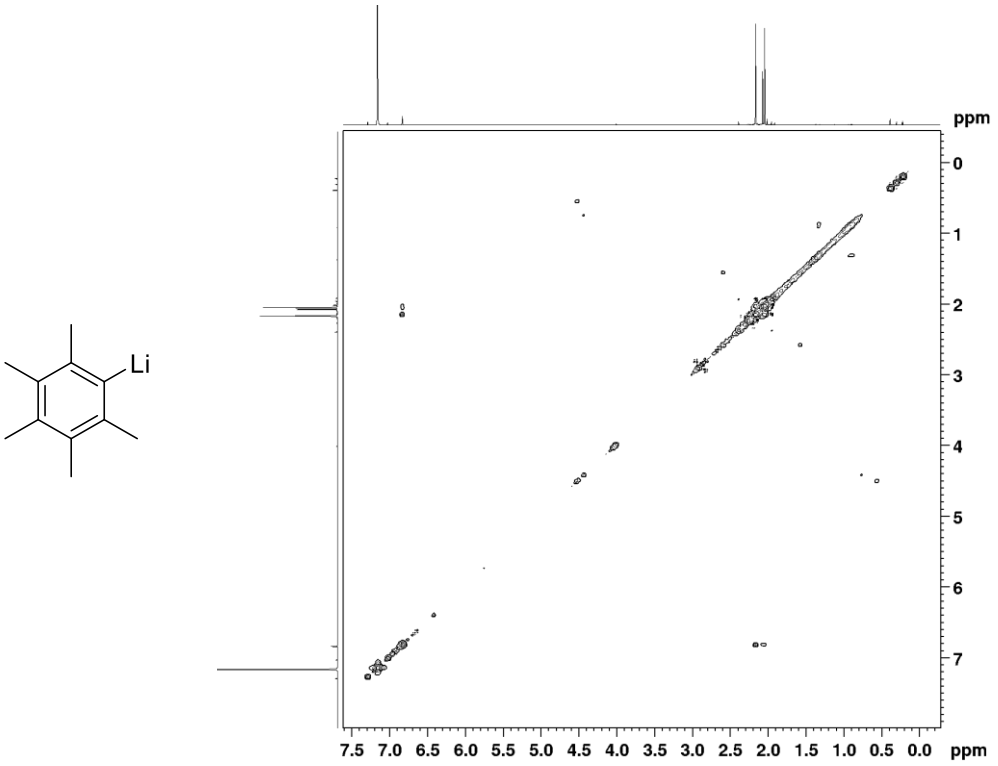


Abbildung 152. ^{1}H-^{1}H-COSY-NMR Spektrum von Pentamethylphenyllithium in C_6D_6 gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

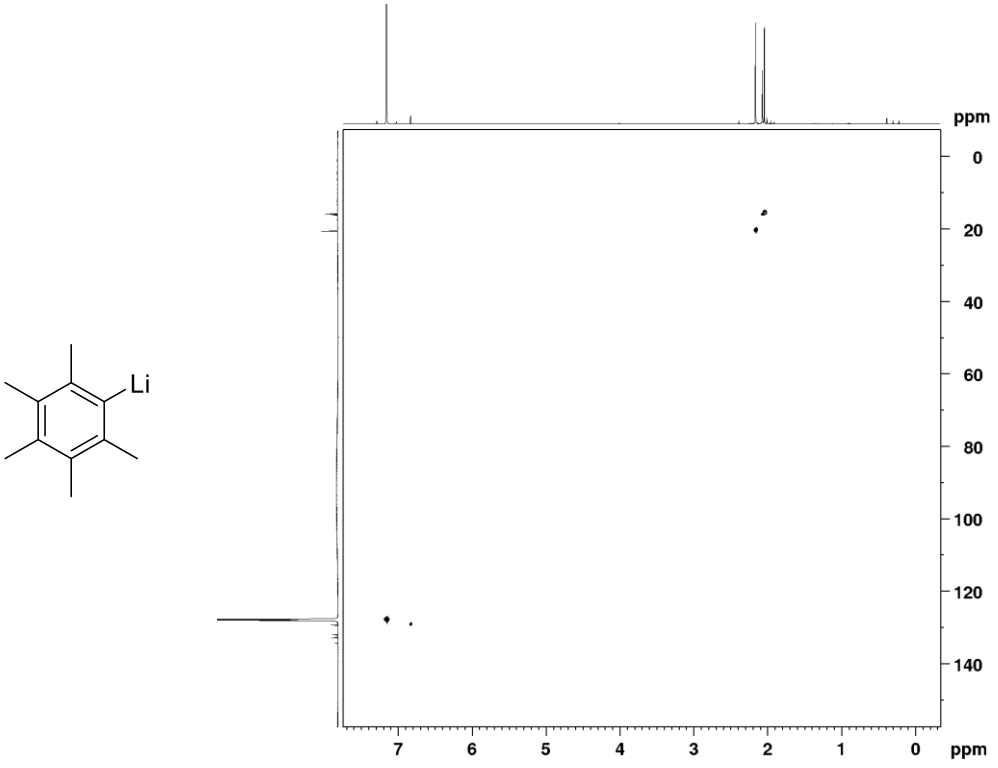


Abbildung 153. ^{1}H-^{13}C-HSQC-NMR Spektrum von Pentamethylphenyllithium in C_6D_6 gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

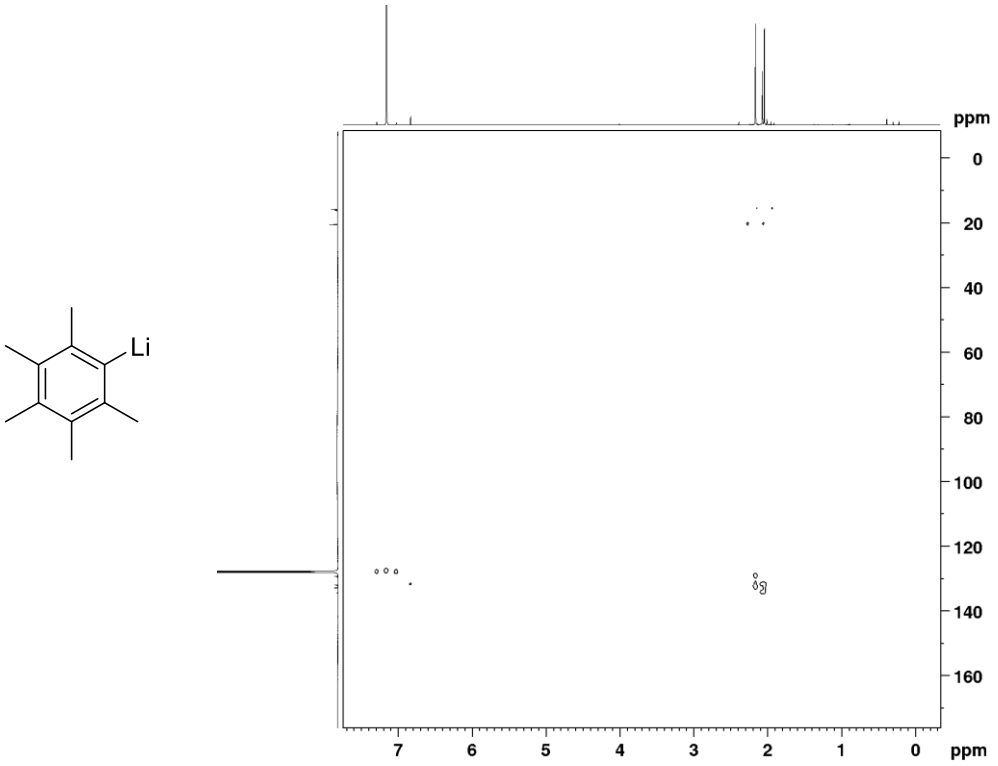
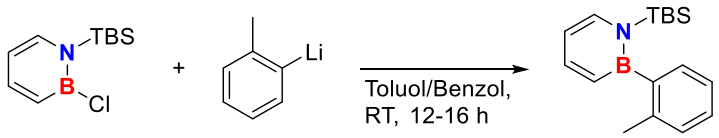


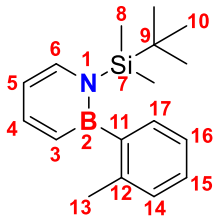
Abbildung 154. ^{1}H-^{13}C-HMBC-NMR Spektrum von Pentamethylphenyllithium in C_6D_6 gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

6.3.16 1-(tert-Butyldimethylsilyl)-2-(ortho-tolyl)-1,2-dihydro-1,2-azaborinin (**36**)



Die Synthese orientiert sich an einer Vorschrift von Edel *et al.*[92]

Dihydroazaborinin **4** (50 mg, 0.22 mmol, 1 Äq.) wird in trockenem Toluol/Benzol (2 mL) gelöst und 2-Tolyllithium (43 mg, 0.44 mmol, 2 Äq.) portionsweise über 30 Minuten zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit VE-Wasser (5 mL) versetzt. Die wässrige Phase wird mit *n*-Hexan (3 × 5 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel evaporiert. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (SiO_2, *n*-Hexan/Dichlormethan Gradient) wird das Produkt als farbloses Öl erhalten (44.81 mg, 0.16 mmol, 73%).



$C_{17}H_{26}BNSi$ (283.30 g/mol)

^{1}H-NMR (600 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 7.77 (m, 1H, H-4), 7.52 (m, 2H, H-6/H-H14), 7.33 (m, 3H, H-15/H-16/H-17), 7.06 (d, 1H, H-3), 6.54 (ps. t, 1H, H-5), 2.45 (s, 3H, H-13), 1.07 (s, 9H, H-10), 0.35 (s, 3H, H-8), 0.00 (s, 3H, H-8) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (151 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 145.8, 143.0, 139.0, 137.9, 134.2, 132.6, 131.8, 127.3, 124.3, 112.1, 26.9, 23.3, 18.9, -2.8, -3.4 ppm.

^{11}B-{^{1}H}-NMR (193 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 39.8 ppm.

HR-MS (ESI): m/z calc. For [M+H]+ 284.20003, found 284.20024.

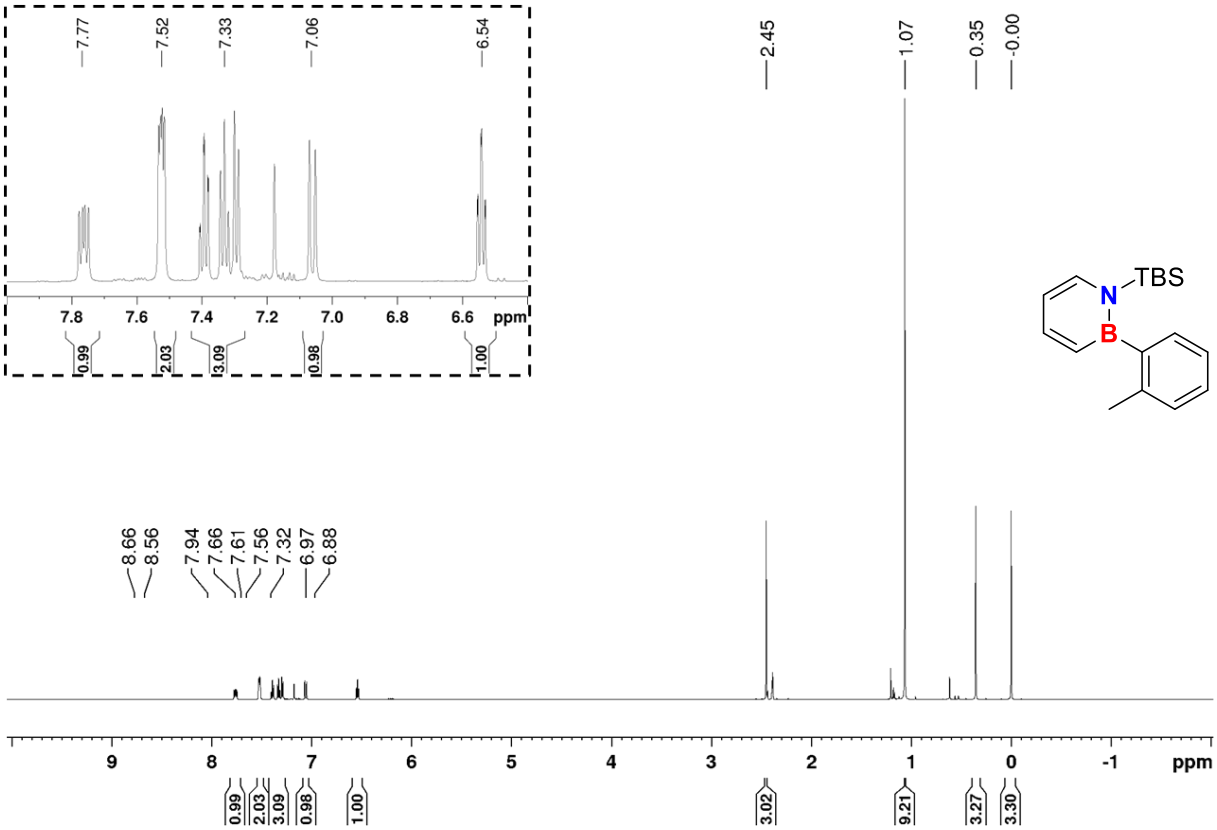


Abbildung 155. ^{1}H-NMR-Spektrum von **36** in C_6D_{12} gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

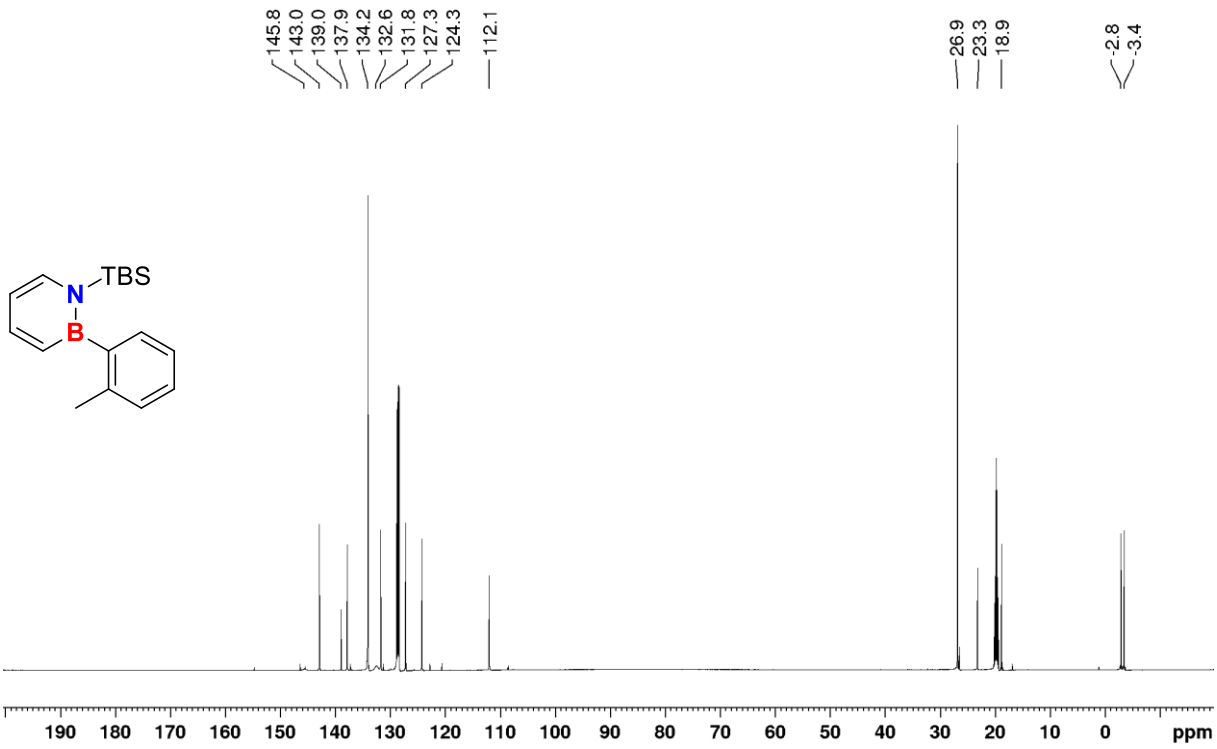


Abbildung 156. ^{13}C-{^{1}H}-NMR-Spektrum von **36** in C_6D_{12} gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

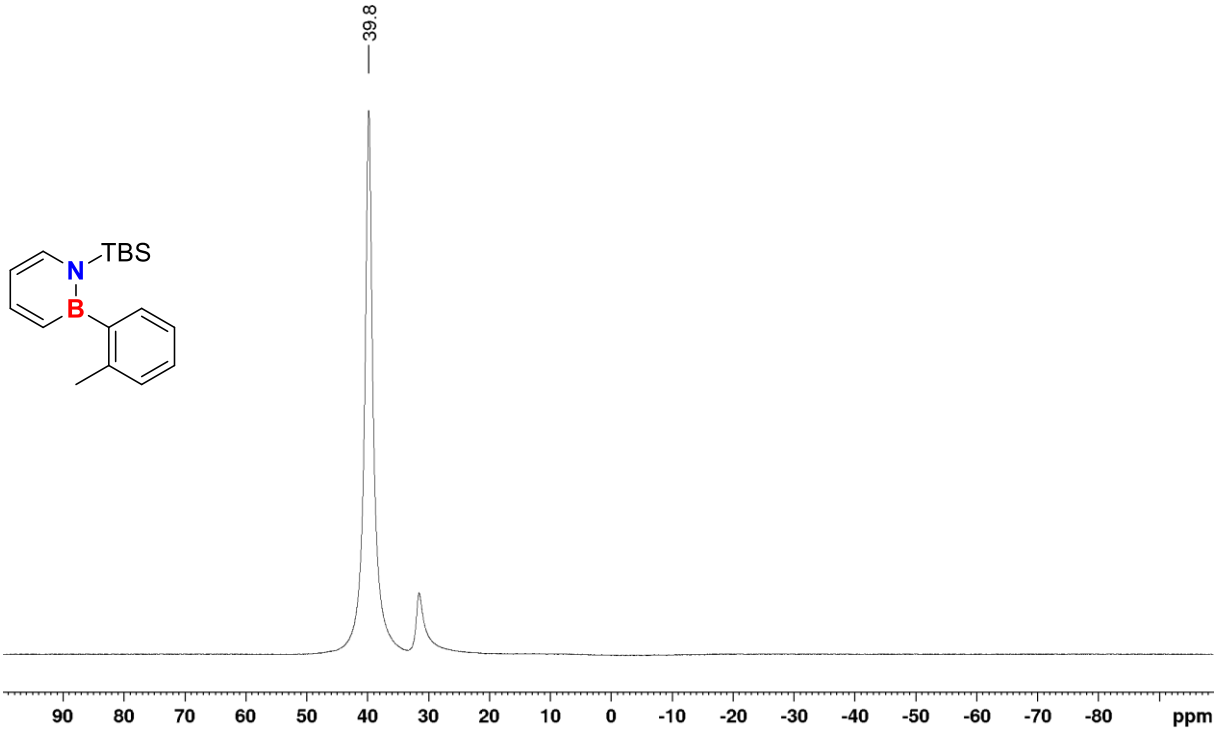


Abbildung 157. ^{11}B-{^{1}H}-NMR-Spektrum von **36** in C_6D_{12} gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

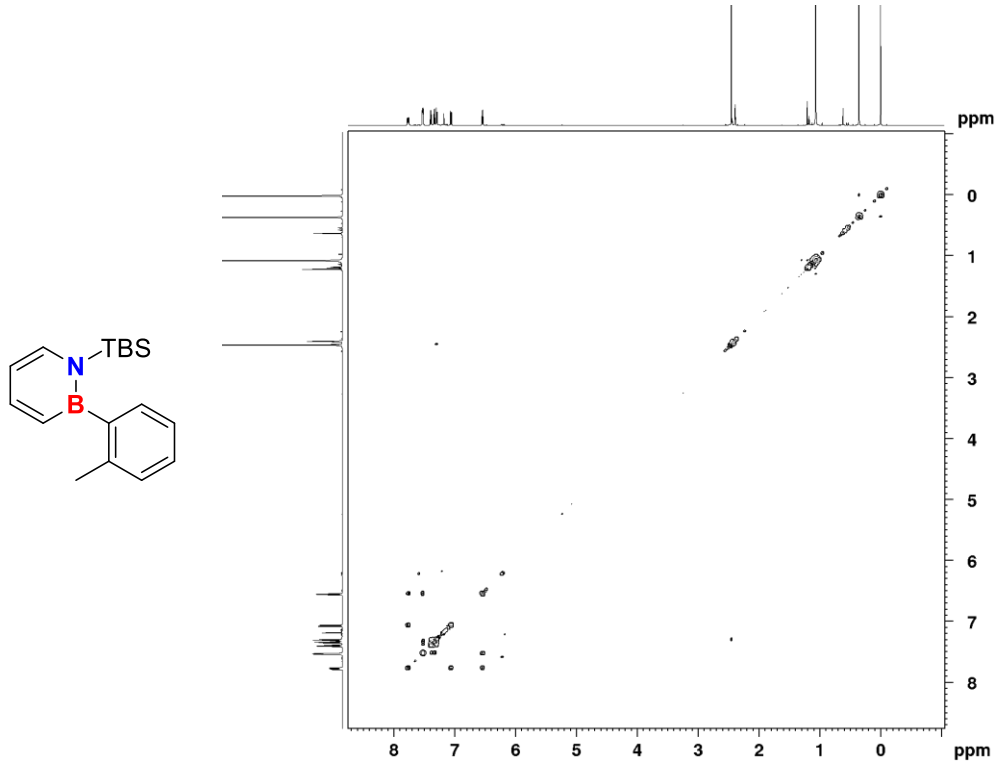


Abbildung 158. ^{1}H-^{1}H-COSY-NMR-Spektrum von **36** in C_6D_{12} gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

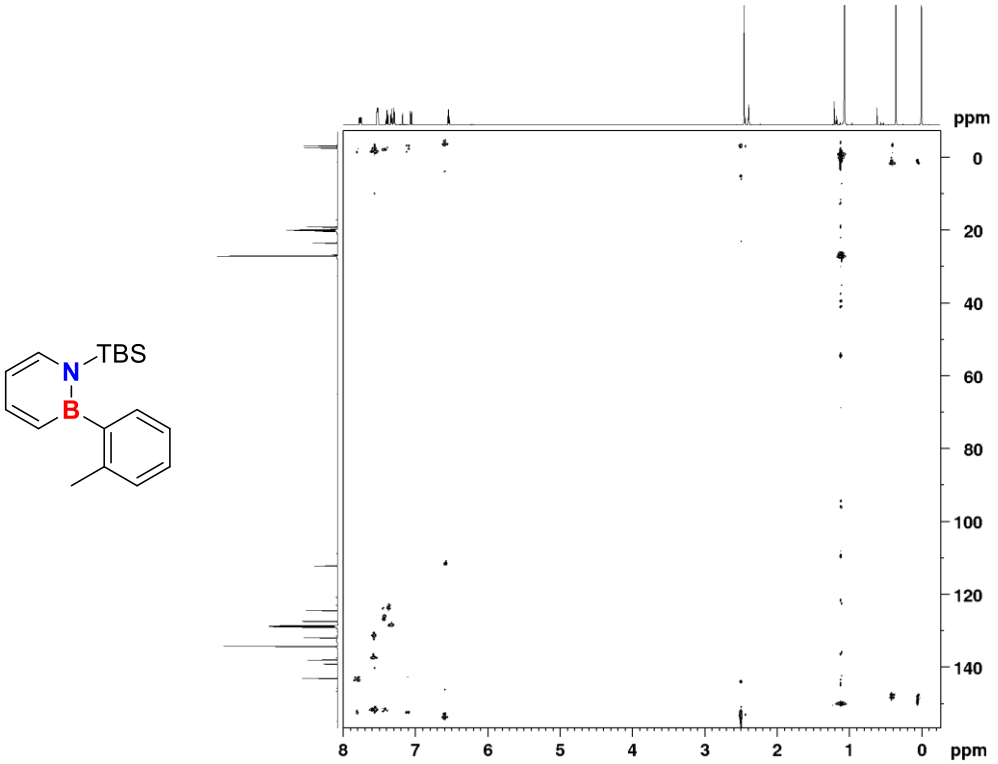


Abbildung 159. ^{1}H-^{13}C-HSQC-NMR-Spektrum von **36** in C_6D_{12} gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

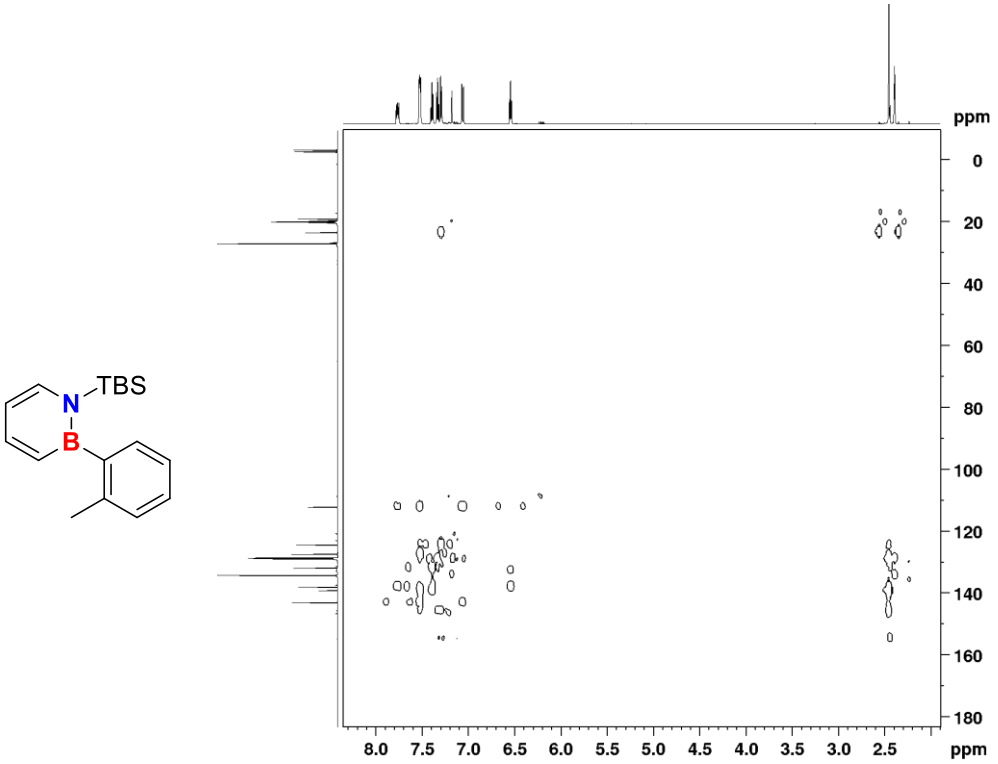
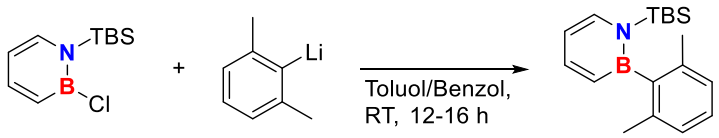


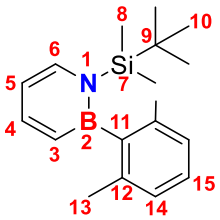
Abbildung 160. ^{1}H-^{13}C-HMBC-NMR-Spektrum von **36** in C_6D_{12} gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

6.3.17 1-(tert-Butyldimethylsilyl)-2-(2-xylyl)-1,2-dihydro-1,2-azaborinin (**37**)



Die Synthese orientiert sich an einer Vorschrift von Edel *et al.*[92]

Dihydroazaborinin **4** (50 mg, 0.22 mmol, 1 Äq.) wird in trockenem Toluol/Benzol (2 mL) gelöst und 2-Xylyllithium (50 mg, 0.44 mmol, 2 Äq.) portionsweise über 30 Minuten zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit VE-Wasser (5 mL) versetzt. Die wässrige Phase wird mit *n*-Hexan (3 × 5 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel evaporiert. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (SiO_2, *n*-Hexan/Dichlormethan Gradient) wird das Produkt als farbloses Öl erhalten (55.20 mg, 0.19 mmol, 86%).



$C_{18}H_{28}BNSi$ (297.32 g/mol)

^{1}H-NMR (600 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 7.57 (m, 1H, H-4), 7.39 (d, 1H, H-6), 7.17 (ps. t, 1H, H-15), 7.00 (m, 2H, H-14), 6.81 (d, 1H, H-3), 6.34 (ps. t, 1H, H-5), 2.24 (s, 6H, H-13), 0.89 (s, 9H, H-10), H-10), 0.00 (s, 6H, H-8) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (151 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 145.6, 143.0, 138.6, 138.0, 134.2, 132.4, 132.3, 127.4, 126.4, 111.9, 27.3, 23.6, 19.2, -3.5 ppm.

^{11}B-{^{1}H}-NMR (193 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 40.3 ppm.

HR-MS (APCI): m/z calc. For [M+H]+ 298.21604, found 298.21650.

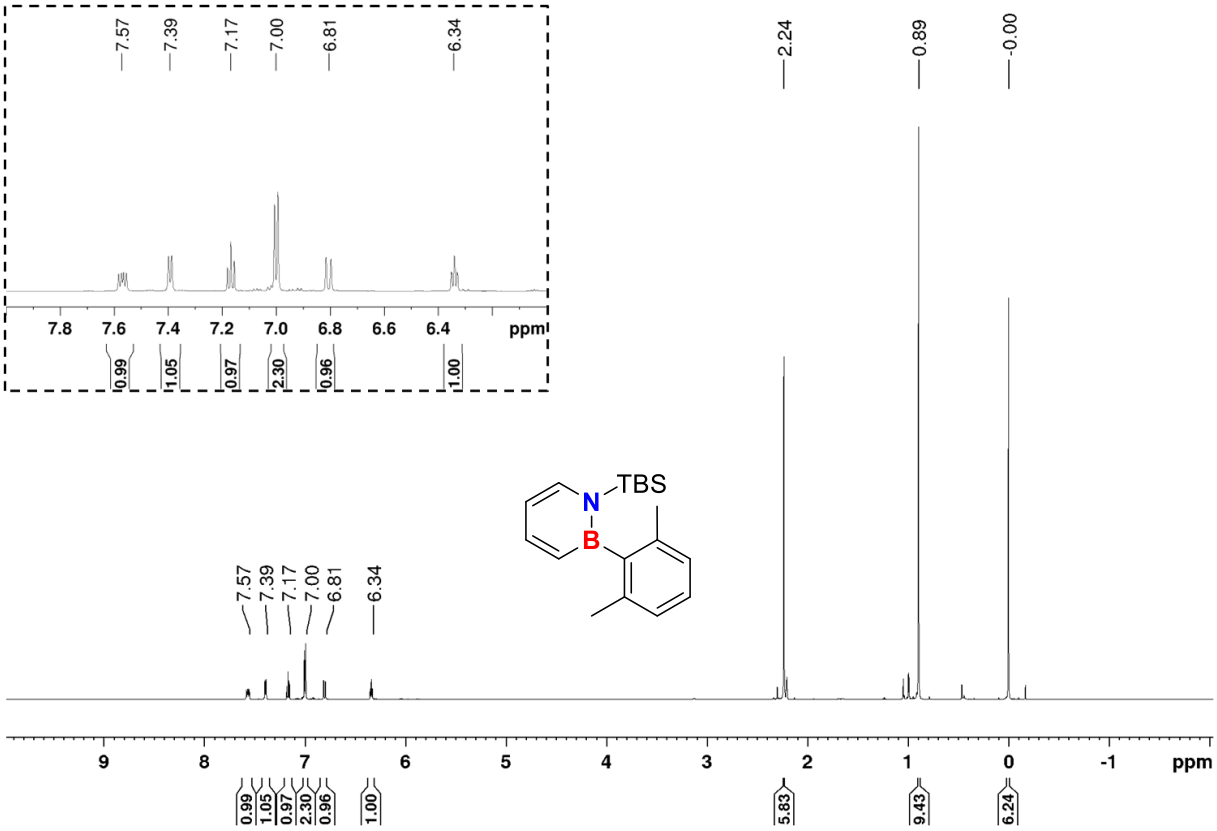


Abbildung 161. ^{1}H -NMR-Spektrum von **37** in C_6D_{12} gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

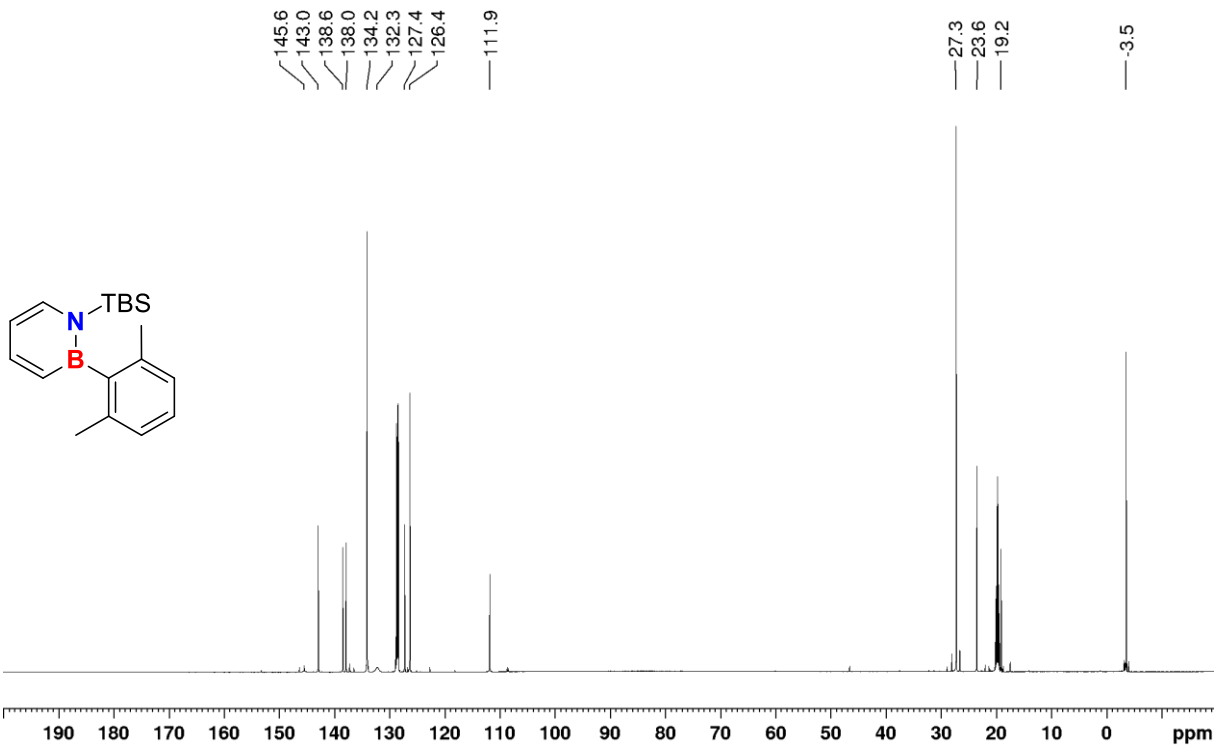


Abbildung 162. ^{13}C-{^{1}H}-NMR-Spektrum von **37** in C_6D_{12} gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

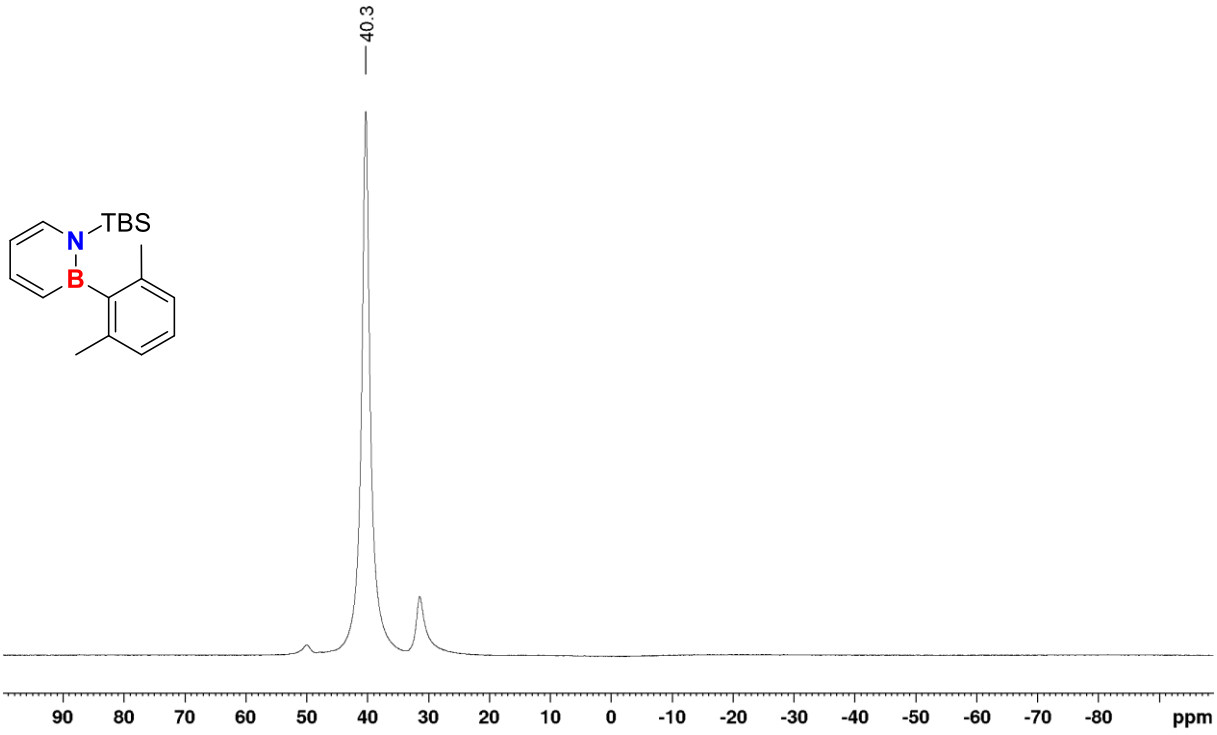


Abbildung 163. ^{11}B-{^{1}H}-NMR-Spektrum von **37** in C_6D_{12} gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

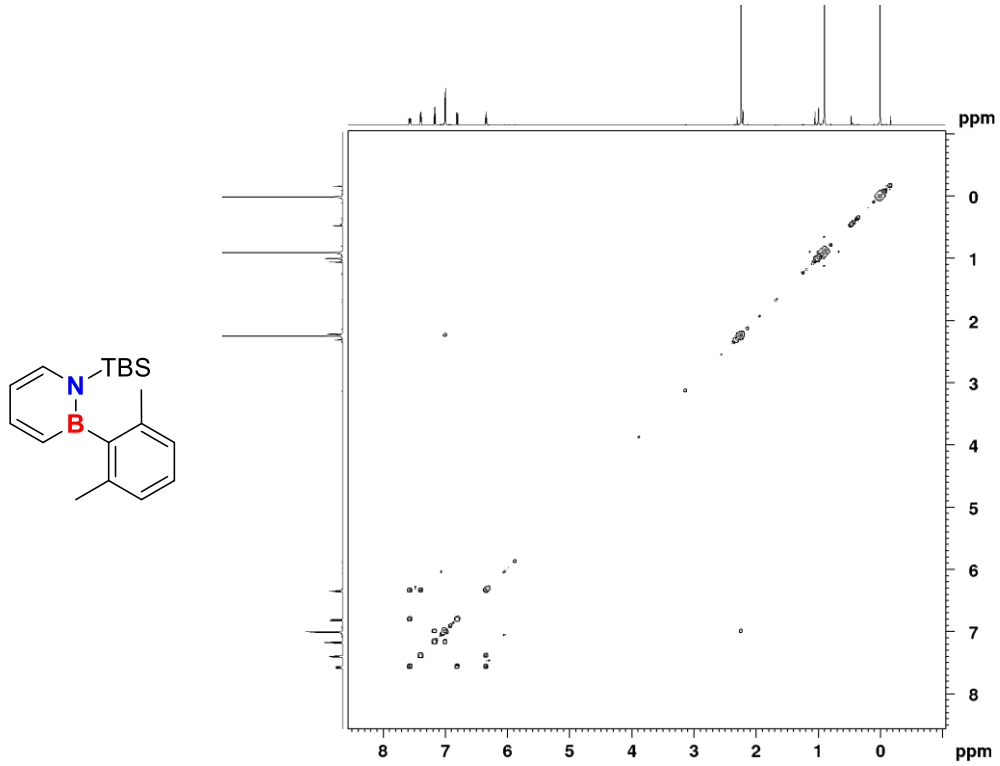


Abbildung 164. ^{1}H-^{1}H-COSY-NMR-Spektrum von **37** in C_6D_{12} gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

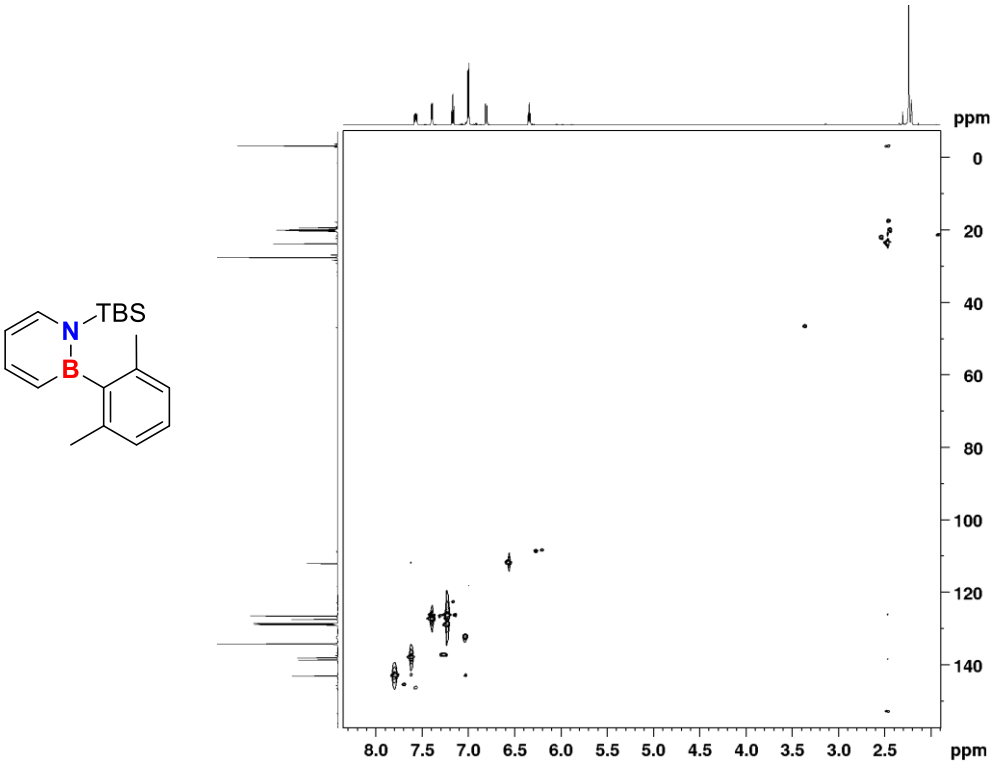


Abbildung 165. ^{1}H-^{13}C-HSQC-NMR-Spektrum von **37** in C_6D_{12} gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

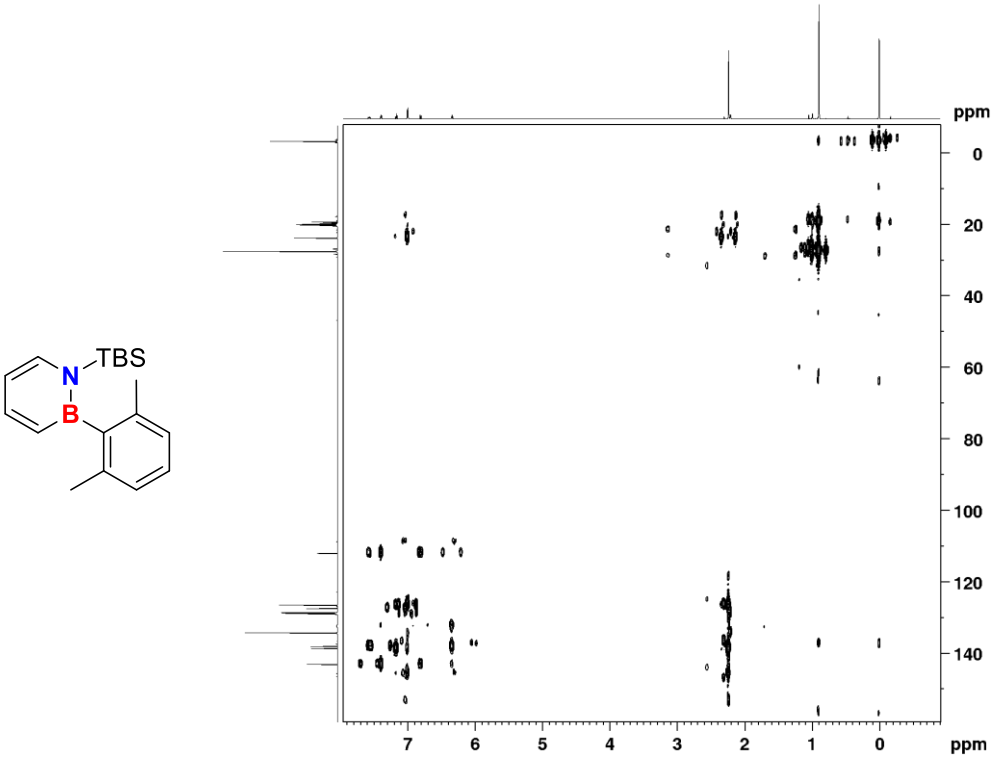
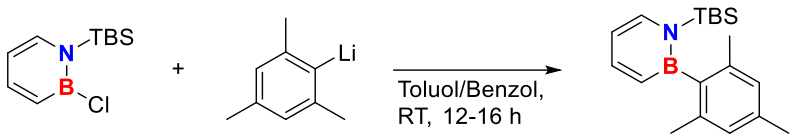


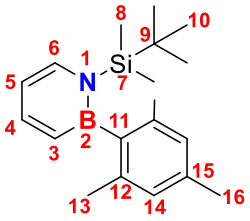
Abbildung 166. ^{1}H-^{13}C-HMBC-NMR-Spektrum von **37** in C_6D_{12} gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

6.3.18 1-(tert-Butyldimethylsilyl)-2-mesityl-1,2-dihydro-1,2-azaborinin (**11**)



Die nachfolgende Synthese orientierte sich an Vorschriften von Liu und Bettinger *et al.*[92, 103]

Eine Lösung von Verbindung **4** (2.495 g, 7.4 mmol, 1 Äq.) in Benzol (15 mL) wird langsam mit Mesityllithium (2.12 g, 12.6 mmol, 1.7 Äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird für 12 Stunden Raumtemperatur gerührt. Bei unvollständigem Umsatz kann die Suspension für 30-180 Minuten auf 60 °C erhitzt und erst anschließend in dest. Wasser (10 mL) überführt werden. Nach Extraktion der wässrigen Phase mit *n*-Hexan (3 × 10 mL), werden die vereinigten organischen Phasen mit ges. Natriumchlorid-Lösung (2 × 40 mL) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wird nach Entfernen des Lösungsmittels als blassgelber, amorpher Feststoff erhalten und mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan/DCM 100/0 nach 95/5) aufgereinigt. Verbindung **11** wird als farbloser, kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 1.9937 g (6.4 mmol, 87 %) isoliert.



$C_{19}H_{30}BNSi$ (311.35 g/mol)

^{1}H-NMR (400 MHz, **CD_2Cl_2**): δ = 0.00 (s, 6H, H-8), 0.91 (s, 9H, H-10), 2.06 (s, 6H, H-13), 2.26 (s, 3H, H-16), 6.39 (ps. dt, 1H, H-5), 6.56 (dd, $^3J_{HH}$ = 11.07 Hz, $^4J_{HH}$ = 0.99 Hz, 1H, H-3), 6.77 (m, 2H, H-14), 7.48 (d, $^3J_{HH}$ = 6.65 Hz, 1H, H-6), 7.56 (ddd, $^3J_{HH}$ = 10.91 Hz, $^3J_{HH}$ = 6.29 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.08 Hz, 1H, H-4) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (101 MHz, **CD_2Cl_2**): δ = -3.6 (C8),19.1 (C9), 20.8 (C16), 23.2 (C13), 27.2 (C10), 111.3 (C5), 127.7 (C14), 131.8 (s. br., C3), 136.2 (C15), 138.4 (C6), 138.6 (C12), 141.8 (C11, s. br.), 142.6 (C4) ppm.

^{11}B-{^{1}H}-NMR (193 MHz, **CD_2Cl_2**): δ = 39.9 ppm.

^{1}H-NMR (400 MHz, **TCE-d_2**): δ = -0.09 (s, 6H, H-8), 0.82 (s, 9H, H-10), 2.00 (s, 6H, H-13), 2.21 (s, 3H, H-16), 6.32 (ps. dt, 1H, H-5), 6.56 (dd, $^{3}J_{HH}$ = 11.06 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 0.87 Hz, 1H, H-3), 6.69 (m, 2H, H-14), 7.35 (d, $^{3}J_{HH}$ = 6.87 Hz, 1H, H-6), 7.49 (ddd, $^{3}J_{HH}$ = 10.71 Hz, $^{3}J_{HH}$ = 6.26 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.15 Hz, 1H, H-4) ppm

.

^{11}B-{^{1}H}-NMR (128 MHz, **TCE-d_2**): δ = 40.7 ppm.

Die erhaltenen Signale stimmen mit den Literaturdaten überein.[103]

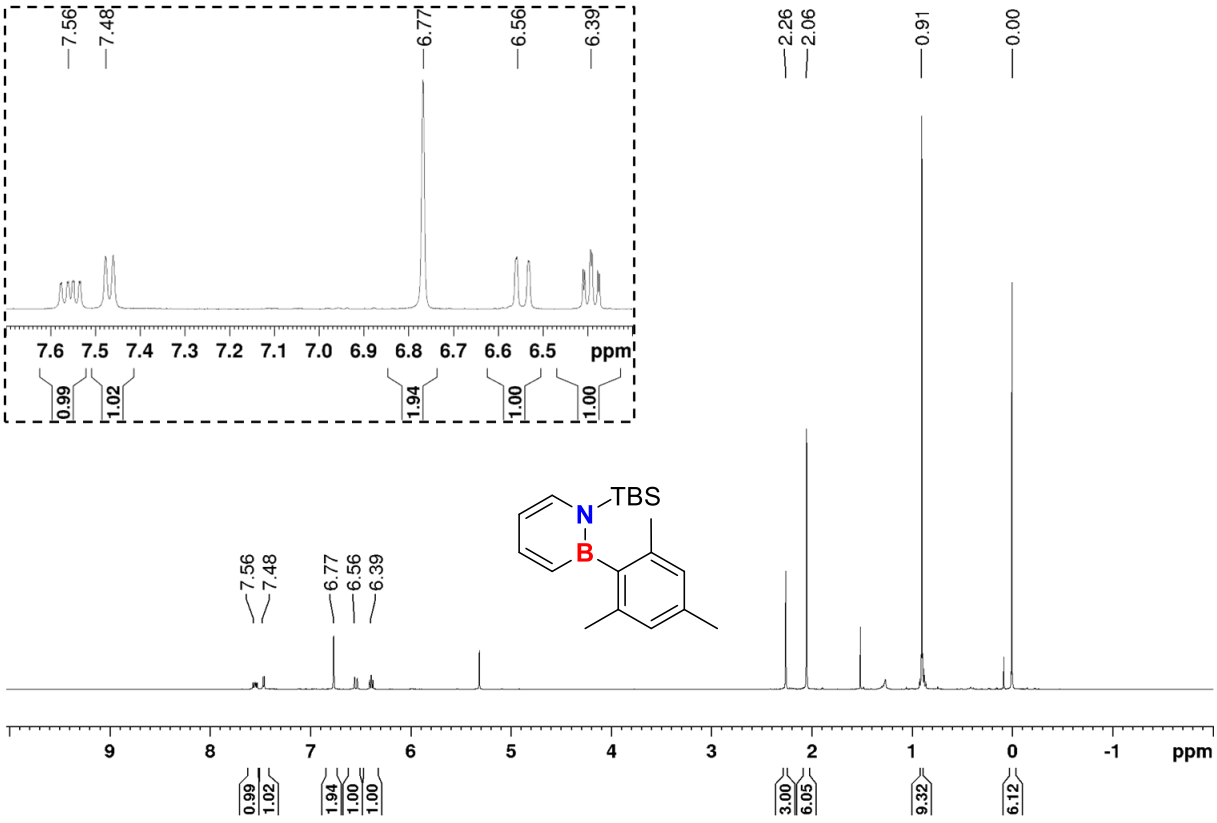


Abbildung 167. ^{1}H-NMR-Spektrum von **11** in C_6D_{12} gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

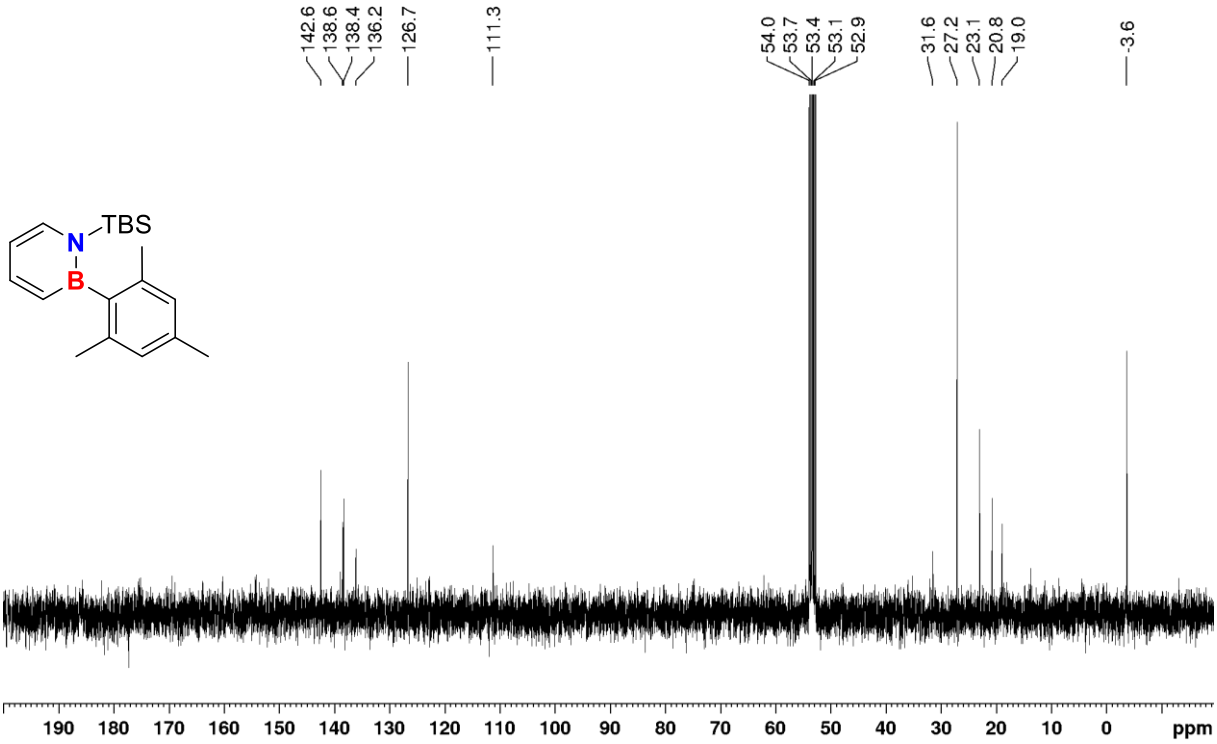


Abbildung 168. ^{13}C-{^{1}H}-NMR-Spektrum von **11** in C_6D_{12} gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

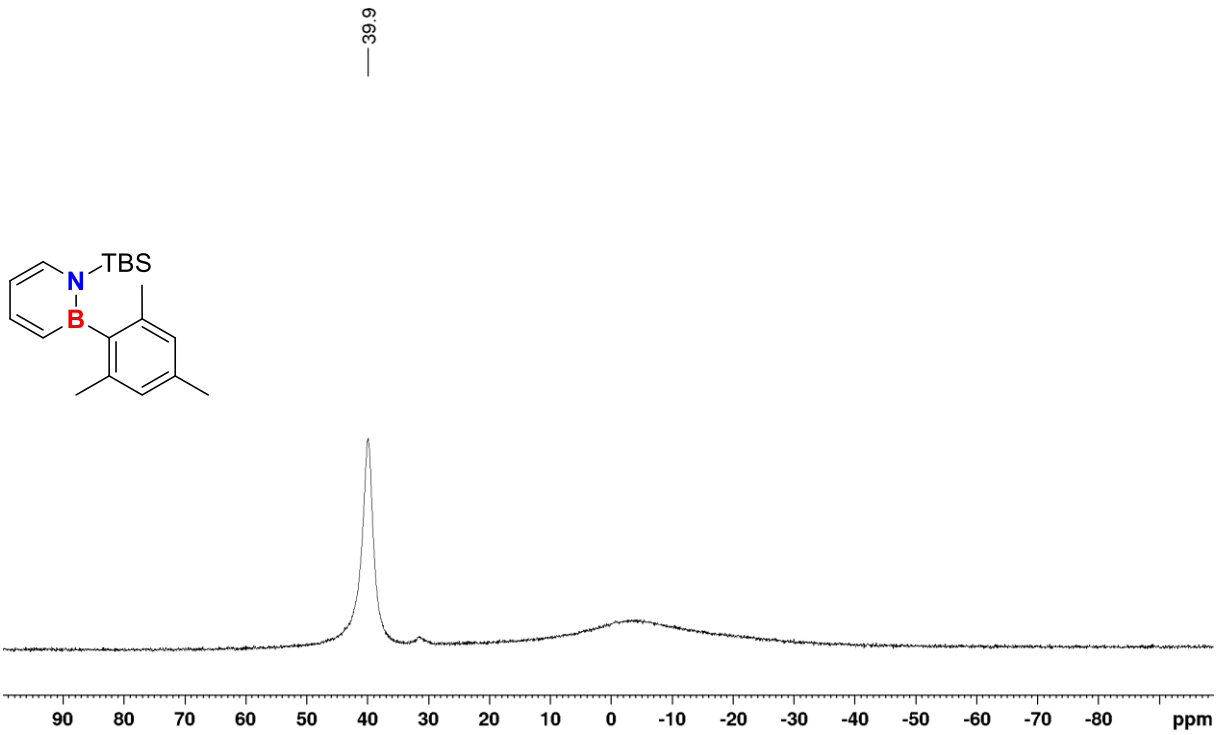


Abbildung 169. ^{11}B-{^{1}H}-NMR-Spektrum von **11** in C_6D_{12} gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

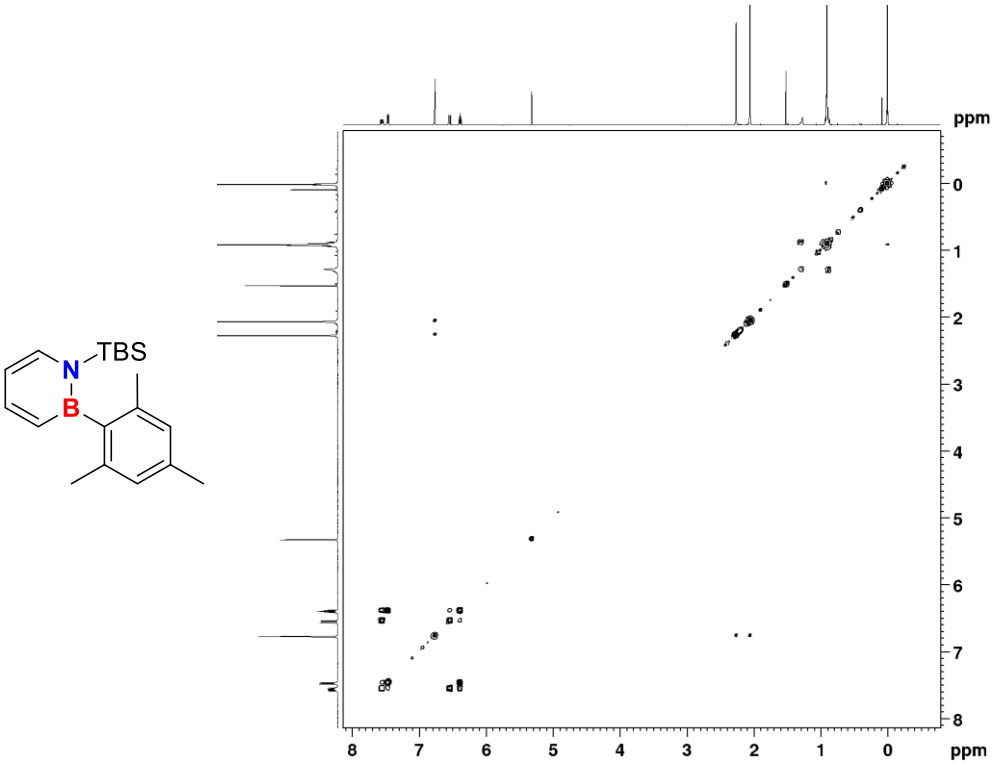


Abbildung 170. ^{1}H-^{1}H-COSY-NMR-Spektrum von **11** in C_6D_{12} gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

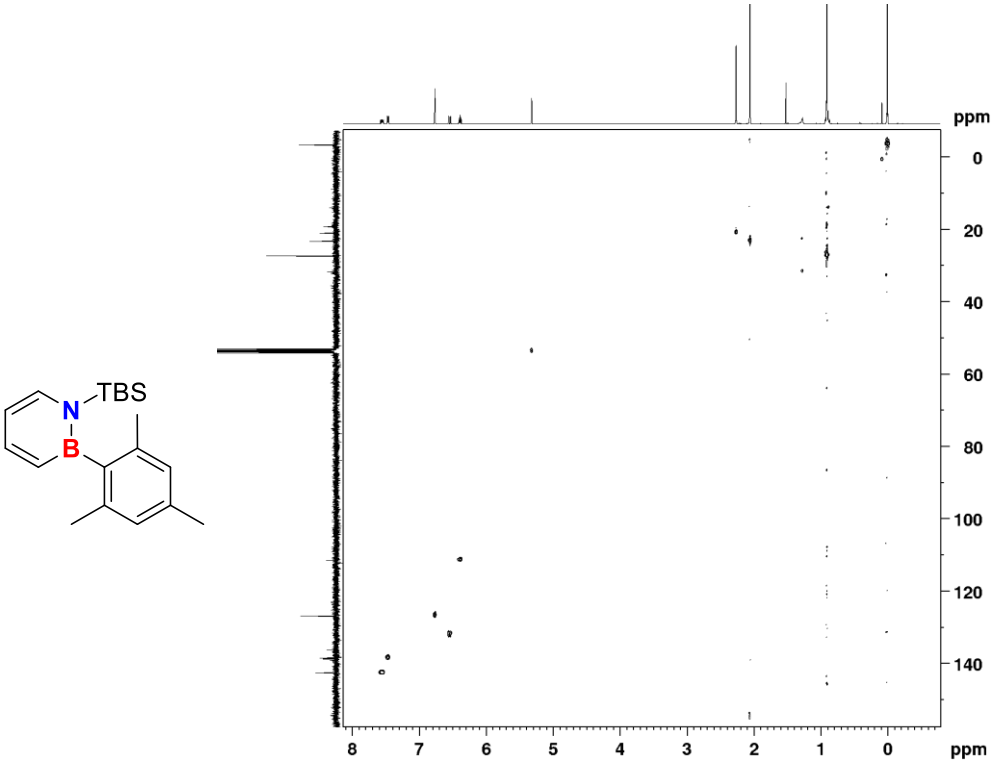


Abbildung 171. ^{1}H-^{13}C-HSQC-NMR-Spektrum von **11** in C_6D_{12} gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

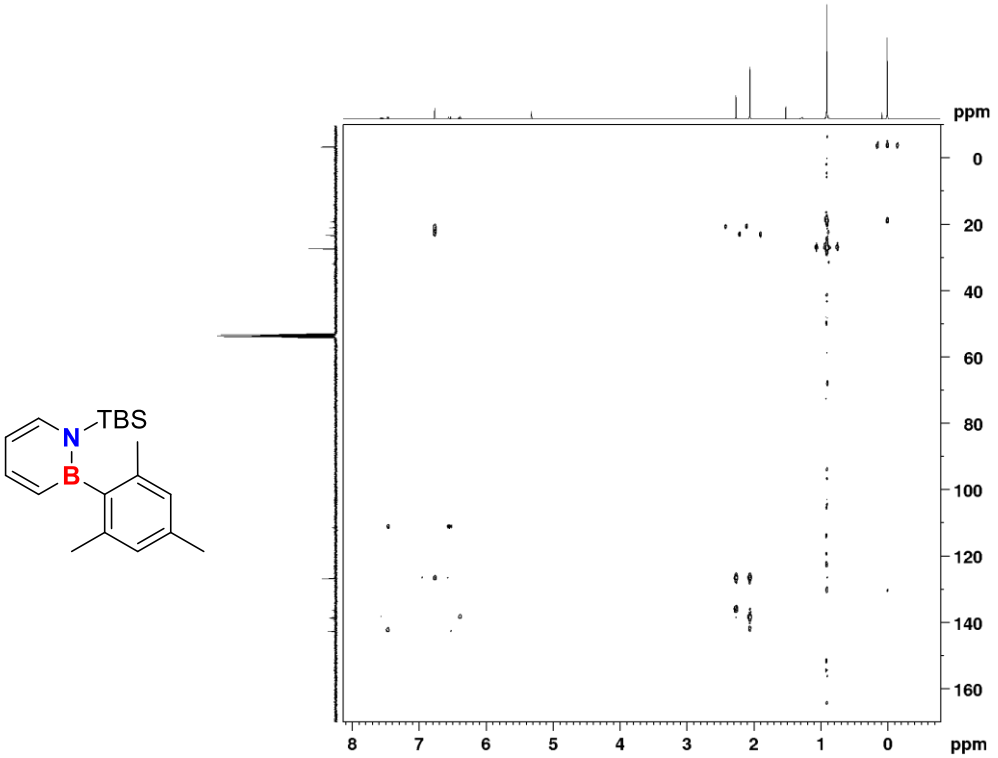
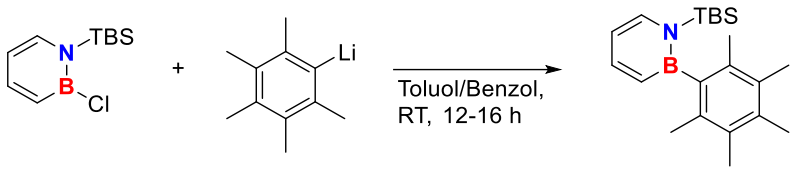


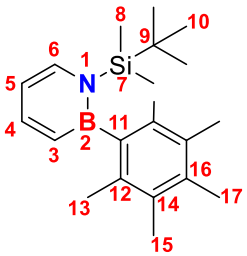
Abbildung 172. ^{1}H-^{13}C-HMBC-NMR-Spektrum von **11** in C_6D_{12} gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

6.3.19 1-(tert-Butyldimethylsilyl)-2-(pentamethylphenyl)-1,2-dihydro-1,2-azaborinin (**16**)



Die nachfolgende Synthese orientierte sich an Vorschriften von Liu und Bettinger *et al.*[92, 103]

Eine Lösung von Verbindung **4** (1.50 g, 6.6 mmol, 1 Äq.) in Toluol (20 mL) wird langsam mit Pentamethylphenyllithium (1.50 g, 9.9 mmol, 1.5 Äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird für 12 Stunden Raumtemperatur gerührt und anschließend in dest. Wasser (10 mL) überführt. Nach Extraktion der wässrigen Phase mit *n*-Hexan (3 × 10 mL), werden die vereinigten organischen Phasen mit ges. Natriumchlorid-Lösung (2 × 40 mL) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wird nach Entfernen des Lösungsmittels als blassgelber, amorpher Feststoff erhalten und mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan/DCM 100/0 nach 95/5) aufgereinigt. Verbindung **16** wird als farbloser, kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 1.7310 g (5.1 mmol, 76 %) isoliert.



$C_{19}H_{30}BNSi$ (339.41 g/mol)

^{1}H-NMR (400 MHz, **C_6D_6**): δ = 7.57 (ddd, $^{3}J_{HH}$ = 11.14 Hz, $^{3}J_{HH}$ = 6.22 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.04 Hz, 1H, H-4), 7.36 (d, $^{3}J_{HH}$ = 6.48 Hz, 1H, H-6), 6.95 (dd, $^{3}J_{HH}$ = 11.14 Hz, $^{3}J_{HH}$ = 0.84 Hz, 1H, H-3), 6.30 (ps. t, 1H, H-5), 2.21 (s, 6H, H-13), 2.18 (s, 3H, H-17), 2.14 (s, 6H, H-15), 0.83 (s, 9H, H-10), -0,04 (s, 6H, H-8) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (101 MHz, **C_6D_6**): δ = 143.3 (C11), 142.8 (C4), 138.2 (C6), 134.2 (C12), 133.5 (C3), 133.4 (C16), 131.6 (C14), 111.7 (C5), 27.6 (C10), 22.5 (C13), 19.3 (C9), 16.7 (C17), 16.2 (C15), -2.9 (C8) ppm.

^{11}B-{^{1}H}-NMR (128 MHz, **C_6D_6**): δ = 41.0 ppm.

HR-MS (APCI): m/z calc. For [M+H]+ 340.26305, found 340.26346.

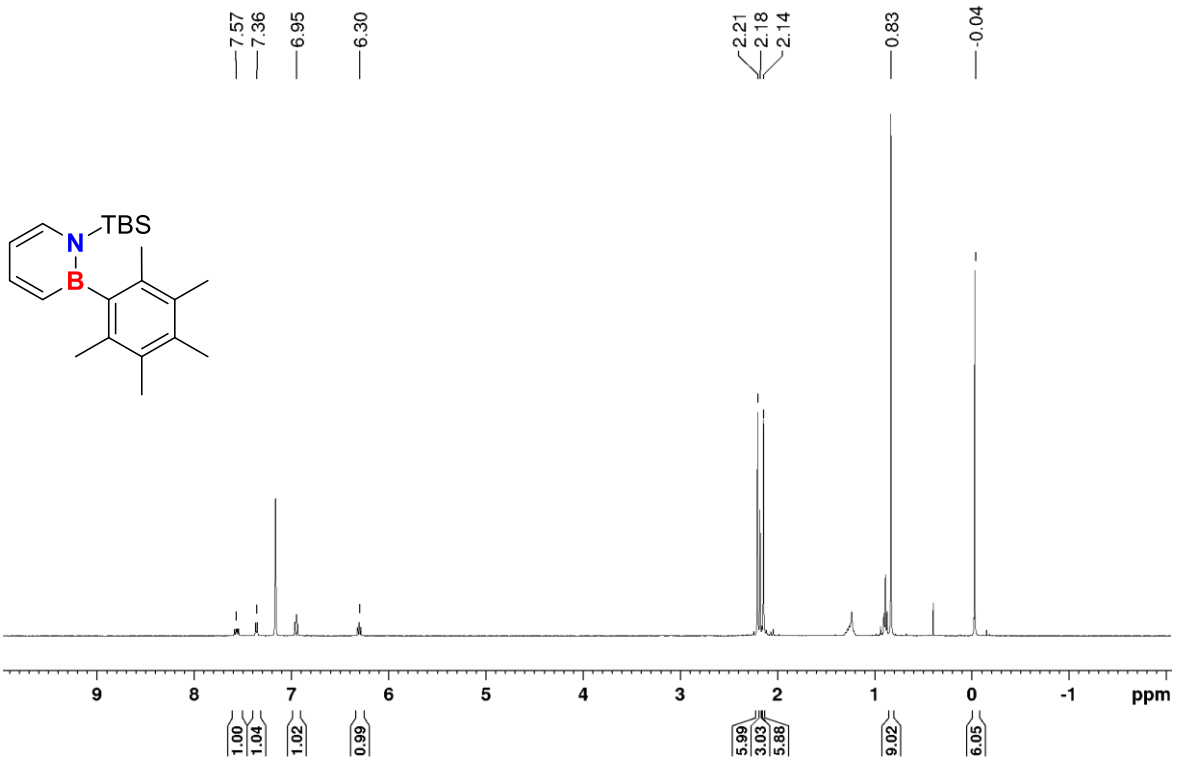


Abbildung 173. ^{1}H-NMR-Spektrum von **16** in C_6D_{12} gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

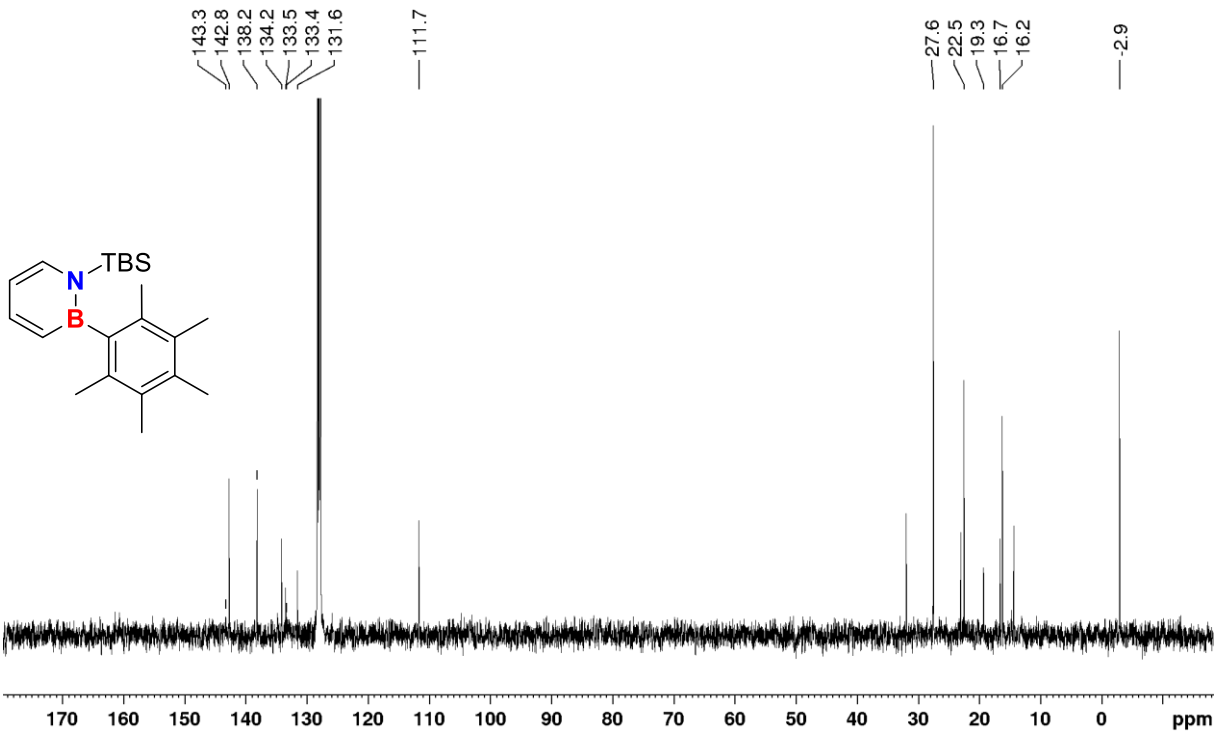


Abbildung 174. ^{13}C-{^{1}H}-NMR-Spektrum von **16** in C_6D_{12} gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

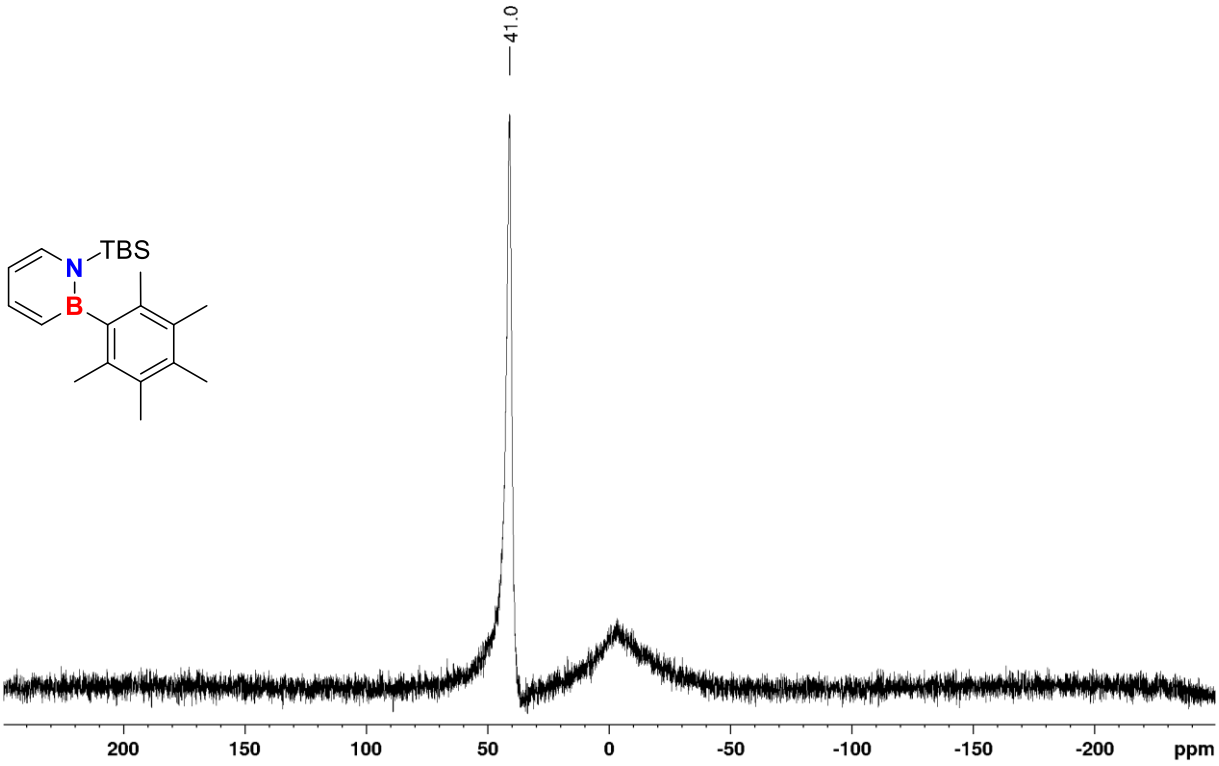


Abbildung 175. ^{11}B-{^{1}H}-NMR-Spektrum von **16** in C_6D_{12} gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

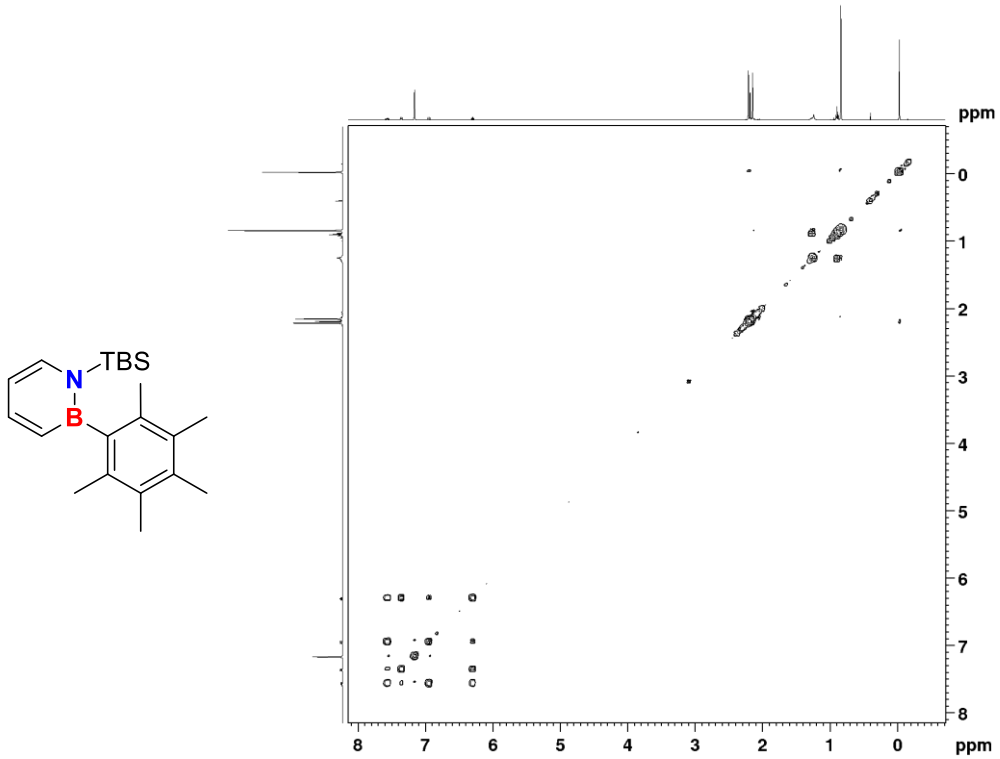


Abbildung 176. ^{1}H-^{1}H-COSY-NMR-Spektrum von **16** in C_6D_{12} gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

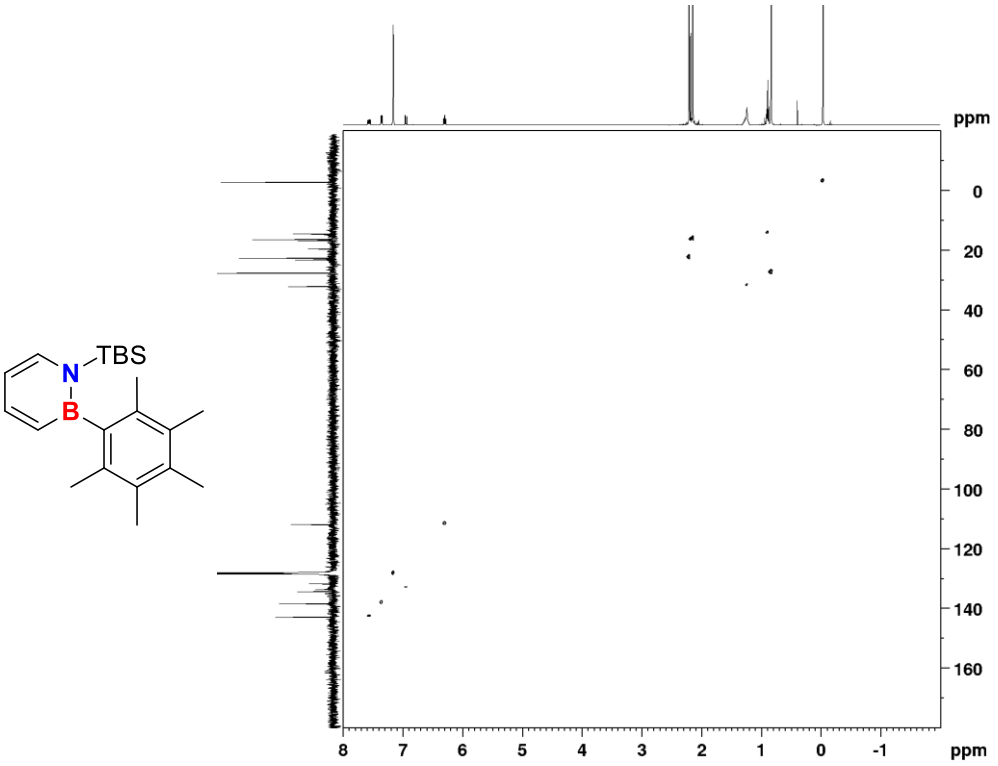


Abbildung 177. ^{1}H-^{13}C-HSQC-NMR-Spektrum von **16** in C_6D_{12} gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

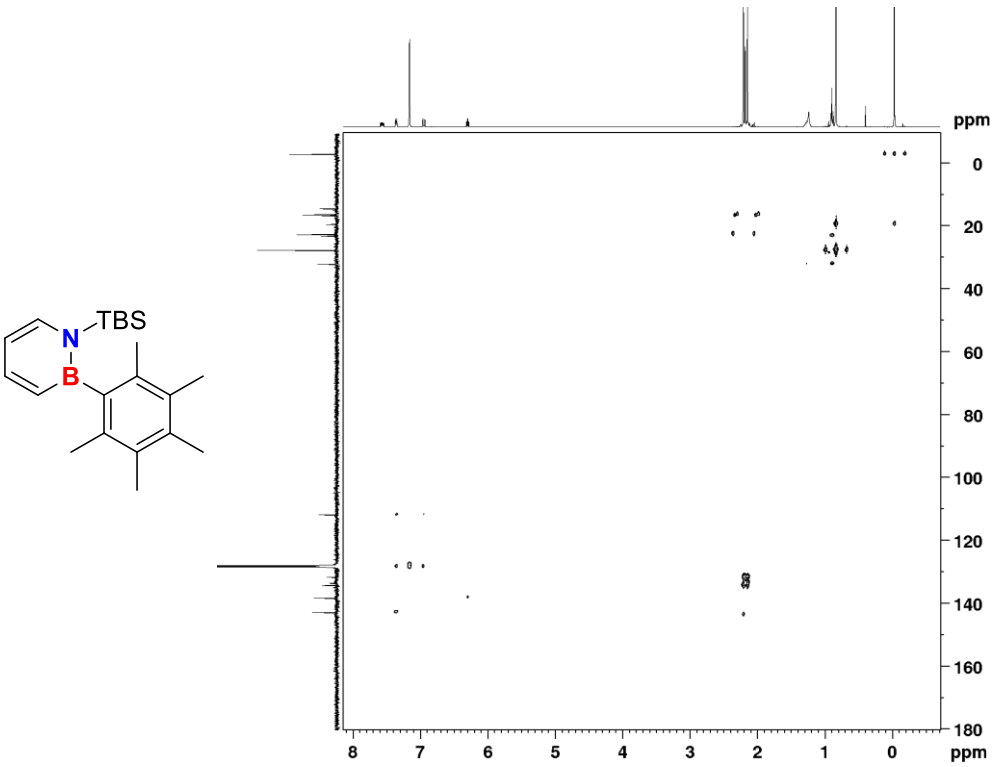
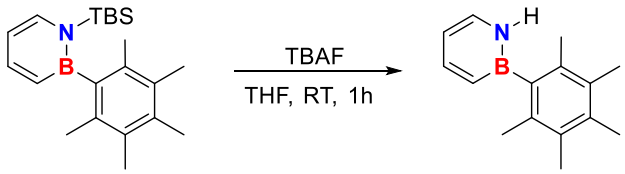


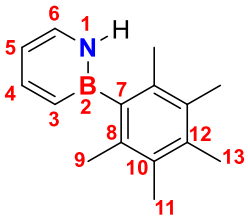
Abbildung 178. ^{1}H-^{13}C-HMBC-NMR-Spektrum von **16** in C_6D_{12} gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

6.3.20 2-(pentamethylphenyl)-1,2-dihydro-1,2-azaborinin (**38**)



Die Synthese orientiert sich an einer Vorschrift von Liu *et al.*[103]

Dihydroazaborinin **16** (1.302 g, 3.8 mmol, 1 Äq.) wird in trockenem Tetrahydrofuran (40 mL) gelöst und eine Lösung von Tetrabutylammoniumfluorid (1 M in THF, 4.6 mL, 1.2 Äq.) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließen mit VE-Wasser (20 mL) versetzt. Die wässrige Phase wir mit *n*-Hexan (3 × 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel evaporiert. Nach einer Säulenchromatographie (Silica, *n*-Hexan/Dichlormethan Gradient) wird das Produkt als farbloser Feststoff erhalten (0.824 g, 3.7 mmol, 96%).



$C_{15}H_{20}BNSi$ (225.14 g/mol)

^{1}H-NMR (600 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 7.56 (m, 1H, H-4), 7.32 (br. S, 1H, H-1), 7.10 (ps. t, 1H, H-6), 6.75 (d, 1H, H-3), 6.19 (ps. t, 1H, H-5), 2.18 (s, 3H, H-13), 2.13 (s, 6H, H-11), 2.00 (s, 3H, H-9) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (151 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 142.9, 139.3, 134.3, 133.1, 132.4, 131.4, 130.7, 109.7, 22.6, 20.6, 15.3 ppm.

^{11}B-{^{1}H}-NMR (193 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 36.8 ppm.

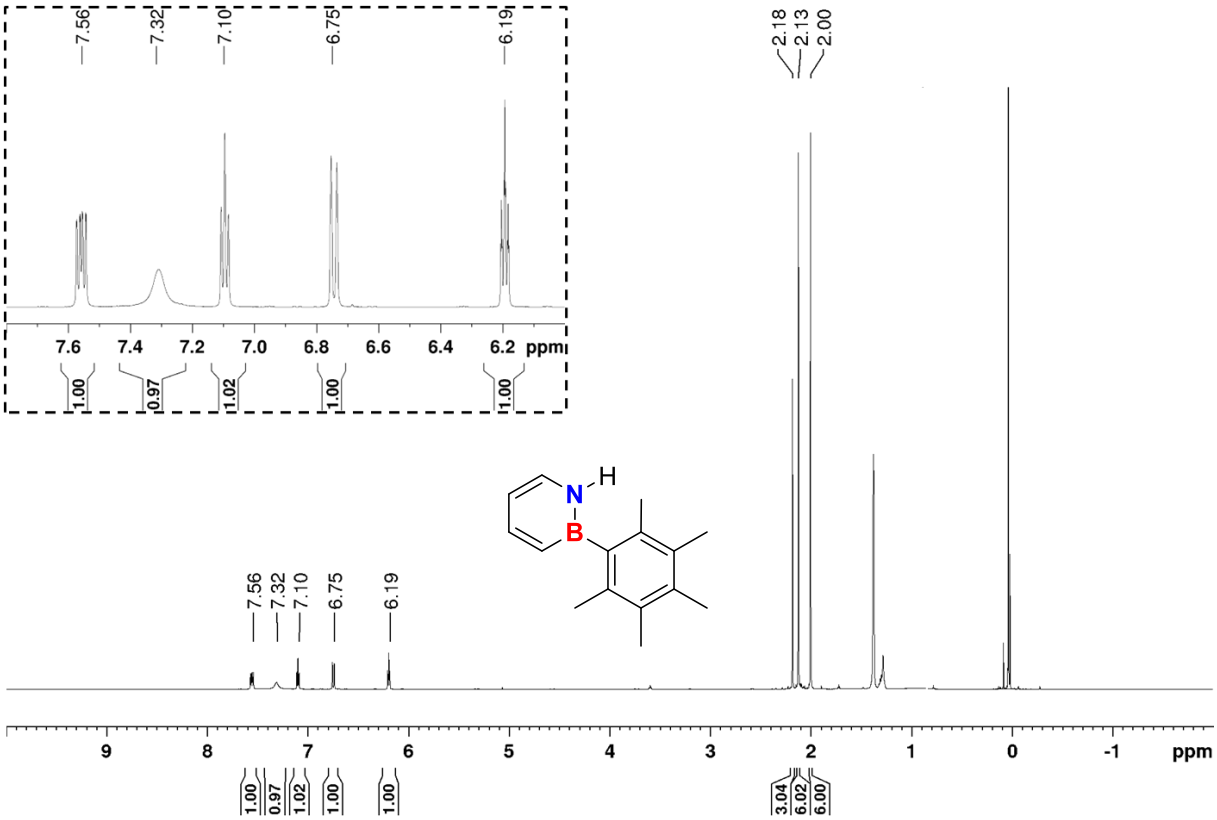


Abbildung 179. ^{1}H-NMR Spektrum von Verbindung **38** in C_6D_{12} gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

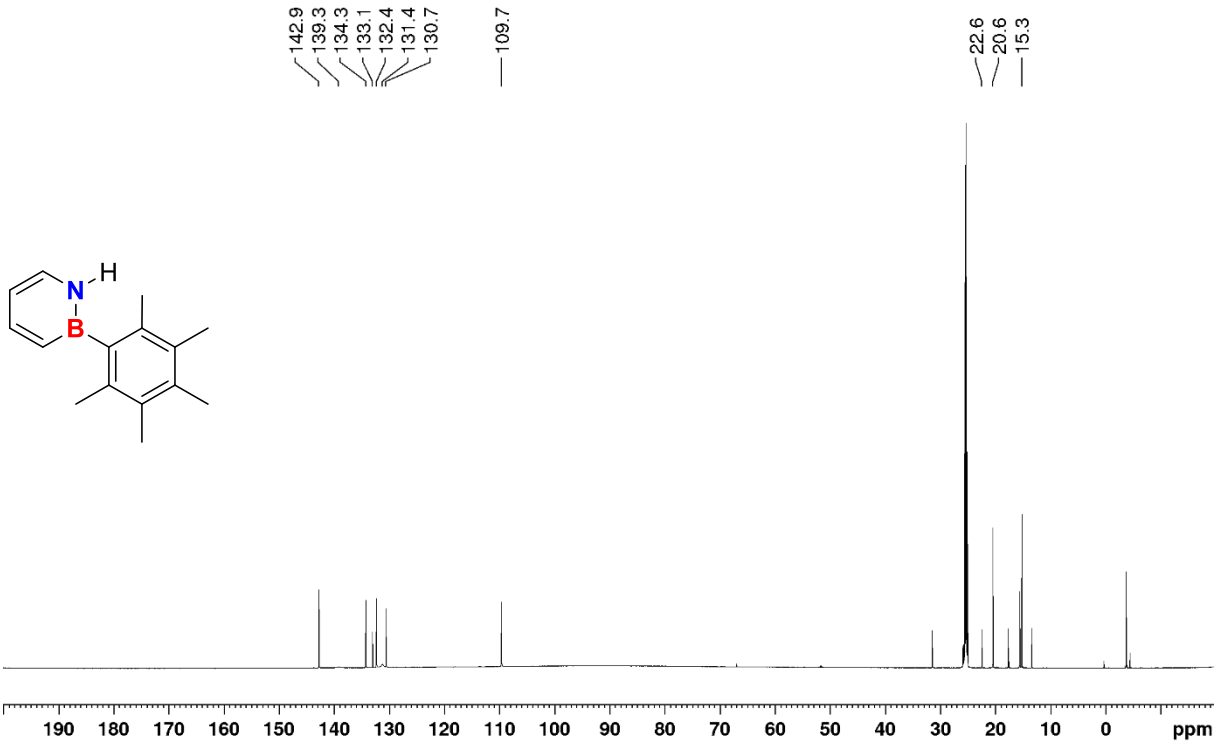


Abbildung 180. ^{13}C-{^{1}H}-NMR Spektrum von Verbindung **38** in C_6D_{12} gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

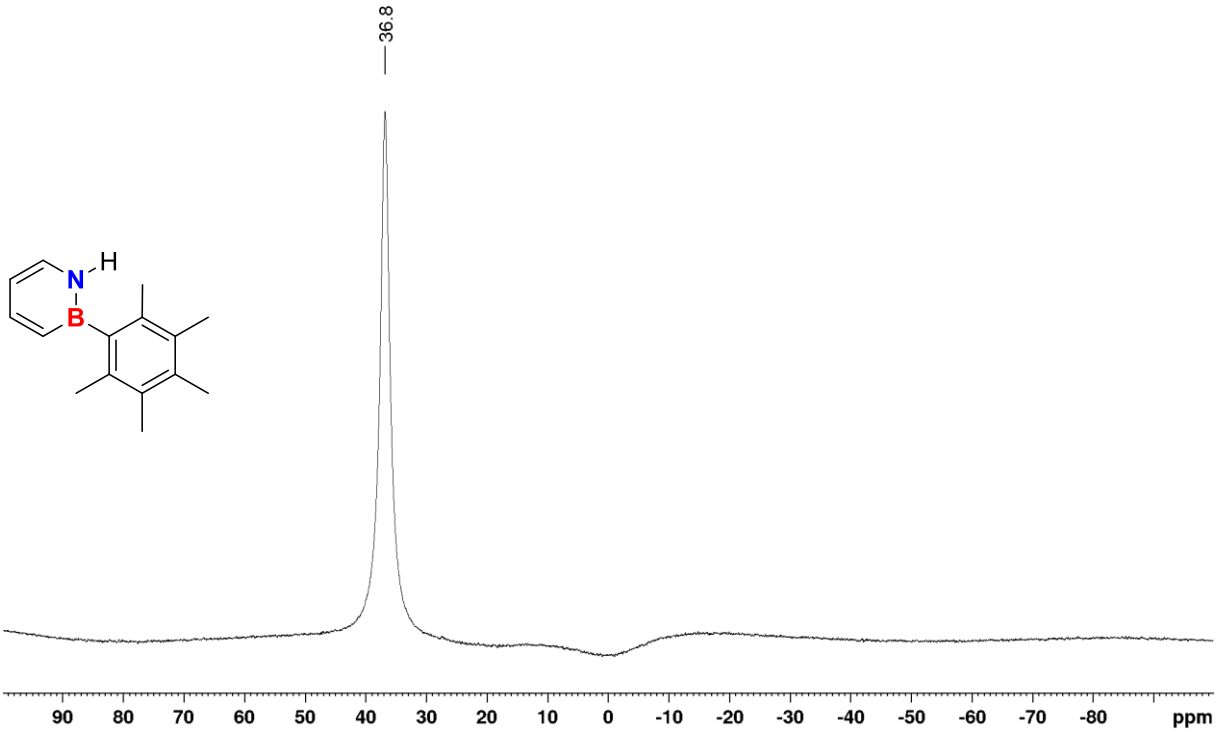


Abbildung 181. ^{11}B-{^{1}H}-NMR Spektrum von Verbindung **38** in C_6D_{12} gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

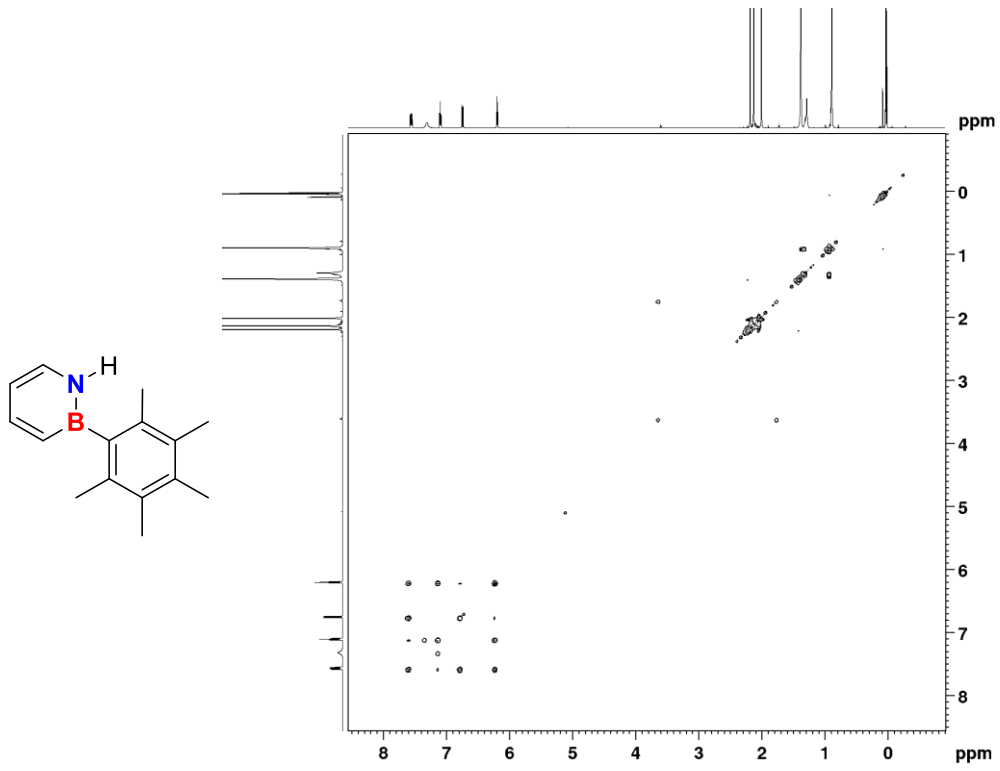


Abbildung 182. ^{1}H-^{1}H-COSY-NMR Spektrum von Verbindung **38** in C_6D_{12} gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

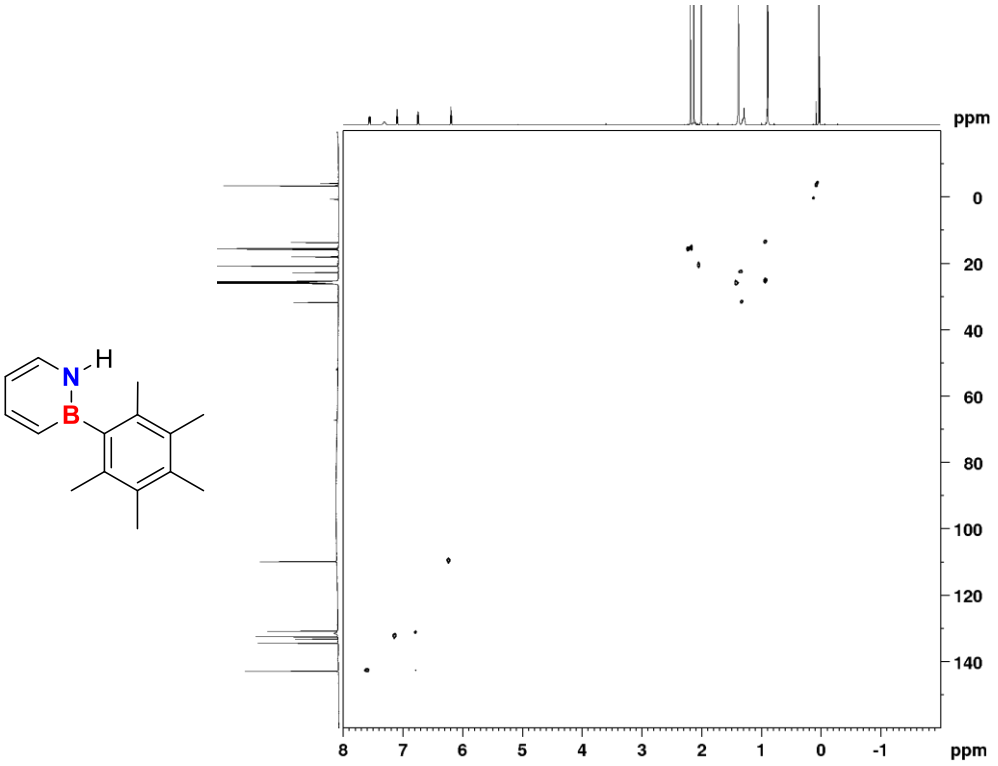


Abbildung 183. ^{1}H-^{13}C-HSQC-NMR Spektrum von Verbindung **38** in C_6D_{12} gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

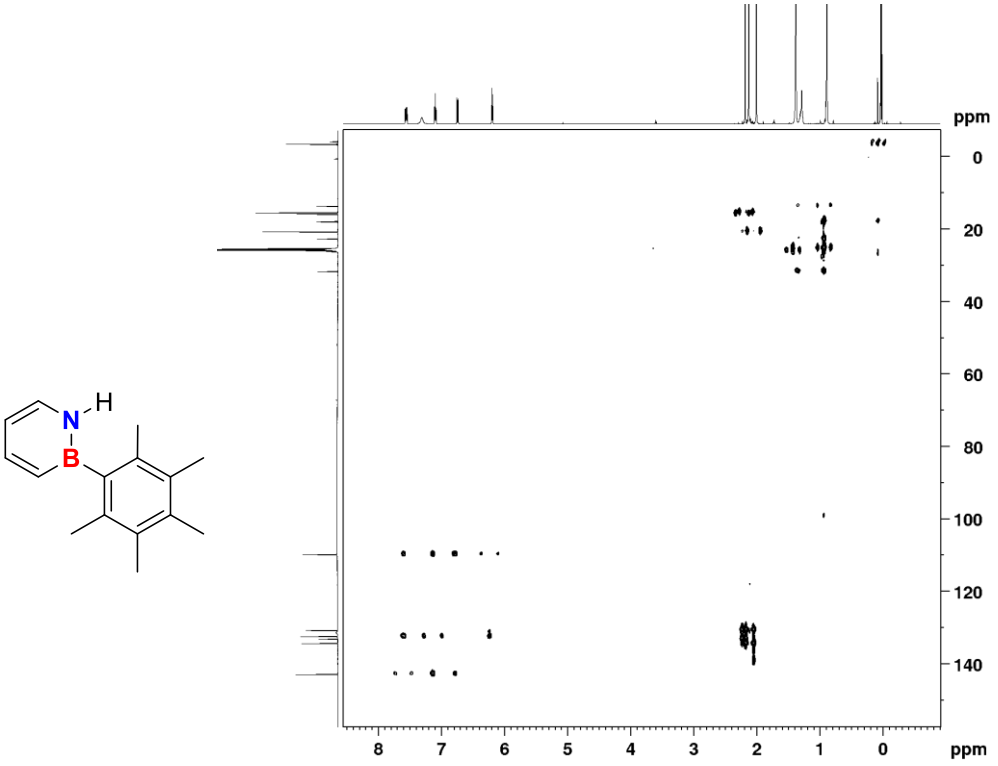
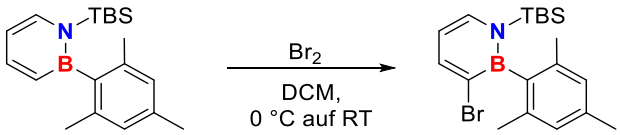


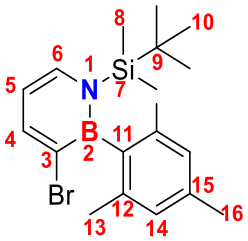
Abbildung 184. ^{1}H-^{13}C-HMBC-NMR Spektrum von Verbindung **38** in C_6D_{12} gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

6.3.21 3-Brom-1-(tert-butyldimethylsilyl)-2-mesity-1,2-dihydro-1,2-azaborinin (**12**)



Die Synthese basiert auf einer Vorschrift von Lamm *et al.*[163]

1-(*tert*-Butyldimethylsilyl)-2-mesityl-1,2-dihydro-1,2-azaborinin (1 g, 3.2 mmol, 1 Äq.) wird in Dichlormethan (10 mL) gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Eine Lösung von Brom (0.09 mL, 3.5 mmol, 1.1 Äq.) in Dichlormethan (10 mL) wird innerhalb von einer Stunde tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch rührt man 30 Minuten bei 0 °C. Anschließend lässt man die Lösung auf Raumtemperatur erwärmen und rührt weitere 30 Minuten, bevor eine gesättigte Lösung von Natriumsulfit (20 mL) zugegeben wird. Die wässrige Phase wird mit *n*-Hexan (3 × 15 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird das Rohprodukt durch Säulenchromatographie (Kieselgel, *n*-Hexan/Dichlormethan-Gradient) gereinigt. Das Produkt wird in Form farbloser Kristalle (0,8774 g, 70 %) isoliert.



$C_{19}H_{29}BBrNSi$ (390.25 g/mol)

^{1}H-NMR (400 MHz, **CD_2Cl_2**): δ = 7.89 (dd, $^3J_{HH}$ = 7.18 Hz, $^4J_{HH}$ = 0.86 Hz, 1H, H-4), 7.48 (dd, $^3J_{HH}$ = 6.78 Hz, $^4J_{HH}$ = 0.86 Hz, 1H, H-6), 6.80 (s, 2H, H-14), 6.31 (ps. t, J = 6.89 Hz, 1H, H-5), 2.29 (s, 3H, H-16), 2.06 (s, 6H, H-13), 0.92 (s, 9 H, H-10), -0.01 (s, 6H, H-8) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (101 MHz, **CD_2Cl_2**): δ = 144.8 (C4), 139.4 (C12/C15), 138.7 (C6), 137.4(), 127.2 (C14), 111.8 (C5), 27.6 (C10), 22.9 (C13), 21.4 (C16), 19.5 (C9), -3.0 (C8) ppm.

^{11}B-{^{1}H}-NMR (128 MHz, **CD_2Cl_2**): δ = 39.5 ppm.

HR-MS (APCI): m/z calc. For [M+H]+ 254.20776, found 254.20730.

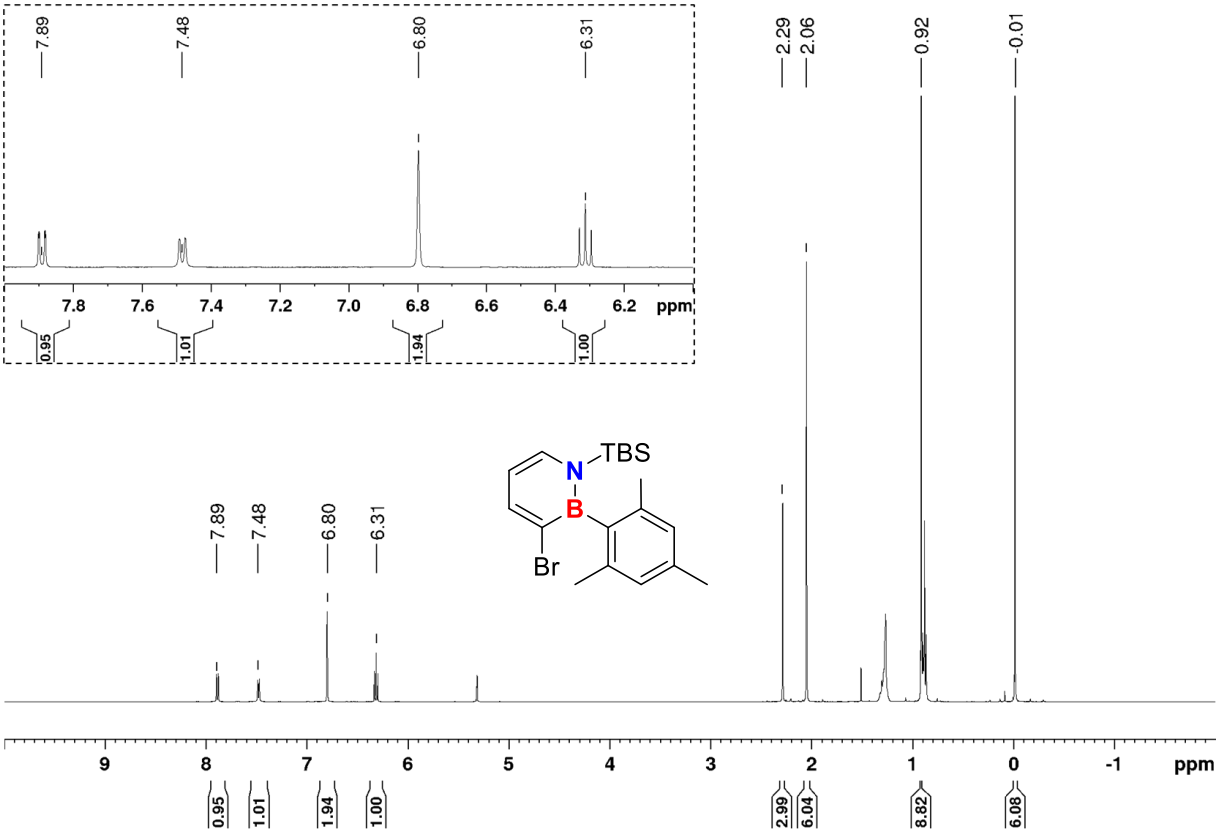


Abbildung 185. ^{1}H-NMR-Spektrum von **12** in CD_2Cl_2 gemessen an einem 400 MHz Spektrometer.

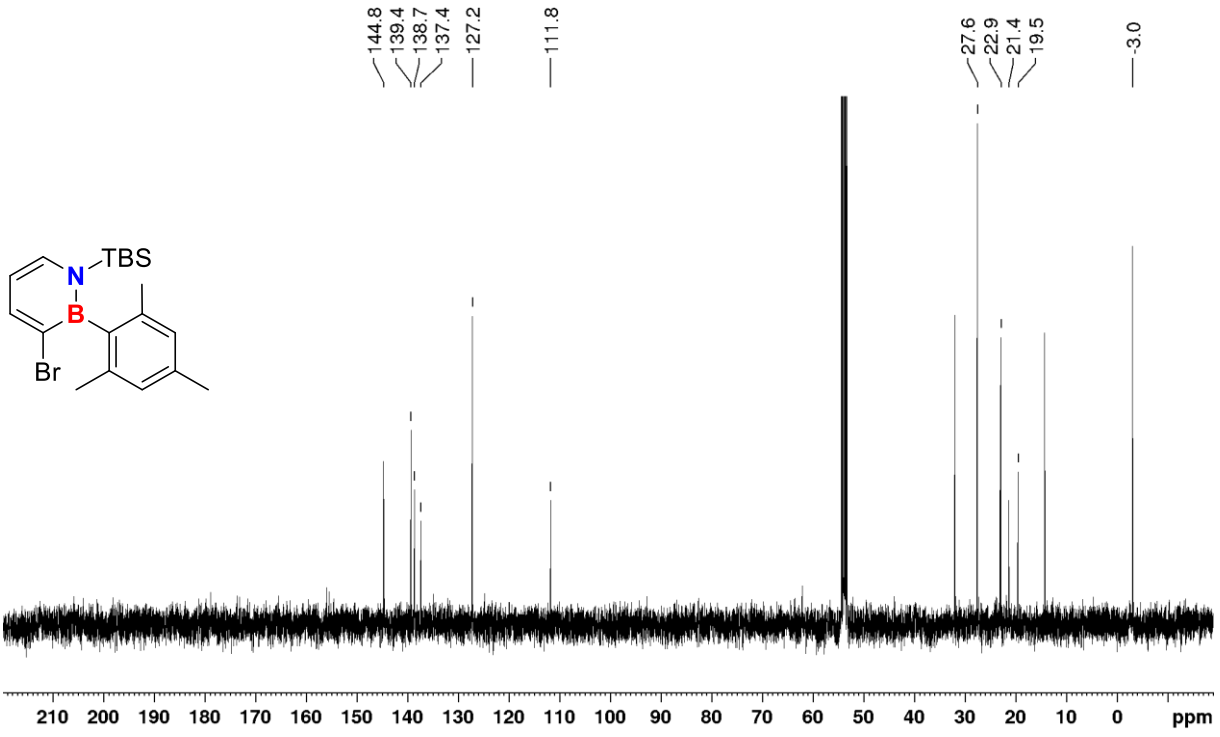


Abbildung 186. ^{13}C-{^{1}H}-NMR-Spektrum von **12** in CD_2Cl_2 gemessen an einem 400 MHz Spektrometer.

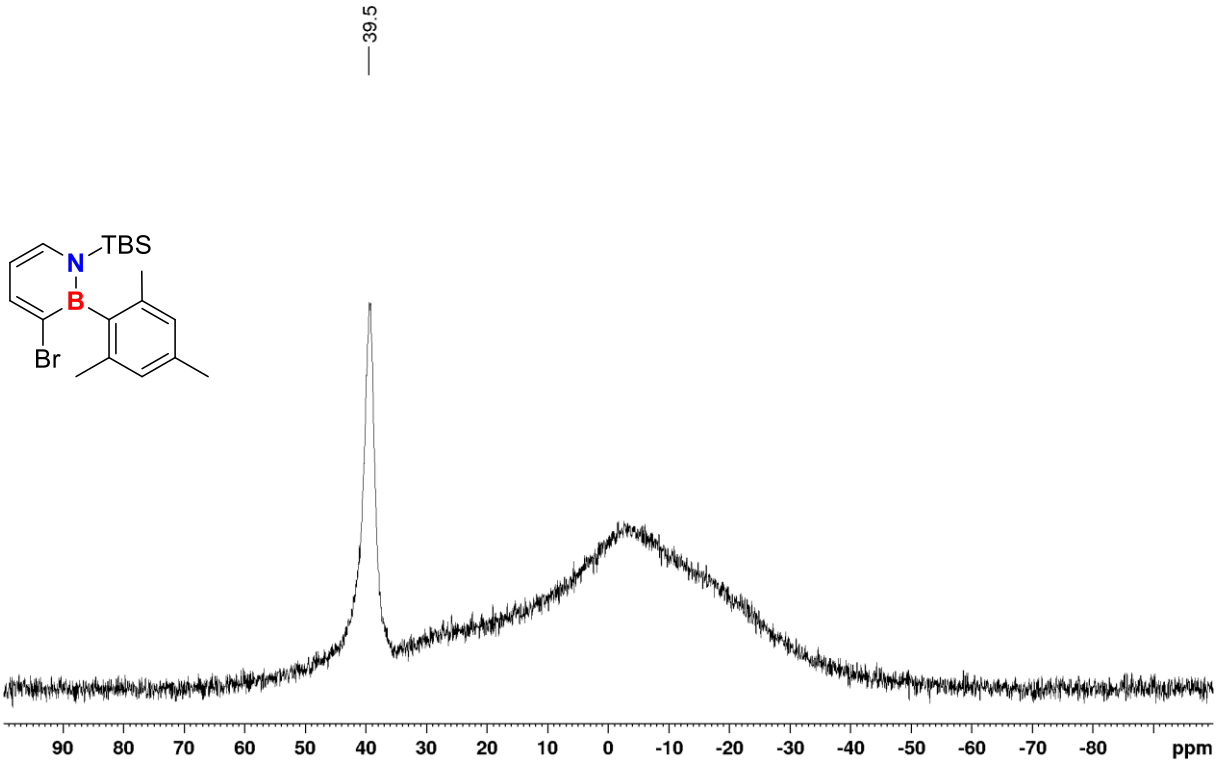


Abbildung 187. ^{11}B-{^{1}H}-NMR-Spektrum von **12** in CD_2Cl_2 gemessen an einem 400 MHz Spektrometer.

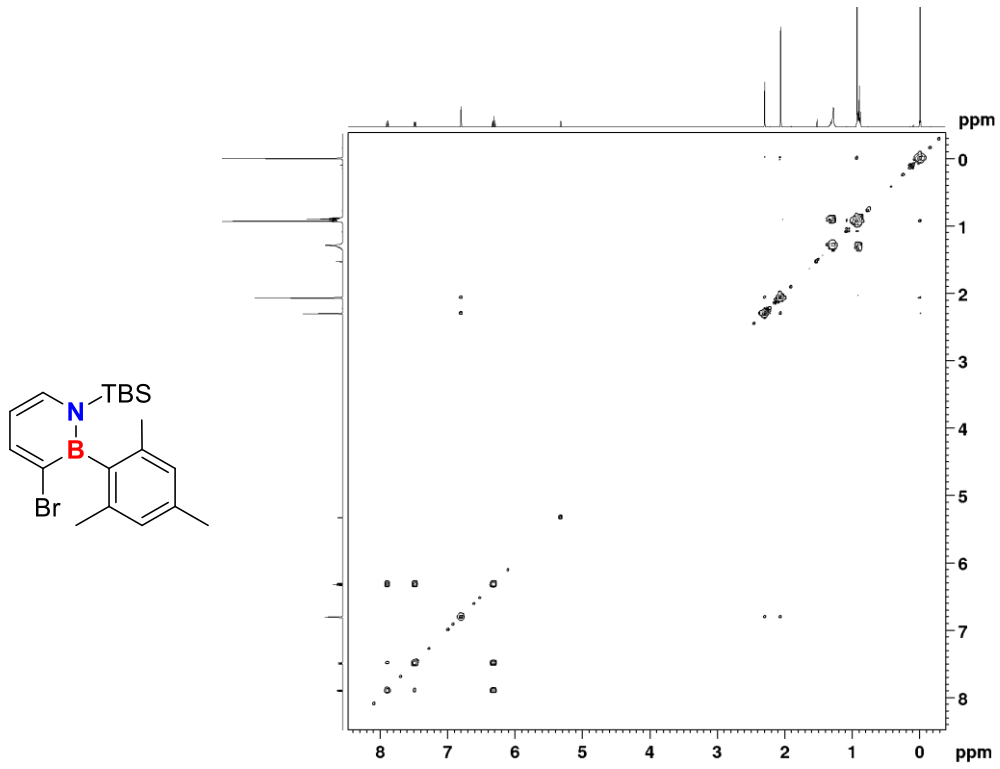


Abbildung 188. ^{1}H-^{1}H-COSY-NMR-Spektrum von **12** in CD_2Cl_2 gemessen an einem 400 MHz Spektrometer.

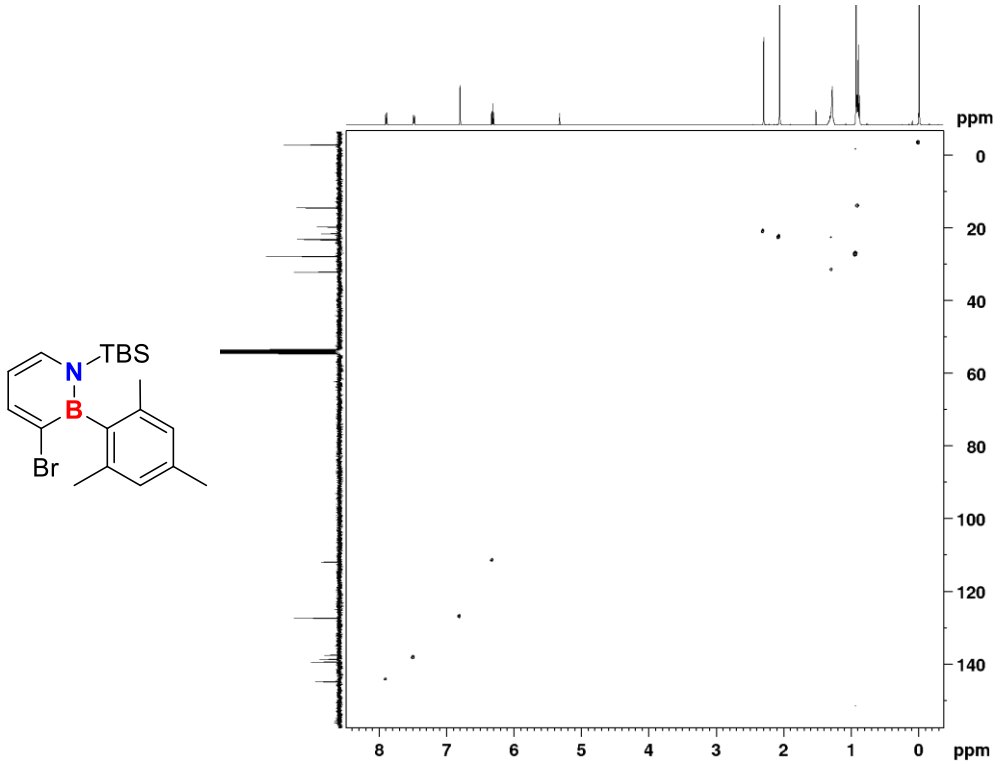


Abbildung 189. ^{1}H-^{13}C-HSQC-NMR-Spektrum von **12** in CD_2Cl_2 gemessen an einem 400 MHz Spektrometer.

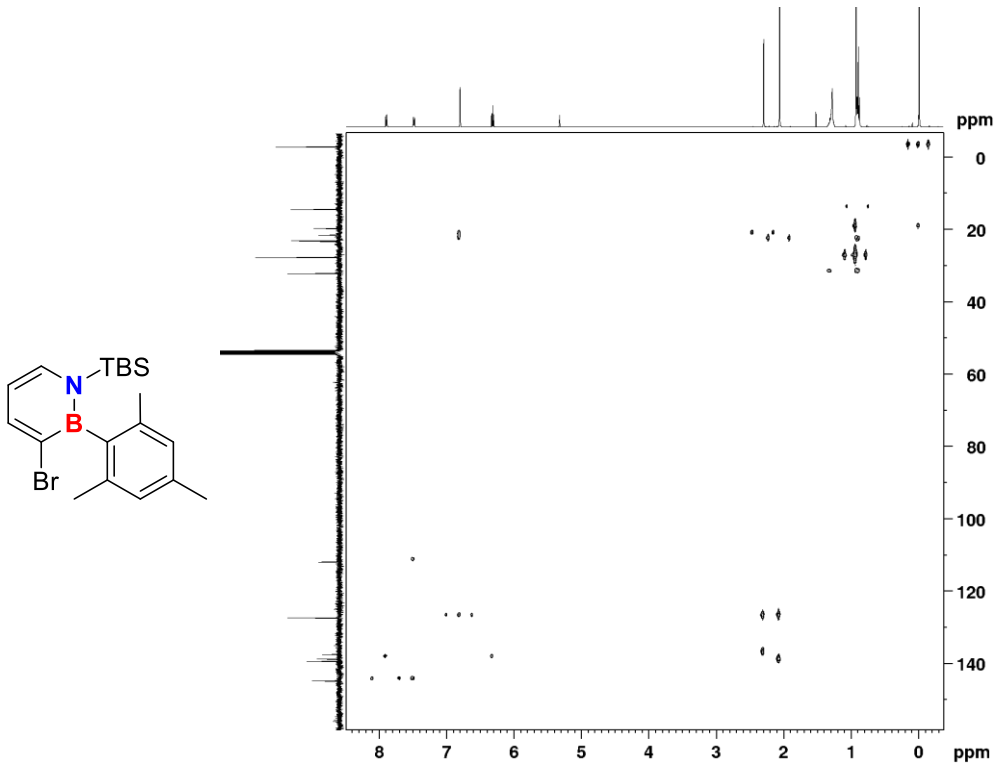
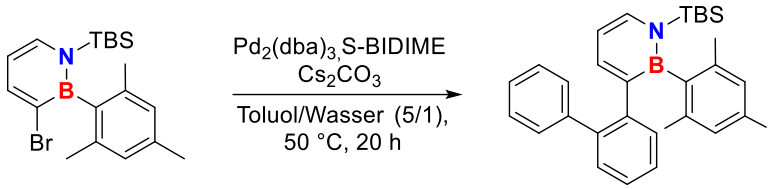


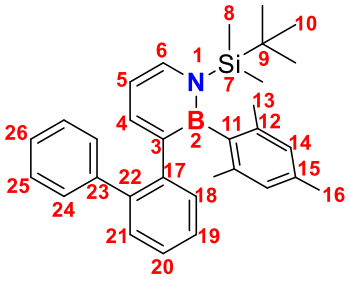
Abbildung 190. ^{1}H-^{13}C-HMBC-NMR-Spektrum von **12** in CD_2Cl_2 gemessen an einem 400 MHz Spektrometer.

6.3.22 3-(2-Biphenyl)-1-(tert-butyldimethylsilyl)-2-mesityl-1,2-dihydro-1,2-azaborinin (**25**)



Die Synthese orientiert sich an Vorschriften von Song *et al*[190] und Bettinger *et al*.[219]

3-Bromo-1-(*tert*-butyldimethylsilyl)-2-mesityl-1,2-dihydro-1,2-azaborinin (39.0 mg, 0.1 mmol, 1 Äq.), 2-Biphenylboronsäure (25.7 g, 0.13 mmol, 1.3 Äq.), trockenes Cs_2CO_3 (48.9 mg, 0.15 mmol, 1.5 Äq.), $Pd_2(dba)_3$ (2 mg, 0.002 mmol, 2 mol%) und *S*-BIDIME (2 mg, 0.006 mmol, 6 mol%) werden in trockenem, entgastem Toluol (1.5 mL) und entgastem Wasser (0.3 mL) gelöst. Das Reaktionsgemisch rührt 16 Stunden bei 50 °C. Anschließend werden 2 mL destilliertes Wasser zugegeben und die wässrige Phase dreimal mit *n*-Hexan (je 2 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird das Rohprodukt durch Säulenchromatographie (Kieselgel, *n*-Hexan/Dichlormethan-Gradient) gereinigt. Das Produkt wird als farbloser Feststoff (25.1 mg, 0.054 mmol, 54%) erhalten.



$C_{31}H_{38}BNSi$ (463.55 g/mol)

^{1}H-NMR (700 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 7.29 (dd, $^3J_{HH}$ = 6.83 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.13 Hz, 1H, H-4), 7.22 (dd, $^3J_{HH}$ = 6.68 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.19 Hz, 1H, H-6), 6.99 (m, 5H, H-124/H-25/H-26), 6.90 (m, 3H, H-18/H-19/H-20), 6.79 (dm, $^3J_{HH}$ = 7.60 Hz, 1H, H-21), 6.45 (s, 2H, H-14), 6.22 (ps. t, 1H, H-5), 2.17 (s, 3H, H-16), 1.62 (br. s, 6H, H-13), 0.84 (s, 9H, H-10), -0.07 (s, 6H, H-8) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (151 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 145.3, 144.5, 144.1, 143.8, 141.0, 140.3, 140.2, 137.1, 136.8, 131.6, 131.0, 130.8, 127.7, 127.5, 126.4, 126.1, 126.0, 111.5, 27.8, 26.8, 23.3, 21.4, 19.8, -3.2 ppm.

^{11}B-{^{1}H}-NMR (128 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 40.2 ppm.

HR-MS (APCI): m/z calc. For [M+H]+ 464.29451, found 464.29396.

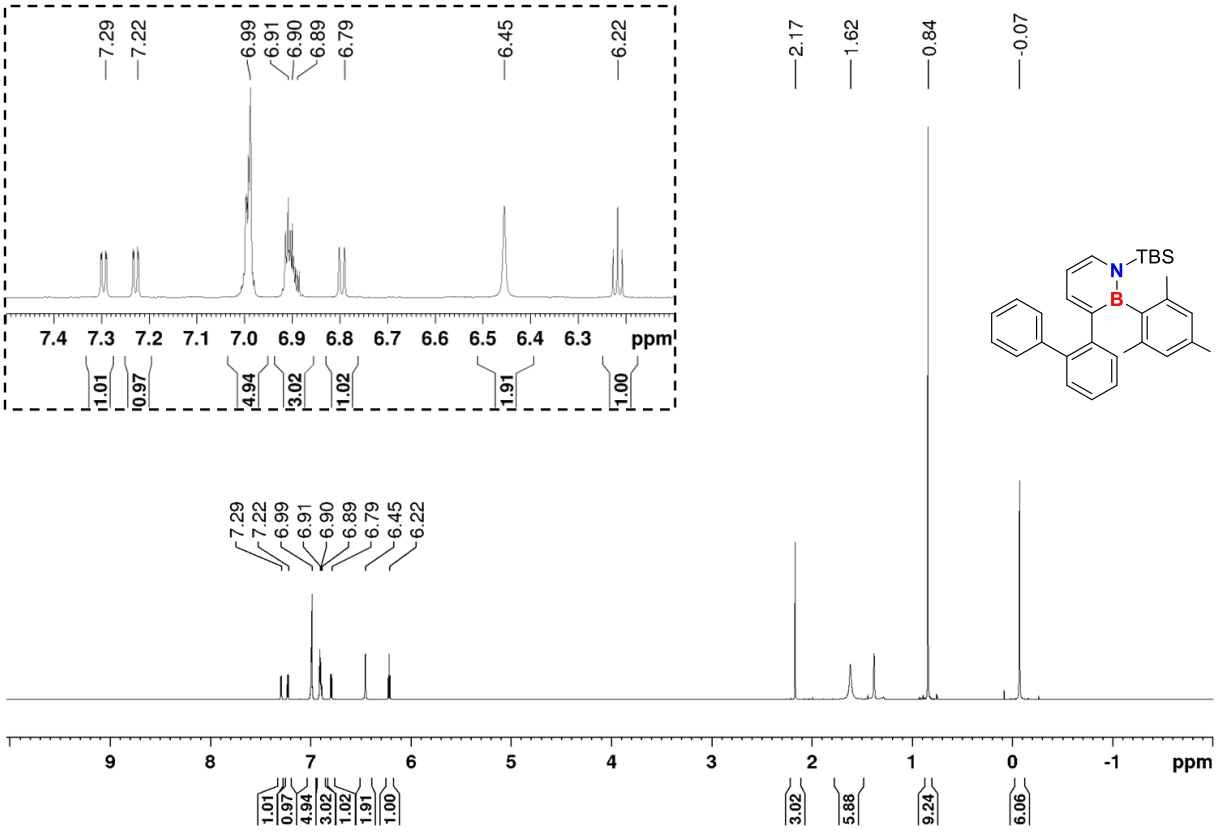


Abbildung 191. ^{1}H-NMR-Spektrum von **25** in C_6D_{12} gemessen an einem 700 MHz Spektrometer.

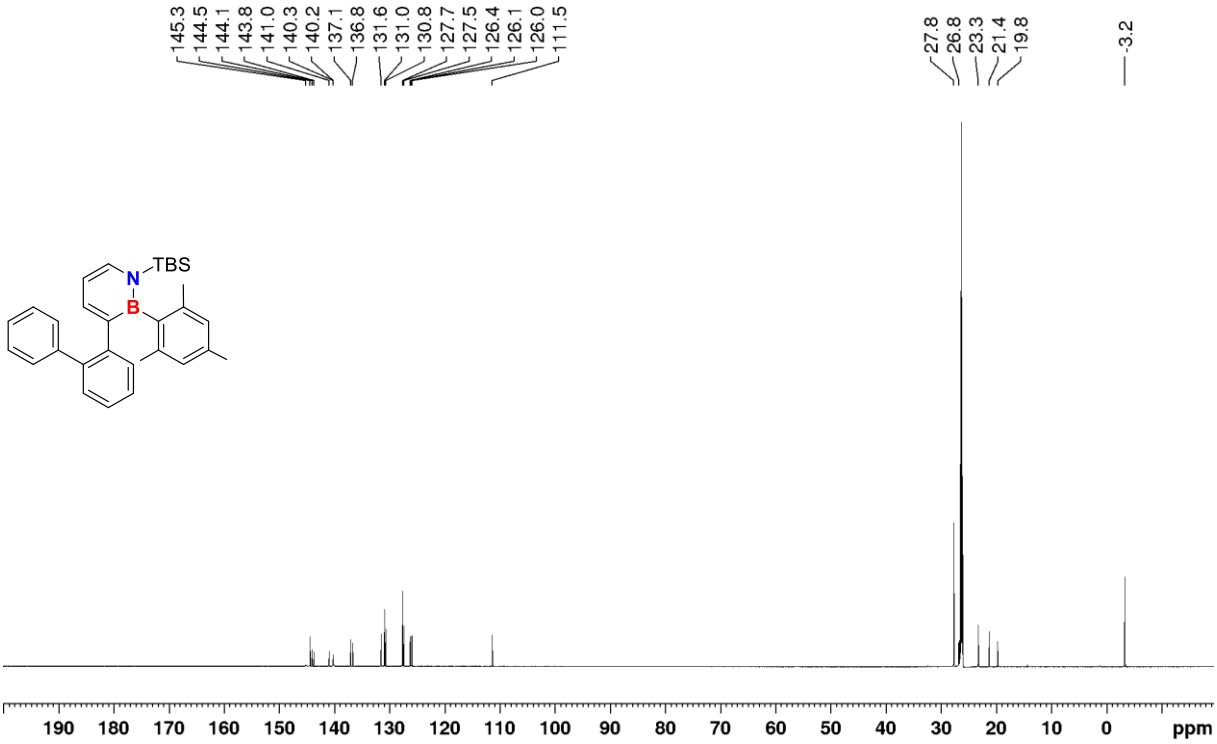


Abbildung 192. ^{13}C-{^{1}H}-NMR-Spektrum von **25** in C_6D_{12} gemessen an einem 700 MHz Spektrometer.

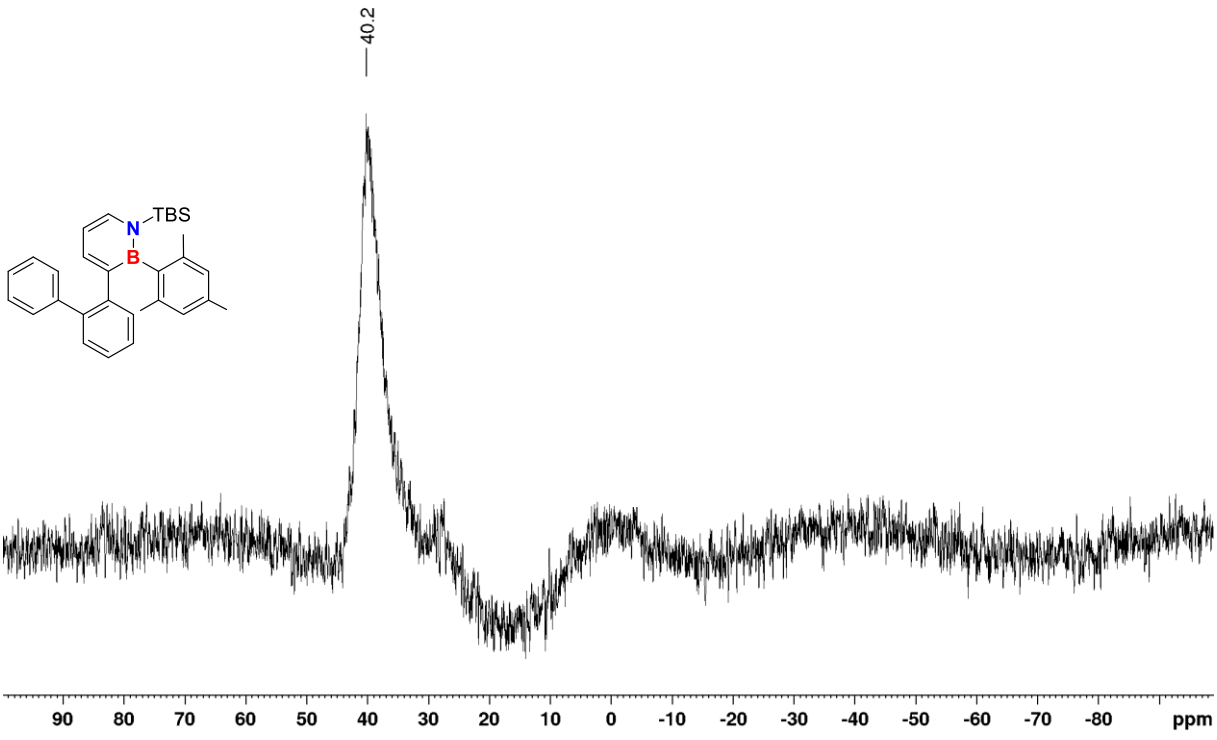


Abbildung 193. ^{11}B-{^{1}H}-NMR-Spektrum von **25** in C_6D_{12} gemessen an einem 400 MHz Spektrometer.

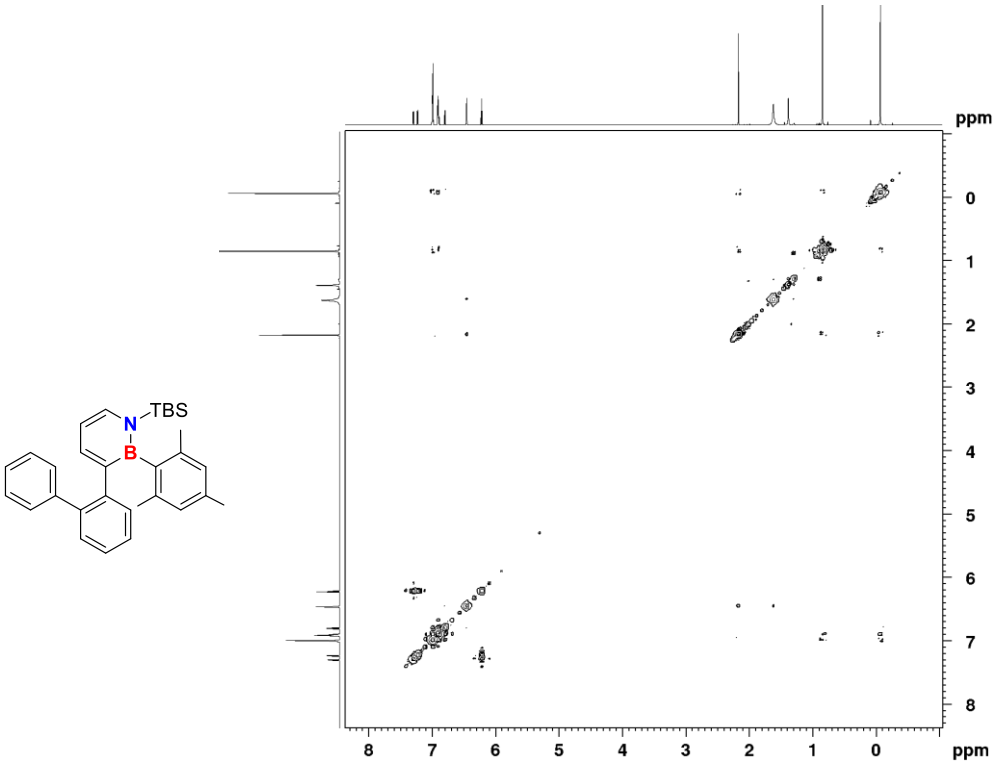


Abbildung 194. ^{1}H-^{1}H-COSY-NMR-Spektrum von **25** in C_6D_{12} gemessen an einem 700 MHz Spektrometer.

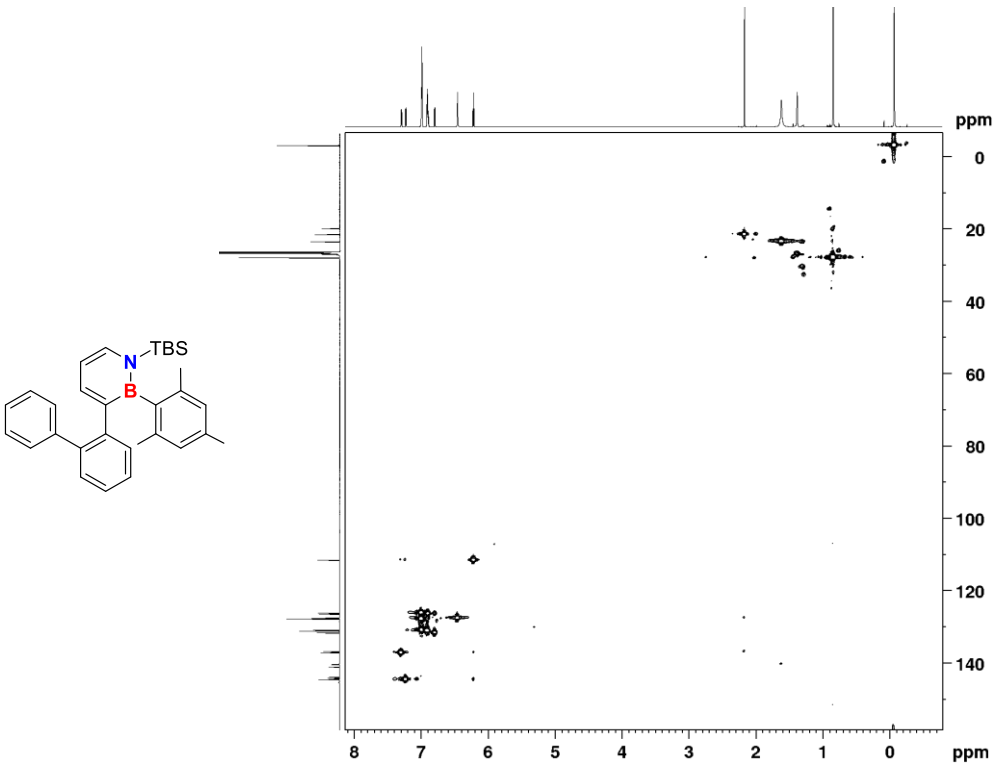


Abbildung 195. ^{1}H-^{13}C-HSQC-NMR-Spektrum von **25** in C_6D_{12} gemessen an einem 700 MHz Spektrometer.

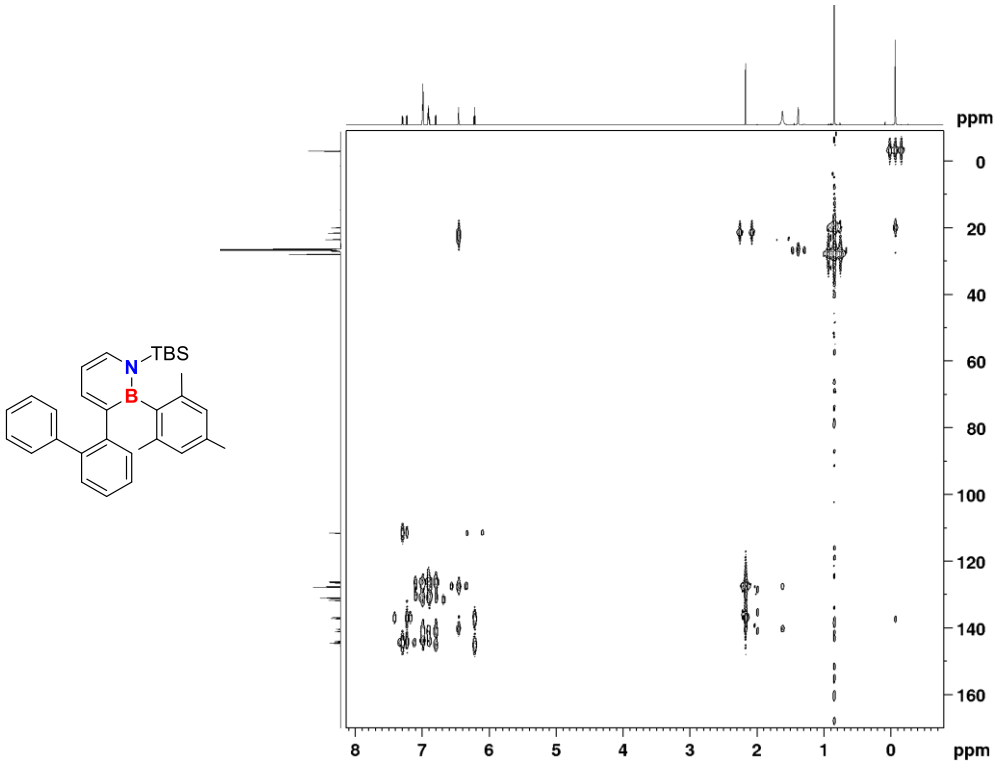
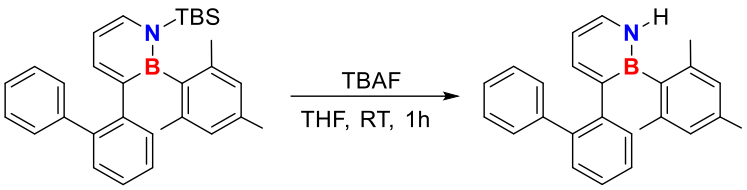


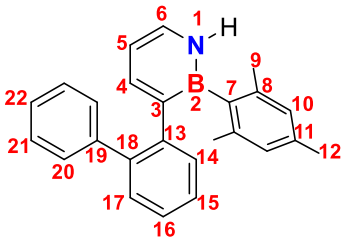
Abbildung 196. ^{1}H-^{13}C-HMBC-NMR-Spektrum von **25** in C_6D_{12} gemessen an einem 700 MHz Spektrometer.

6.3.23 3-(2-Biphenyl)-2-mesityl-1,2-dihydro-1,2-azaborinin (**26**)



Die Synthese orientiert sich an einer Vorschrift von Liu *et al.*[103]

Dihydroazaborinin **25** (10 mg, 0.02 mmol, 1 Äq.) wird in trockenem Tetrahydrofuran (2 mL) gelöst und eine Lösung von Tetrabutylammoniumfluorid (1 M in THF, 0.03 mL, 1.2 Äq.) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließen mit VE-Wasser (5 mL) versetzt. Die wässrige Phase wir mit *n*-Hexan (3 × 5 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel evaporiert. Nach einer Säulenchromatographie (Silica, *n*-Hexan/Dichlormethan Gradient) wird das Produkt als farbloser Feststoff erhalten (7.1 mg, 0.02 mmol, 96%).



$C_{25}H_{24}BNSi$ (349.28 g/mol)

^{1}H-NMR (600 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 7.88 (br. s, 1H, H-1), 7.43 (d, $^{3}J_{HH}$ = 6.91 Hz, 1H, H-4), 7.25 (ps. t, 1H, H-6), 7.07 (m, 7H, H-14/H-15/H-16/H-17/H-21/H-22), 6.90 (m, 2H, H-20), 6.53 (s, 2H, H-10), 6.27 (ps. t, 1H, H-5), 2.13 (s, 3H, H-12), 1.61 (s, 6H, H-9) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (151 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 143.6, 143.4, 143.0, 140.3, 139.8, 135.9, 131.2, 130.7, 130.2, 129.8, 126.9, 126.7, 126.2, 125.4, 125.3, 109.9, 21.8, 20.4 ppm.

^{11}B-{^{1}H}-NMR (193 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 36.9 ppm.

HR-MS (APCI): m/z calc. For [M+H]+ 349.20007, found 349.19991.

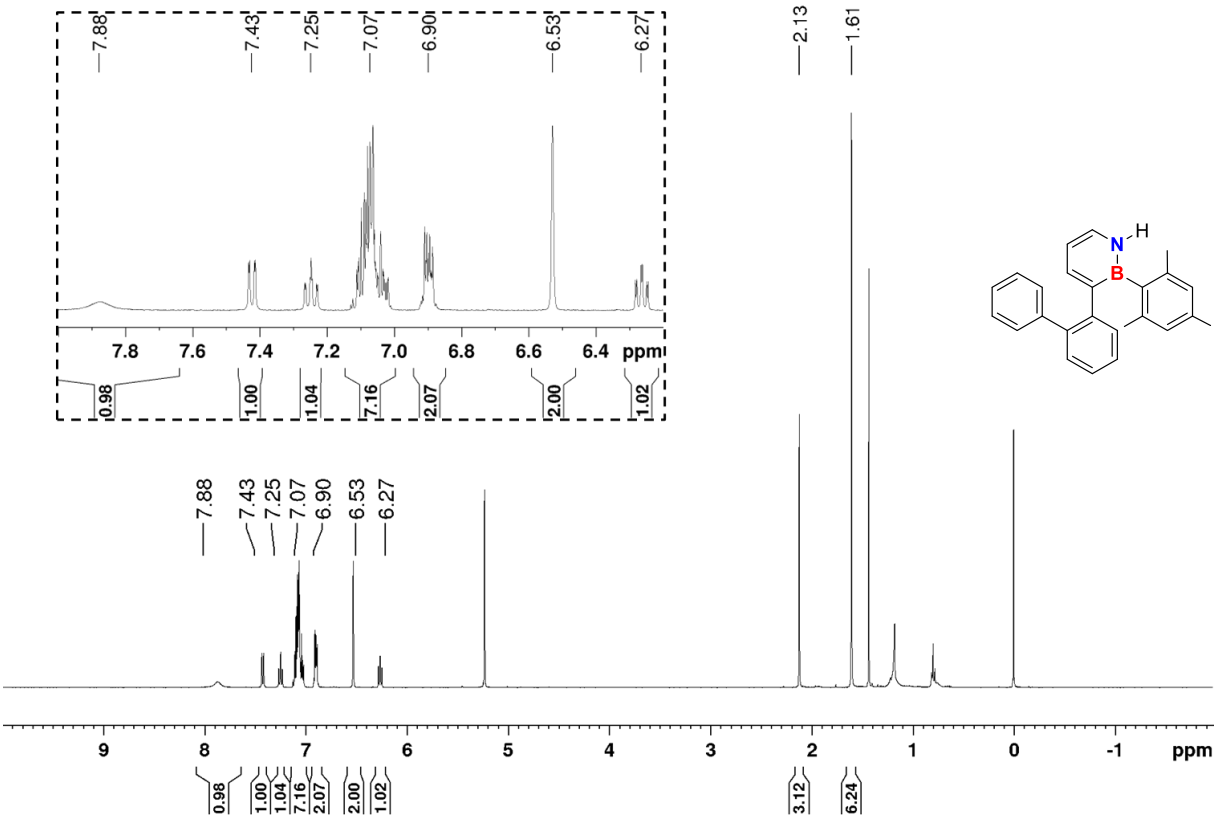


Abbildung 197. ^{1}H-NMR-Spektrum von **26** in C_6D_{12} gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

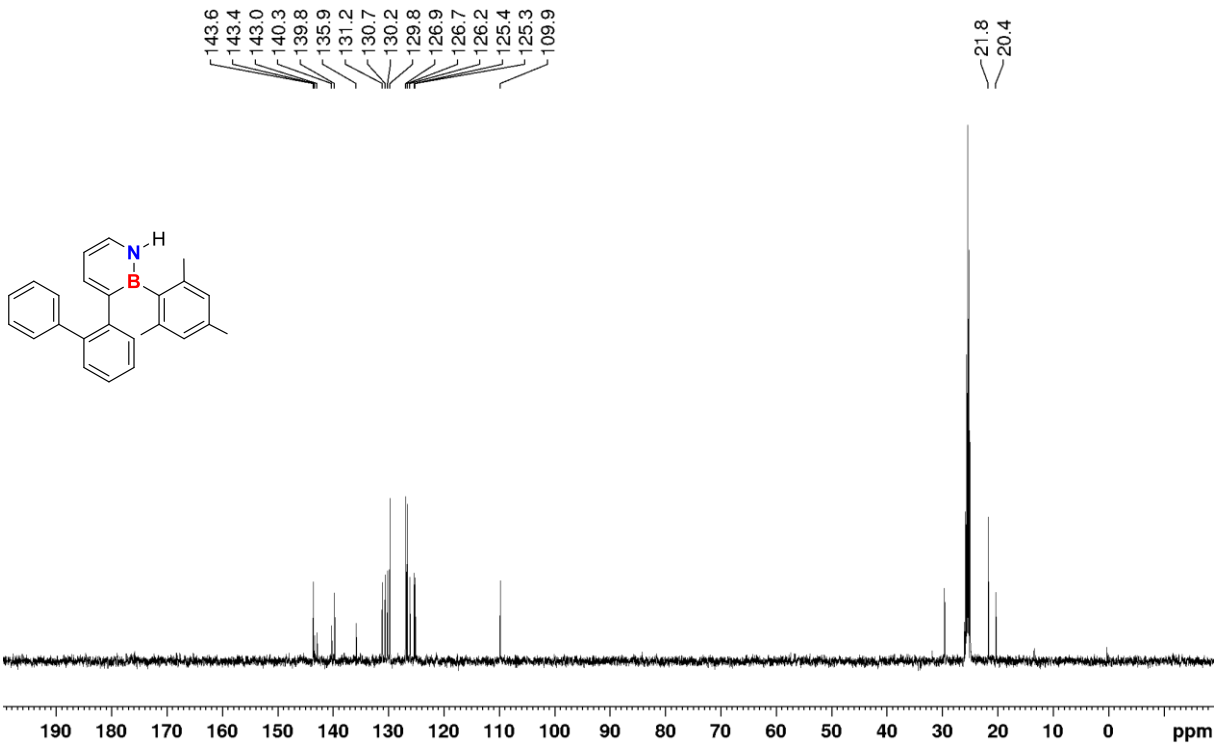


Abbildung 198. ^{13}C-{^{1}H}-NMR-Spektrum von **26** in C_6D_{12} gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

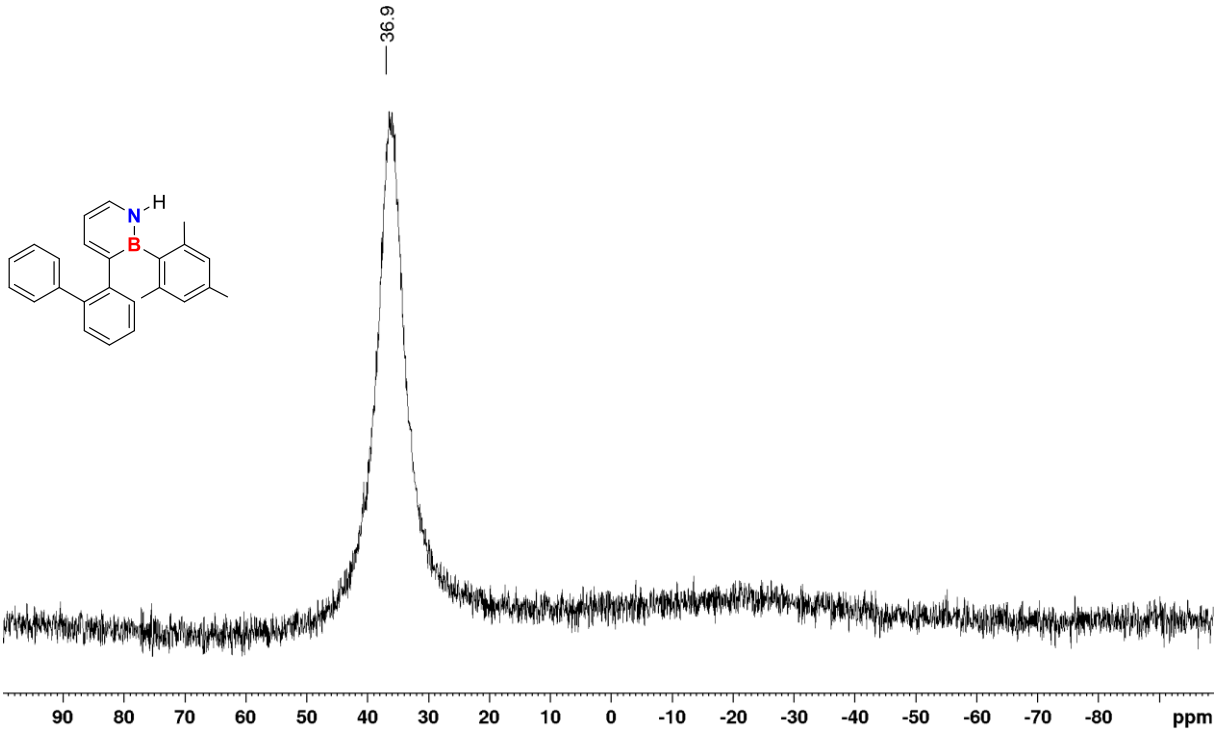


Abbildung 199. ^{11}B-{^{1}H}-NMR-Spektrum von **26** in C_6D_{12} gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

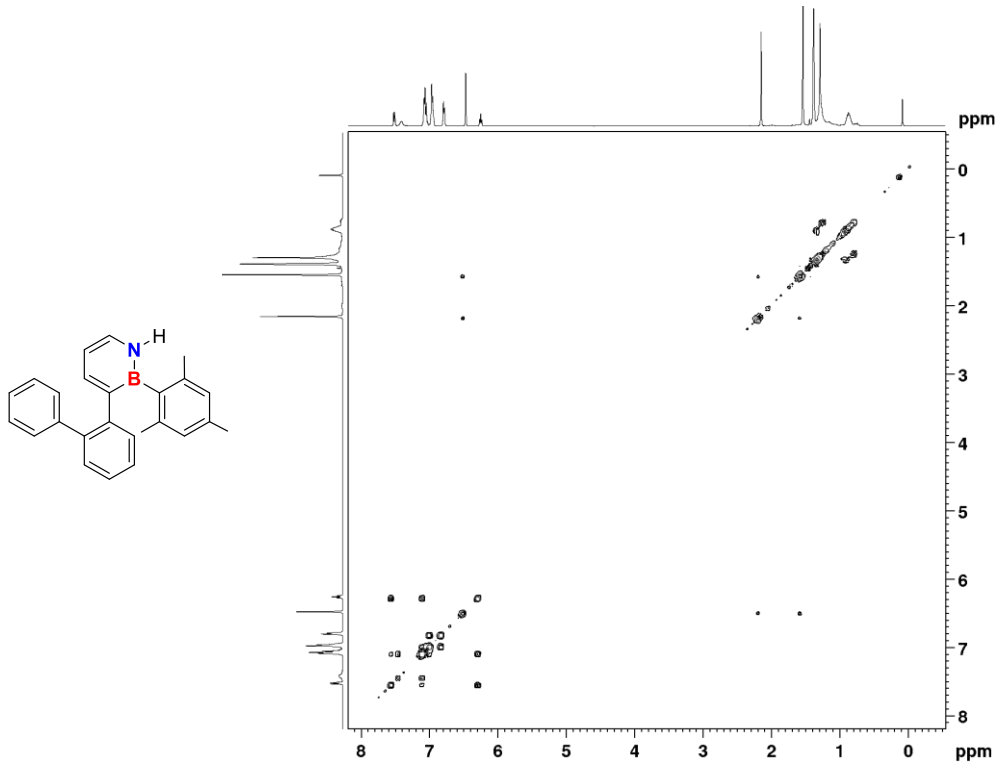


Abbildung 200. ^{1}H-^{1}H-COSY-NMR-Spektrum von **26** in C_6D_{12} gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

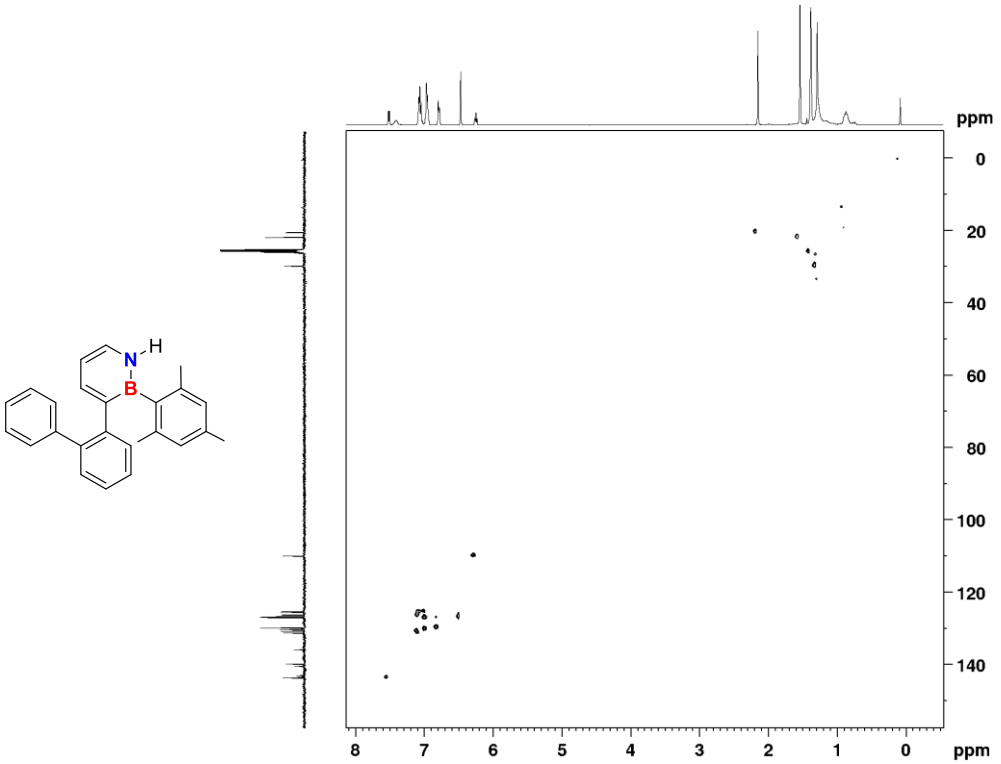


Abbildung 201. ^{1}H-^{13}C-HSQC-NMR-Spektrum von **26** in C_6D_{12} gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

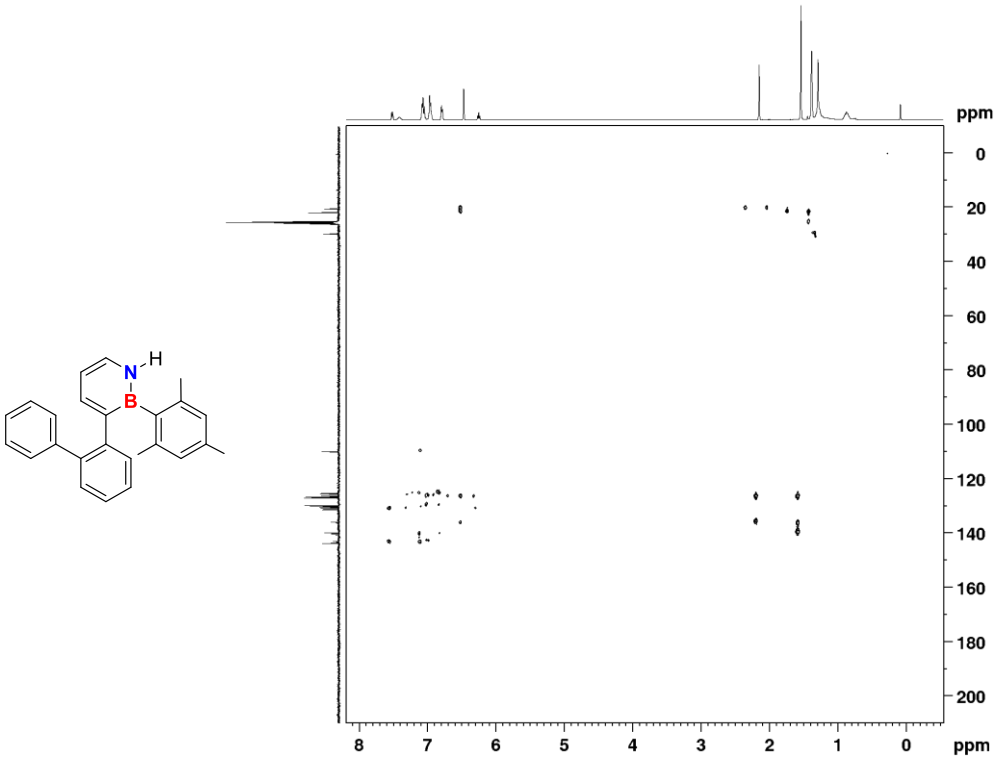
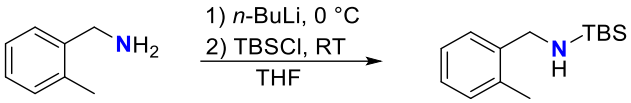


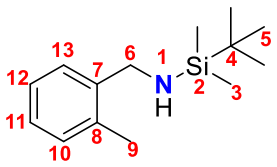
Abbildung 202. ^{1}H-^{13}C-HMBC-NMR-Spektrum von **26** in C_6D_{12} gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

6.3.24 N-Trimethylsilyl-ortho-tolylmethanamin (**42b**)



Die Synthese orientiert sich an einer Vorschrift von Bowser *et al.*[200]

ortho-Tolylmethanamin (1g, 1 mL, 8.3 mmol, 1 Äq.) wird in trockenem Tetrahydrofuran (25 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Unter Rühren wird erst *n*-BuLi (1.6 M in n-Hexan, 6.25 mL, 10 mmol, 1.2 Äq.) und dann *tert*-Butyldimethylsilylchlorid (1.25 g, 8.3 mmol, 1 Äq.) gelöst in THF (10 mL) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird für 3 Stunden bei 60 °C gerührt. Die Reaktion wird bei 0 °C mit ges. Ammoniumchlorid-Lösung (5 mL) *gequencht*. Dabei anfallende Feststoffe werden in VE-Wasser (10 mL) gelöst und die wässrige Phase mit Cyclohexan (2 × 25 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel evaporiert. Verunreinigungen durch die Edukte werden über 5 Stunden im Ölpumpenvakuum ($2 \cdot 10^{-3}$ mbar) entfernt. Das Produkt wird als farbloses Öl (1.59g, 6.8 mmol, 82%) erhalten.



$C_{14}H_{25}NSi$ (235.45 g/mol)

^{1}H-NMR (600 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 7.38 (d, $^3J_{HH}$ = 7.47 Hz, 1H, H-13), 7.13 (m, 3H, H-10/H-11/H-12), 3.93 (s, 2H, H-6), 2.30 (s, 3H, H-9), 0.92 (s, 9H, H-5), 0.0.5 (s, 6H, H-3) ppm.

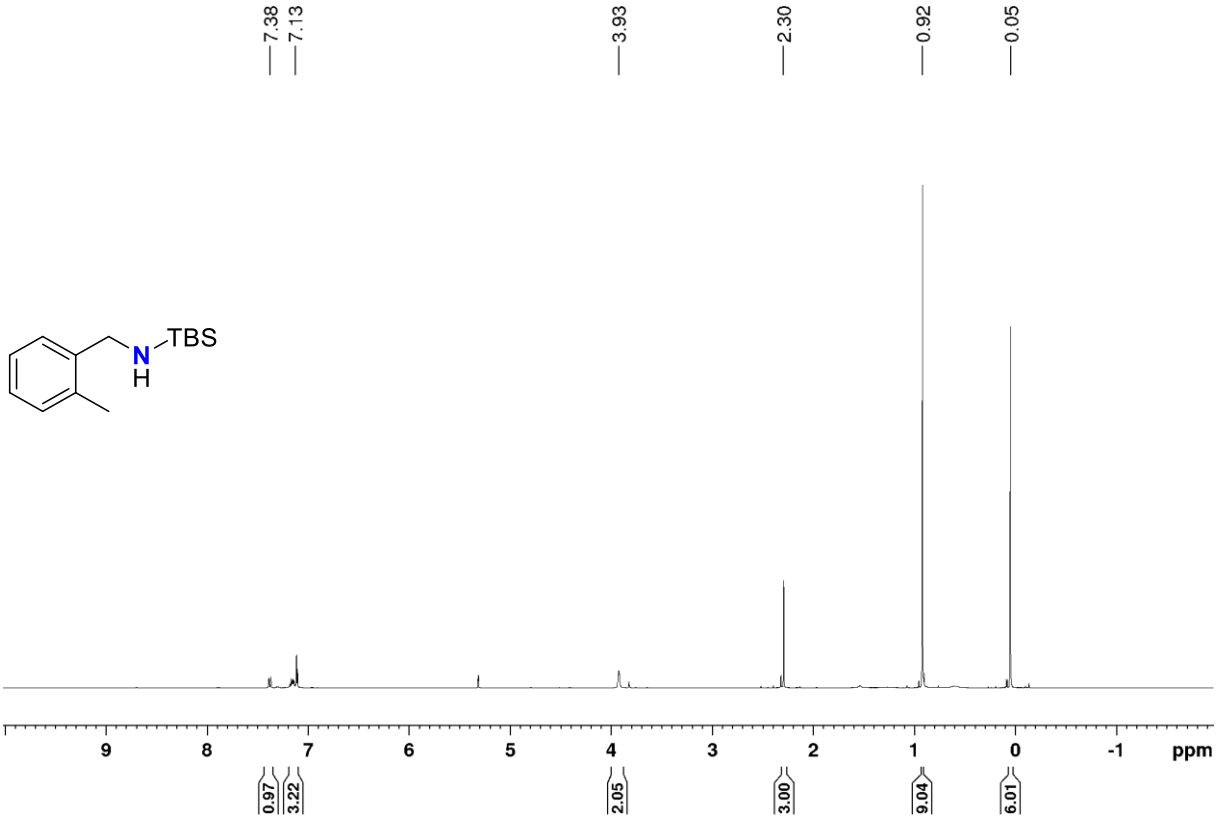
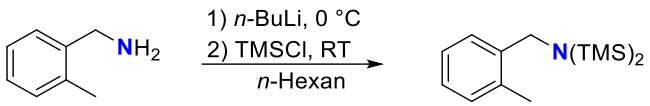
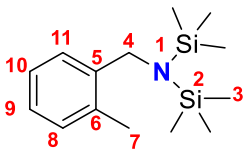


Abbildung 203. ^{1}H-NMR-Spektrum von **42b** in CD_2Cl_2 gemessen an einem 400 MHz Spektrometer.

6.3.25 N,N-(bis-Trimethylsilyl)-ortho-tolylmethanamin (**42c**)



ortho-Tolylmethanamin (5 mL, 41 mmol, 1 Äq.) wird in trockenem Tetrahydrofuran (10 mL) gelöst und auf -78 °C gekühlt. Unter Rühren wird erst *n*-BuLi (2.5 M in n-Hexan, 25 mL, 62 mmol, 1.5 Äq.) und dann Trimethylsilylchlorid (8 mL, 62 mmol, 1.5 Äq.) gelöst in THF (5 mL) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend erneut auf -78 °C gekühlt. Die Zugabe von *n*-BuLi (2.5 M in n-Hexan, 25 mL, 62 mmol, 1.5 Äq.) gefolgt von Trimethylsilylchlorid (8 mL, 62 mmol, 1.5 Äq.) gelöst in THF (5 mL) wird wiederholt und das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wir in VE-Wasser (30 mL) überführt und die wässrige Phase mit *n*-Hexan (50 mL) extrahiert. Um die Phasentrennung zu erleichtern wird 1 M HCl (10 mL) zugegeben und die wässrige Phase erneut mit *n*-Hexan (1 × 25 mL), sowie mit Dichlormethan (1 × 25 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel evaporiert. Rückstände der Reaktanden werden im Ölpumpenvakuum ($8 \cdot 10^{-3}$ mbar, 4) entfernt. Das Produkt wird als blass-gelbes Öl (9.2793 g, 37 mmol, 90%) erhalten.



$C_{14}H_{27}NSi_2$ (265.55 g/mol)

^{1}H-NMR (400 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 7.46 (d, $^3J_{HH}$ = 7.47 Hz, 1H, H-1), 7.18 (m, 1H, H-), 7.08 (m, 2H, H-), 4.01 (s, 2H, H-4), 2.22 (s, 3H, H-7), 0.08 (s, 18H, H-3) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (128 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 141.4, 133.8, 128.8, 125.7, 125.0, 125.0, 45.5, 18.0, 0.9 ppm.

HR-MS (APCI): m/z calc. For [M+H]+ 266.17548, found 266.17572.

GC-MS (EI):

t_r = 6.3 min

$[M+H]^+$ = 192.13 (Verlust einer TMS-Gruppe durch die EI-Ionisation, t_r entspricht nicht der Präkursor-Verbindung, *ortho*-Tolylmethanamin)

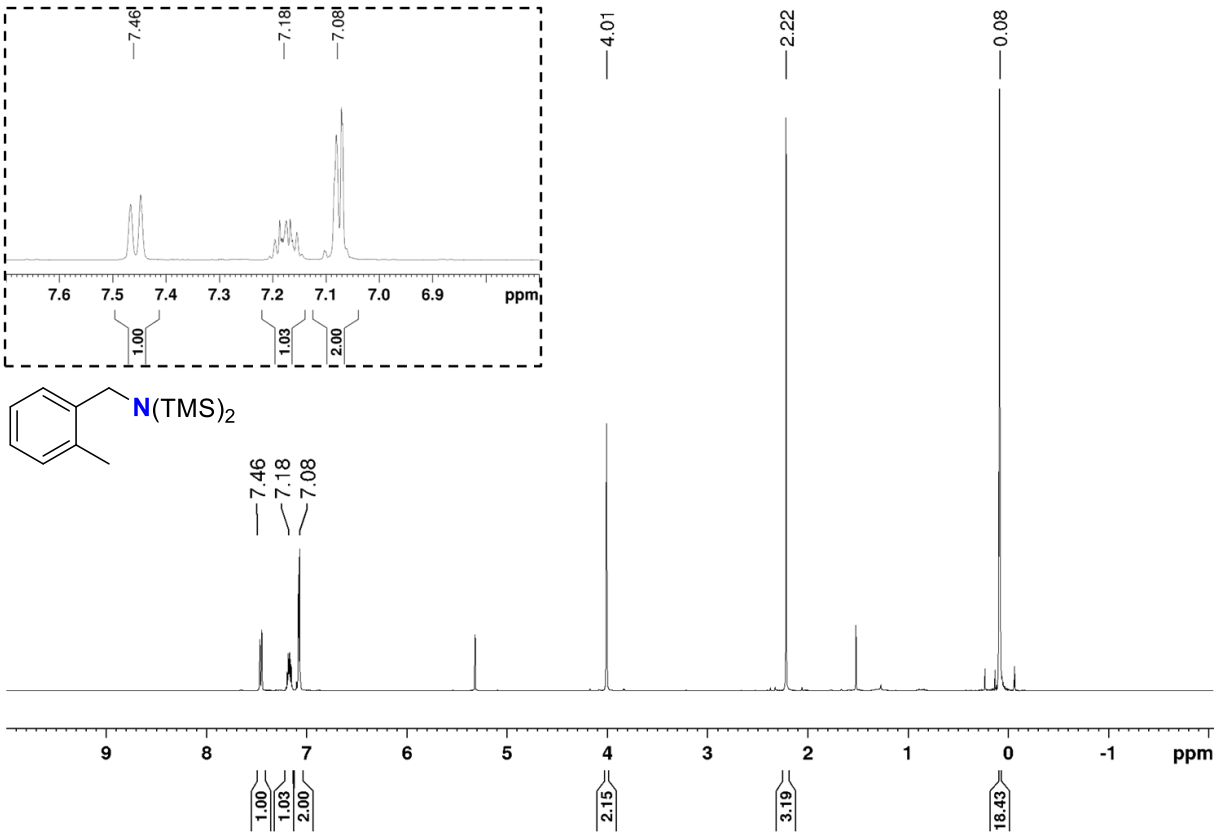


Abbildung 204. ^{1}H-NMR-Spektrum von **42c** in CD_2Cl_2 gemessen an einem 400 MHz Spektrometer.

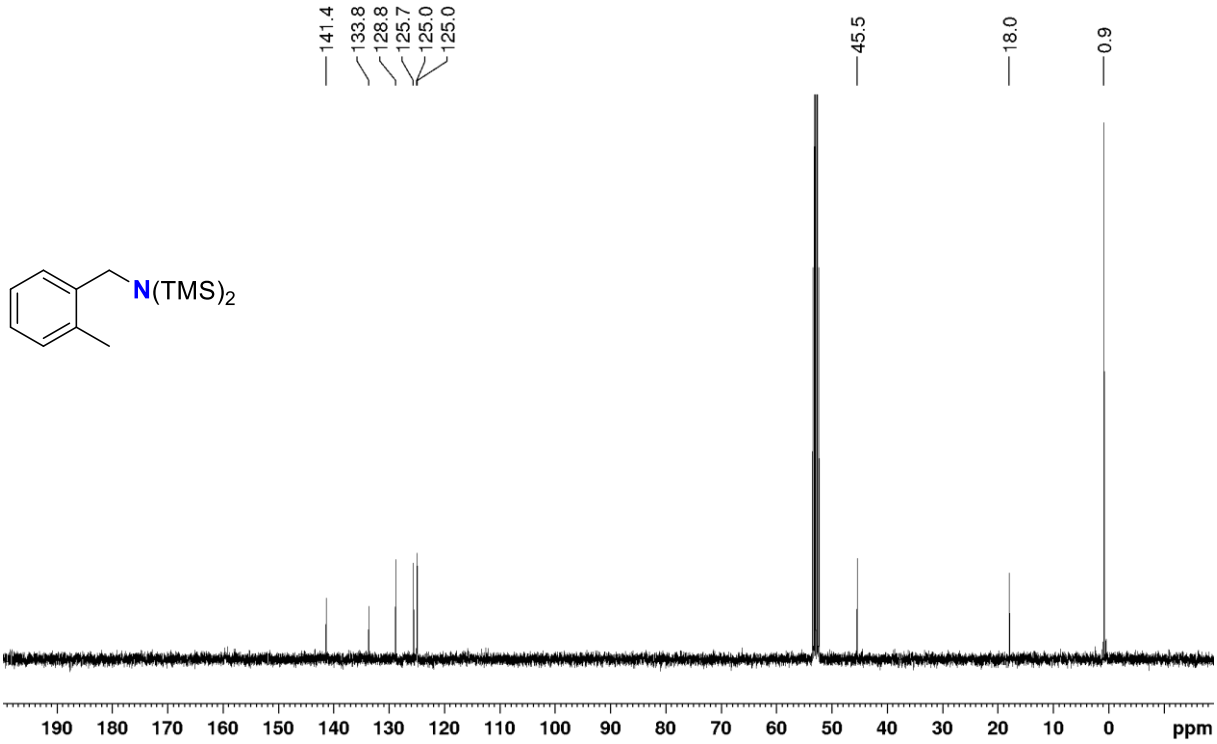


Abbildung 205. ^{13}C-{^{1}H}-NMR-Spektrum von **42c** in CD_2Cl_2 gemessen an einem 400 MHz Spektrometer.

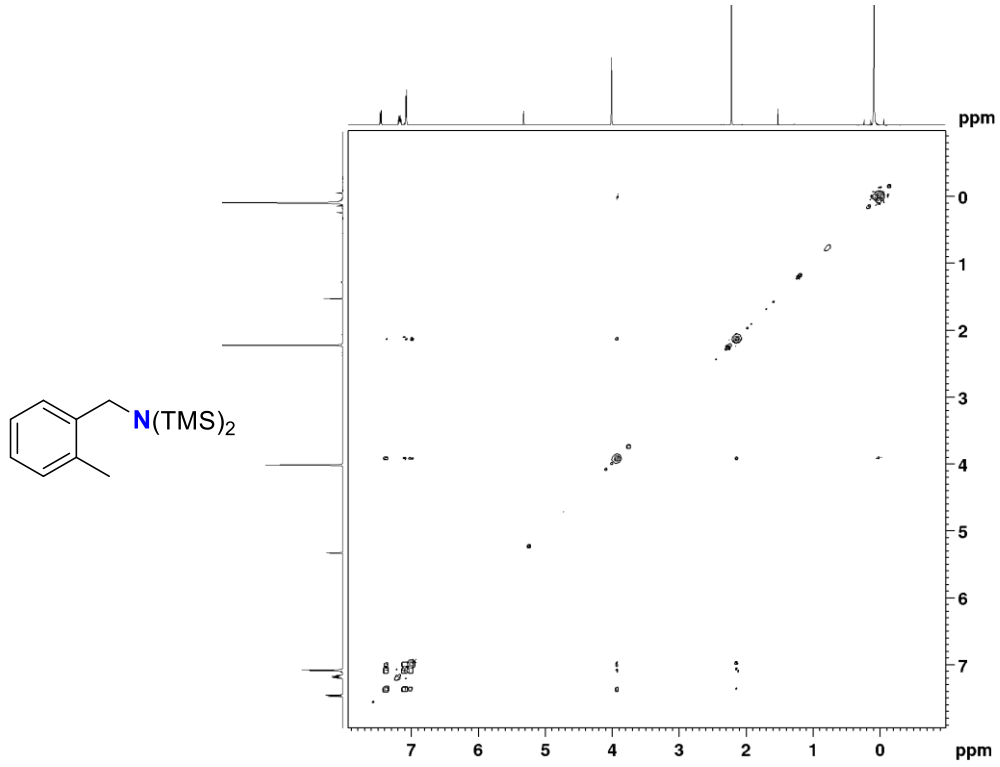


Abbildung 206. ^{1}H-^{1}H-COSY-NMR-Spektrum von **42c** in CD_2Cl_2 gemessen an einem 400 MHz Spektrometer.

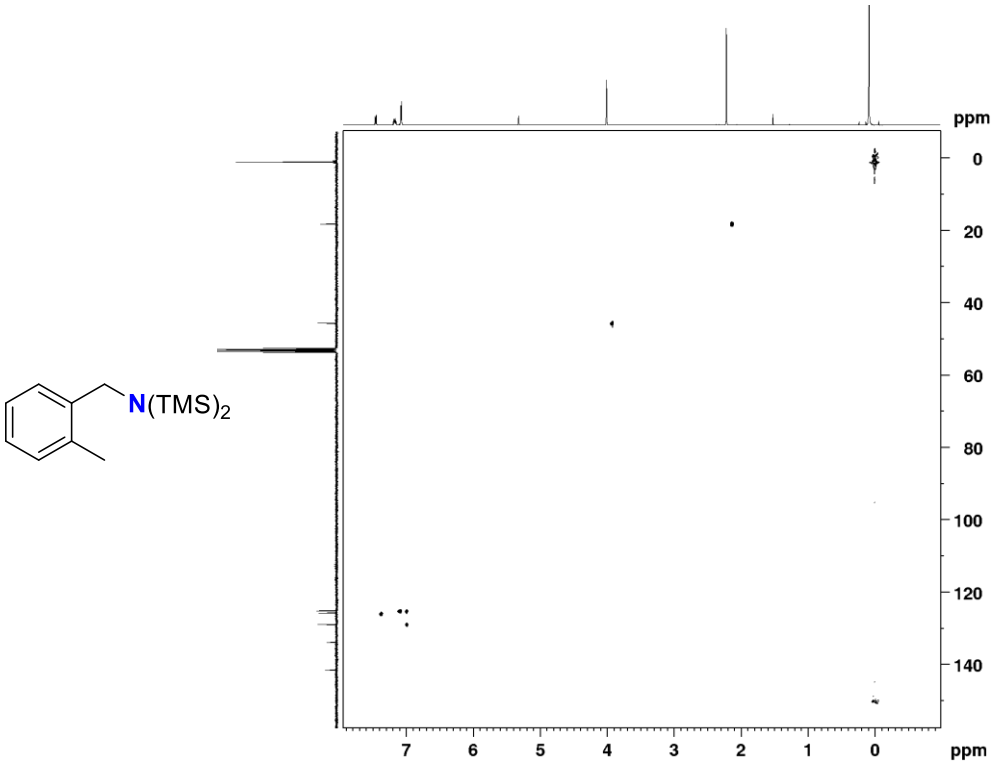


Abbildung 207. ^{1}H-^{13}C-HSQC-NMR-Spektrum von **42c** in CD_2Cl_2 gemessen an einem 400 MHz Spektrometer.

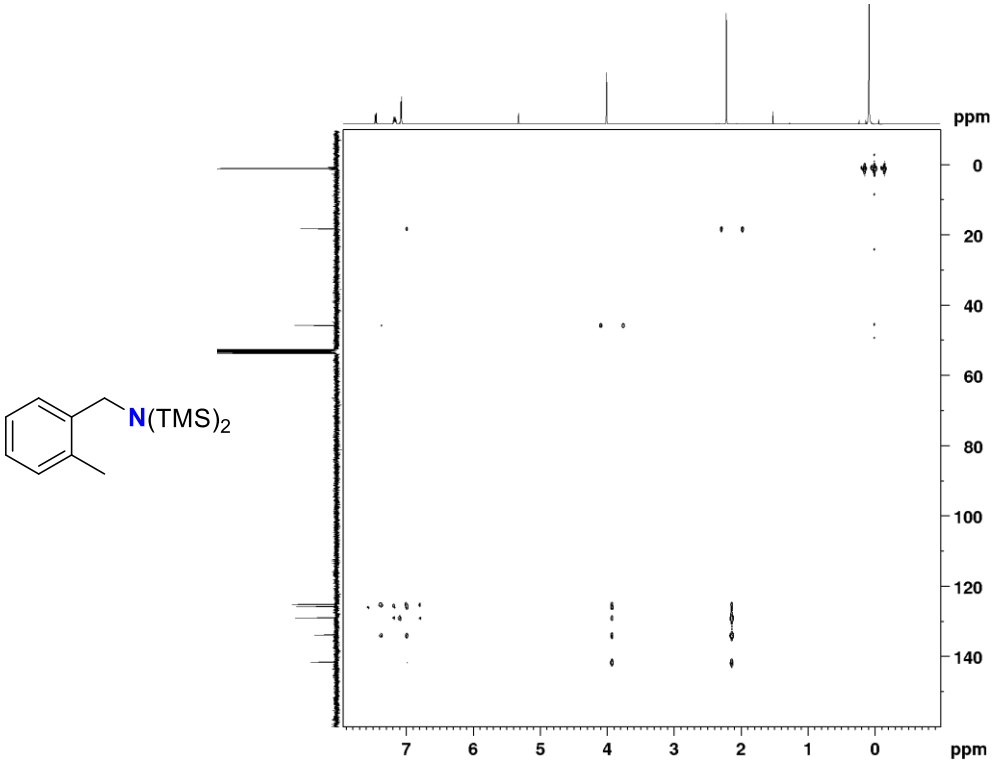
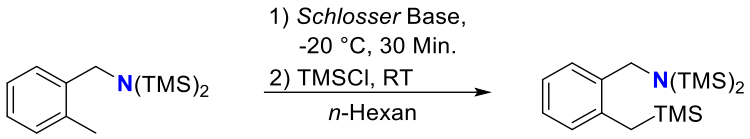
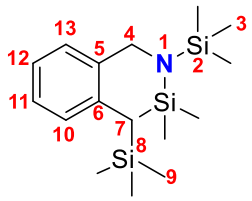


Abbildung 208. ^{1}H-^{13}C-HMBC-NMR-Spektrum von **42c** in CD_2Cl_2 gemessen an einem 400 MHz Spektrometer.

6.3.26 N,N-(bis-Trimethylsilyl)-((2-trimethylsilyl)methyl)benzylamine (**55**)



N,*N*-(*bis*-Trimethylsilyl)-*ortho*-tolylmethanamin (50 mg, 0.19 mmol, 1 Äq.) und Kalium-*tert*-butanolat (22 mg, 0.19 mmol, 1 Äq.) werden in Tetrahydrofuran (2 mL) gelöst und auf -20 °C gekühlt. Unter Rühren wird *n*-BuLi (1.6 M in *n*-Hexan, 0.12 mL, 19 mmol, 1 Äq.) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird für eine halbe Stunde gerührt und anschließend mit Trimethylsilylchlorid (29 mL, 0.2 mmol, 1.2 Äq.) versetzt. Nach 10 Minuten wird die Reaktionslösung mit Methanol (2 mL) *gequencht* und das Lösungsmittel evaporiert. Anhand einer GC-MS-Analyse kann *N*,*N*-(*bis*-Trimethylsilyl)-((2-trimethylsilyl)methyl)benzylamine als Hauptprodukt identifiziert werden (t_R = 7.1 Minuten). Es wurden keine Versuche unternommen das Produkt in reiner Form zu isolieren.

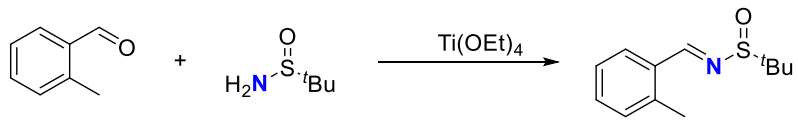


$C_{17}H_{35}NSi_3$ (337.73 g/mol)

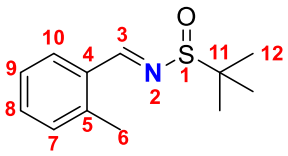
GC-MS: t_r = 7.1 min

$[M+H]^+$ = 265.16 (Verlust einer TMS-Gruppe durch die EI-Ionisation, t_r entspricht nicht Präkursor-Verbindung 6.3)

6.3.27 N-(2-methylbenzyliden)-(tert-butyl)-sulfinamid (**51**)



Ein Ölbad wird auf 70 °C vorgeheizt. *tert*-Butylsulfinimid (1 g, 8.3 mmol, 1 Äq.) und *ortho*-Tolylbenzaldehyd (0.97 mL, 8.3 mmol, 1 Äq.) werden vorgelegt und *tetra*-Ethoxytitanat (3.8 g, 3.5 mL, 16.6 mmol, 2 Äq.) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 10 Minuten bei 70 °C stark gerührt (1000 RPM). Das abgekühlte Reaktionsgemisch wird in Ethylacetat (40 mL) aufgenommen, mit ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Celite gefiltert. Der Filterrückstand wird mit Ethylacetat (2 × 20 mL) gewaschen. Das Rohprodukt wird mittels Säulenchromatographie (Silica, *n*-Hexan/Ethylacetat Gradient) gereinigt. *N*-(2-methylbenzyliden)-(*tert*-butyl)-sulfinamid wird als farbloses Öl (1.3718 g, 6.1 mmol, 74%) isoliert.



$C_{12}H_{17}NOS$ (223.33 g/mol)

^{1}H-NMR (400 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 8.82 (s, 1H, H-3), 7.91 (dd, $^3J_{HH}$ = 7.75 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.21 Hz, 1H, H-10), 7.39 (m, 1H, H-8/H-9), 7.29 (m, 2H, H-7), 2.60 (s, 3H, H-6), 1.24 (s, 9H, H-12) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (128 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 161.6, 139.5, 132.3, 131.9, 131.3, 129.4, 126.3, 57.2, 22.3, 19.7 ppm.

HR-MS (ESI): m/z calc. For [M+H]+ 224.11036, found 224.11069.

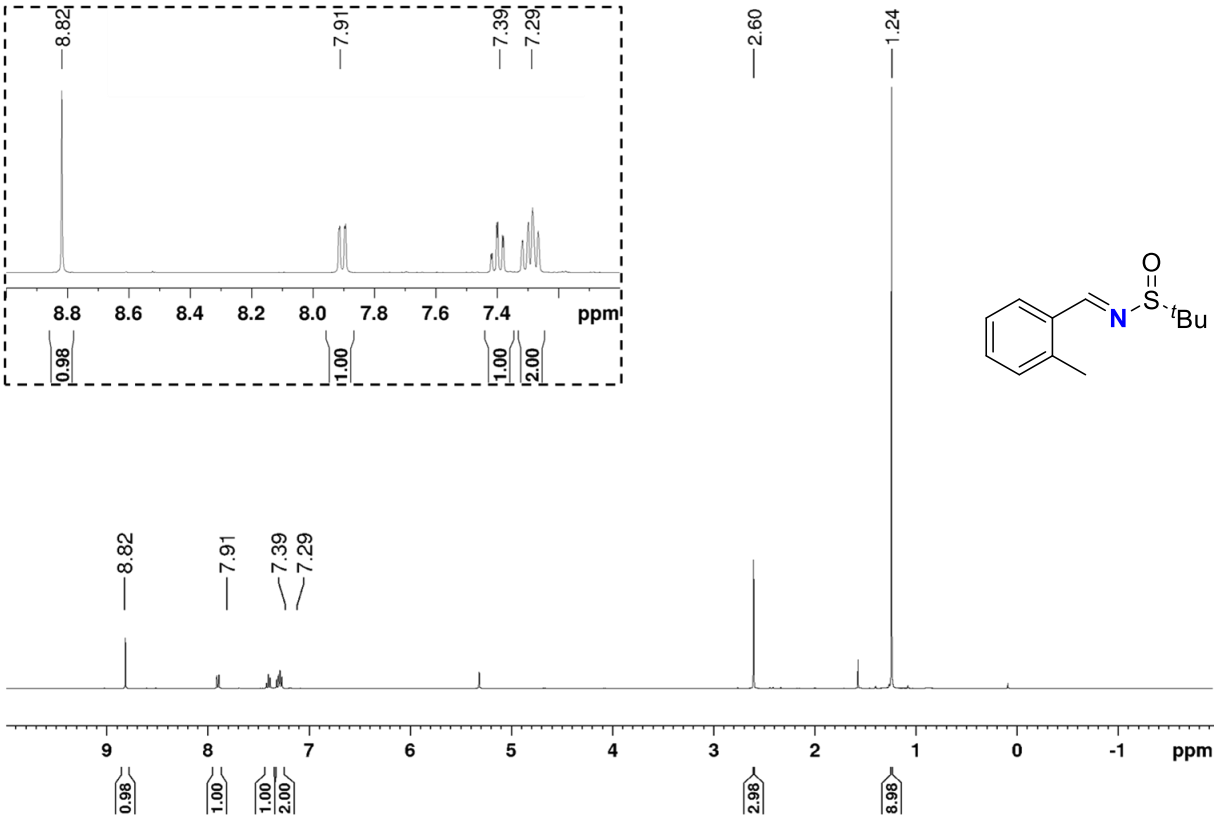


Abbildung 209. ^{1}H-NMR-Spektrum von **51** in CD_2Cl_2 gemessen an einem 400 MHz Spektrometer.

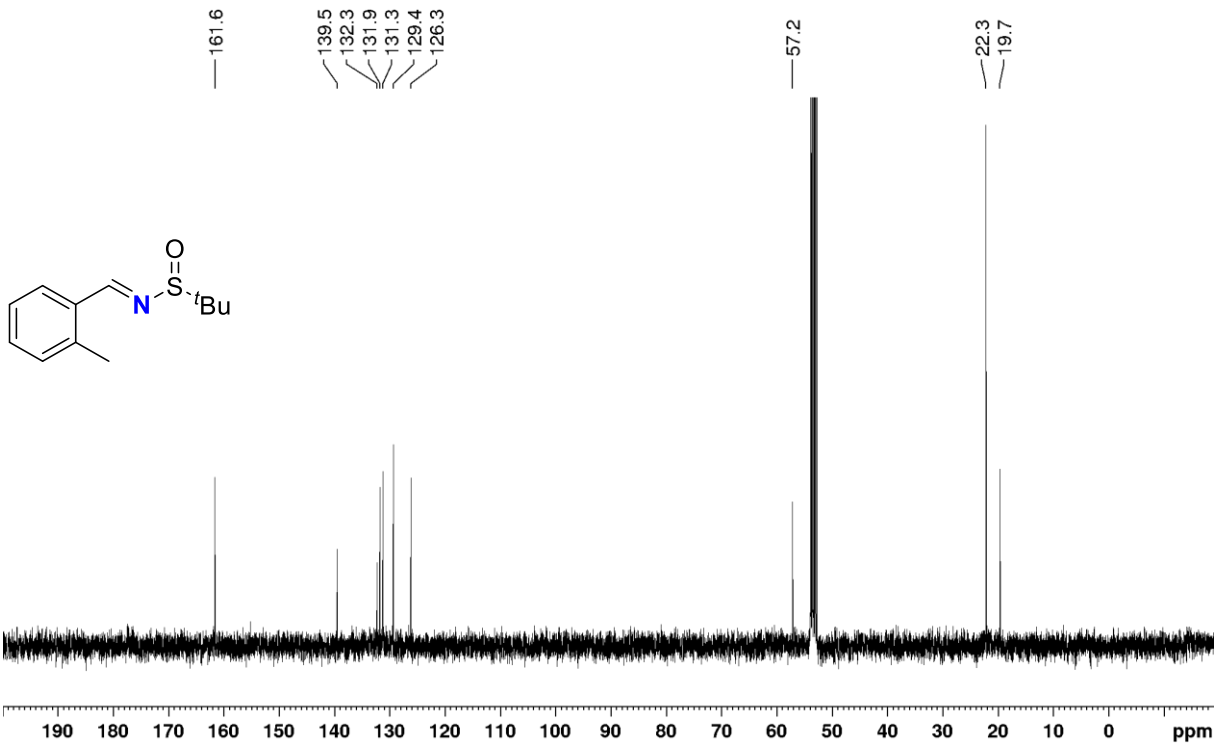


Abbildung 210. ^{13}C-{^{1}H-}-NMR-Spektrum von **51** in CD_2Cl_2 gemessen an einem 400 MHz Spektrometer.

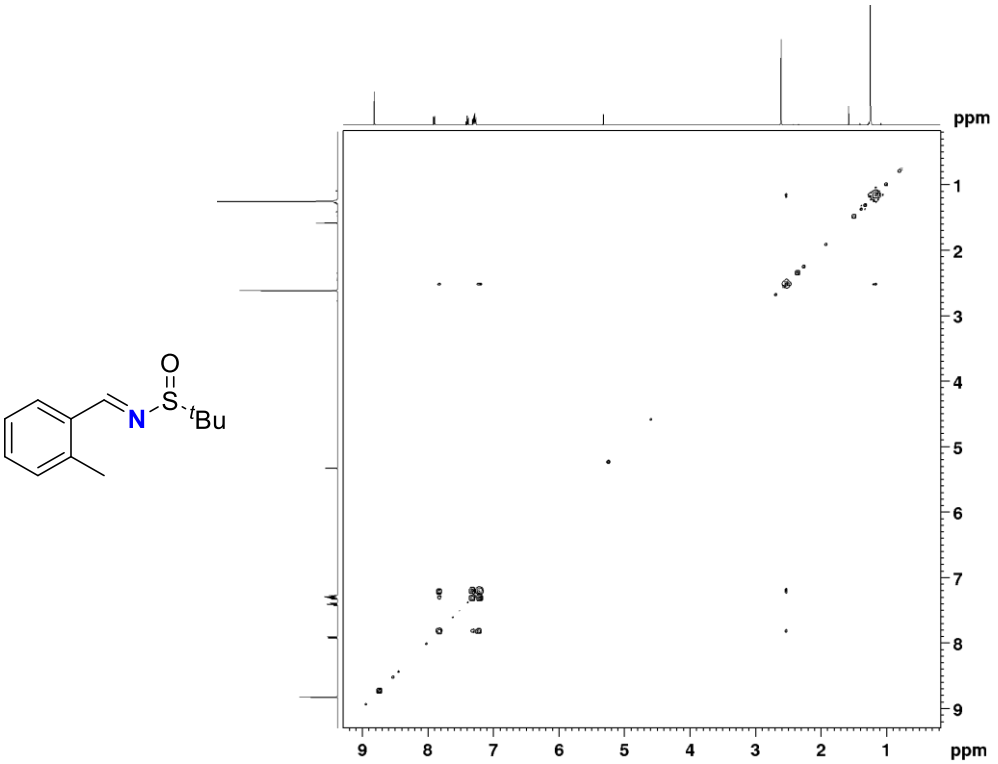


Abbildung 211. ^{1}H-^{1}H-COSY-NMR-Spektrum von **51** in CD_2Cl_2 gemessen an einem 400 MHz Spektrometer.

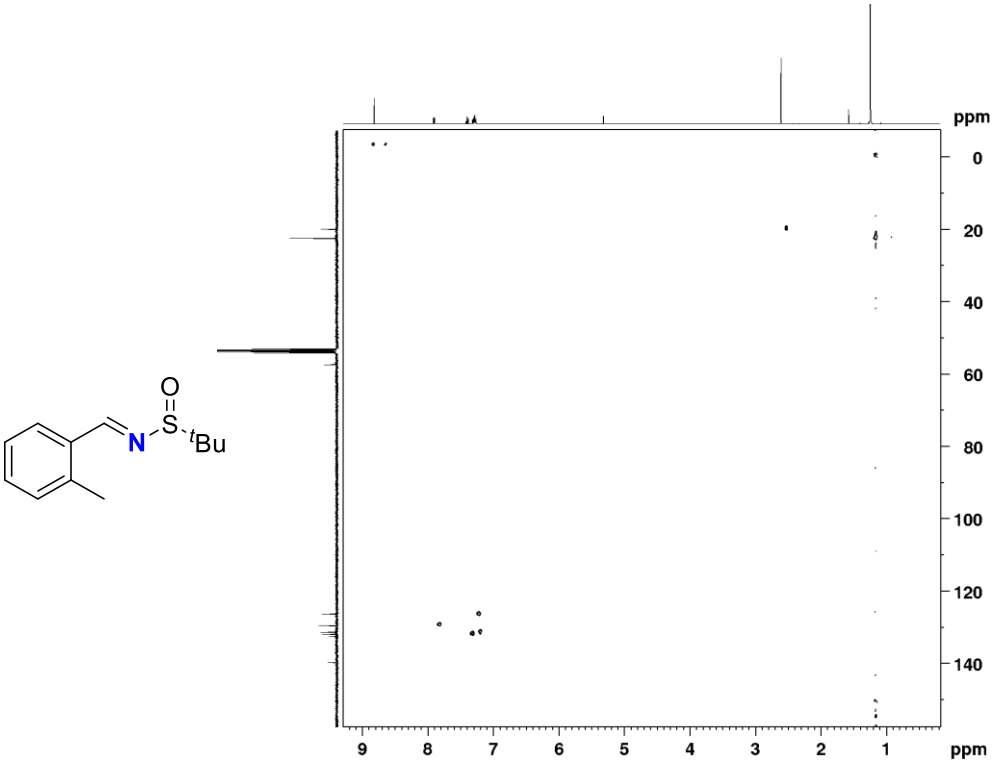


Abbildung 212. ^{1}H-^{13}C-HSQC-NMR-Spektrum von **51** in CD_2Cl_2 gemessen an einem 400 MHz Spektrometer.

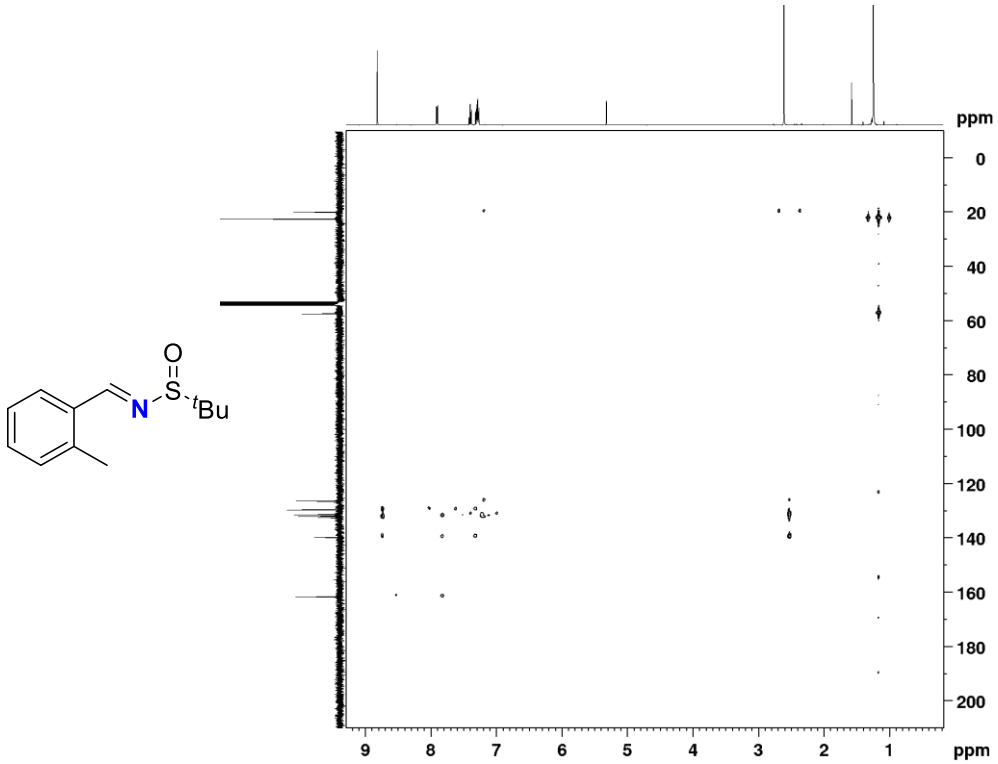
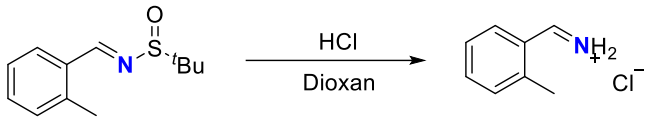
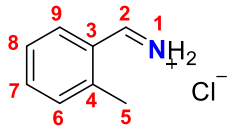


Abbildung 213. ^{1}H-^{13}C-HMBC-NMR-Spektrum von **51** in CD_2Cl_2 gemessen an einem 400 MHz Spektrometer.

6.3.28 Ortho-Tolylmetanimiumchlorid (**52**)



N-(2-methylbenzyliden)-(*tert*-butyl)-sulfinamid (0.5 mg, 2.3 mmol, 1 Äq.) wird in Dioxan (5 mL) gelöst. Unter Rühren wird HCl (4 M in Dioxan, 11 mL, 20 Äq.) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird für 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird evaporiert und der Rückstand mit Diethylether (3 × 10 mL) gewaschen. Der erhaltenen farblose Feststoff wird über Nacht *in vacuo* getrocknet. *ortho*-Tolylmetanimiumchlorid (0.3215 g, 2.1 mmol, 90%) wird als farbloser, amorpher Feststoff erhalten.



$C_8H_{10}NCl$ (155.63 g/mol)

^{1}H-NMR (400 MHz, **$CDCl_3$**): δ = 13.52 (br. s, 2H, H-1), 8.94 (m, 1H, H-2), 8.68 (m, 1H, H-9), 7.61 (m, 1H, H-8), 7.43 (m, 1H, H-7), 7.31 (d, 1H, H-6), 2.58 (s, 3H, H-5) ppm.

HR-MS (ESI): m/z calc. For [M+H]+ 120.08078, found 120.08077.

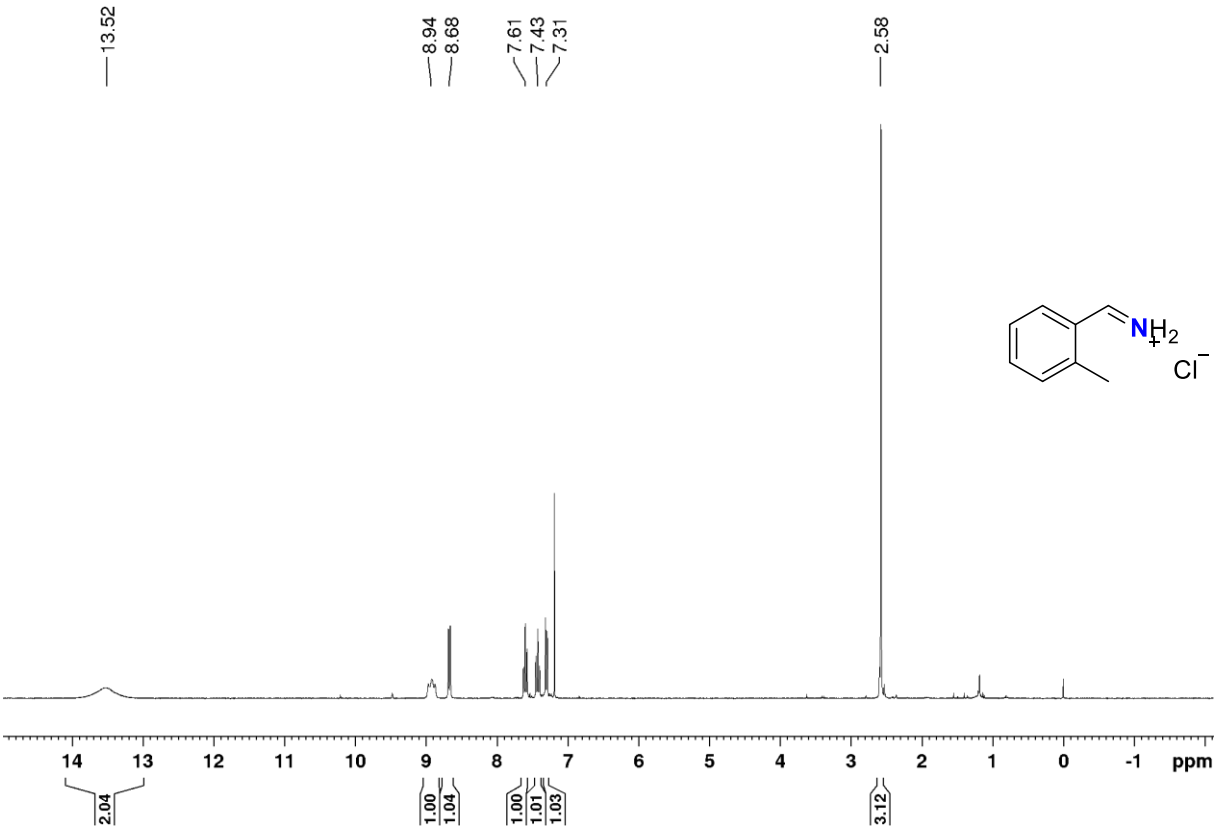
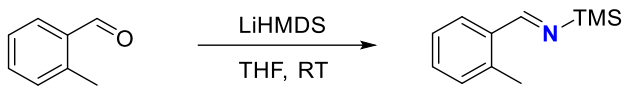
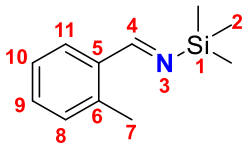


Abbildung 214. ^{1}H-NMR-Spektrum von **52** in $CDCl_3$ gemessen an einem 400 MHz Spektrometer.

6.3.29 N-Trimethylsilyl-ortho-tolylmethanimin (**53**)



Das Benzaldehyd-Derivat (0.4885 g, 4.1 mmol, 1 Äq.) wird in Tetrahydrofuran (5 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Unter Rühren wird eine Lösung von Lithiumhexamethyldisilazid (1 M in Tetrahydrofuran, 4.1 mL, 4.1 mmol, 1 Äq.) zugetropft. Das Gemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt und für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird evaporiert, der Rückstand in Diethylether (5 mL) aufgenommen und mittels Spitzenfilter () filtriert. Das Lösungsmittel und Rückstande der Reaktanden werden in vacuo entfernt. *N*-Trimethylsilyl-*ortho*-tolylmethanimin (0.7302 g, 3.8 mmol, 93%) wird als blas-gelbes Öl erhalten.



$C_{11}H_{17}NSi$ (191.35 g/mol)

^{1}H-NMR (400 MHz, **CD_2Cl_2**): δ = 9.13 (s, 1H, H-4), 7.66 (dd, $^3J_{HH}$ = 7.67 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.46 Hz, 1H, H-11), 7.13 (m, 1H, H-10), 7.05 (m, 1H, H-9), 7.00 (dm, $^3J_{HH}$ = 7.61 Hz, 1H, H-8) 2.38 (s, 3H, H-7), 0.05 (s, 9H, H-2) ppm.

HR-MS (ESI): m/z calc. For [M+H]+ 192.12030, found 192.12041.

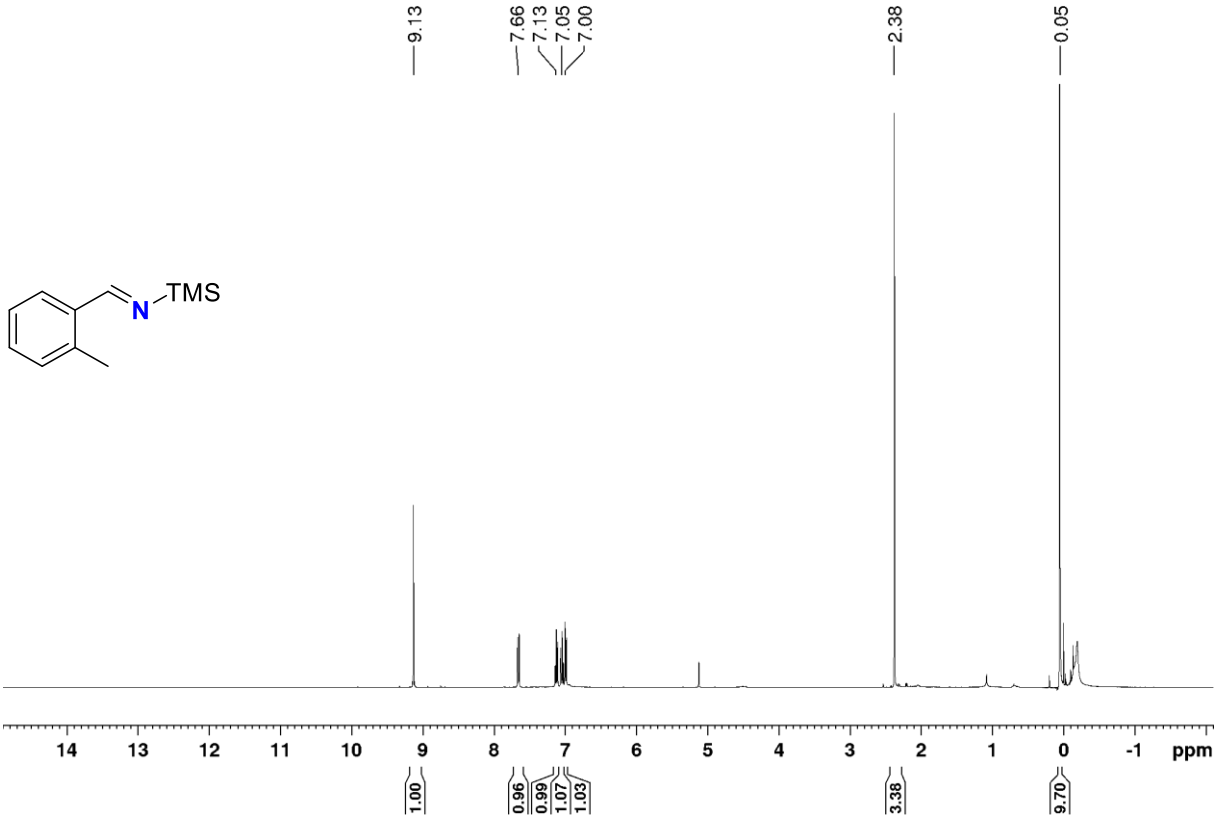
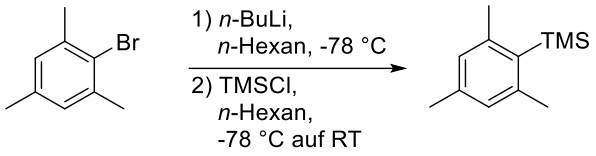
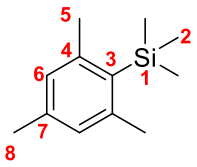


Abbildung 215. ^{1}H-NMR-Spektrum von **53** in CD_2Cl_2 gemessen an einem 400 MHz Spektrometer.

6.3.30 2-Trimethylsilylmesitylen



2-Brommesitylen (5 g, 25 mmol, 1 Äq.) wird in Tetrahydrofuran (30 mL) gelöst und auf -78 °C gekühlt. Die Lösung wird unter Rühren tropfenweise mit n-BuLi (2.5 M in *n*-Hexan, 10.4 mL, 26 mmol, 1.05 Äq.) versetzt und nach beendeter Zugabe für 30 Minuten gerührt. Trimethylsilylchlorid (3.3 mL, 26 mmol, 1.05 Äq.) wird auf einmal zugegeben und das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 16 Stunden wird das Reaktionsgemisch vorsichtig mit ges. Natriumchlorid-Lösung (15 mL) versetzt und VE-Wasser (15 mL) zugegeben. Die wässrige Phase wird mit Ethylacetat (3 × 30 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit ges. Natriumchlorid-Lösung (100 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Nach der Evaporation des Lösungsmittels wird das Rohprodukt säulenchromatographischer Aufreinigung (Silica, *n*-Hexan/ Ethylacetat Gradient). Das Produkt wird als farbloses Öl (4.05 g, 21 mmol, 84%) erhalten.



$C_{12}H_{20}Si$ (192.38 g/mol)

^{1}H-NMR (400 MHz, **$CDCl_3$**): δ = 6.80 (s, 2H, H-6), 2.41 (s, 6H, H-5), 2.24 (s, 3H, H-8), 0.38 (s, 9H,H-2) ppm.

^{29}Si-{^{1}H}-NMR (80 MHz, **$CDCl_3$**): δ = -5.5 ppm.

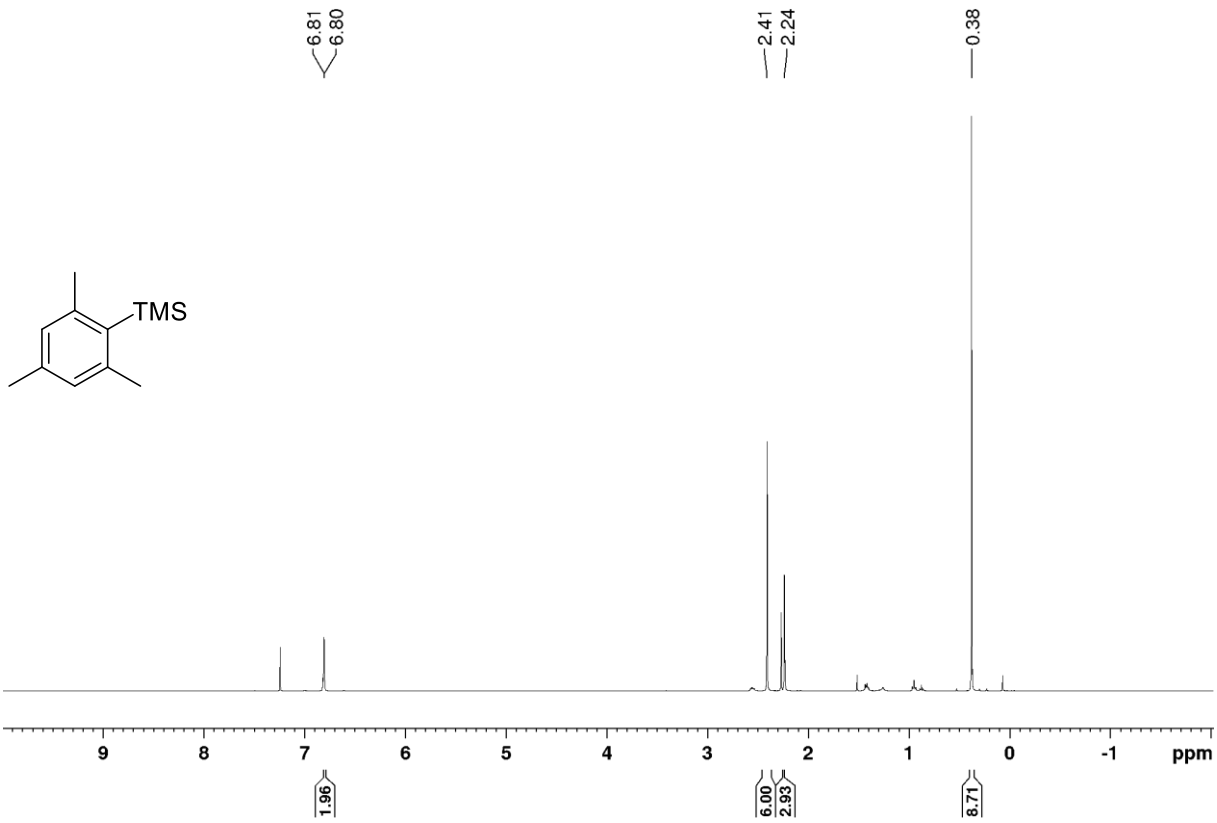


Abbildung 216. ^{1}H-NMR-Spektrum von 2-Trimethylsilylmesitylen in $CDCl_3$ gemessen an einem 400 MHz Spektrometer.

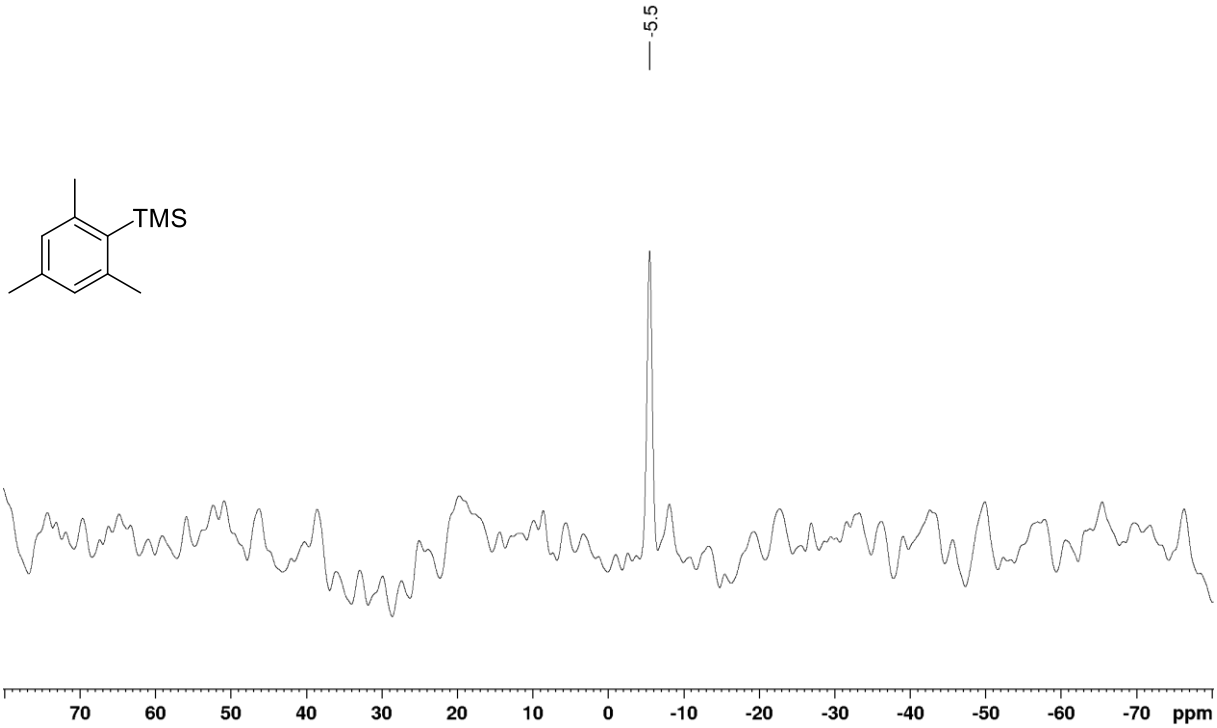
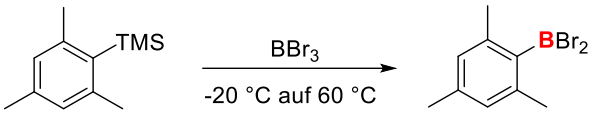
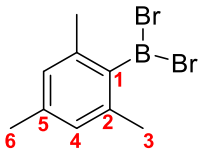


Abbildung 217. ^{29}Si-{^{1}H}-NMR-Spektrum von 2-Trimethylsilylmesitylen in $CDCl_3$ gemessen an einem 300 MHz Spektrometer.

6.3.31 B, B-di -Brom-B-mesitylboran



2-Trimethylsilyl-mesitylen (4.87 g, 25 mmol, 1 Äq.) wird vorgelegt und bei -20 °C mit Bortribromid (2.9 mL, 30 mmol, 1.2 Äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird für 30 Minuten bei -20 °C gerührt und für zwei Stunde auf 60 °C erhitzt. Das überschüssige Bortribromidwird *in vacuo* in eine Kühlfalle überführt. Das Rohprodukt wird mittels Vakuumdestillation (8-10 · 10^{-3} mbar, 53 °C) aufgereinigt. Das Produkt wird als farbloses Öl (7.13 g, 24.6 mmol, 97%) erhalten.



$C_9H_{11}BBr_2$ (289.81 g/mol)

^{1}H-NMR (400 MHz, **$CDCl_3$**): δ = 6.75 (s, 2H, H-4), 2.24 (s, 6H, H-3), 2.22 (s, 3H, H-6) ppm.

^{11}B-{^{1}H}-NMR (80 MHz, **$CDCl_3$**): δ = 62.3 ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (80 MHz, **$CDCl_3$**): δ = 140.0, 136.0, 128.8, 128.0, 21.7, 21.2 ppm.

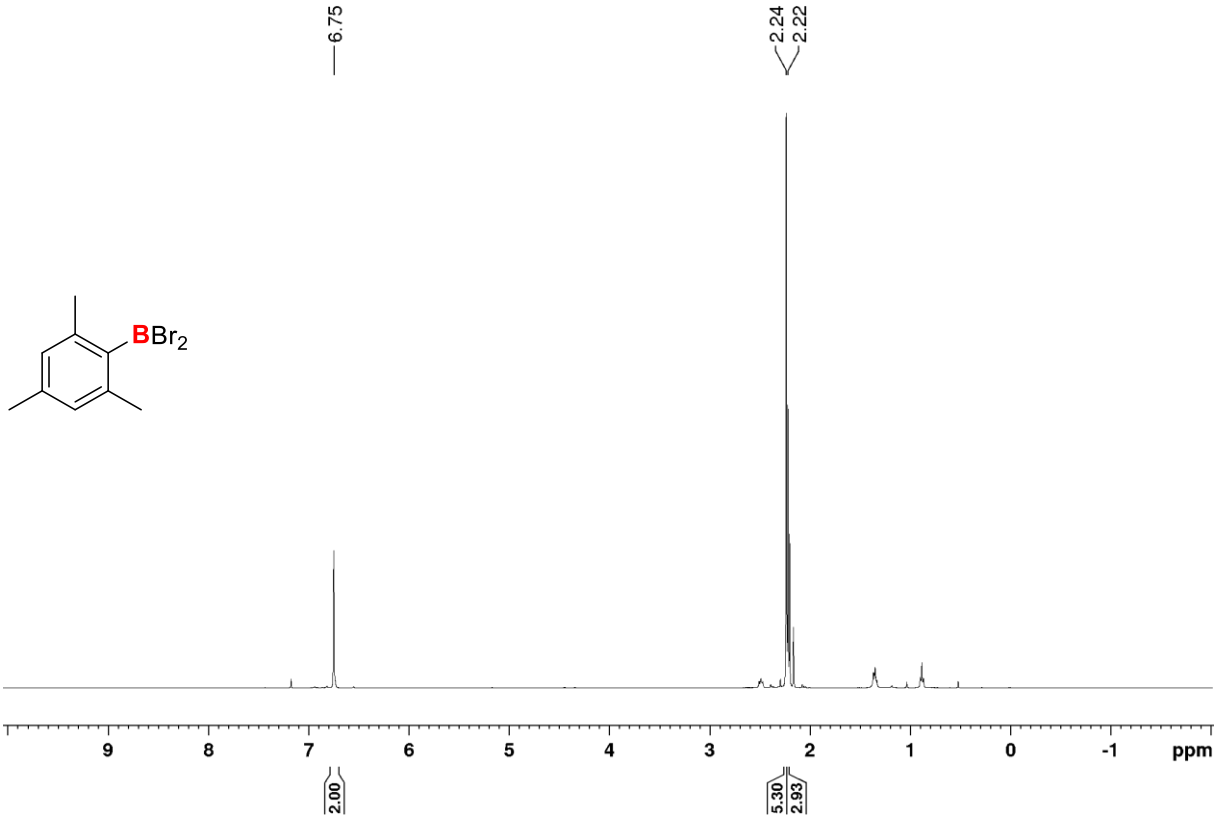


Abbildung 218. ^{1}H-NMR-Spektrum von B, B-di -Brom-B-mesitylboran in $CDCl_3$ gemessen an einem 400 MHz Spektrometer.

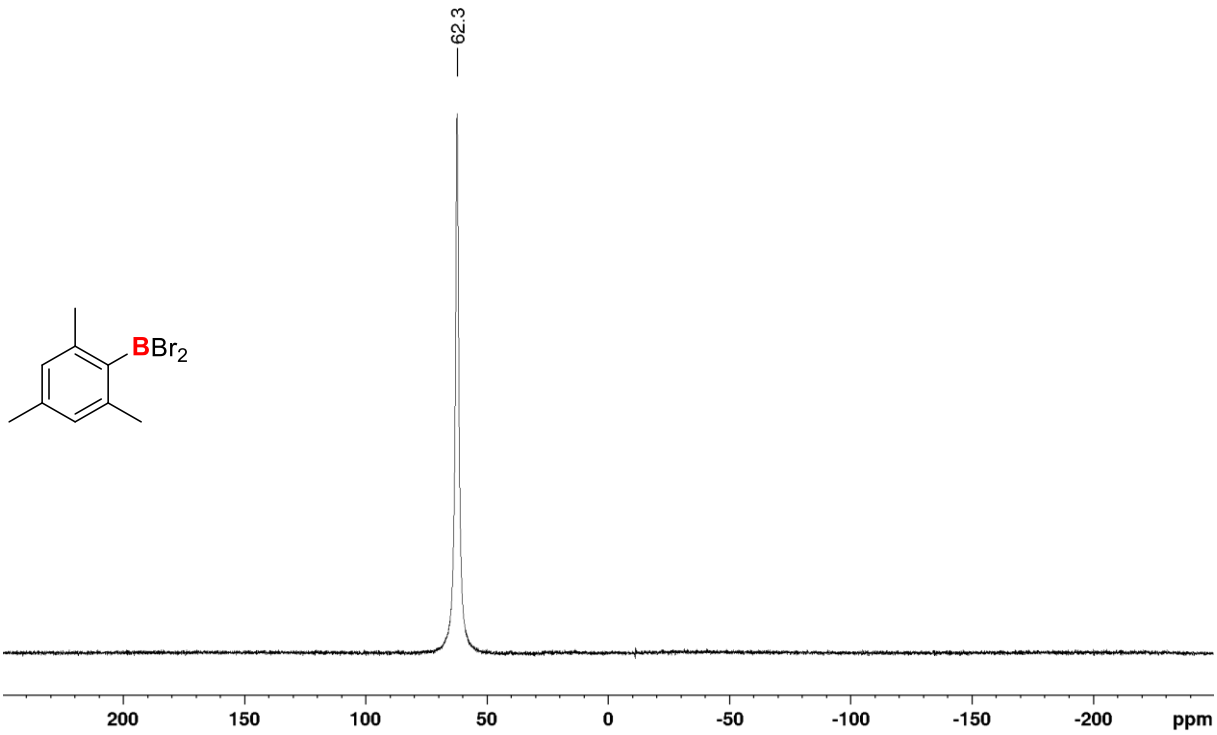


Abbildung 219. ^{11}B-{^{1}H}-NMR-Spektrum von B, B-di -Brom-B-mesitylboran in $CDCl_3$ gemessen an einem 400 MHz Spektrometer.

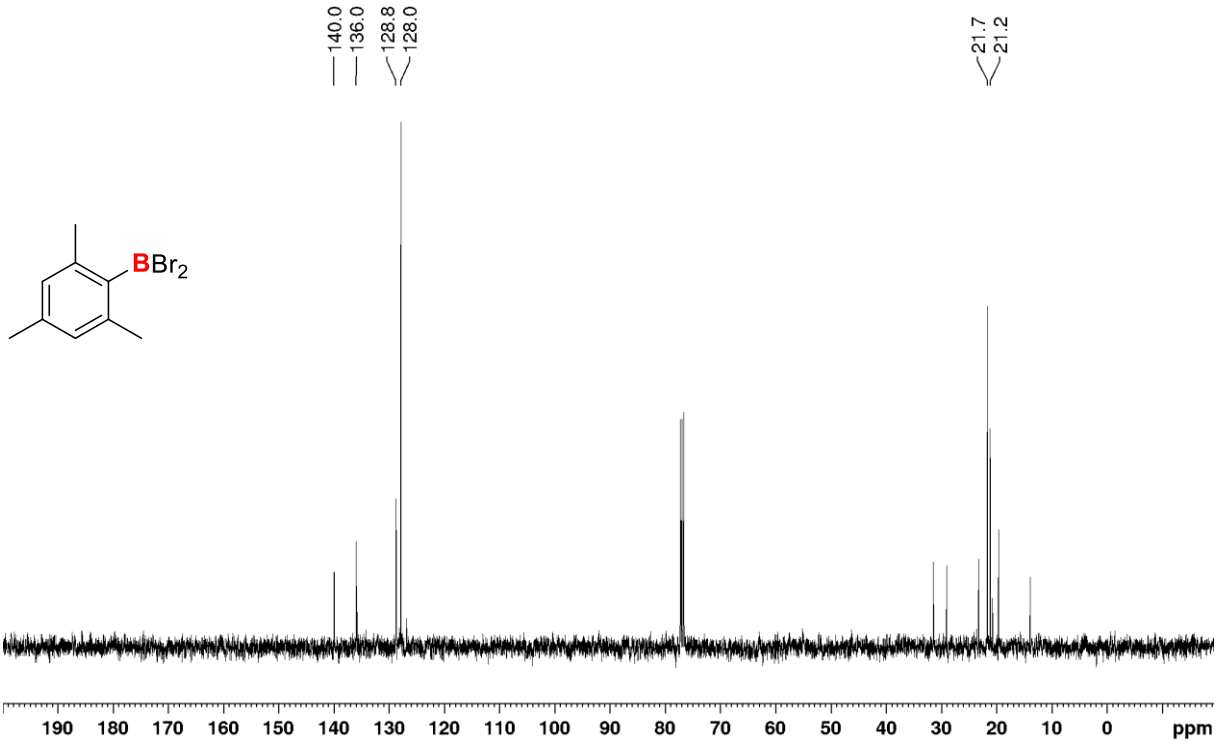
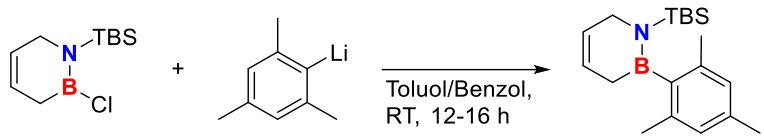
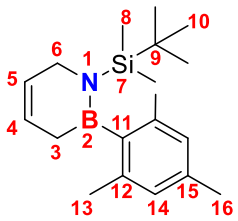


Abbildung 220. ^{13}C-{^{1}H}-NMR-Spektrum von B, B-di -Brom-B-mesitylboran in $CDCl_3$ gemessen an einem 400 MHz Spektrometer.

6.3.32 1-(tert-Butyldimethylsilyl)-2-mesityl-1,2,3,6-tetrahydroazaborinin (**60**)



1-(tert-Butyldimethylsilyl)-2-chlor-1,2,3,6-tetrahydro-1,2-azaborinin (0.5 g, 2.2 mmol, 1 Äq.) wird in Benzol (1 mL) gelöst. Unter Rühren wird Mesityllithium (.055 g, 4.4 mmol, 2 Äq.) portionsweise zugegeben und für 16 Stunden bei Raumtemperatur weitergerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit VE-Wasser (10 mL) versetzt und die wässrige Phase mit Cyclohexan (3 × 10 mL). Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. Natriumchlorid-Lösung (20 mL) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer evaporiert. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Silica, *n*-Hexan/Dichlormethan Gradient) wird das Produkt als farbloser Feststoff (0.5767 g, 1.8 mmol, 85%) erhalten.



$C_{19}H_{32}BNSi$ (313.37 g/mol)

^{1}H-NMR (600 MHz, **CD_2Cl_2**): δ = 6.70(s, 2H, H-14), 5.97 (m, 1H, H-4), 5.85 (m, 1H, H-5), 3.73 (m, 2H, H-6), 2.23 (s, 3H, H-16), 2.14 (s, 6H, H-13), 1.59 (m, 2H, H-3), 0.93 (s, 9H, H-10), -0.21 (s, 6H, H-8) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (151 MHz, **CD_2Cl_2**): δ = 137.0, 135.8, 127.5, 126.7, 125.9, 44.9, 27.8, 21.8, 20.8, 19.1, -4.2 ppm.

^{11}B-{^{1}H}-NMR (193 MHz, **CD_2Cl_2**): δ = 49.5 ppm.

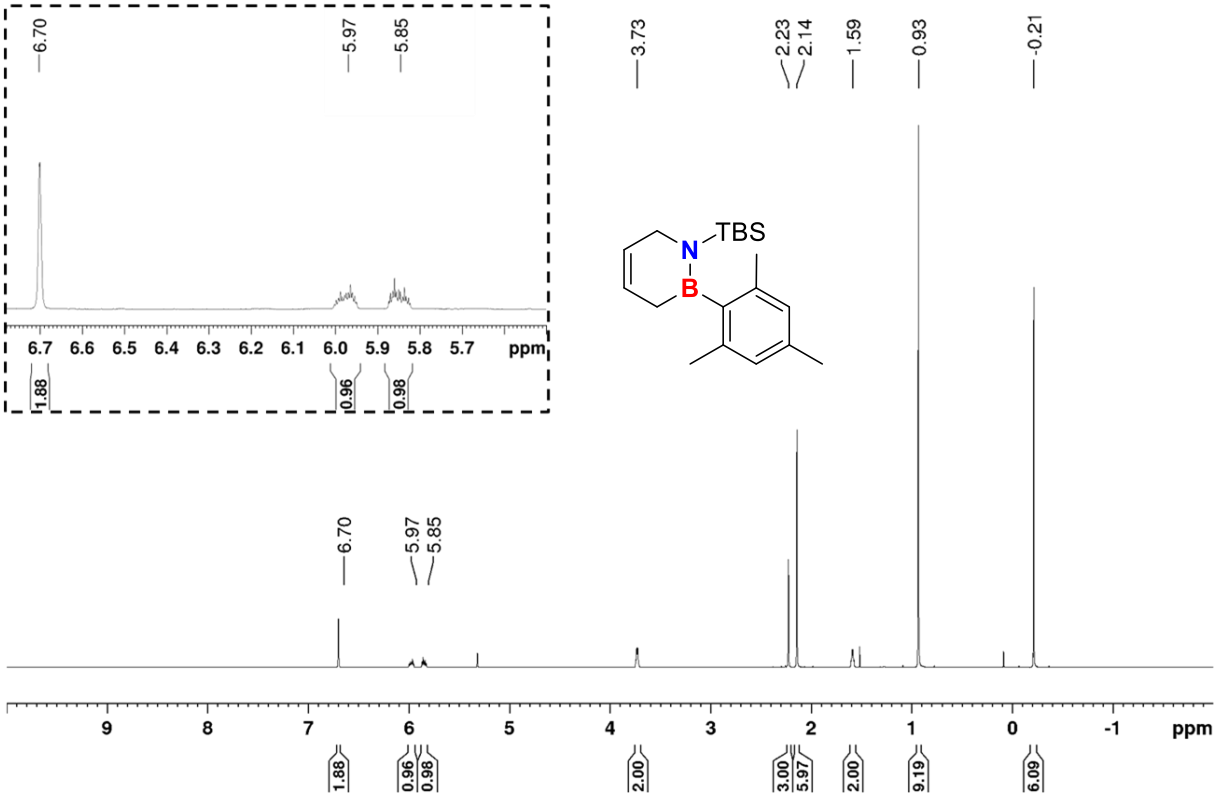


Abbildung 221. ^{1}H-NMR-Spektrum von **60** in CD_2Cl_2 gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

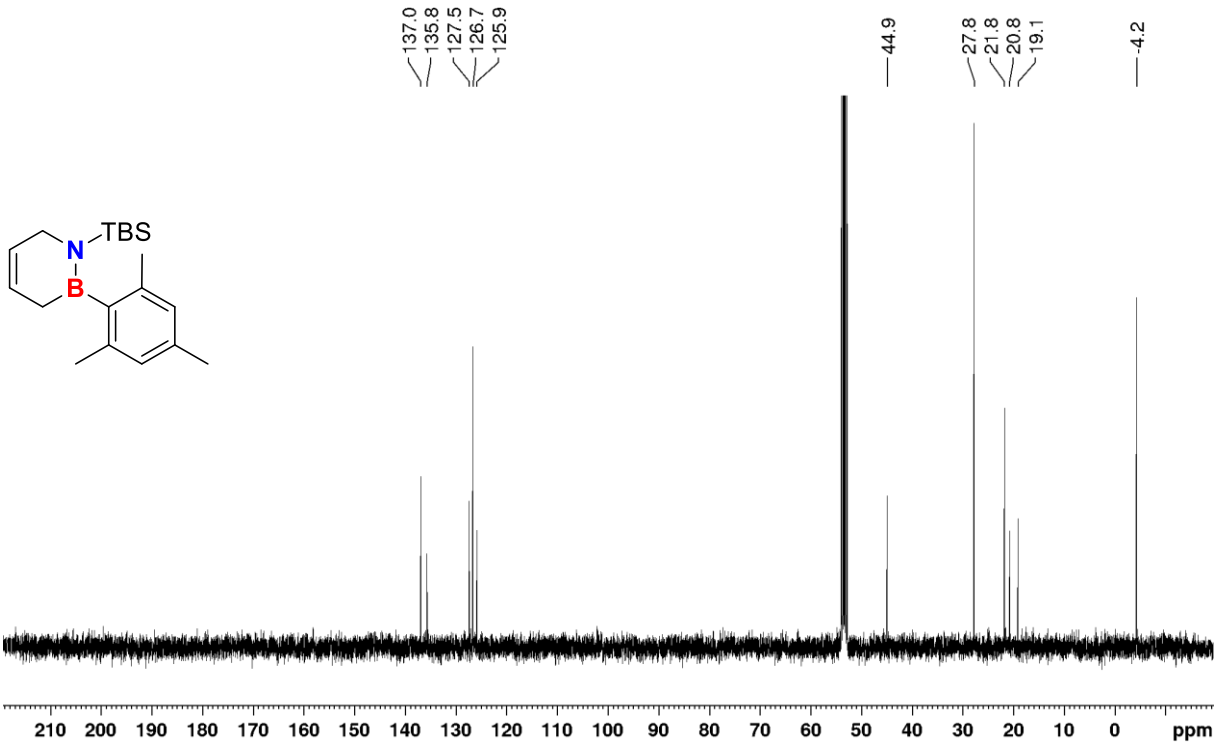


Abbildung 222. ^{13}C-{^{1}H}-NMR-Spektrum von **60** in CD_2Cl_2 gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

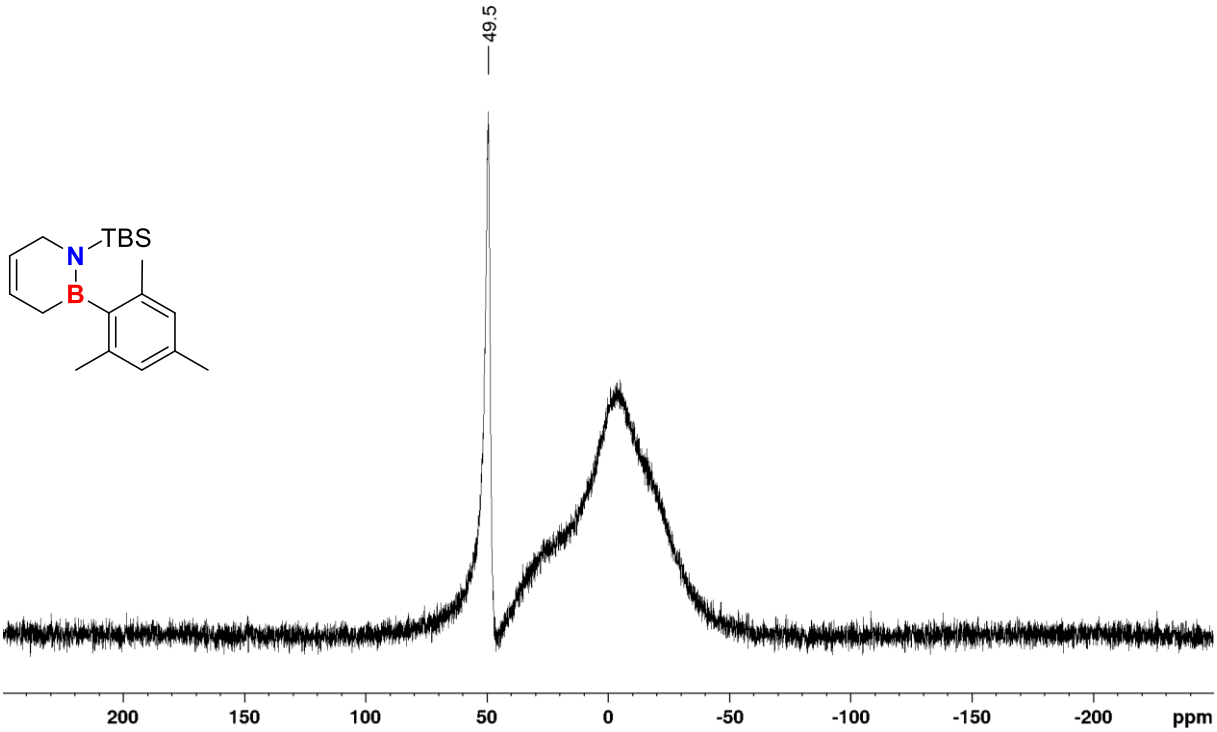


Abbildung 223. ^{11}B-{^{1}H}-NMR-Spektrum von **60** in CD_2Cl_2 gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

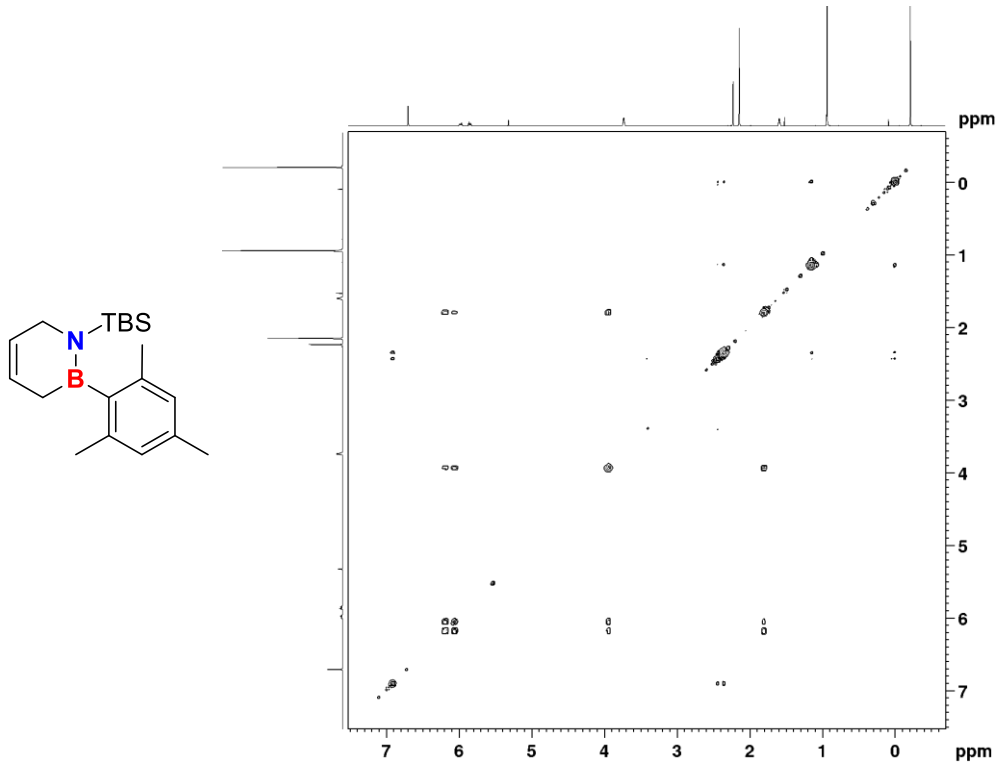


Abbildung 224. ^{1}H-^{1}H-COSY-NMR-Spektrum von **60** in CD_2Cl_2 gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

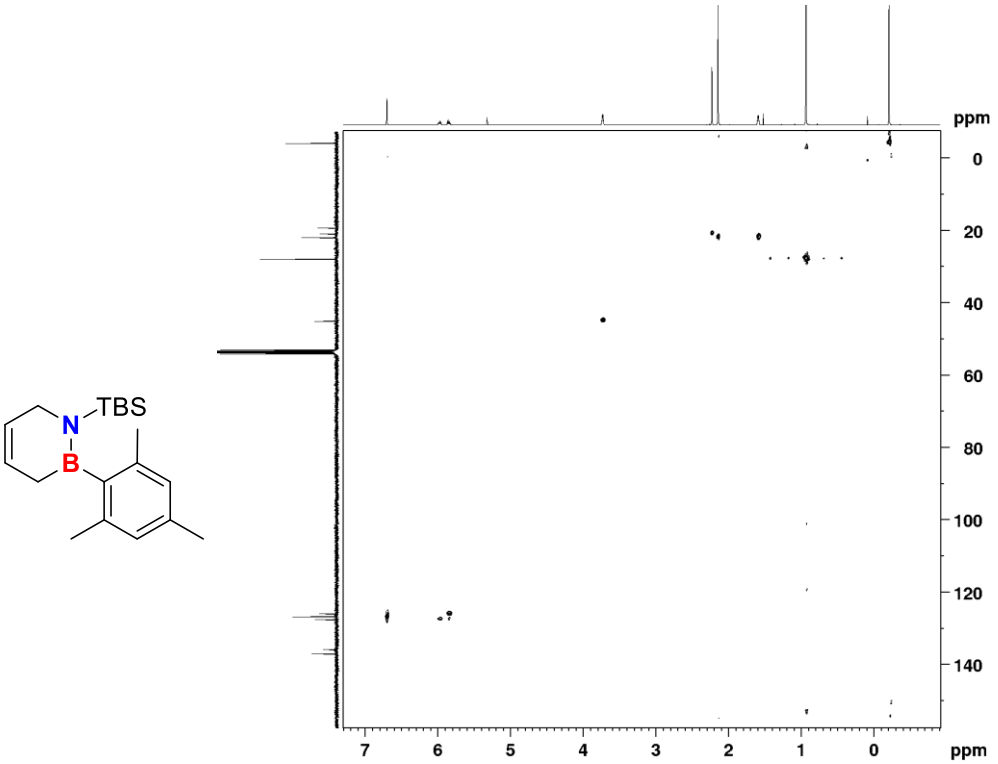


Abbildung 225. ^{1}H-^{13}C-HSQC-NMR-Spektrum von **60** in CD_2Cl_2 gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

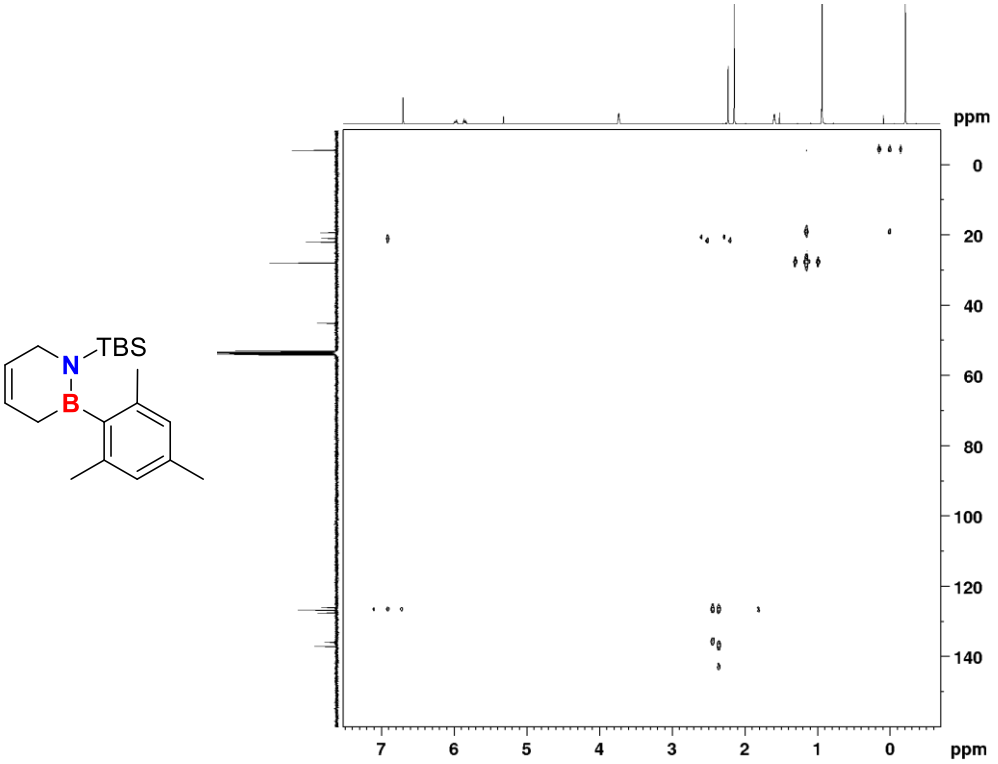
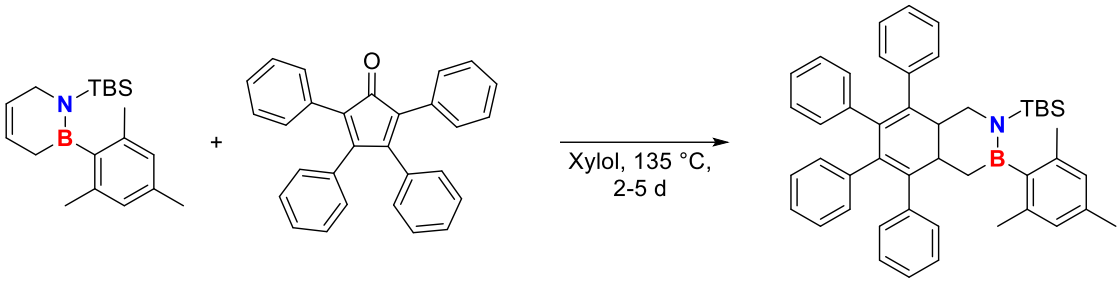
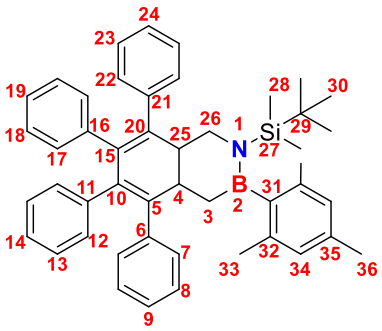


Abbildung 226. ^{1}H-^{13}C-HMBC-NMR-Spektrum von **60** in CD_2Cl_2 gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

6.3.32 2-(tert-butyldimethylsilyl)-3-mesityl-5,6,7,8-tetraphenyl-1,2,3,4,4a,8a-hexahydroben-zo[d]-1,2azaborinine (**64**)



1-(*tert*-Butyldimethylsilyl)-2-mesityl-1,2,3,6-tetrahydroazaborinin (70.3 mg, 0.22 mmol, 1 Äq.) und tetra-Phenylcyclopentadienon (88.1 mg, 0.22 mmo, 1 Äq.) werden in Xylol (10 mL) gelöst und für 12 Tage auf 155 °C zum Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wird evaporiert und das Rohprodukt mittels Säulchenchromatographie (Silica, *n*-Hexan/Dichlormethan Gradient) aufgereinigt. Das Produkt wird als farbloser, fester Schau (139.9 mg, 0.21 mmol, 93%) erhalten.



$C_{47}H_{52}BNSi$ (669.83 g/mol)

^{1}H-NMR (600 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 7.14 (m, 4H, H-*Ph*), 7.07 (m, 3H, H- *Ph*), 7.03 (m, 1H, H-*Ph*), 6.97 (m, 2H, H- *Ph*), 6.83 (m, 8H, H- *Ph*), 6.73 (br. S, 2H, H-*Ph*), 6.62 (s, 1H, H-34), 6.52 (s, 1H, H-34), 3.93 (dd, 1H, H-26), 3.57 (m, 1H, H-25), 3.53 (dd, 1H, H-26), 2.91 (m, 1H, H-4), 2.15 (s, 3H, H-33), 2.14 (s, 3H, H-33), 1.55 (s, 3H, H-36), 1.36 (m, 2H, H-3), 0.95 (s, 9H, H-30), -0.14 (s, 3H, H-28), -0.53 (s, 6H, H-28) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (151 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 143.1, 142.1, 141.8, 141.1, 140.8, 140.4, 138.0, 137.8, 137.6, 136.7, 136.5, 135.8, 131.2, 131.2, 130.0, 129.1, 127.7, 127.3, 126.9, 126.8, 126.6, 126.2, 125.8, 125.4, 125.1, 45.1, 43.6, 36.0, 31.7, 28.0, 23.5, 22.8, 21.9, 21.7, 20.8, 19.3, 14.0, 0.9, -4.2, -4.4 ppm

^{11}B-{^{1}H}-NMR (193 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 49.9 ppm.

HR-MS (APCI): m/z calc. For [M+H]+ 254.20776, found 254.20730.

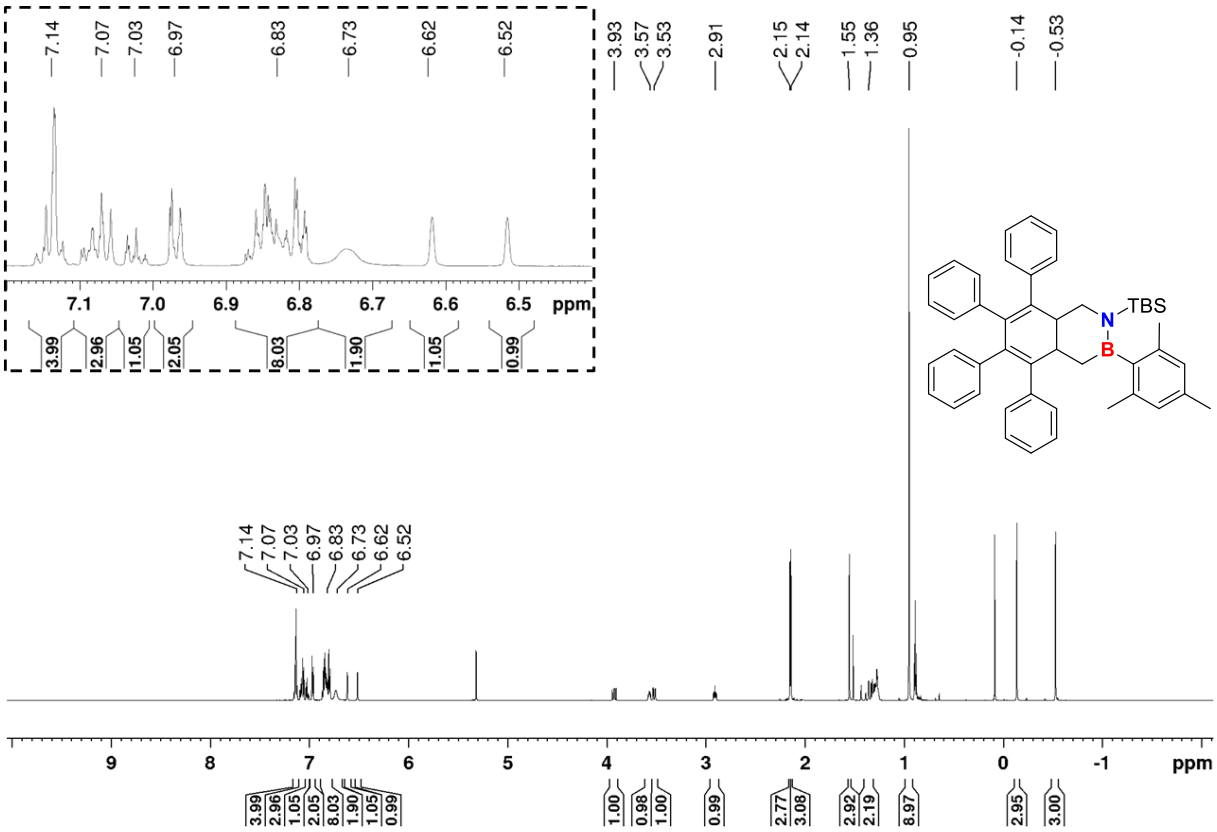


Abbildung 227. ^{1}H-NMR-Spektrum von **64** in CD_2Cl_2 gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

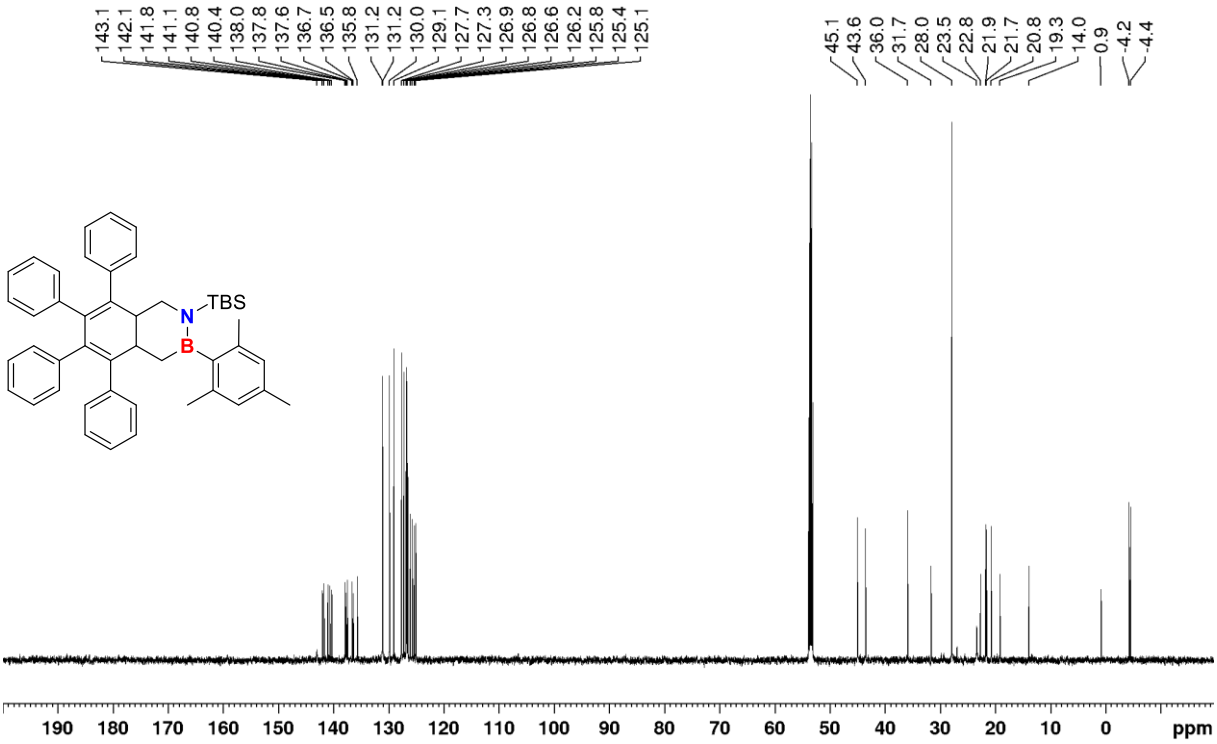


Abbildung 228. ^{13}C-{^{1}H}-NMR-Spektrum von **64** in CD_2Cl_2 gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

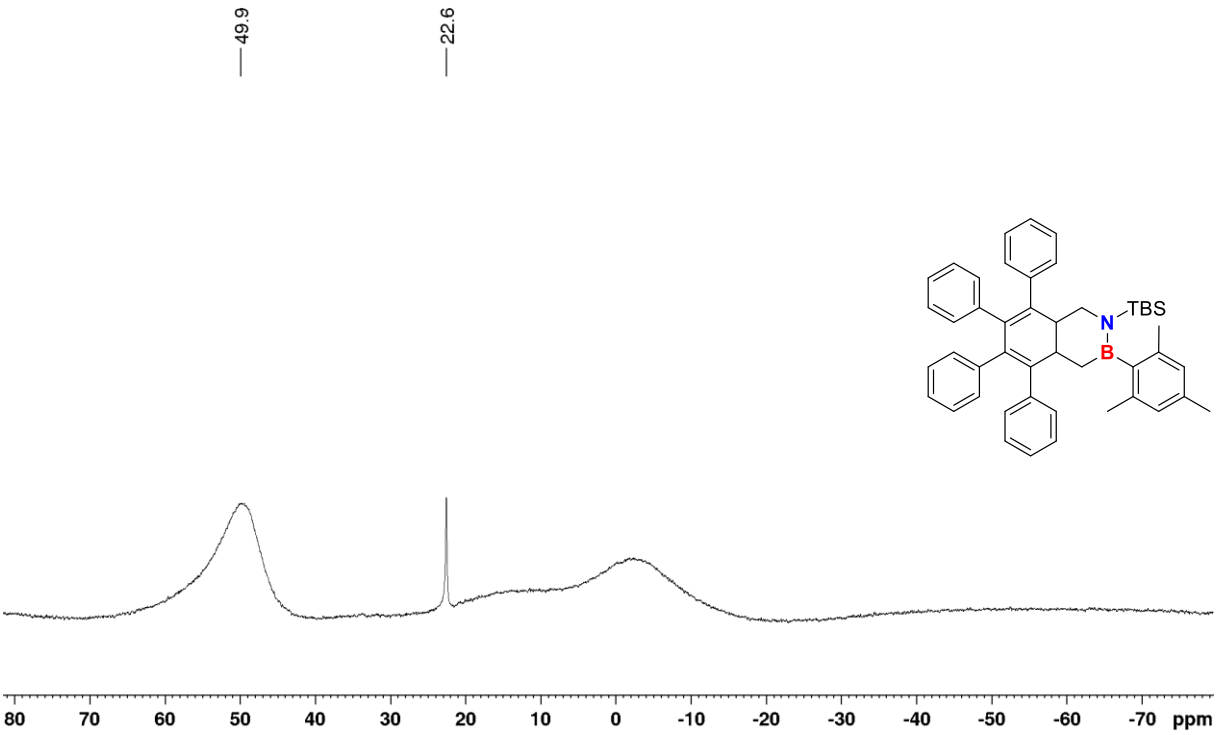


Abbildung 229. ^{11}B-{^{1}H}-NMR-Spektrum von **64** in CD_2Cl_2 gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

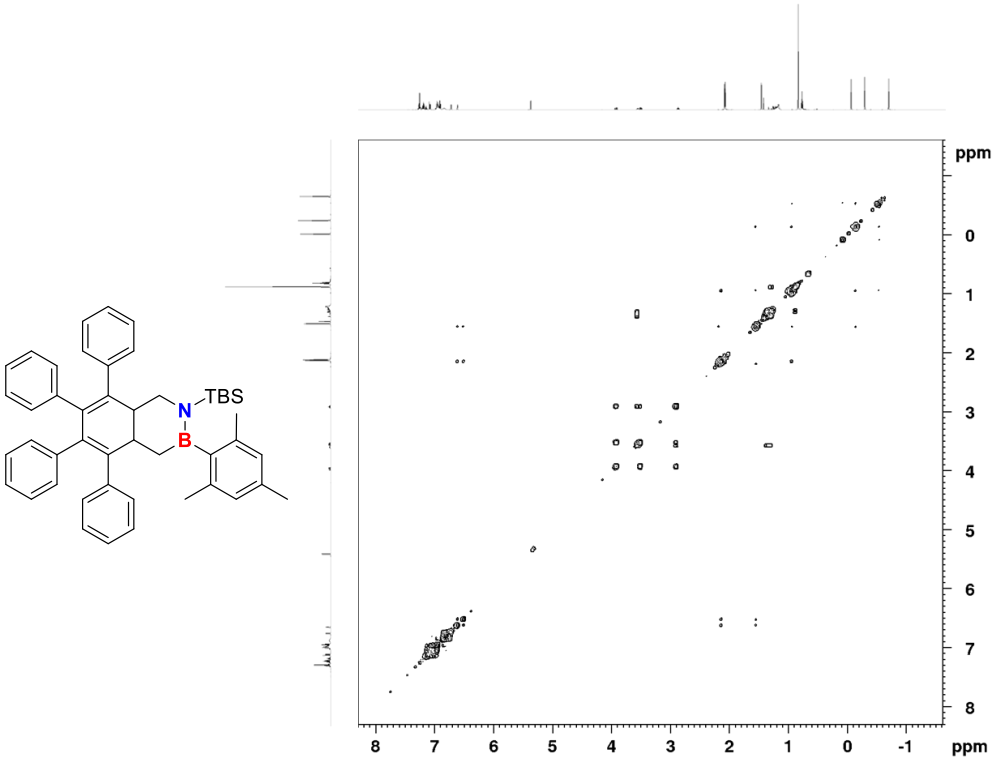


Abbildung 230. ^{1}H-^{1}H-COSY-NMR-Spektrum von **64** in CD_2Cl_2 gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

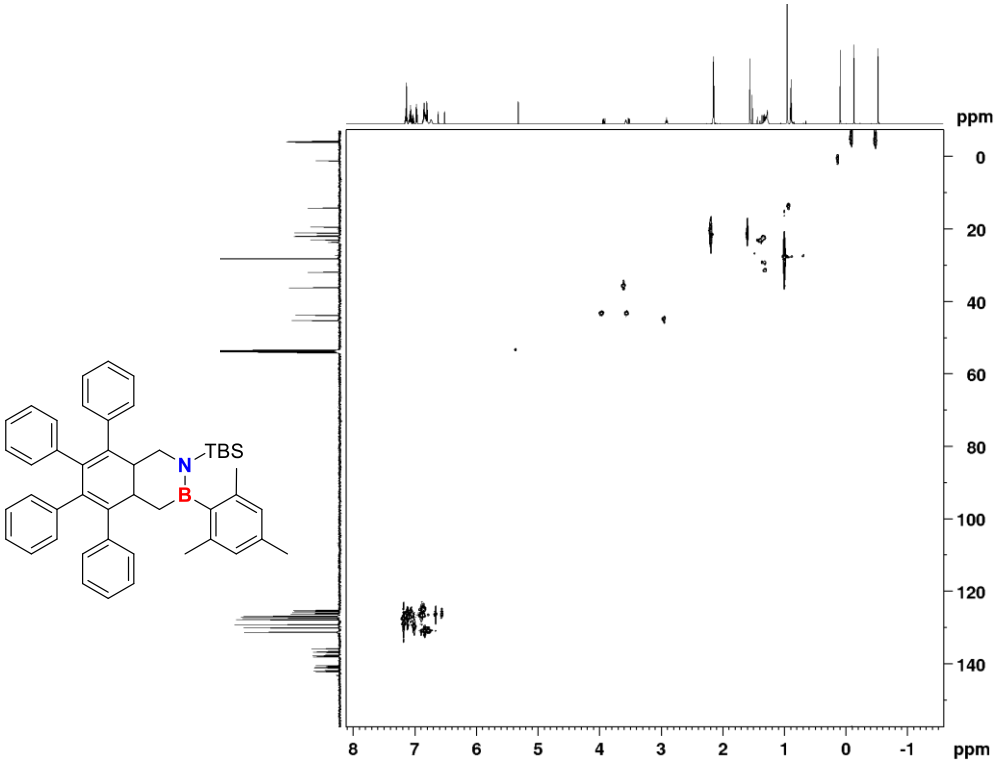


Abbildung 231. ^{1}H-^{13}C-HSQC-NMR-Spektrum von **64** in CD_2Cl_2 gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

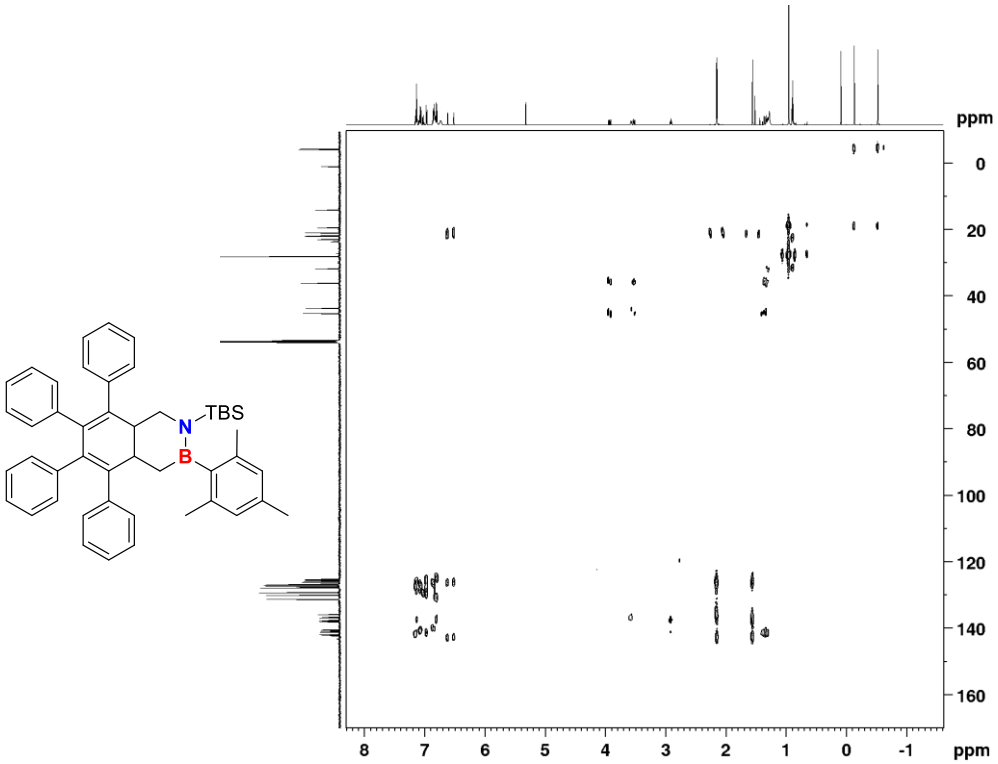
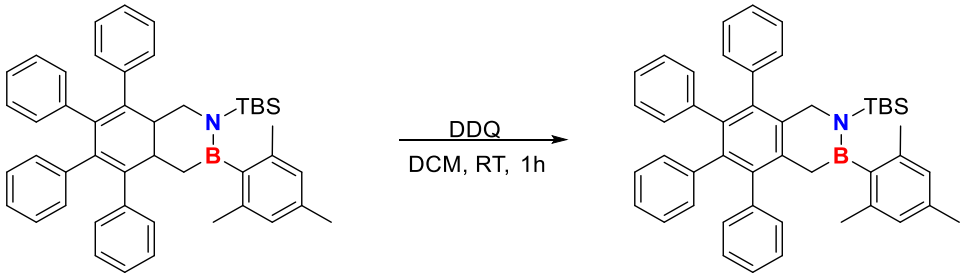
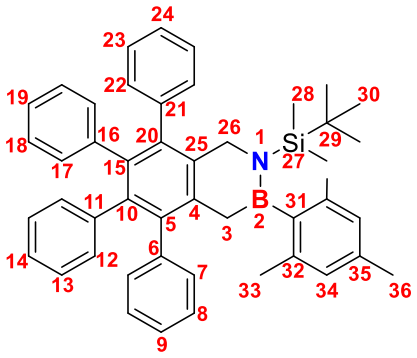


Abbildung 232. ^{1}H-^{13}C-HMBC-NMR-Spektrum von **64** in CD_2Cl_2 gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

6.3.33 2-(tert-butyldimethylsilyl)-3-mesityl-5,6,7,8-tetraphenyl-1,2,3,4-tetrahydrobenzo[d]-1,2-azaborinine (**65**)



2-(*tert*-Butyldimethylsilyl)-3-mesityl-5,6,7,8-tetraphenyl-1,2,3,4,4a,8a-hexahydrobenzo-[d]-1,2-azaborinine (25 mg, 37 µmol, 1 Äq.) und 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon (8.5 mg, 37 µmol, 1 Äq.) werden in Dichlorethan (3 mL) gelöst und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird *in vacuo* entfernt und das Rohprodukt mittels Säulchenchromatographie (Silica, *n*-Hexan/Dichlormethan Gradient) gereinigt. Das Produkt wird als farbloser Feststoff (24.9 mg, 37 µmol, quant.) isoliert.



$C_{47}H_{50}BNSi$ (667.82 g/mol)

^{1}H-NMR (600 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 7.14 (m, 10 H, H-*Ph*), 6.86 (m, 10 H- *Ph*), 6.68 (s, 2H, H-34), 4.17 (s, 2H, H-26), 2.21 (s, 3H, H-36), 2.12 (s, 2H, H-3), 2.10 (s, 6H, H-33), 0.70 (s, 9H, H-30), -0.40 (s, 6H, H-28) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (151 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 142.2, 141.3, 141.1, 140.2, 139.6, 139.5, 137.6, 137.0, 137.0, 136.1, 136.0, 131.7, 131.4, 131.0, 130.5, 127.4, 126.7, 126.5, 126.4, 126.4, 125.9, 125.1, 125.1, 60.3, 48.3, 27.6, 27.0, 22.3, 20.9, 19.1, -4.3 ppm.

^{11}B-{^{1}H}-NMR (193 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 49.9 ppm.

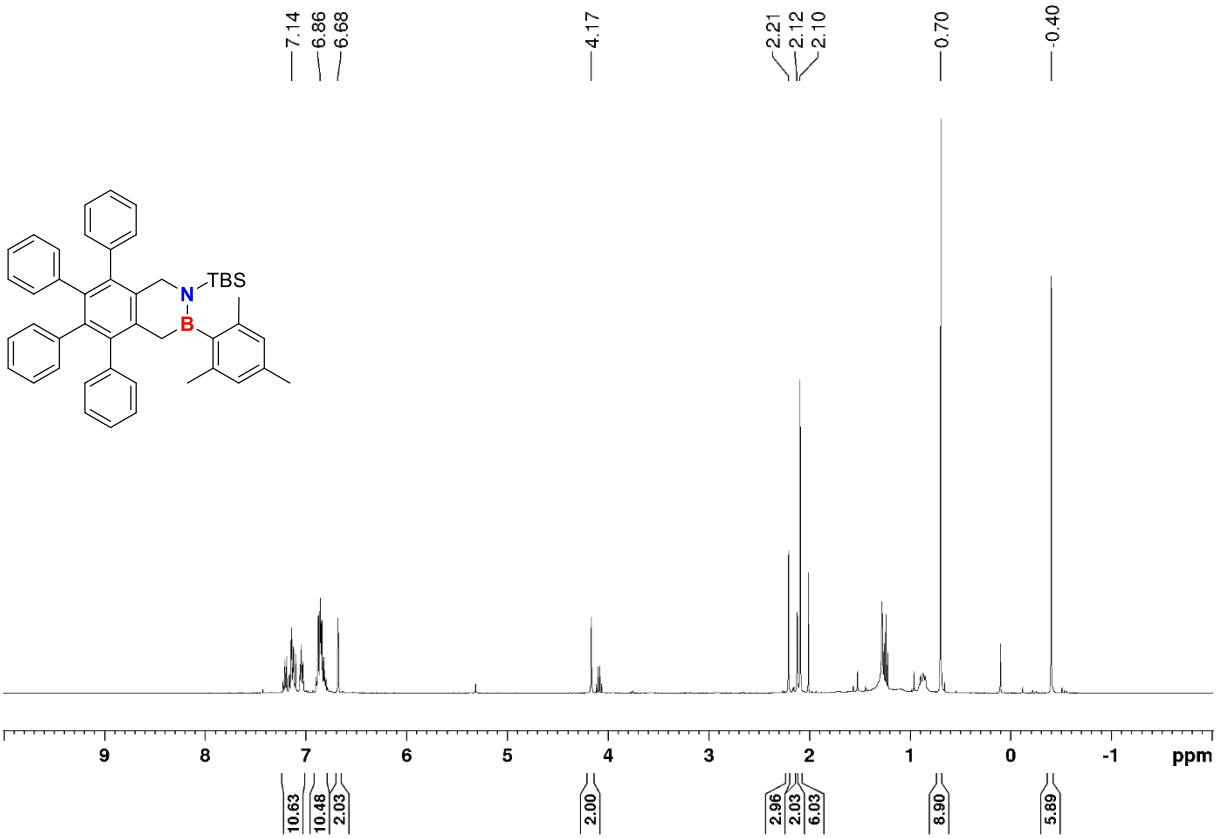


Abbildung 233. ^{1}H-NMR-Spektrum von **65** in CD_2Cl_2 gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

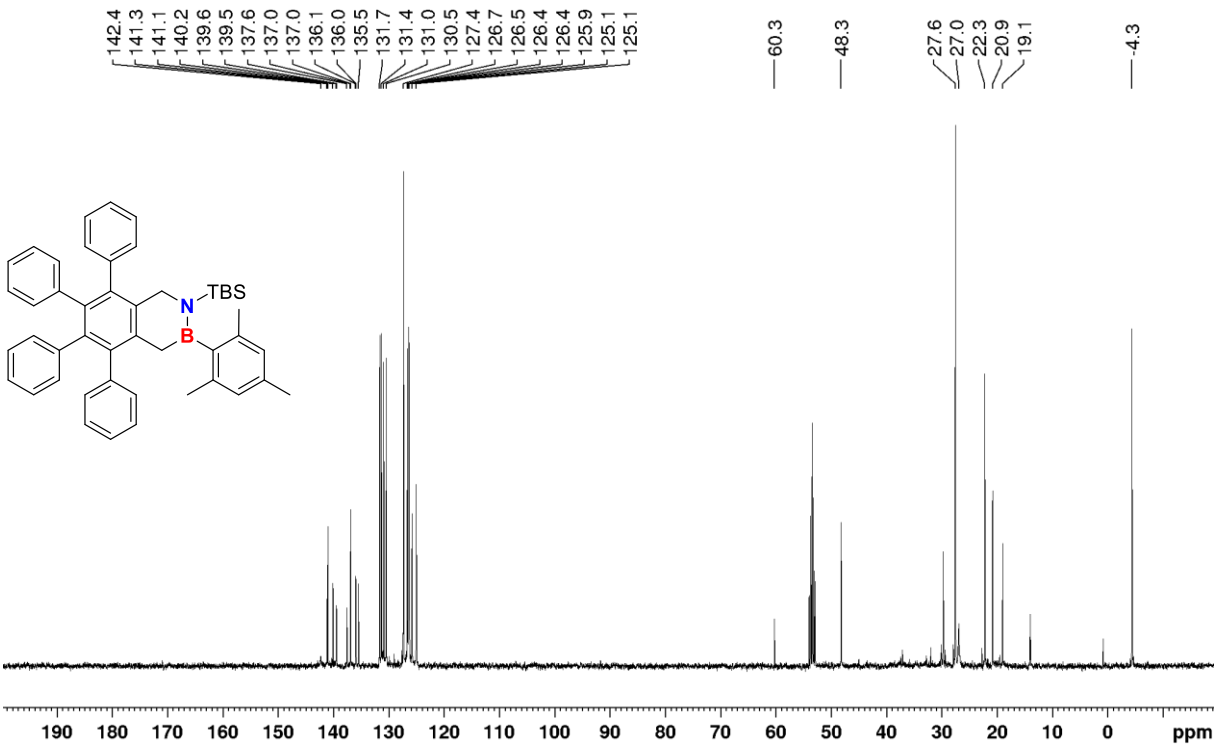


Abbildung 234. ^{13}C-{^{1}H}-NMR-Spektrum von **65** in CD_2Cl_2 gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

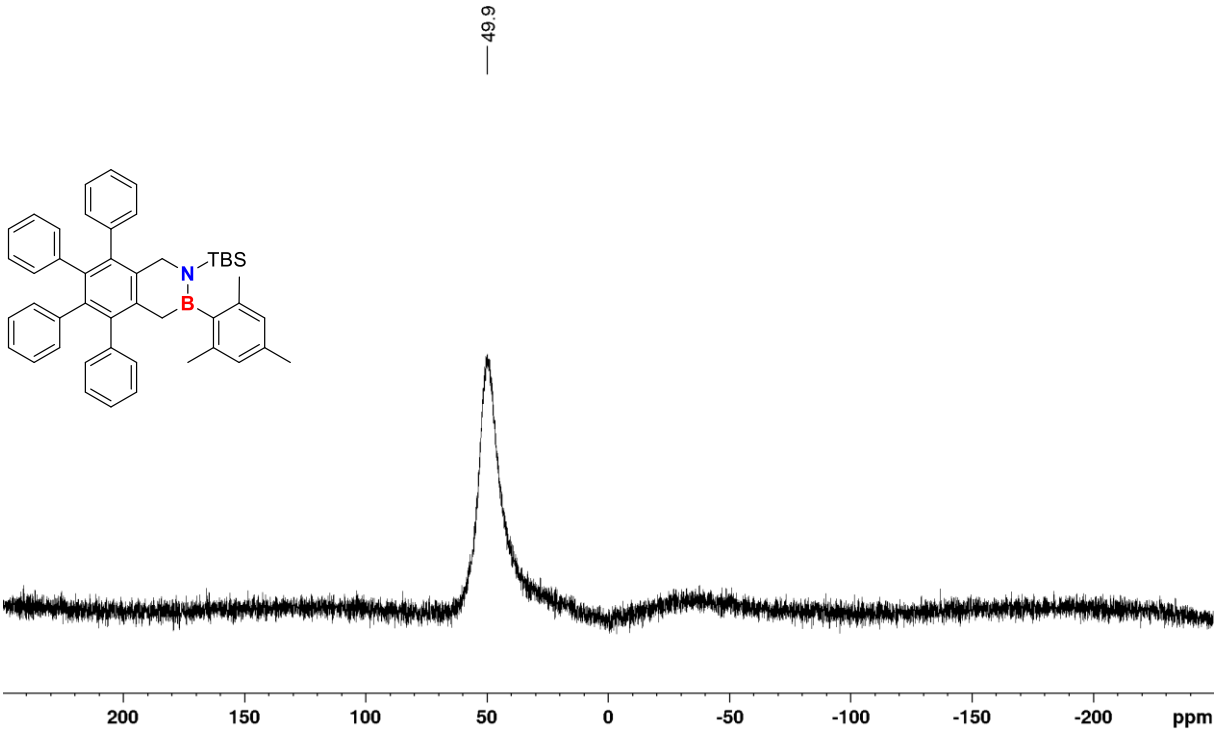


Abbildung 235. ^{11}B-{^{1}H}-NMR-Spektrum von **65** in CD_2Cl_2 gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

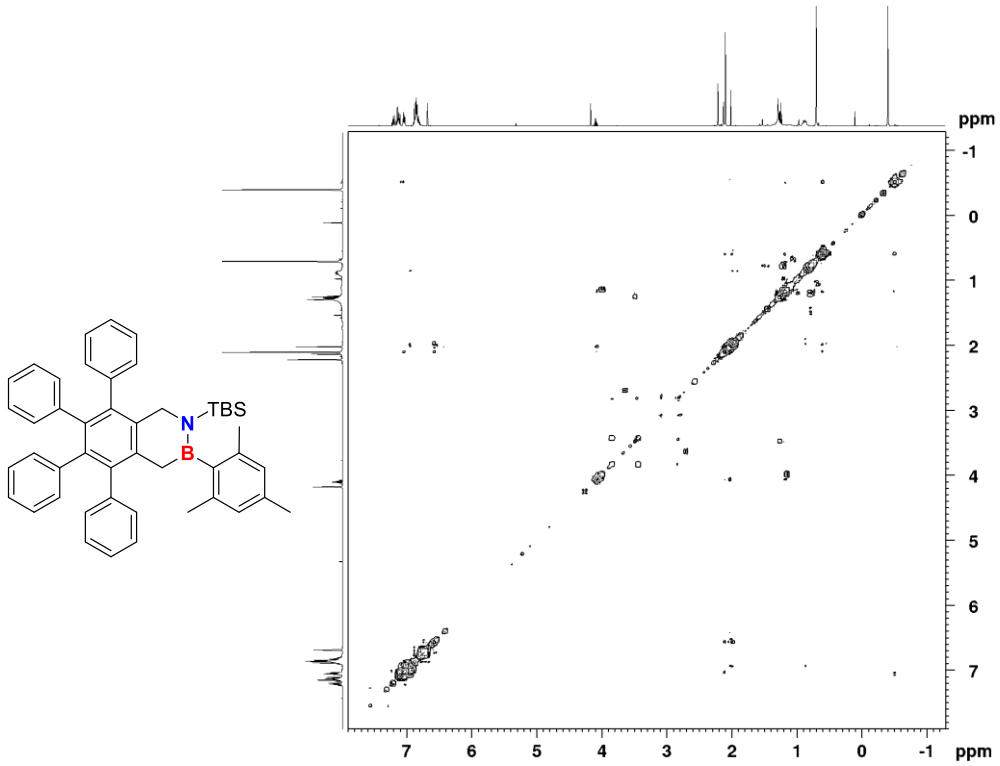


Abbildung 236. ^{1}H-^{1}H-COSY-NMR-Spektrum von **65** in CD_2Cl_2 gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

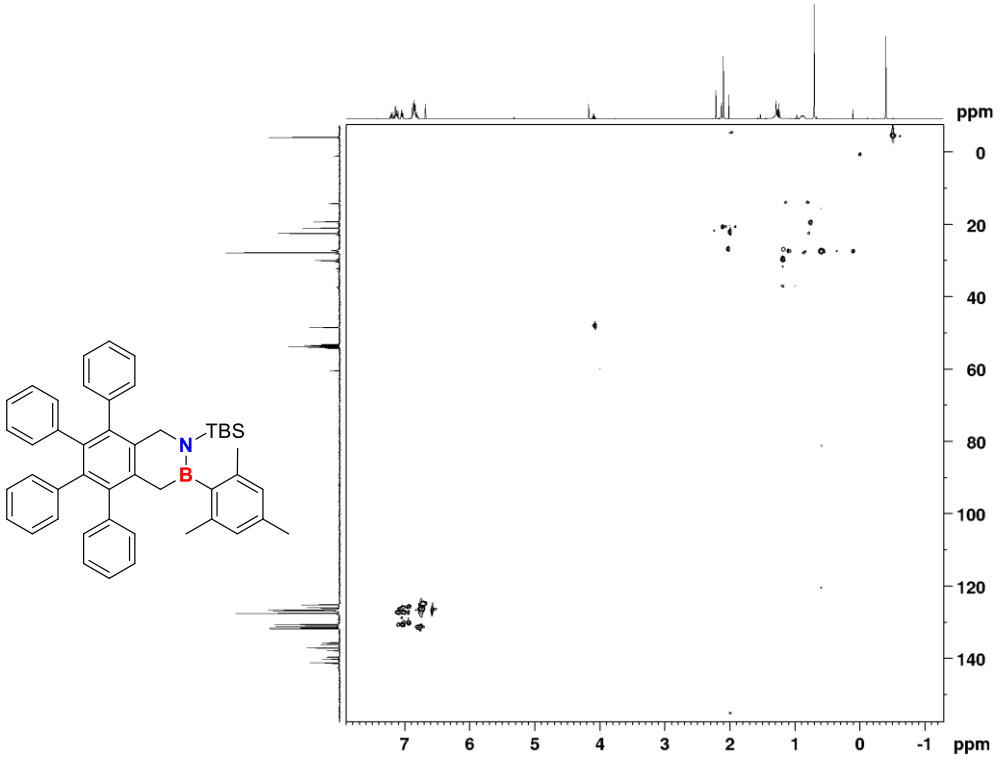


Abbildung 237. ^{1}H-^{13}C-HSQC-NMR-Spektrum von **65** in CD_2Cl_2 gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

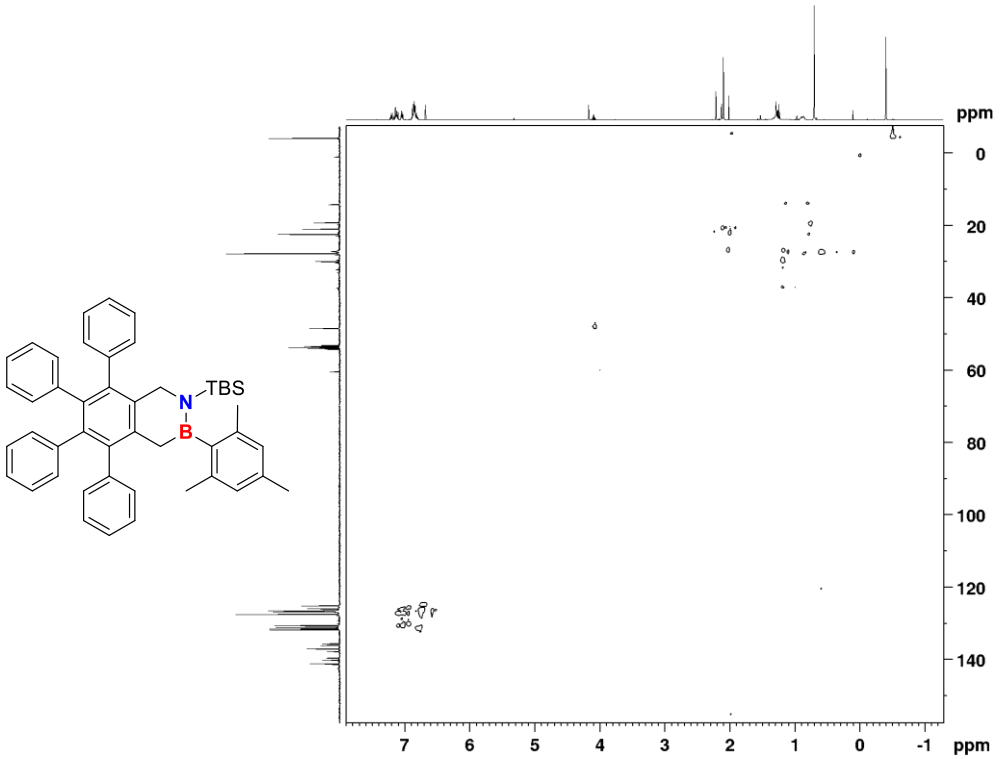
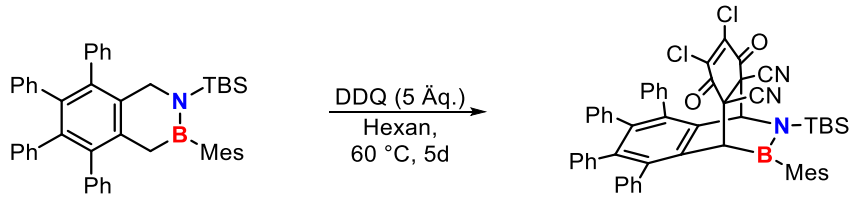
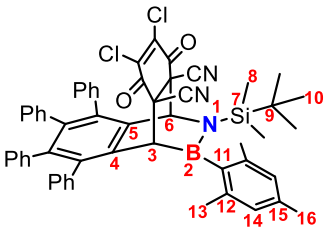


Abbildung 238. ^{1}H-^{13}C-HMBC-NMR-Spektrum von **65** in CD_2Cl_2 gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

X.X.XX Verbindung **68**



Präkursor **66** (50 mg, 75 µmol, 1 Äq.) wird in *n*-Hexan (1 mL) gelöst und mit DDQ (150 mg, 300 µmol, 4 Äq.) versetzt. Die Suspension wird für 7 Tage bei 50 °C gerührt und anschließend mittels Spritzenfilter unlösliche Bestandteile entfern. Nach einer Aufreinigug mittels Größenausschlusschromatographie wird Verbindung **68** (3 mg, 4.5 µmol, 6%) als gelber Feststoff erhalten.



$C_{55}H_{48}BCl_2N_3O_2Si$ (892.82 g/mol)

^{1}H-NMR (600 MHz, **CD_2Cl_2**): δ = 7.40 (m, 1H, H-*Ph*), 7.23 (m, 1H, H-*Ph*), 7.11 (m, 2H, H-*Ph*), 7.01 (m, 2H, H-*Ph*), 6.92 (m, 1H, H-*Ph*), 6.82 (m, 9H, H-14/H-*Ph*), 6.74 (dm, $^{3}J_{HH}$ = 7.15 Hz, 1H, H-*Ph*), 6.69 (m, 2H, H-*Ph*), 6.61 (dm, $^{3}J_{HH}$ = 7.63 Hz, 2H, H-*Ph*), 5.46 (s, 1H, H-6), 4.00 (s, 1H, H-3), 2.51 (s, 3H, H-), 2.30(s, 3H, H-), 0.66 (s, 9H, H-10), 0.00 (s, 3H, H-8), -0.05 (s, 3H, H-8) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (151 MHz, **CD_2Cl_2**): δ = 179.9, 179.1, 145.8, 144.1, 144.0, 141.9, 140.9, 139.9, 139.3, 138.9, 138.6, 138.2, 136.5, 136.1, 136.0, 132.2, 131.8, 131.2, 131.0, 130.9, 130.8, 130.4, 129.2, 128.2, 128.1, 128.0, 128.0, 1127.7, 127.6, 127.6, 127.2, 127.0, 127.0, 126.9, 126.8, 126.0, 126.0, 116.5, 116.1, 62.7, 60.9, 47.1, 27.3, 25.6, 23.4, 21.0, 19.5, -2.7, -3.2 ppm.

^{11}B-{^{1}H}-NMR (193 MHz, **CD_2Cl_2**): δ = 55.7, 12.1, -11.2 ppm.

HR-MS (ESI): m/z calc. For [M+H]+ 892.30680, found 892.30585.

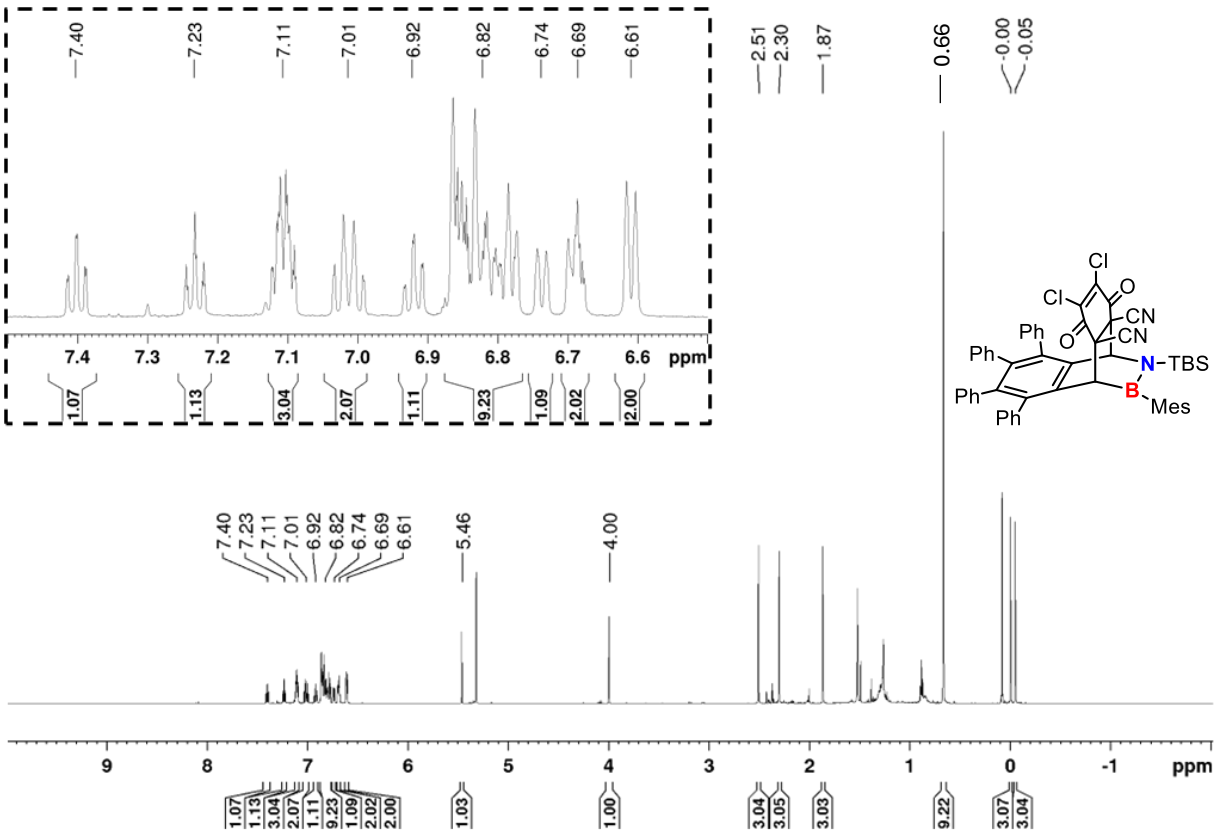


Abbildung 239. ^{1}H-NMR-Spektrum von Verbindung **68** in CD_2Cl_2 gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

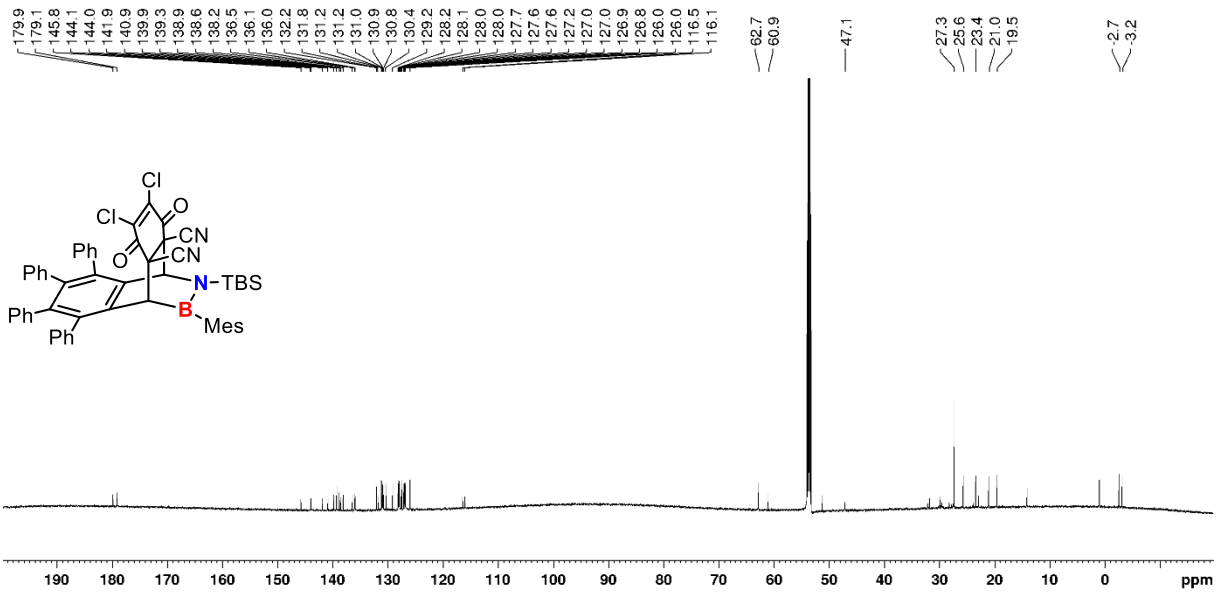


Abbildung 240. ^{13}C-{^{1}H}-NMR-Spektrum von Verbindung **68** in CD_2Cl_2 gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

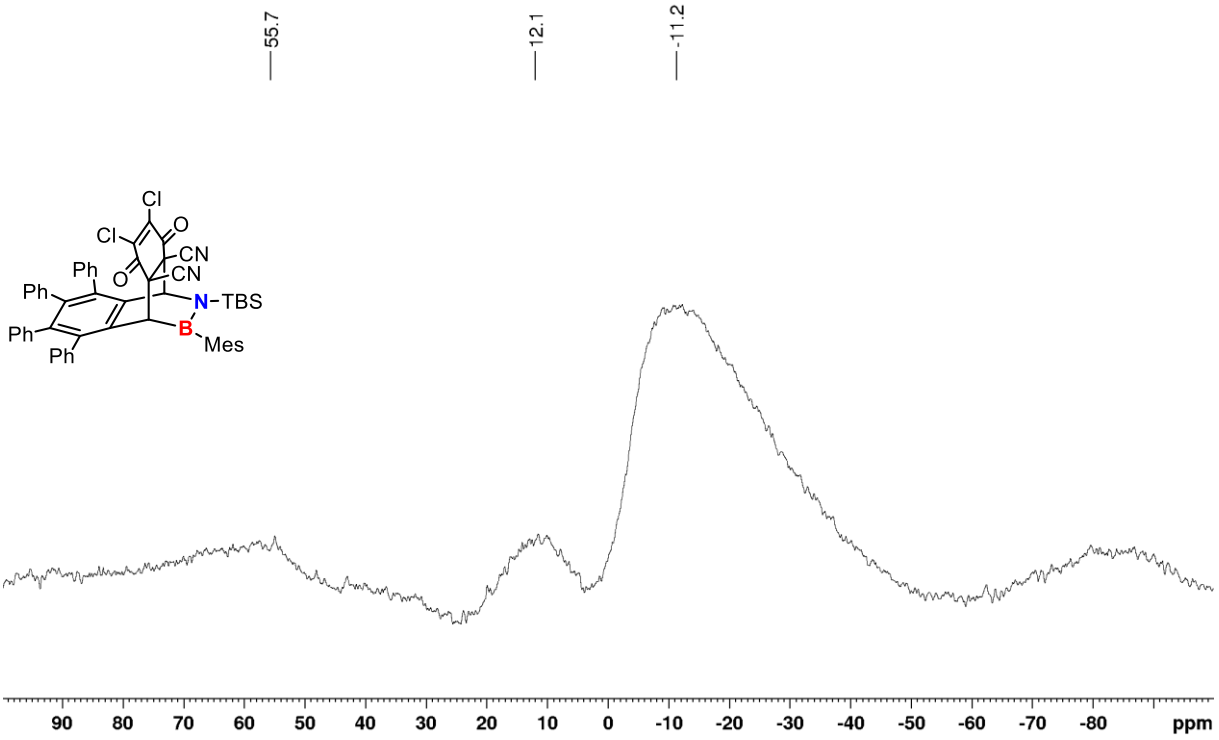


Abbildung 241. ^{11}B-{^{1}H}-NMR-Spektrum von Verbindung **68** in CD_2Cl_2 gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

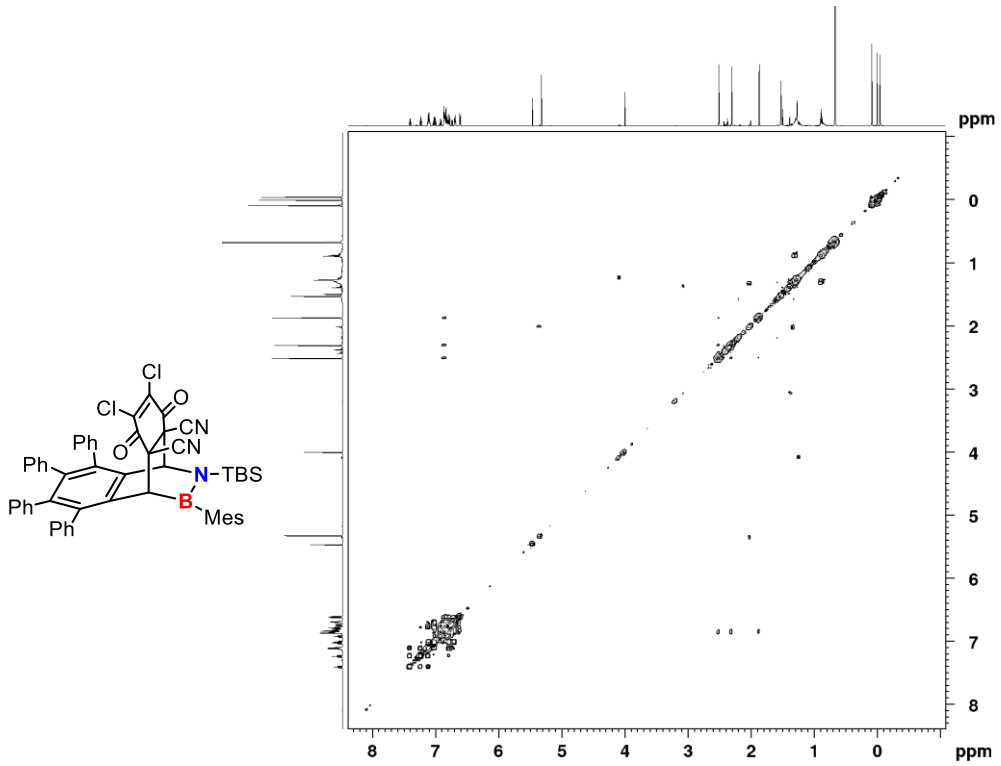


Abbildung 242. ^{1}H-^{1}H-COSY-NMR-Spektrum von Verbindung **68** in CD_2Cl_2 gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

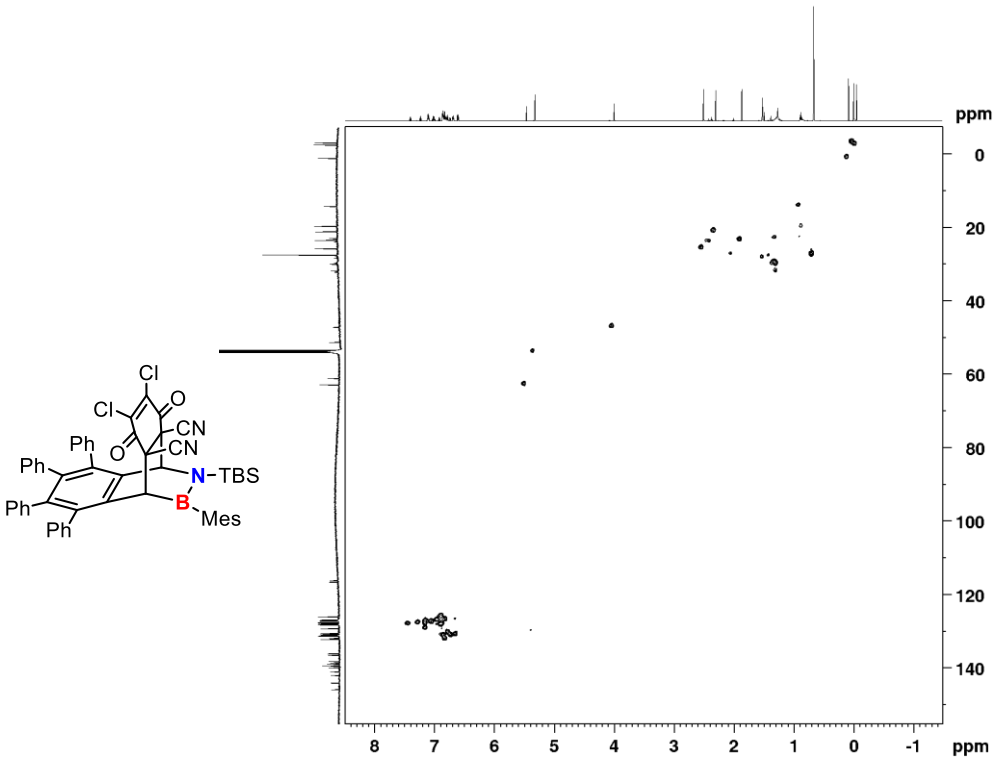


Abbildung 243. ^{1}H-^{13}C-HSQC-NMR-Spektrum von Verbindung **68** in CD_2Cl_2 gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

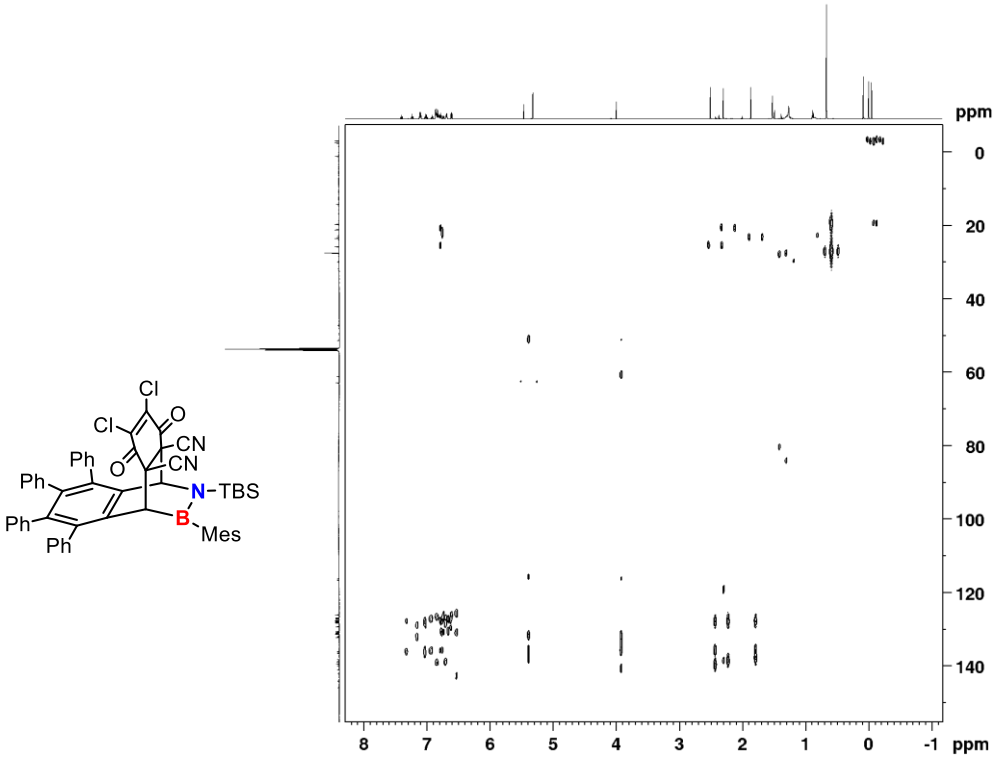


Abbildung 244. ^{1}H-^{13}C-HMBC-NMR-Spektrum von Verbindung **68** in CD_2Cl_2 gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

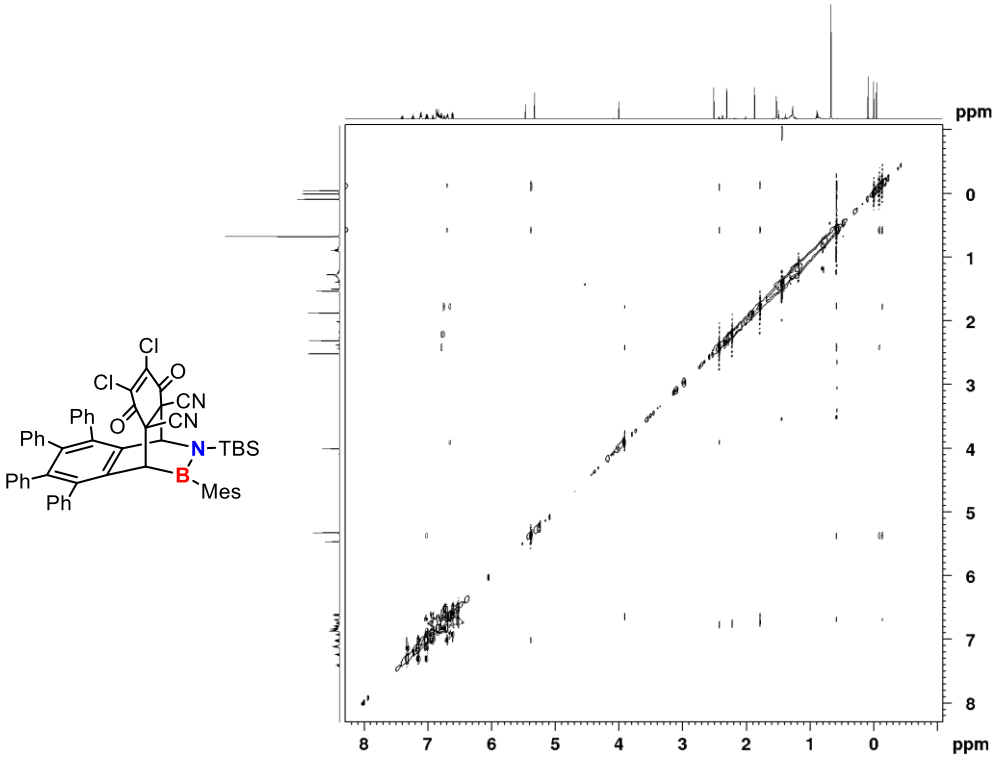
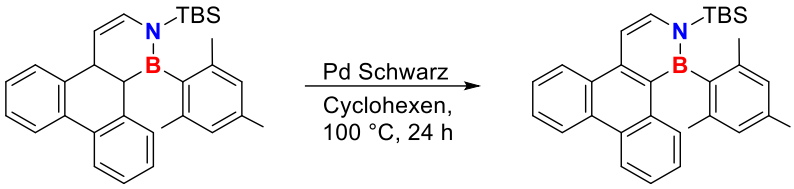
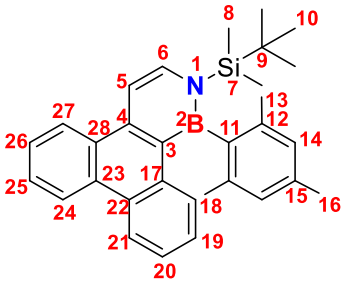


Abbildung 245. ^{1}H-^{1}H-NOESY-NMR-Spektrum von Verbindung **68** in CD_2Cl_2 gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

6.3.34 2-(tert-Butyldimethylsilyl)-1-mesityl-1,2-dihydrophenanthro[3,4-c]-1,2-azaborinin (**25ar**)



2-(*tert*-Butyldimethylsilyl)-1-mesityl-1,2,4a,12b-tetrahydro-phenanthro[9,10-c]-1,2-azaborinin (7 mg, 15 µmol, 1 Äq.) wird in Cyclohexen (1 mL) gelöst und mit Palladiumschwarz (0.5 mg, 5 µmol, 0.3 Äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird für 24 Stunden auf 100 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wird die Suspension mittels Spritzenfiltern () filtriert und das Lösungsmittel evaporiert. Das Rohprodukt wird durch eine Größenausschlusschromatographie (*n*-Hexan/Dichlormethan 70/30) aufgereinigt. Das Produkt, 2-(*tert*-Butyldimethylsilyl)-1-mesityl-1,2-dihydrophenanthro[9,10-c]-1,2-azaborinin (0.8 mg, 2 µmol, 13%), wird als farbloser Feststoff erhalten.



$C_{31}H_{36}BNSi$ (461.53 g/mol)

^{1}H-NMR (700 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 8.66 (d, $^3J_{HH}$ = 8.05 Hz, 1H, H-27), 8.56 (d, $^3J_{HH}$ = 8.05 Hz, 2H, H-20/H-24), 7.94 (d, $^3J_{HH}$ = 8.65 Hz, 1H , H-18), 7.66 (m, 2H, H-5/H-6), 7.61 (ps. t, 1H, H-26), 7.56 (ps. t, 1H, H-25), 7.32 (ps. t, 1H, H-20), 6.97 (ps. t, 1H, H-19), 6.88 (s, 2H, H-14), 2.39 (s, 3H, H-16), 2.06 (s, 6H , H-13), 1.01 (s, 9H, H-10), 0.06 (s, 6H, H-8) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (151 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 143.8 (ermittelt *via* 2D Spektren), 139.9, 139., 136.8, 136.0, 135.6, 132.8, .129.2, 128.9, 128.6, 127.6, 127.3, 127., 125.8, 125.5, 124.6, 123.9, 122.5, 121.8, 107.1, 27.5, 22.3, 20.7, 19.3, -3.3 ppm.

^{11}B-{^{1}H}-NMR (128 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 41.8 ppm.

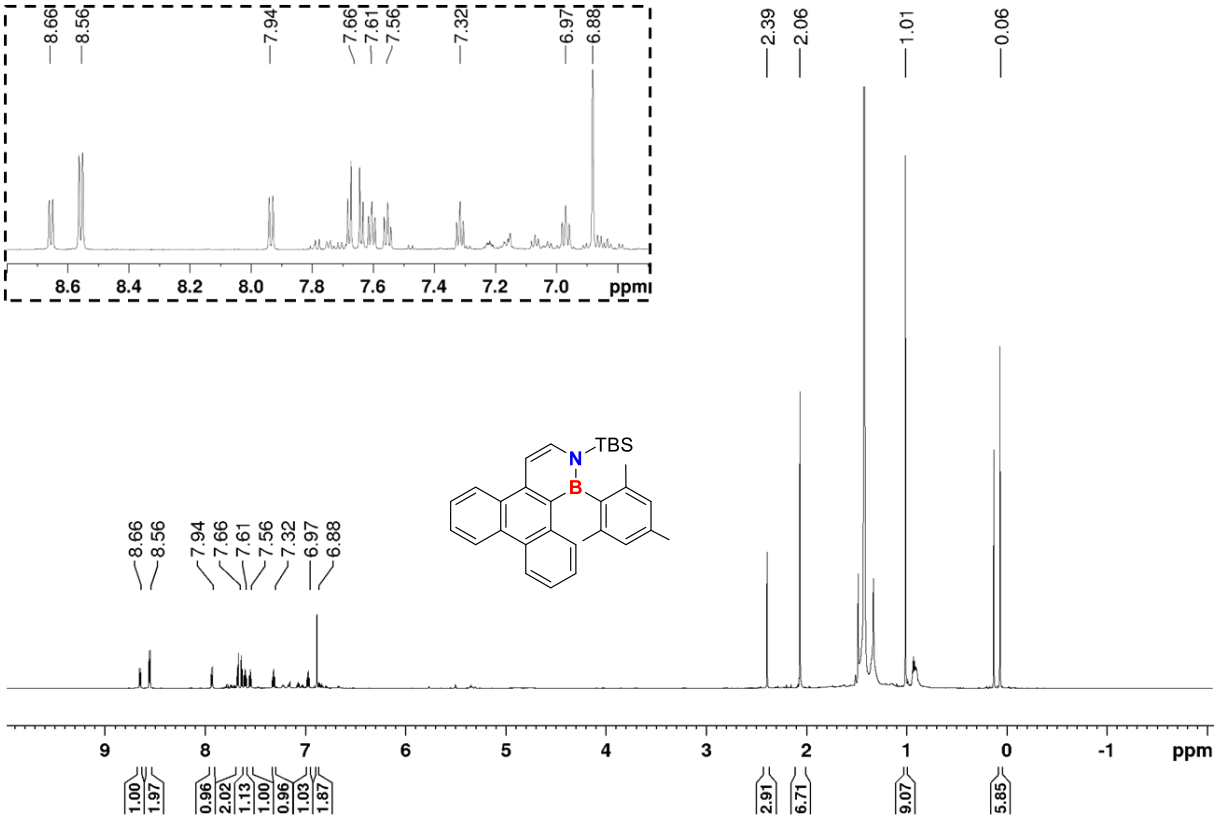


Abbildung 246. ^{1}H-NMR-Spektrum von **25_{ar}** in C_6D_{12} gemessen an einem 700 MHz Spektrometer.

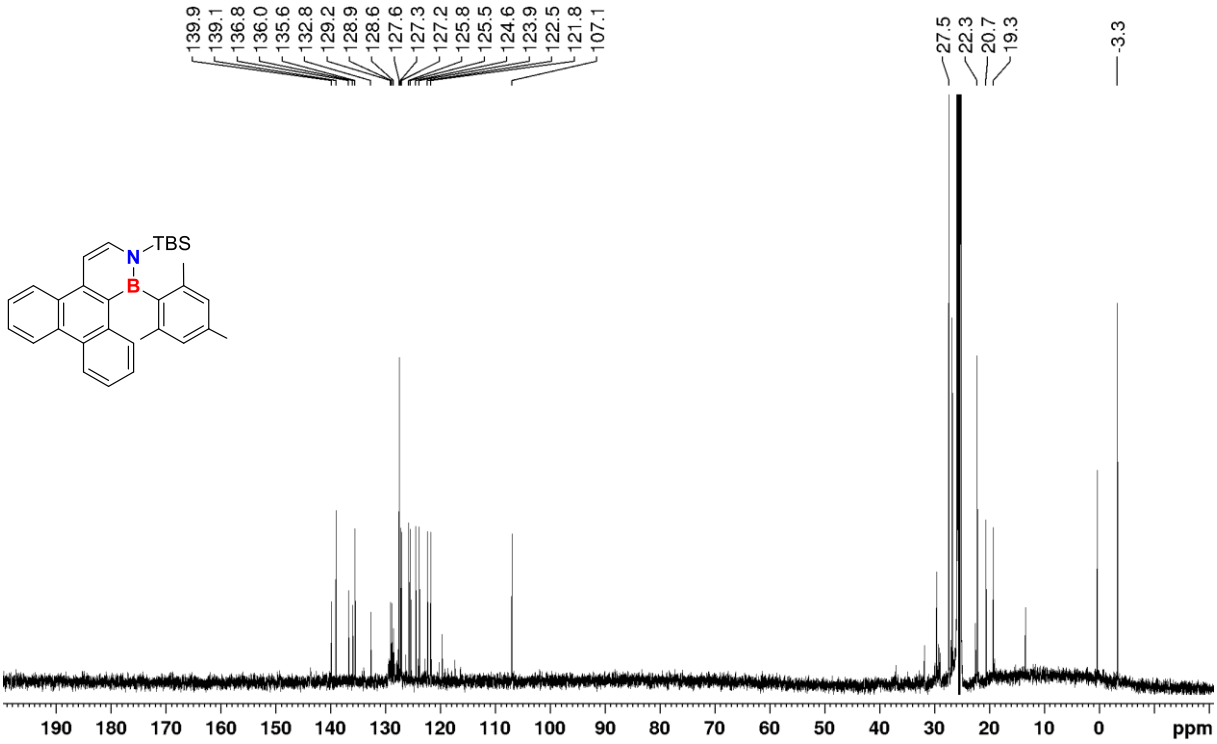


Abbildung 247. ^{13}C-{^{1}H}-NMR-Spektrum von **25$_{ar}$** in C_6D_{12} gemessen an einem 700 MHz Spektrometer.

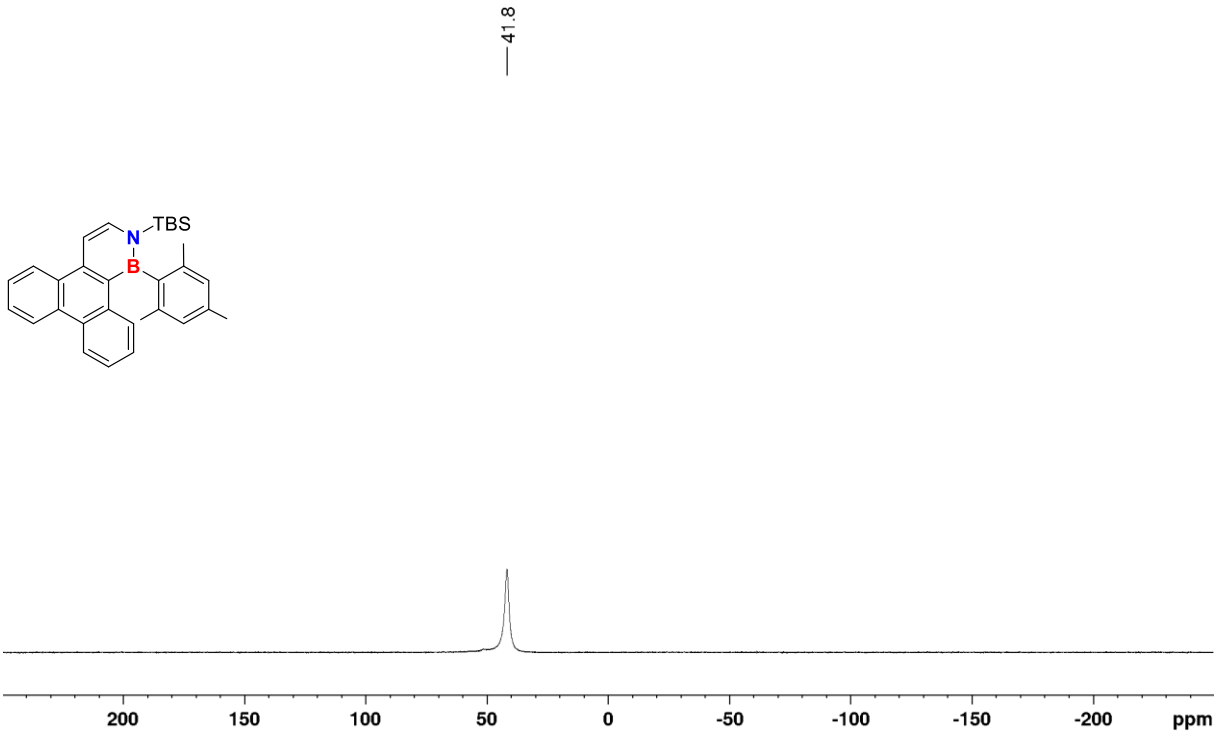


Abbildung 248. ^{11}B-{^{1}H}-NMR-Spektrum von **25$_{ar}$** in C_6D_{12} gemessen an einem 400 MHz Spektrometer.

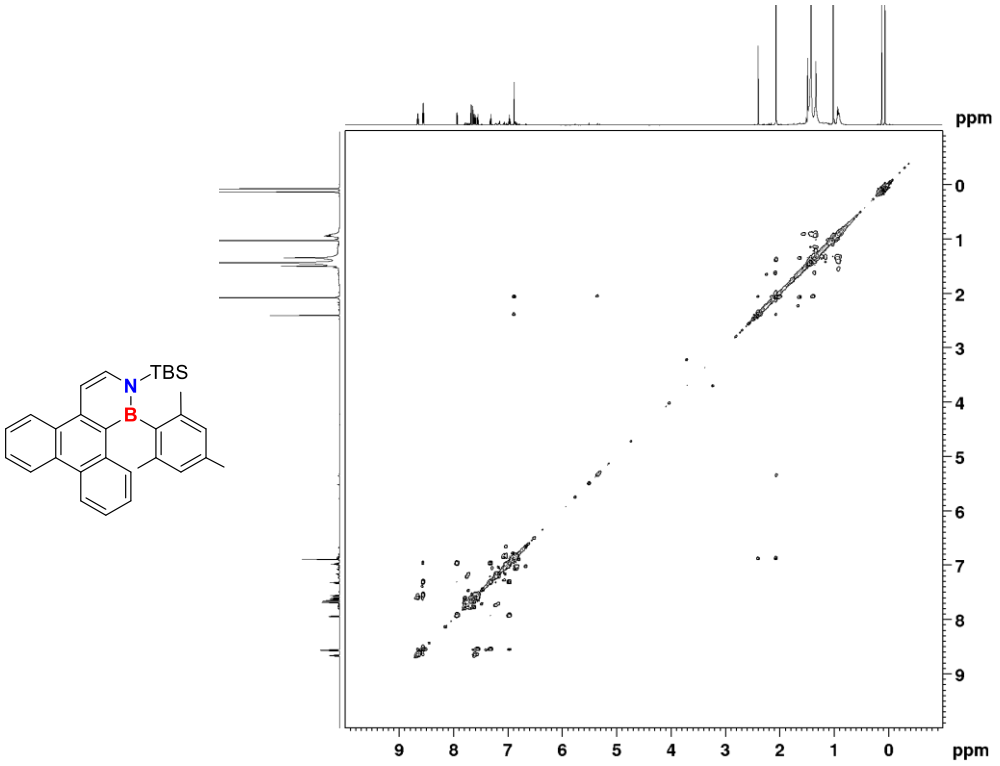


Abbildung 249. ^{1}H-^{1}H-COSY-NMR-Spektrum von **25$_{ar}$** in C_6D_{12} gemessen an einem 700 MHz Spektrometer.

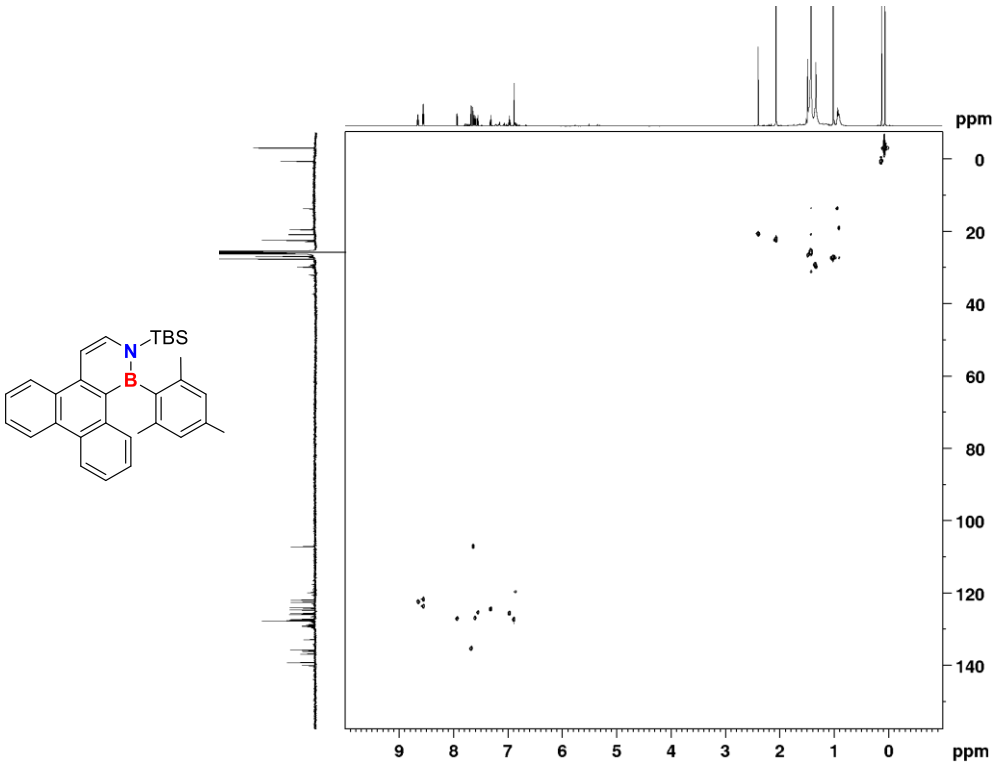


Abbildung 250. ^{1}H-^{13}C-HSQC-NMR-Spektrum von **25$_{ar}$** in C_6D_{12} gemessen an einem 700 MHz Spektrometer.

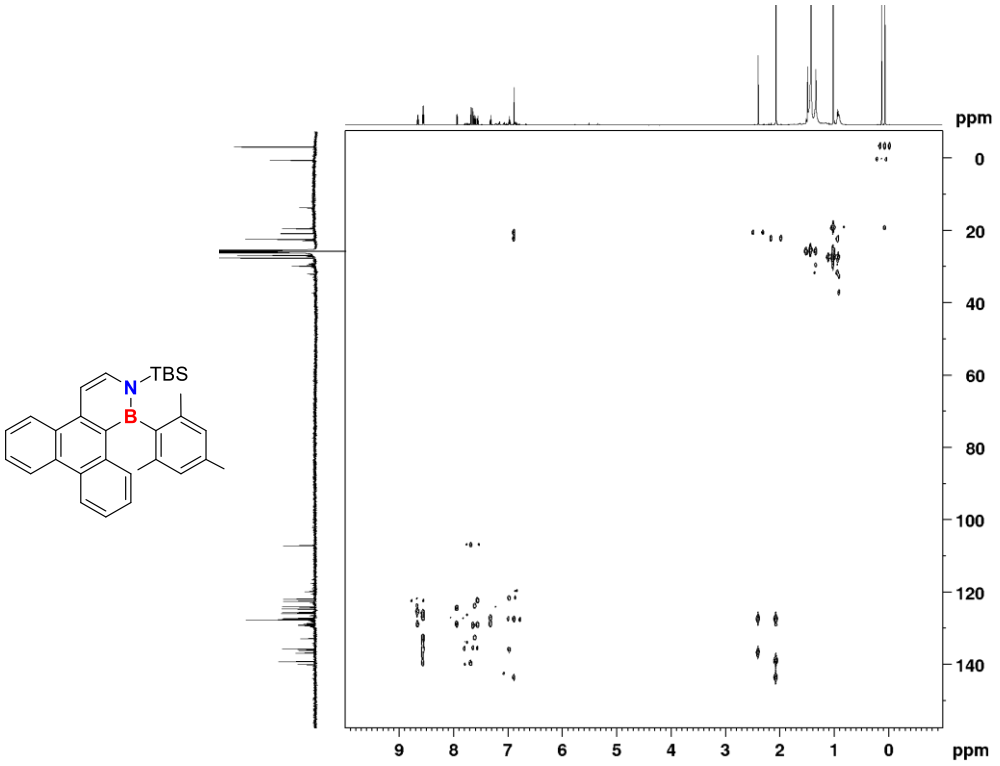


Abbildung 251. ^{1}H-^{13}C-HMBC-NMR-Spektrum von **25$_{ar}$** in C_6D_{12} gemessen an einem 700 MHz Spektrometer.

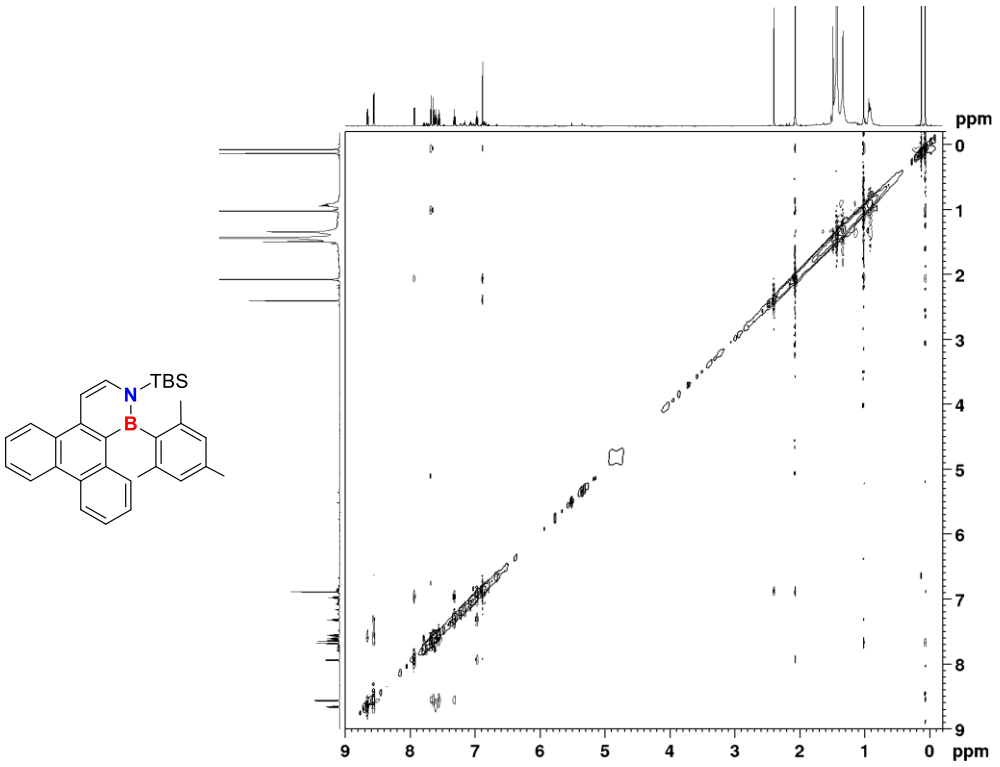
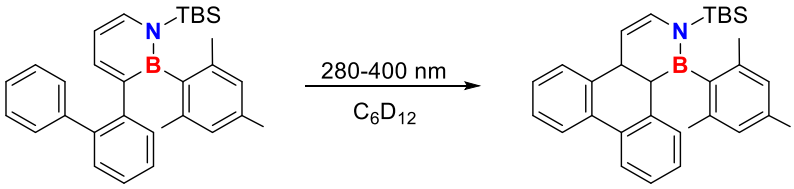


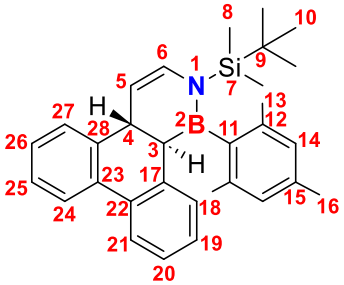
Abbildung 252. ^{1}H-^{1}H-NOESY-NMR-Spektrum von **25$_{ar}$** in C_6D_{12} gemessen an einem 700 MHz Spektrometer.

6.4 Belichtungsexperimente

6.4.1 Mallory-artige Reaktion: 2-(tert-butyldimethylsilyl)-1-mesityl-1,2,3,4-tetrahydro-phenanthro[3,4-c]-1,2azaborinin (**25x**)



Eine 0.1 M Lösung von 3-(2-Biphenyl)-1-(*tert*-butyldimethylsilyl)-2-mesityl-1,2-dihydro-1,2-azaborinin (23.2 mg, 50 µmol) in Cyclohexan-d_{12} (0.5 mL) wird unter Schutzgas in einem J.Young-NMR-Tube aus Quartz-Glas vorgelegt. Die erhaltene Lösung wird für 5-10 Minuten mit einem Wellenlängenbereich von 280-400 nm belichtet und währenddessen mir Druckluft gekühlt (T = 30-35 °C). Die erhaltene Mischung aus *Dewar*-Isomer (**25*Dewar***) und Zielverbindung (**25x**) wird für 48-120 Stunden auf 100 °C erhitzt und anschließend mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie überprüft, dass kein *Dewar*-Isomer (**25*Dewar***) mehr vorliegt.
Die Probe wird diesem Zyklus aus Belichtung und Erhitzen zehn Mal unterworfen, sodass 93-95% Umsatz zu **25x** vorliegt. Das Rohprodukt wird mittels Größenausschlusschromatographie (*n*-Hexan/DCM 75/25) aufgereinigt. Das Produkt wir als farbloses Öl (21.4 mg, 46 µmol, 92%) erhalten.



$C_{31}H_{38}BNSi$ (463.55 g/mol)

^{1}H-NMR (600 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 7.67 (m, 2H, H-21/H-24), 7.48 (dm, $^3J_{HH}$ = 7.34 Hz, 1H, H-27), 7.20 (m, 2H, H-25/H-26), 6.99 (ps.t, 1H, H-20), 6.80 (s, 1H, H-14), 6.71 (s, 1H, H-14),

6.63 (m, 2H, H-18/H19), 6.51 (dd, $^{3}J_{HH}$ = 7.71 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 2.81Hz, 1H, H-6), 6.08 (dd, $^{3}J_{HH}$ = 7.71 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 2.74 Hz, 1H, H-5), 3.68 (dm, $^{3}J_{HH}$ = 18.01 Hz, 1H, H-4), 2.62 (dm, $^{3}J_{HH}$ = 18.01 Hz, 1H, H-3), 2.31 (s, 3H, H-16), 2.23 (s, 3H, H-13), 2.00 (s, 3H, H-13), 0.97 (s, 9H, H-10), 0.08 (s, 3H, H-8), -0.34 (s, 3H, H-8) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (151 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 141.7, 138.1, 137.8, 137.3, 137.1, 136.9, 134.6, 134.4, 131.8, 127.1, 127.0, 126.5, 126.3, 126.0, 125.0, 123.8, 123.7, 123.0, 114.9, 34.9, 33.3, 27.3, 22.7, 21.7, 20.6, 19.2, -4.2, -4.6 ppm.

^{11}B-{^{1}H}-NMR (193 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 51.6 ppm.

HR-MS (ESI): m/z calc. For [M+H]+ 464.29393, found 464.29476.

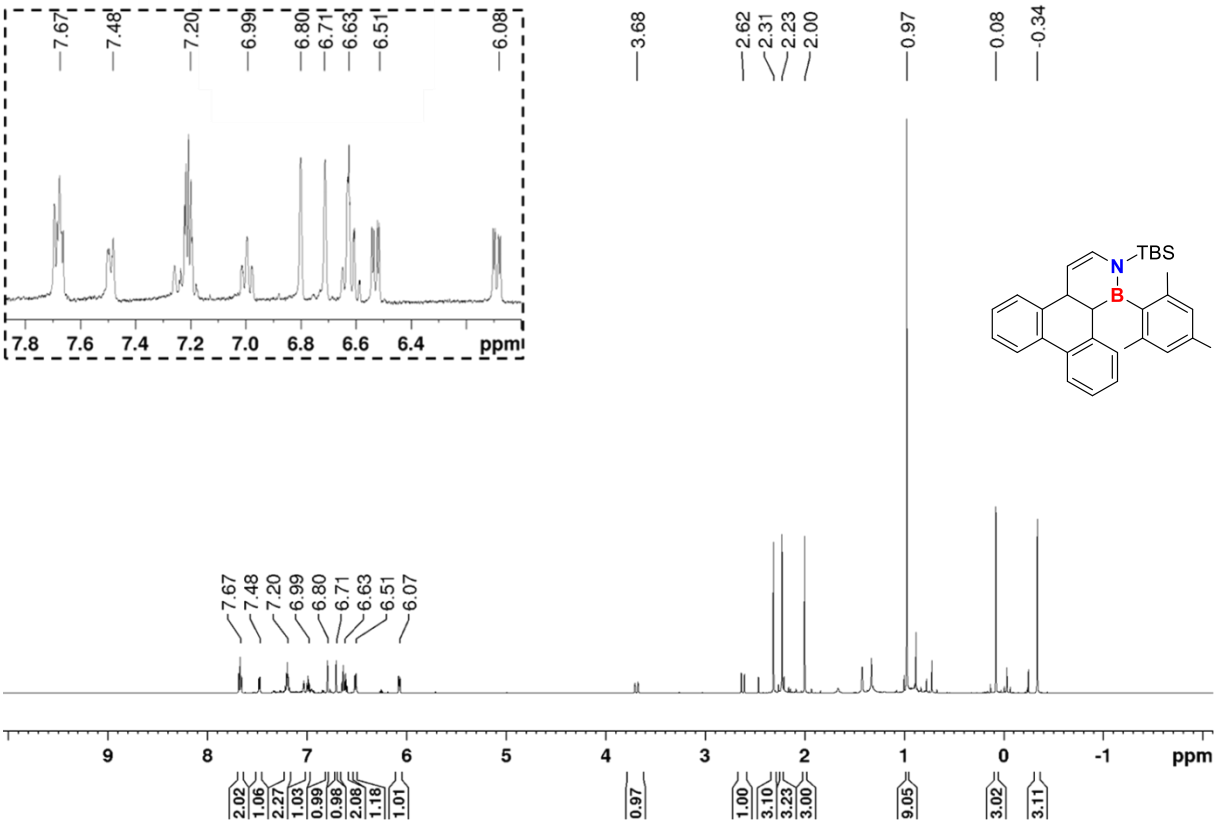


Abbildung 253. ^{1}H-NMR-Spektrum von **25x** in C_6D_{12} gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

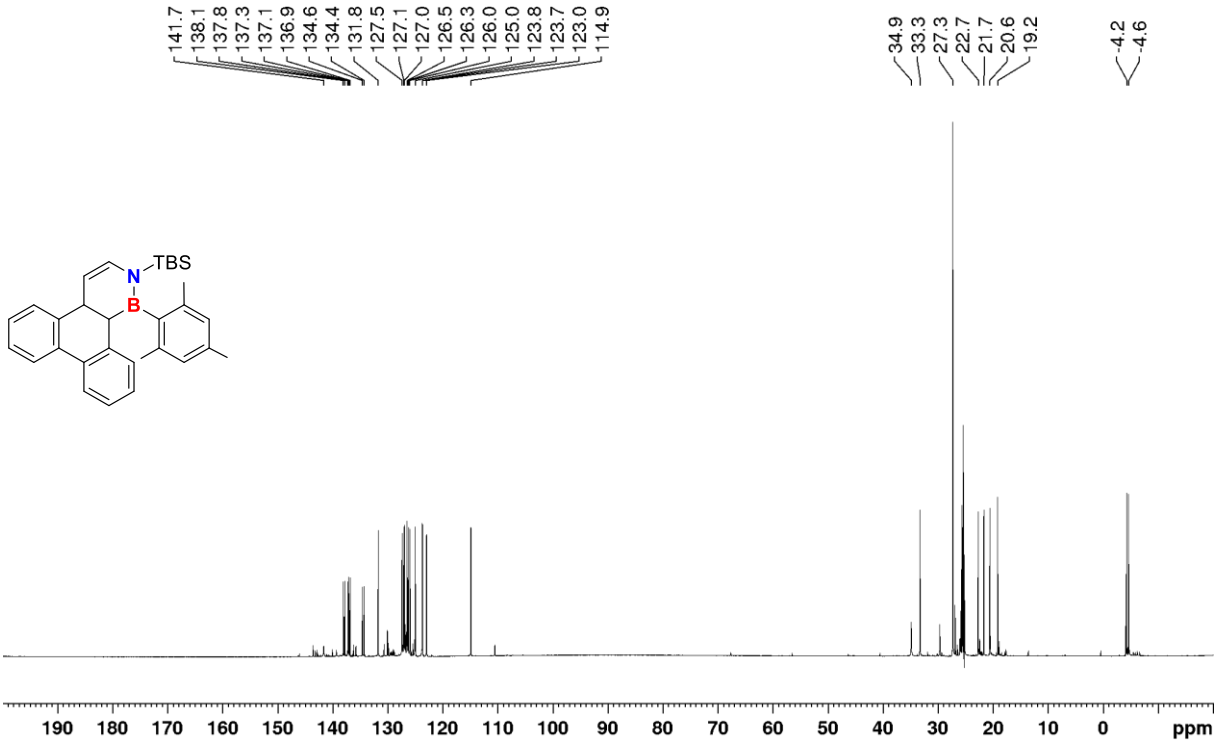


Abbildung 254. ^{13}C-{^{1}H}-NMR-Spektrum von **25x** in C_6D_{12} gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

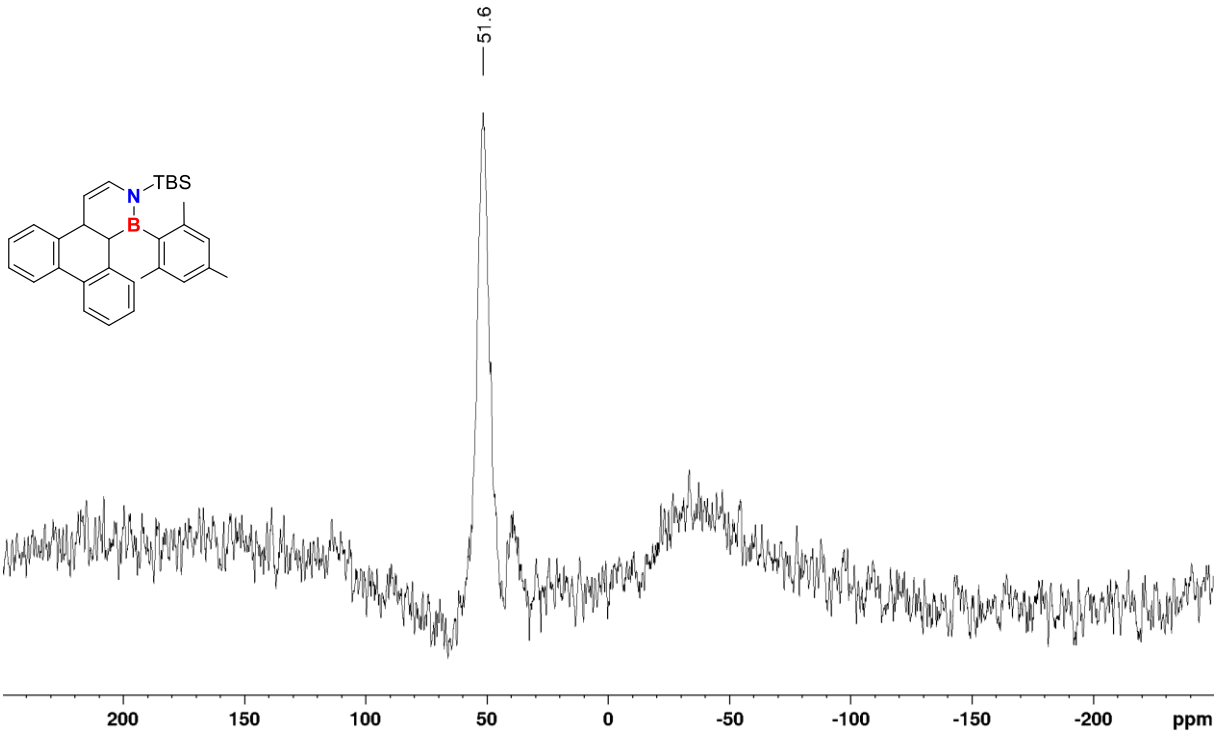


Abbildung 255. ^{11}B-{^{1}H}-NMR-Spektrum von **25x** in C_6D_{12} gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

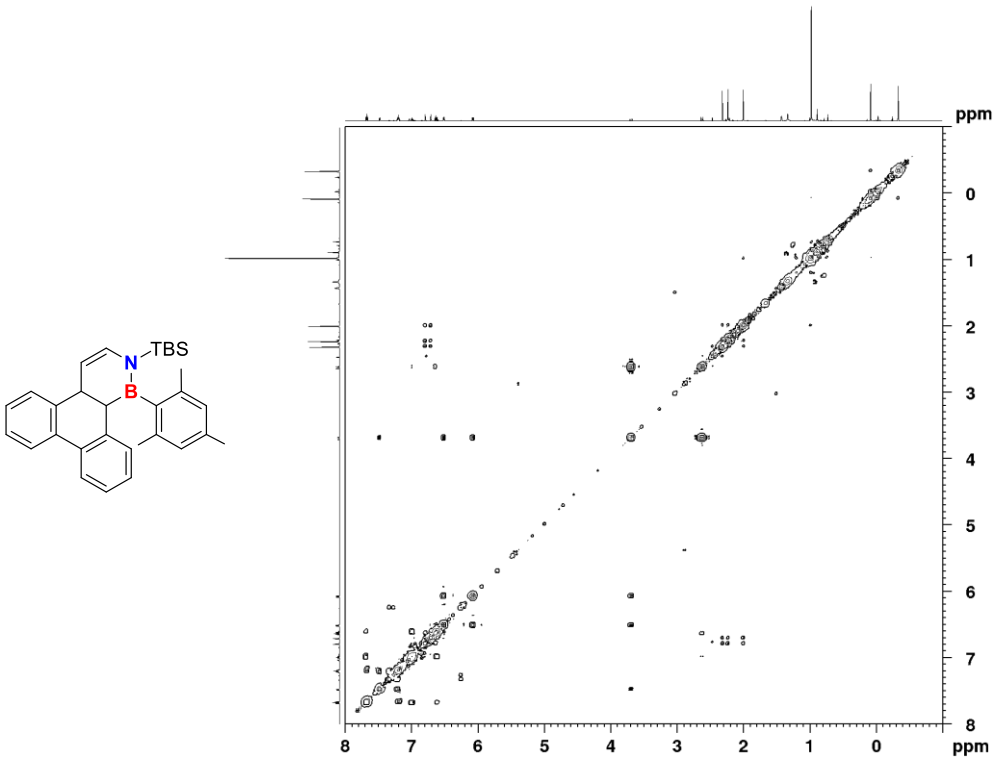


Abbildung 256. ^{1}H-^{1}H-COSY-NMR-Spektrum von **25$_X$** in C_6D_{12} gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

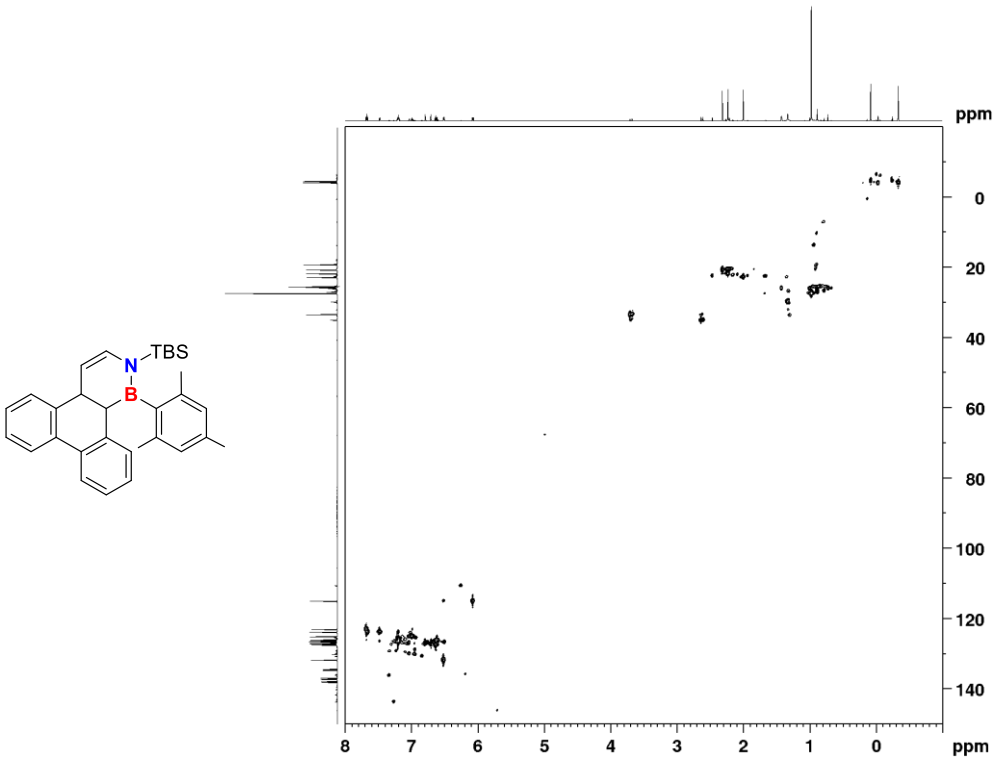


Abbildung 257. ^{1}H-^{13}C-HSQC-NMR-Spektrum von **25$_X$** in C_6D_{12} gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

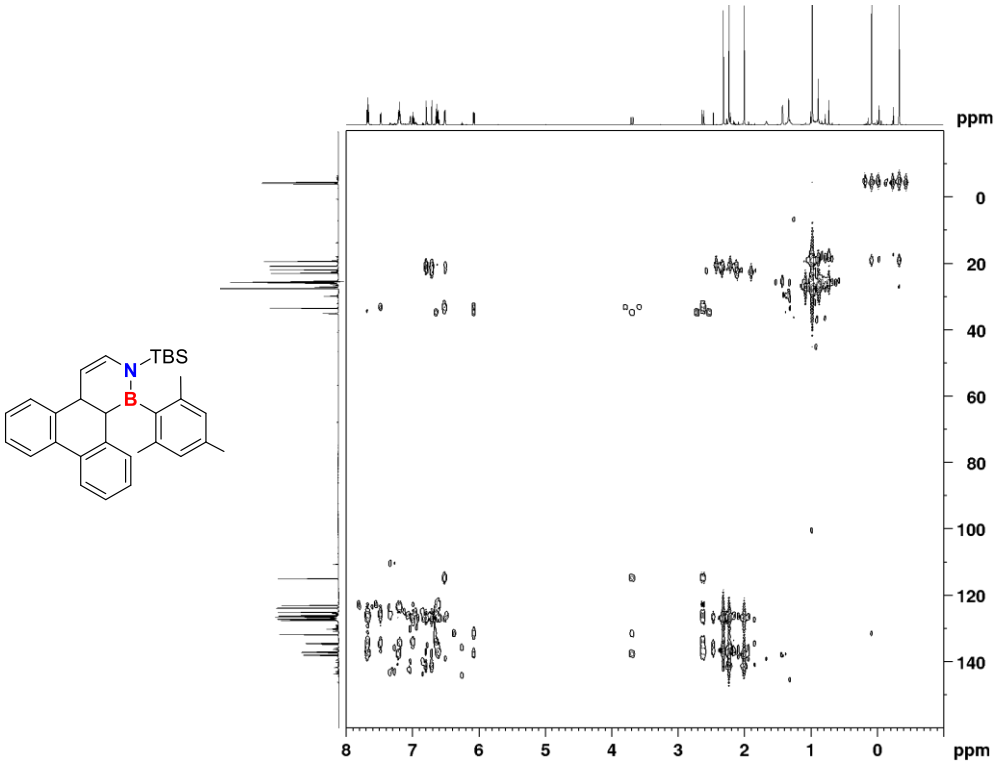


Abbildung 258. ^{1}H-^{13}C-HMBC-NMR-Spektrum von **25x** in C_6D_{12} gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

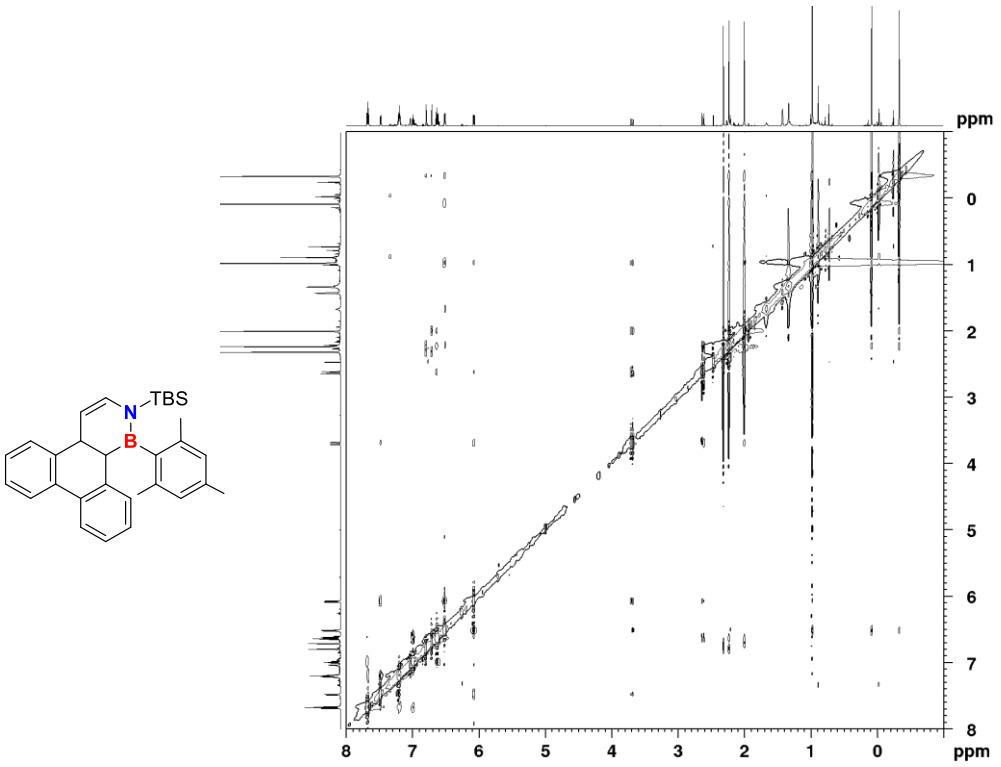
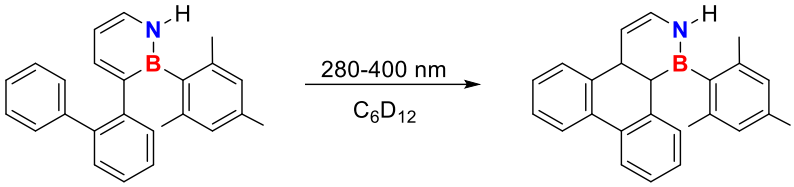
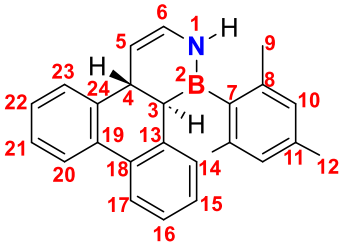


Abbildung 259. ^{1}H-^{1}H-NOESY-NMR-Spektrum von **25x** in C_6D_{12} gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

6.4.2 Mallory-artige Reaktion: 1-mesityl-1,2,3,4-tetrahydrophenanthro[3,4-c]-1,2-azaborinine (**26x**)





$C_{23}H_{24}BNSi$ (349.28 g/mol)

^{1}H-NMR (400 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 7.63 (m, 2H, H-17/H-20), 7.47 (m, 1H, H-23), 7.20 (m, 3H, H-14/H-15/H-21), 7.05 (ps. t, 1H, H-16), 6.79 (s, 1H, H-10), 6.75 (ps.t, 1H, H-22), 6.74 (s, 1H, H-10), 6.23 (m, 1H, H-6), 5.70 (d, $^{3}J_{HH}$ = 8.66 Hz, 1H, H-5), 5.42 (br. S, 1H, H-1), 3.69 (dm, $^{3}J_{HH}$ = 18.53 Hz, 1H, H-4), 2.82 (d, $^{3}J_{HH}$ = 18.53 Hz, 1H, H-3), 2.27 (s, 3H, H-12), 2.20 (s, 3H, H-9), 2.11 (s, 3H, H-9) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (128 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 140.1, 139.9, 138.6, 137.7, 137.2, 136.6, 135.2, 135.0, 127.4, 127.1, 126.8, 126.6, 126.5, 126.0, 125.6, 124.2, 123.7, 123.1, 108.4, 35.5, 33.1, 22.1, 21.2, 20.5 ppm.

^{11}B-{^{1}H}-NMR (128 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 46.8 ppm.

HR-MS (ESI): m/z calc. For [M+H]+ 350.20746, found 350.20764.

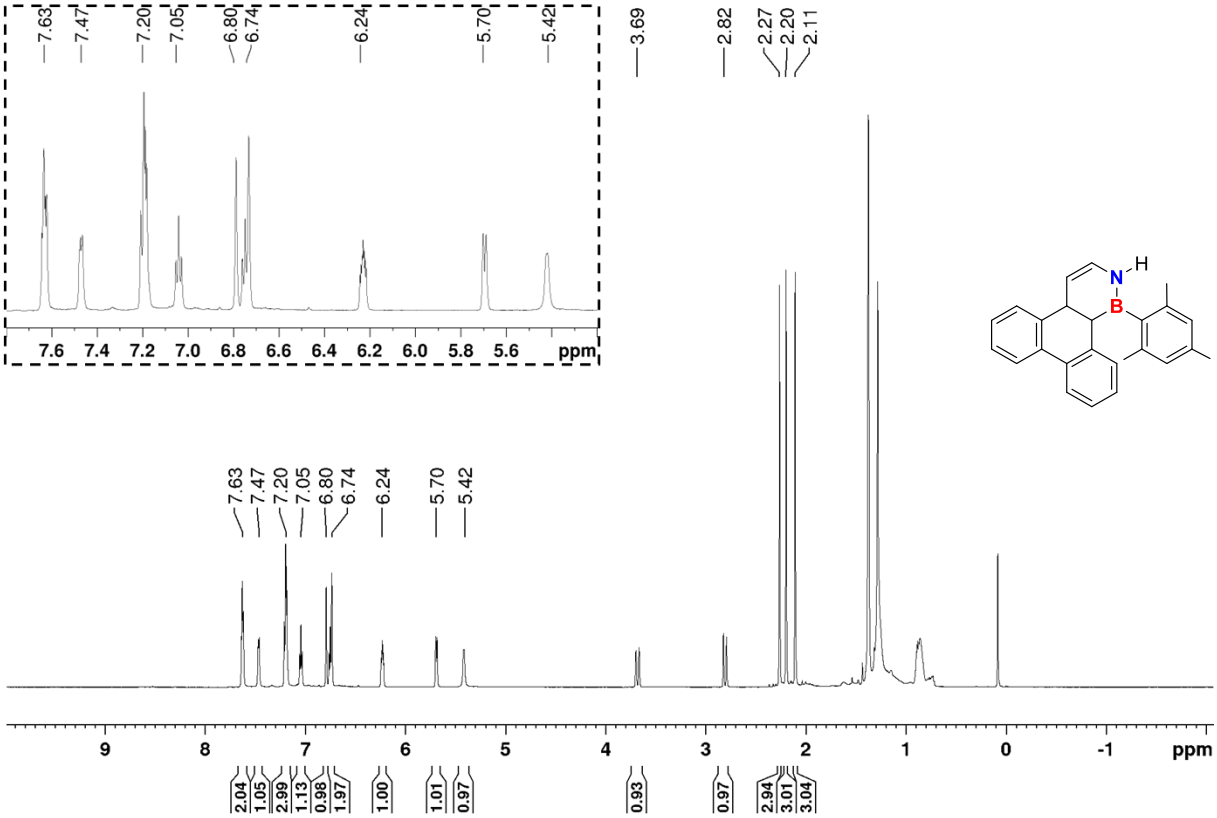


Abbildung 260. ^{1}H-NMR-Spektrum von **26x** in C_6D_{12} gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

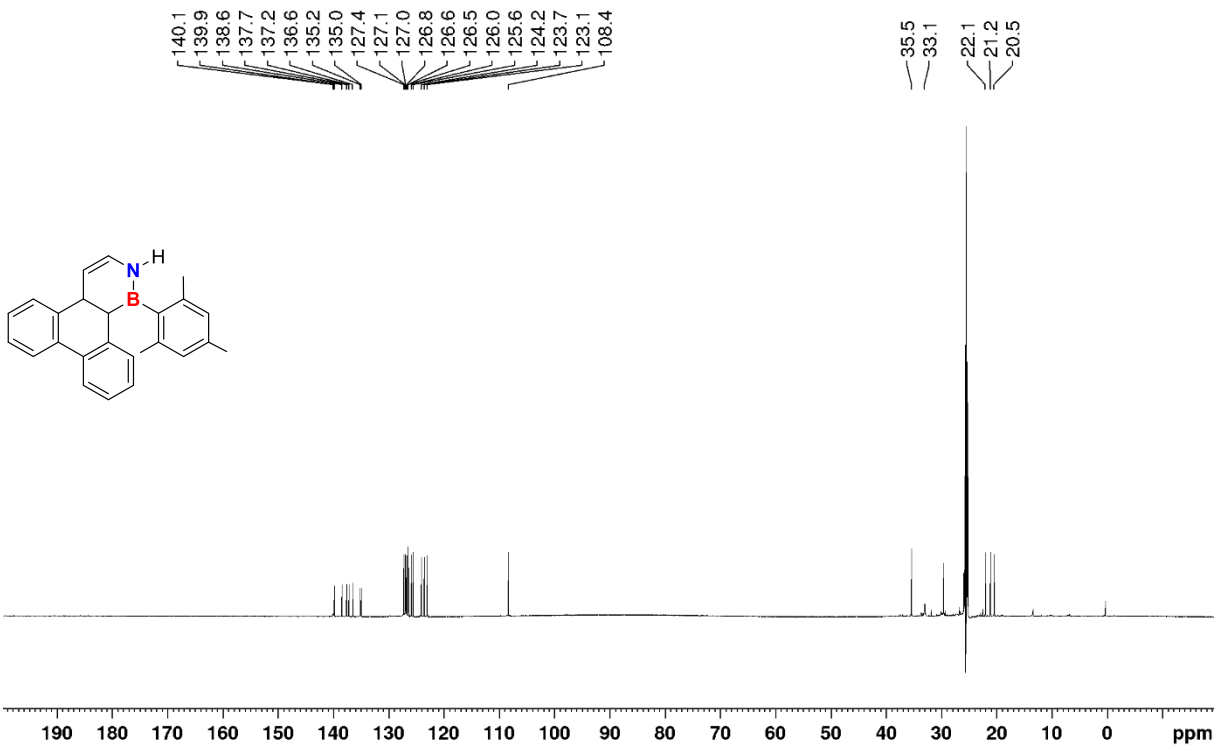


Abbildung 261. ^{13}C-{^{1}H}-NMR-Spektrum von **26x** in C_6D_{12} gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

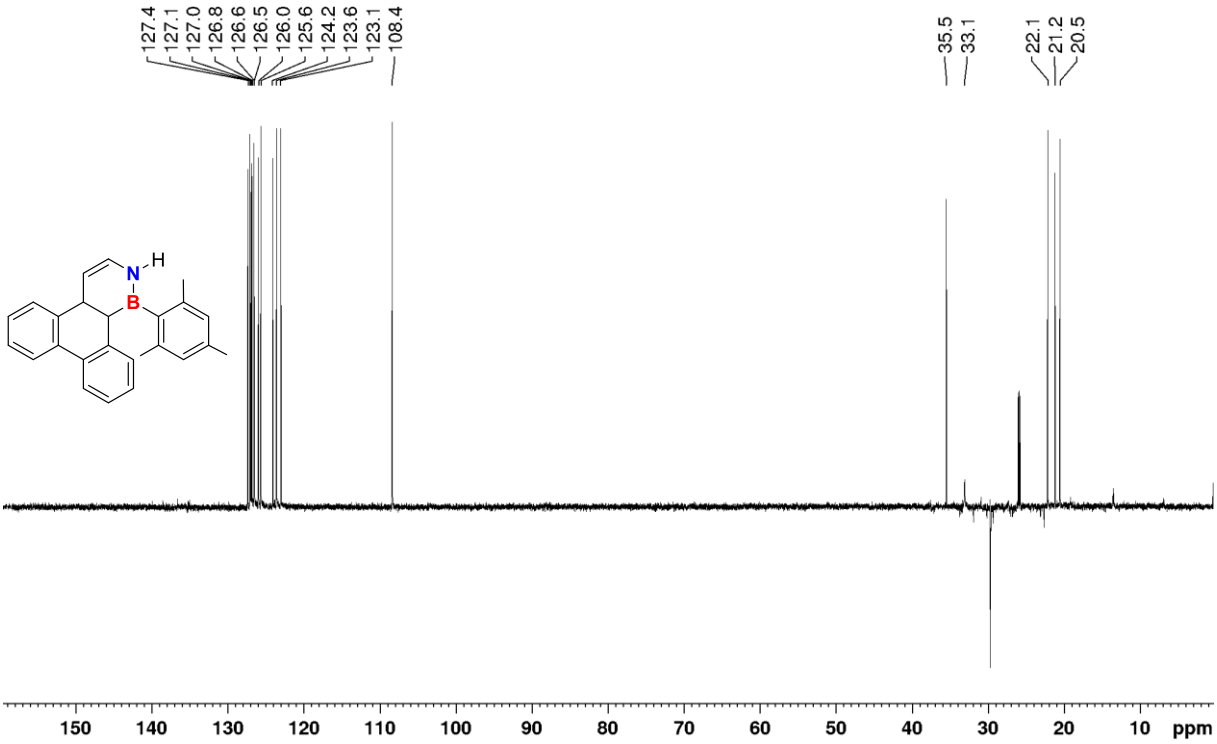


Abbildung 262. ^{13}C-DEPT90-NMR-Spektrum von **26x** in C_6D_{12} gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

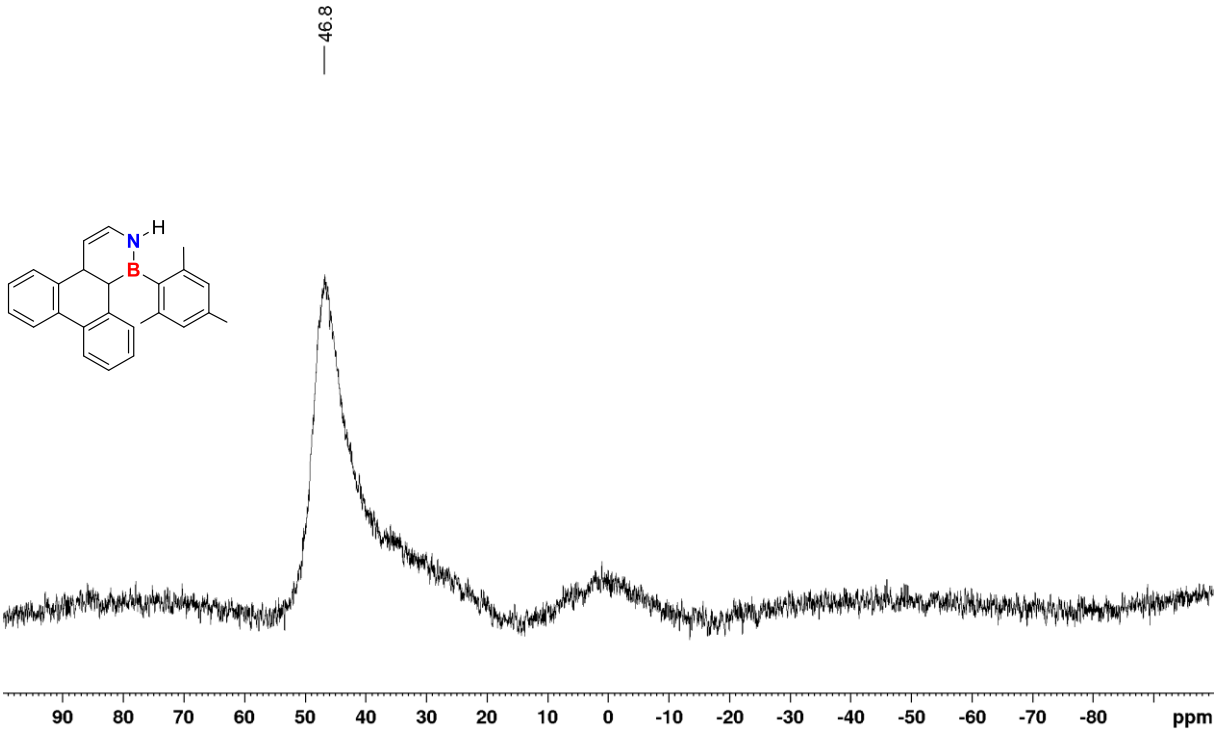


Abbildung 263. ^{11}B-{^{1}H}-NMR-Spektrum von **26x** in C_6D_{12} gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

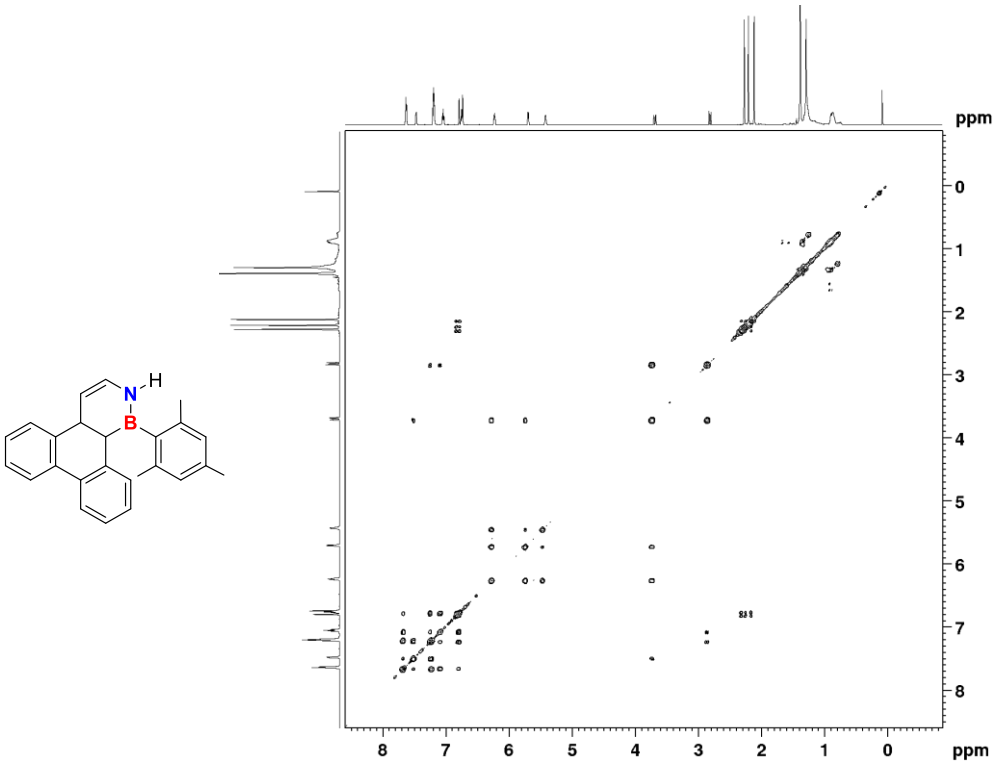


Abbildung 264. ^{1}H-^{1}H-COSY-NMR-Spektrum von **26x** in C_6D_{12} gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

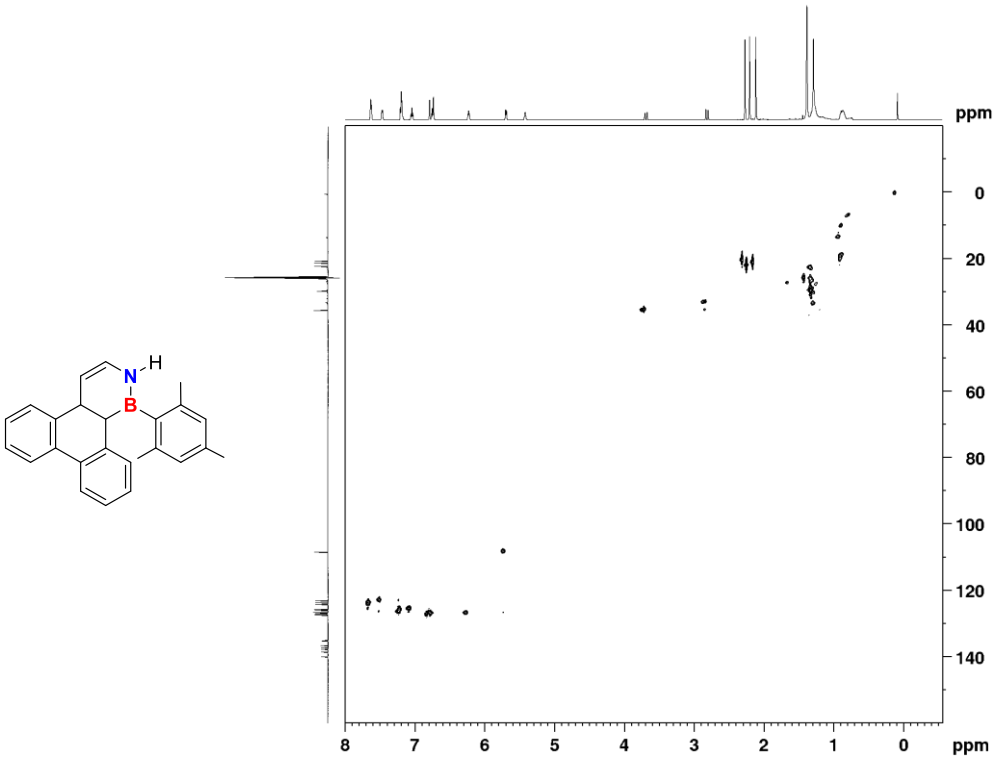


Abbildung 265. ^{1}H-^{13}C-HSQC-NMR-Spektrum von **26x** in C_6D_{12} gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

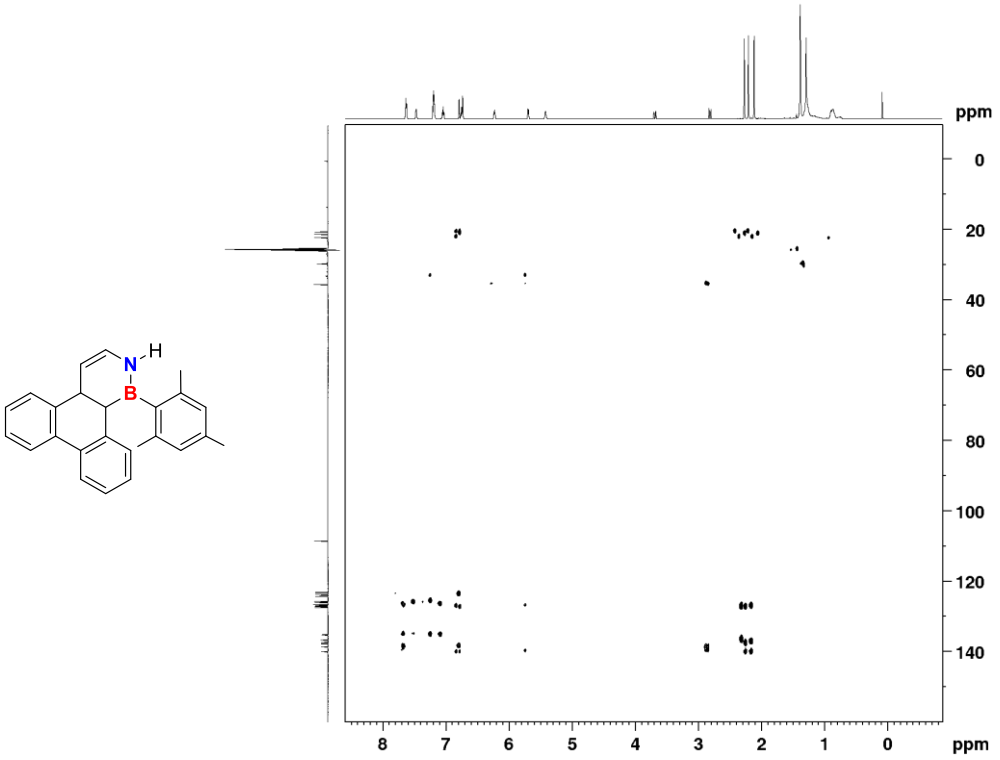


Abbildung 266. ^{1}H-^{13}C-HMBC-NMR-Spektrum von **26x** in C_6D_{12} gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

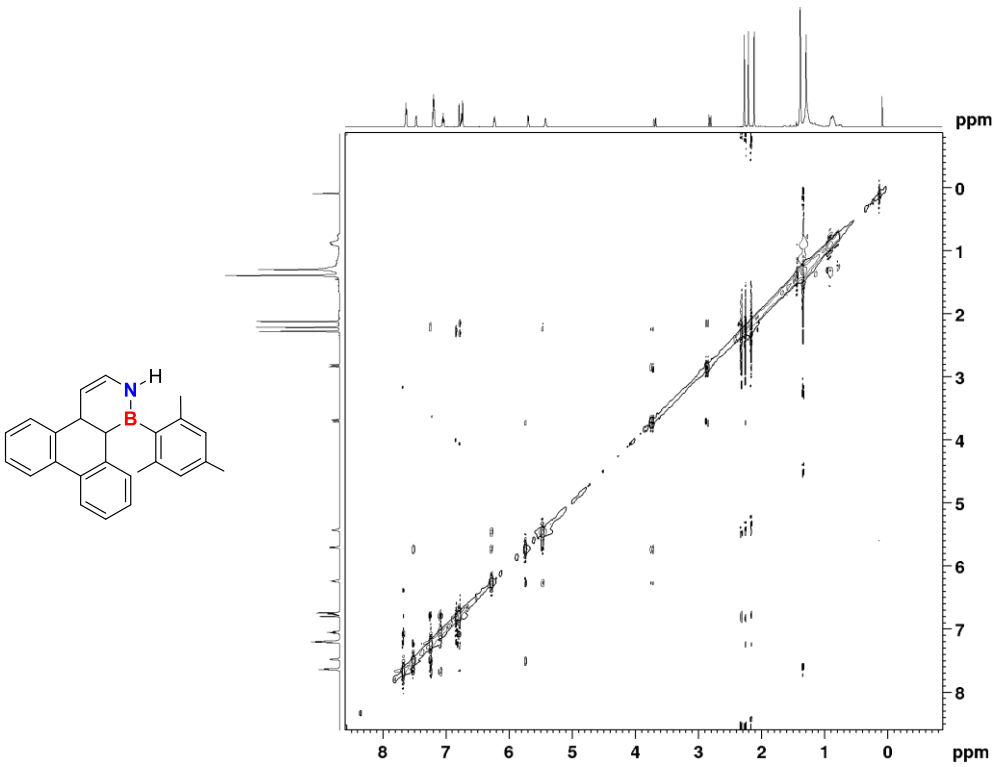
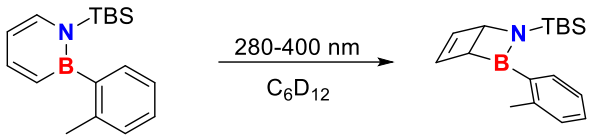


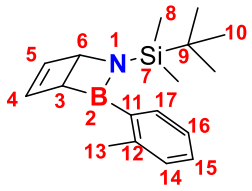
Abbildung 267. ^{1}H-^{1}H-NOEY-NMR-Spektrum von **26x** in C_6D_{12} gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

6.4.3 Dewar-Isomer: 1-(tert-Butyldimethylsilyl)-2-(ortho-tolyl)-1,2-dihydro-1,2-azaborinin (**36**$_{Dewar}$)



Die Synthese orientiert sich an einer Vorschrift von Edel *et al.*[92]

Eine 0.05-0.1 M Lösung von 1-(*tert*-Butyldimethylsilyl)-2-(*ortho*-tolyl)-1,2-dihydro-1,2-azaborinin in *para*-Xylol-d_{10} (0.5 mL) wird unter Schutzgas in ein J.-Young-NMR-Röhrchen aus Quartz-Glas überführt. Unter Kühlung mittels Druckluft wird die Probe für 10 Minuten mit einem Wellenlängenbereich von 280-400 nm belichtet. Der Umsatz wird mittels ^{1}H- und ^{11}B-NMR-Spektroskopie ermittelt.



$C_{17}H_{26}BNSi$ (283.30 g/mol)

^{1}H-NMR (600 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 7.47 (d, $^{3}J_{HH}$ = 7.21 Hz, 1H, H-14), 7.22 (m, 2H, H-15), 7.22 (m, 1H, H-16), 7.12 (m, 1H, H-17), 6.67 (m, 1H, H-4), 6.46 (d, $^{3}J_{HH}$ = 2.27 Hz, 1H, H-5), 4.47 (ps. t, 1H, H-6), 3.12 (br. m, 1H, H-3), 2.46 (s, 3H, H-13), 1.02 (s, 9H, H-10), 0.17 (s, 3H, H-8), 0.10 (s, 3H, H-8) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (151 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 143.4, 141.0, 140.2, 134.2, 131.4, 129.3, 124.6, 63.7, 43.3, 26.5, 22.1, 18.4, -5.0, -5.1 ppm.

^{11}B-{^{1}H}-NMR (193 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 51.7 ppm.

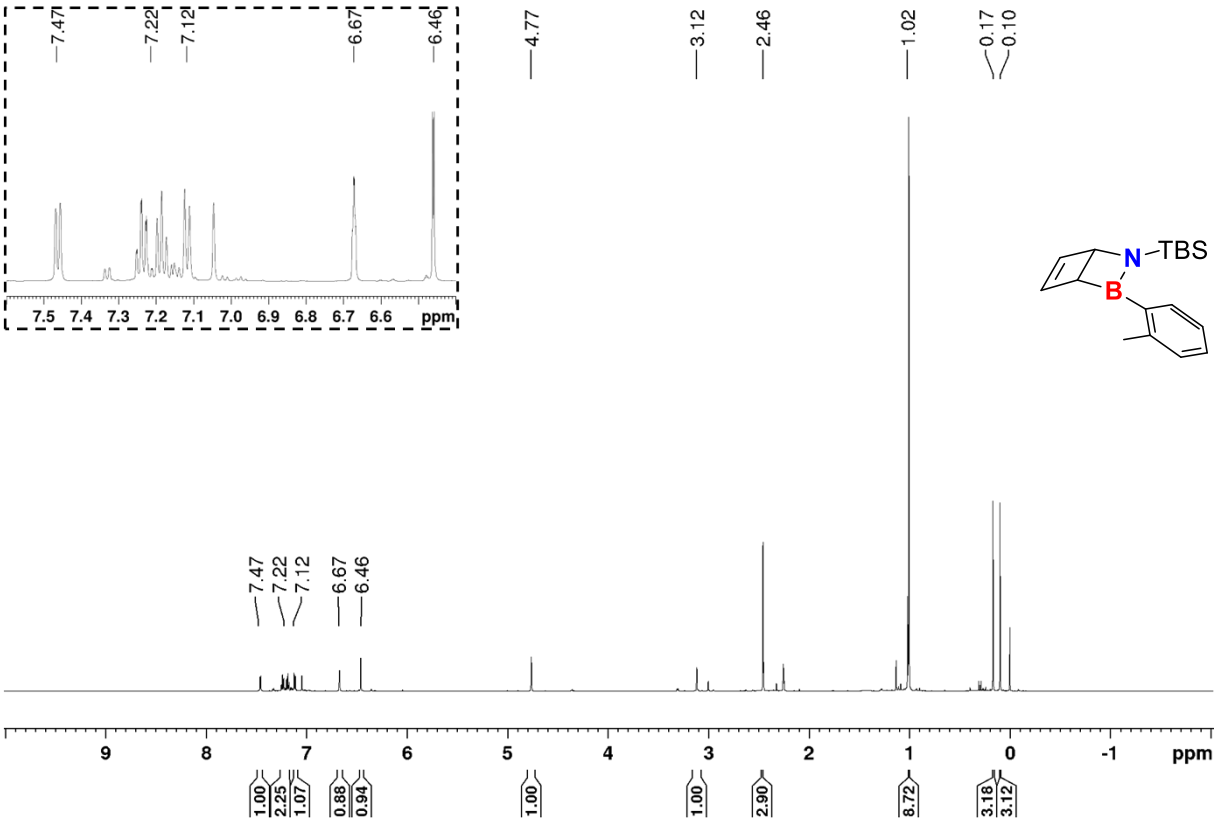


Abbildung 268. ^{1}H-NMR-Spektrum von **36**$_{Dewar}$ in C_6D_{12} gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

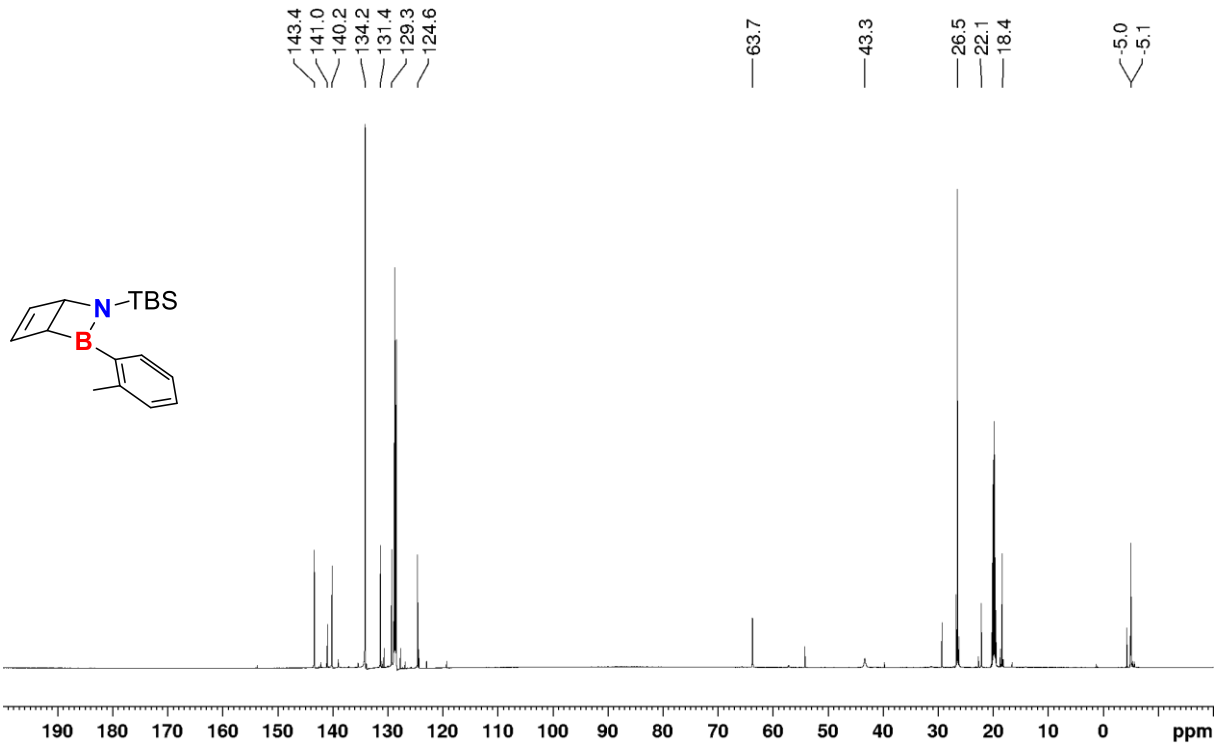


Abbildung 269. ^{13}C-{^{1}H}-NMR-Spektrum von **36**$_{Dewar}$ in C_6D_{12} gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

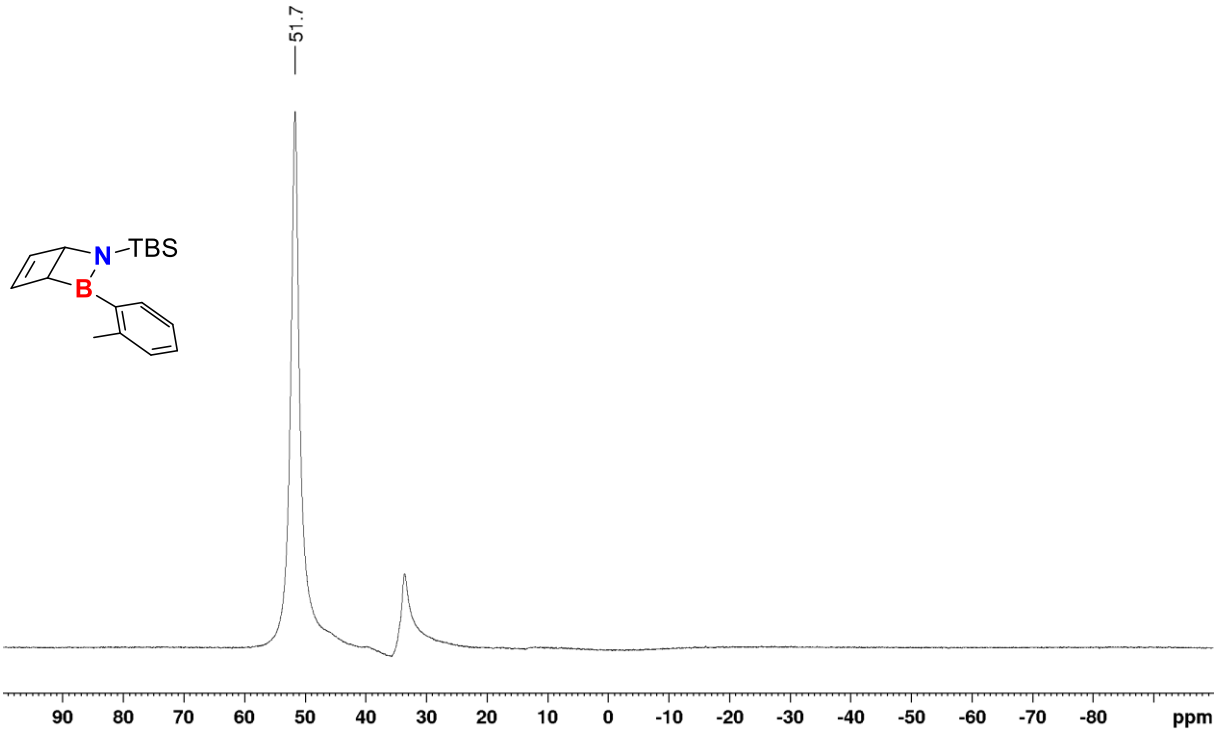


Abbildung 270. ^{11}B-{^{1}H}-NMR-Spektrum von **36**$_{Dewar}$ in C_6D_{12} gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

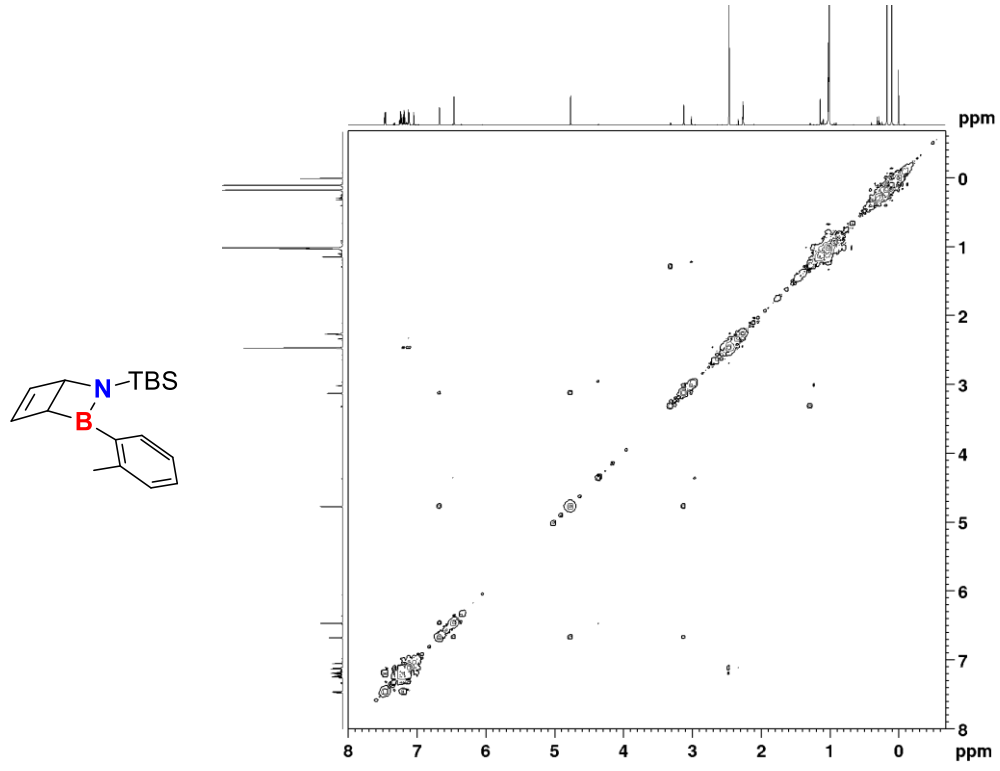


Abbildung 271. ^{1}H-^{1}H-COSY-NMR-Spektrum von **36**$_{Dewar}$ in C_6D_{12} gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

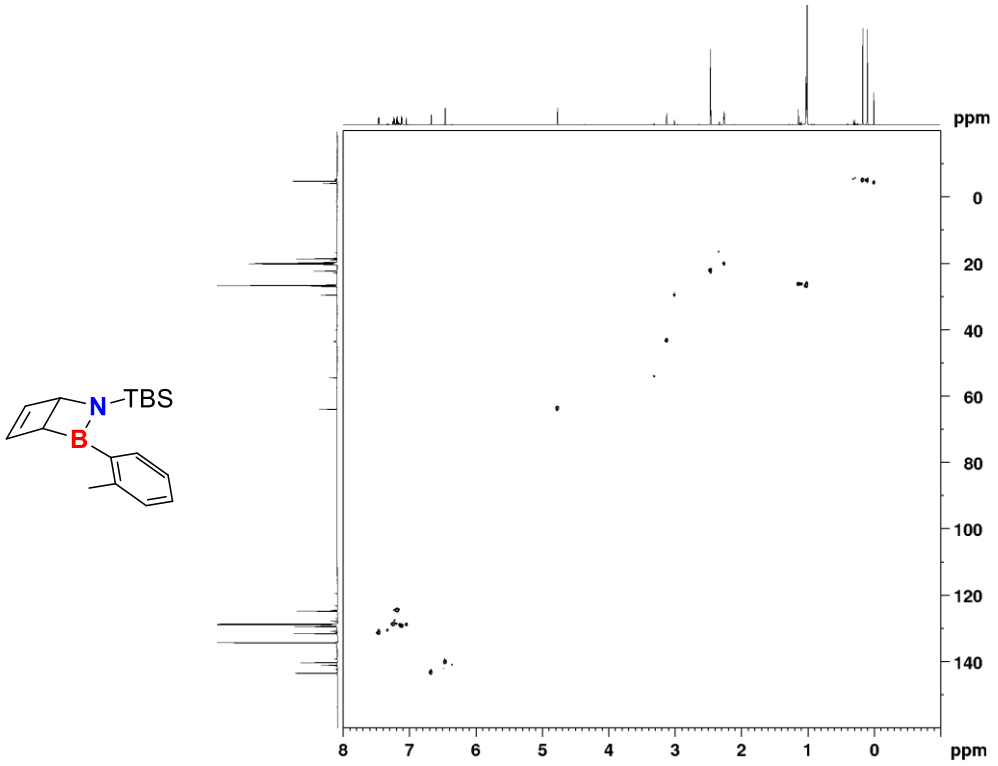


Abbildung 272. ^{1}H-^{13}C-HSQC-NMR-Spektrum von **36**$_{Dewar}$ in C_6D_{12} gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

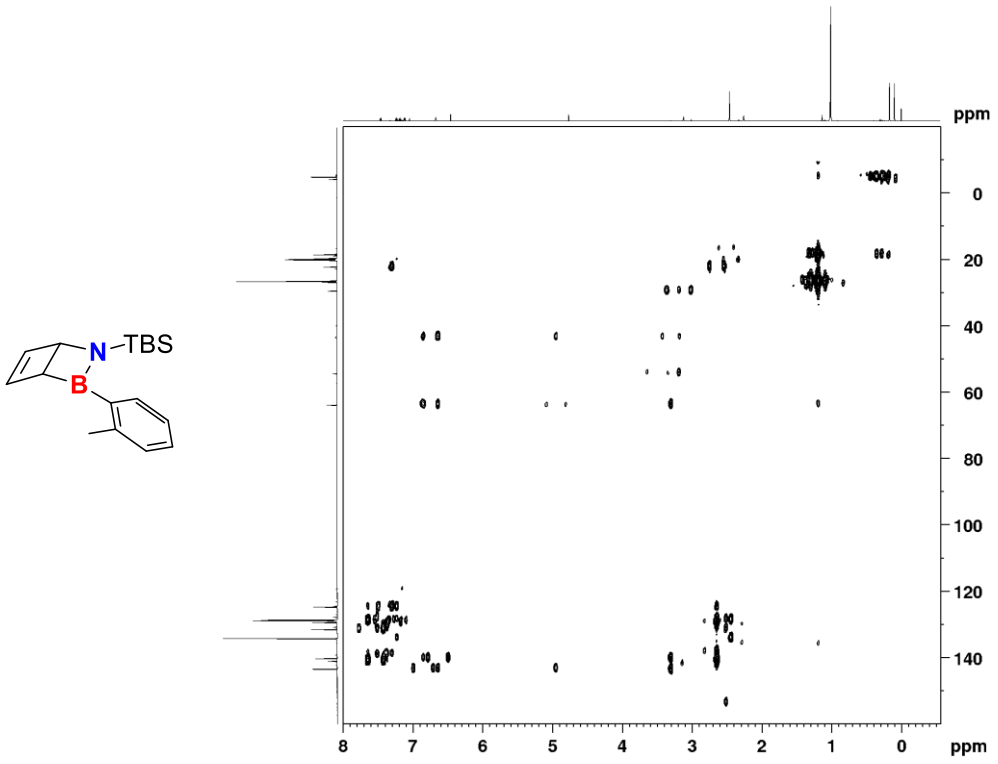
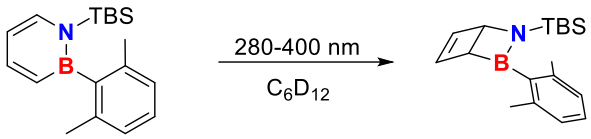


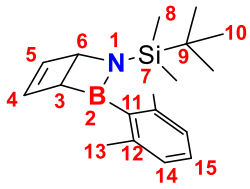
Abbildung 273. ^{1}H-^{13}C-HMBC-NMR-Spektrum von **36**$_{Dewar}$ in C_6D_{12} gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

6.4.4 Dewar-Isomer: 1-(tert-Butyldimethylsilyl)-2-(2-xylyl)-1,2-dihydro-1,2-azaborinin (**37**$_{Dewar}$)



Die Synthese orientiert sich an einer Vorschrift von Edel *et al*.[92]

Eine 0.05-0.1 M Lösung von 1-(*tert*-Butyldimethylsilyl)-2-(2-xylyl)-1,2-dihydro-1,2-azaborinin in *para*-Xylol-d_{10} (0.5 mL) wird unter Schutzgas in ein J.-Young-NMR-Röhrchen aus Quartz-Glas überführt. Unter Kühlung mittels Druckluft wird die Probe für 10 Minuten mit einem Wellenlängenbereich von 280-400 nm belichtet. Der Umsatz wird mittels ^{1}H- und ^{11}B-NMR-Spektroskopie ermittelt.



$C_{18}H_{28}BNSi$ (297.32 g/mol)

^{1}H-NMR (600 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 7.16 (ps. t, 1H, H-15), d, 2H, H-14), 6.61 (br. m, 1H, H-4), 6.44 (d, $^{3}J_{HH}$ = 2.37 Hz, 1H, H-5), 4.80 ps.t, 1H, H-6), 3.15 (br. M, 1H, H-3), 2.37 (s, 6H, H-13), 1.01 (s, 9H, H-10), 0.04 (s, 3H, H-8), 0.00 (s, 3H, H-8) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (151 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 144.1, 143.6, 143.6, 142.9, 138.9, 137.9, 126.1, 64.1, 44.2, 26.1, 22.0, 18.2, -6.2 ppm.

^{11}B-{^{1}H}-NMR (193 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 52.8 ppm.

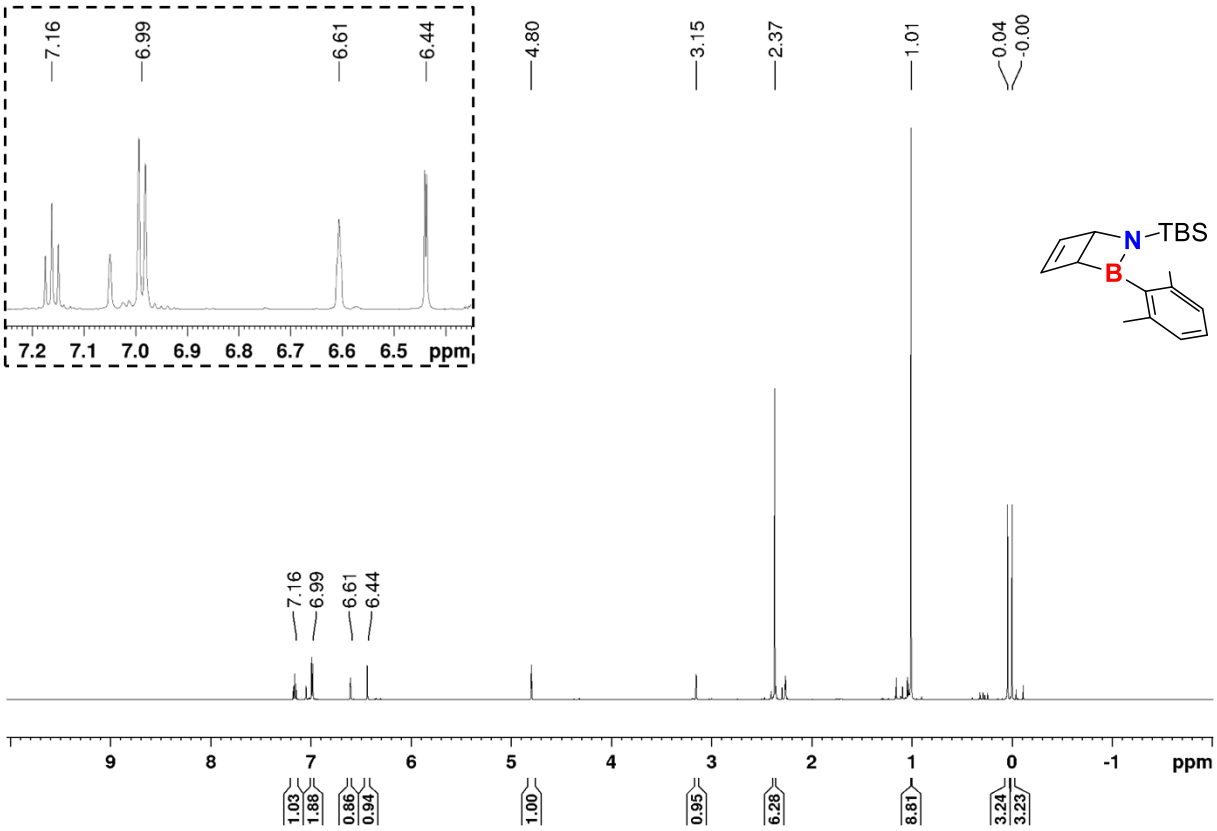


Abbildung 274. ^{1}H-NMR-Spektrum von **37**$_{Dewar}$ in C_6D_{12} gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

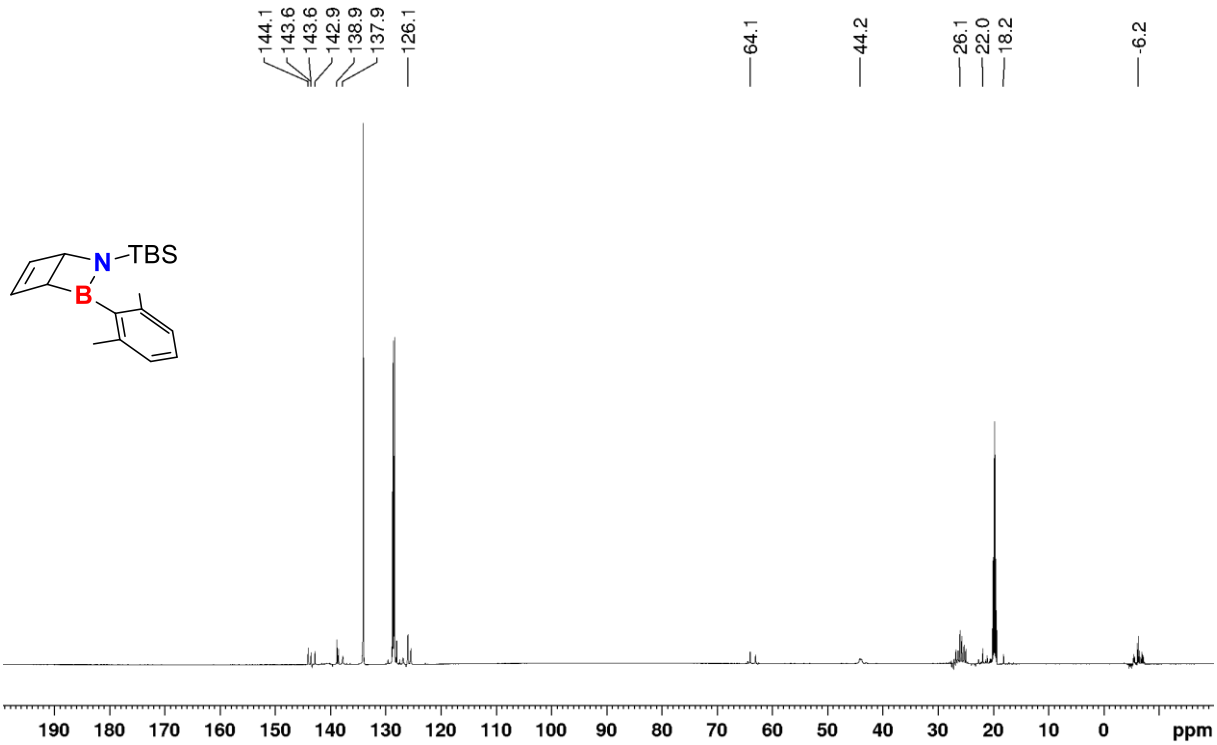


Abbildung 275. ^{13}C-{^{1}H}-NMR-Spektrum von **37**$_{Dewar}$ in C_6D_{12} gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

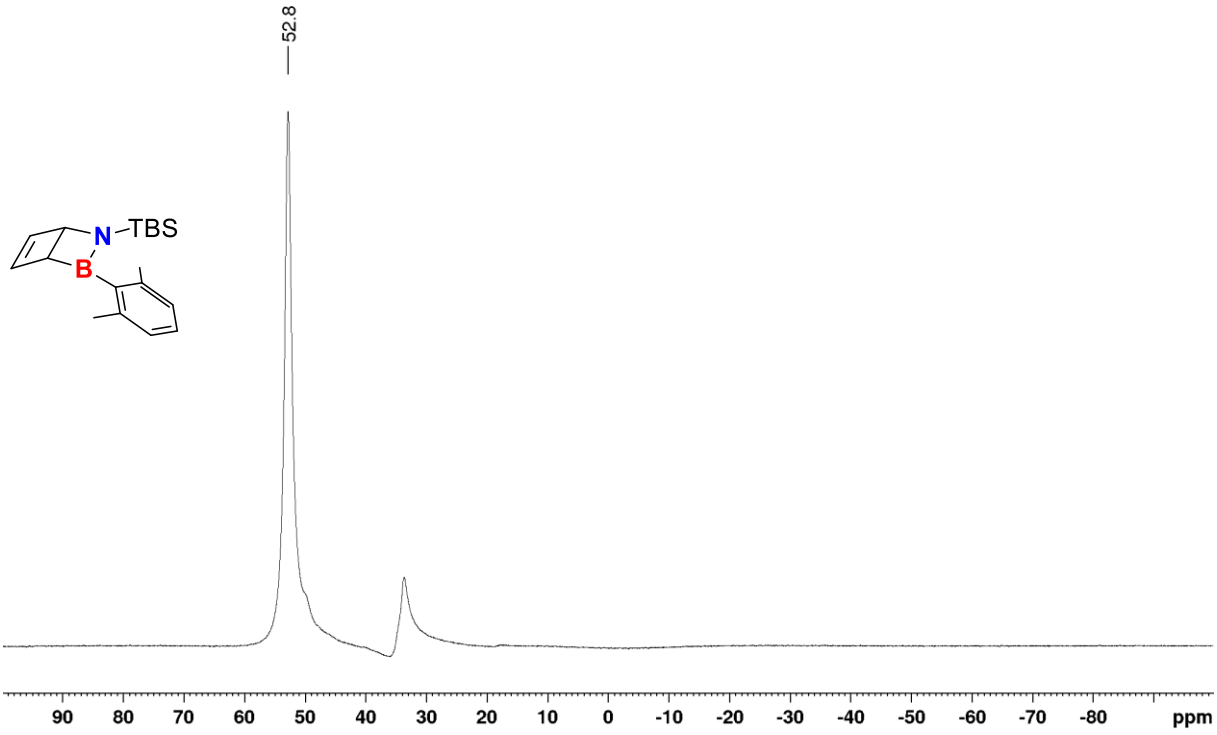


Abbildung 276. ^{11}B-{^{1}H}-NMR-Spektrum von **37**$_{Dewar}$ in C_6D_{12} gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

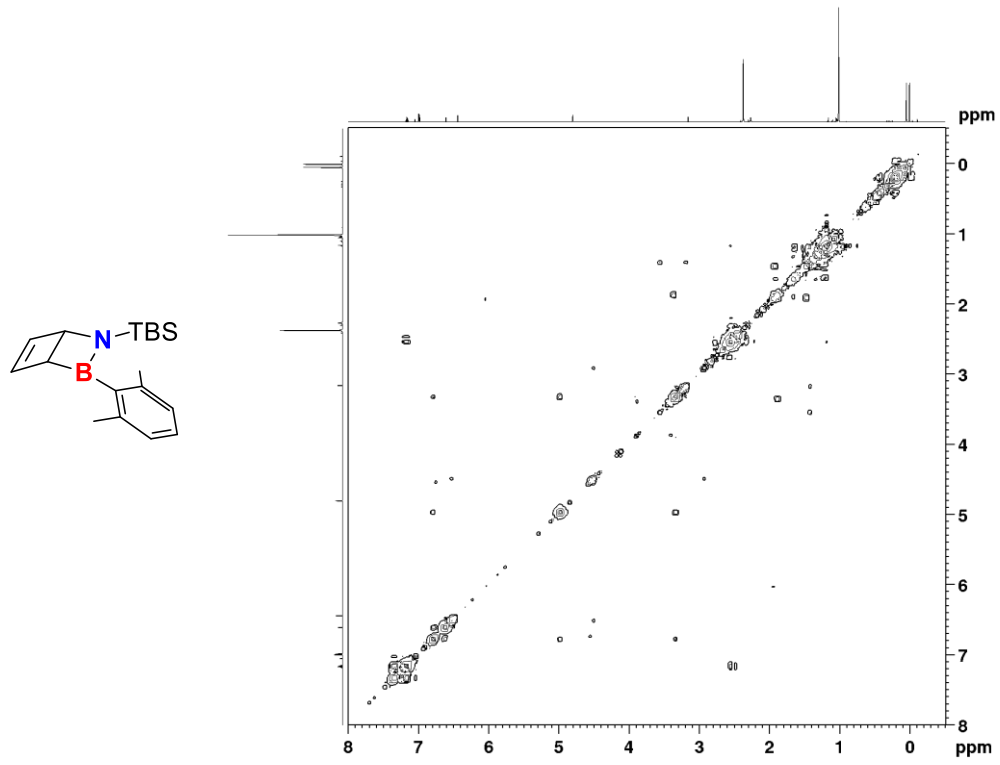


Abbildung 277. ^{1}H-^{1}H-COSY-NMR-Spektrum von **37**$_{Dewar}$ in C_6D_{12} gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

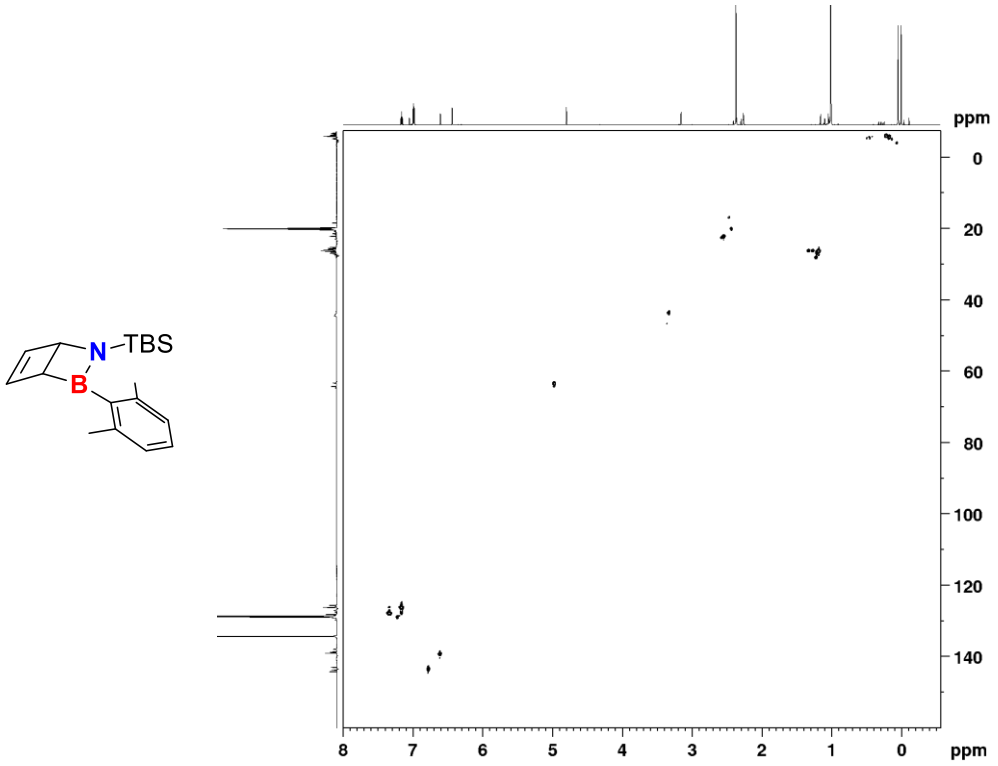


Abbildung 278. ^{1}H-^{13}C-HSQC-NMR-Spektrum von **37**$_{Dewar}$ in C_6D_{12} gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

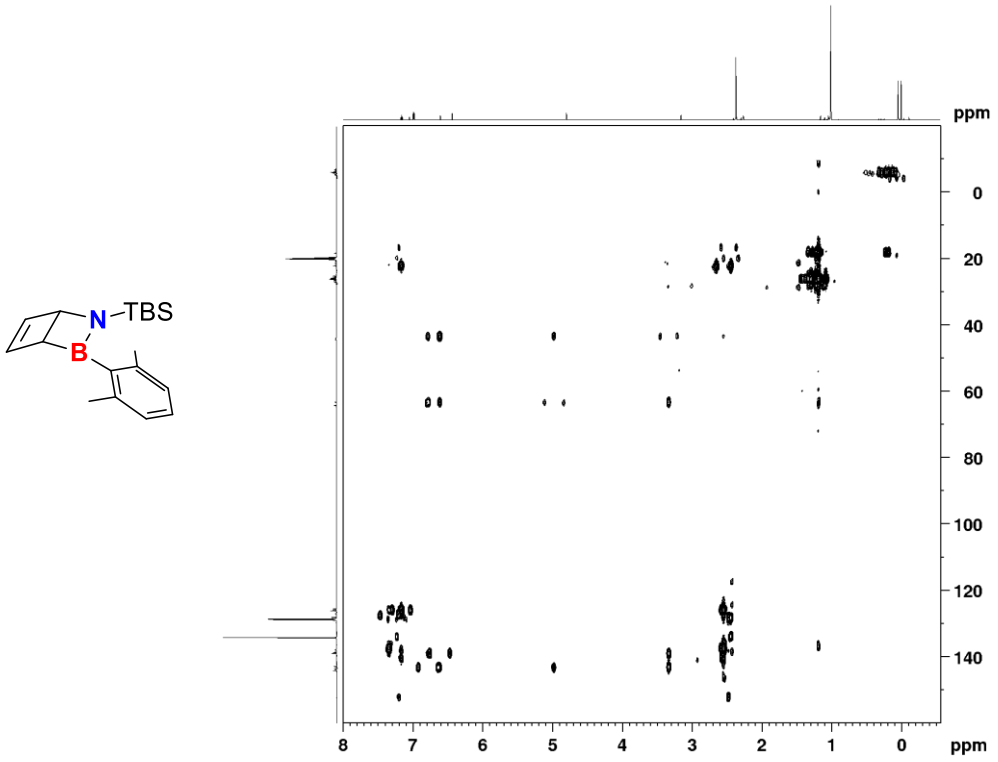
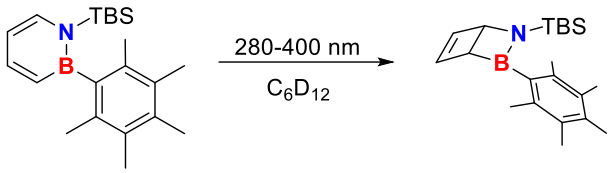


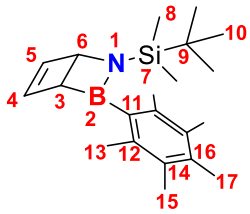
Abbildung 279. ^{1}H-^{13}C-HMBC-NMR-Spektrum von **37**$_{Dewar}$ in C_6D_{12} gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

6.4.5 Dewar-Isomer: 1-(tert-Butyldimethylsilyl)-2-(pentamethylphenyl)-1,2-dihydro-1,2-azaborinin (**16$_{Dewar}$**)



Die Synthese orientiert sich an einer Vorschrift von Edel *et al*.[92]

Eine 0.05-0.1 M Lösung von 1-(*tert*-Butyldimethylsilyl)-2-(pentamethylphenyl)-1,2-dihydro-1,2-azaborinin in *para*-Xylol-d_{10} (0.5 mL) wird unter Schutzgas in ein J.-Young-NMR-Röhrchen aus Quartz-Glas überführt. Unter Kühlung mittels Druckluft wird die Probe für 10 Minuten mit einem Wellenlängenbereich von 280-400 nm belichtet. Der Umsatz wird mittels ^{1}H- und ^{11}B-NMR-Spektroskopie ermittelt.



$C_{21}H_{34}BNSi$ (339.41 g/mol)

^{1}H-NMR (600 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 6.67 (m, 1H, H-4), 6.43 (d, $^{3}J_{HH}$ = 2.34 Hz, 1H, H-5), 4.82 (ps.t, 1H, H-6), 3.189 (m, 1H, H-3), 2.32 (br. s, 6H, H-13), 2.19 (s, 9H, H-15/H-17), 0.99 (s,)h; H-10), 0.05 (s, 3H, H-8), 0.00 (s, 3H, H-8) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (151 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 143.7, 139., 138.6, 134.1, 63.4, 44.3, 26.3, 21.4, 20.9, 18.3, 16.3, 15.6, -5.5, -5.9 ppm.

^{11}B-{^{1}H}-NMR (193 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 53.0 ppm.

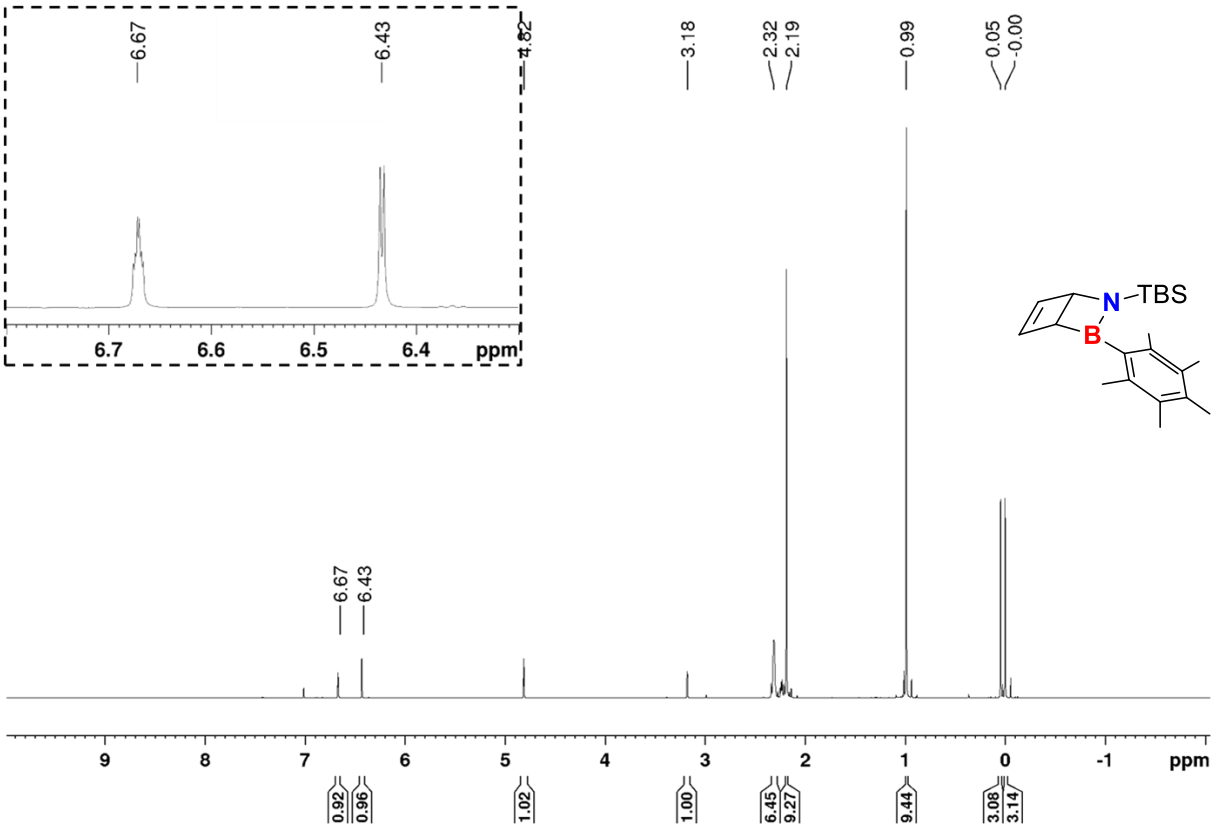


Abbildung 280. ^{1}H -NMR-Spektrum von **16**$_{Dewar}$ in C_6D_{12} gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

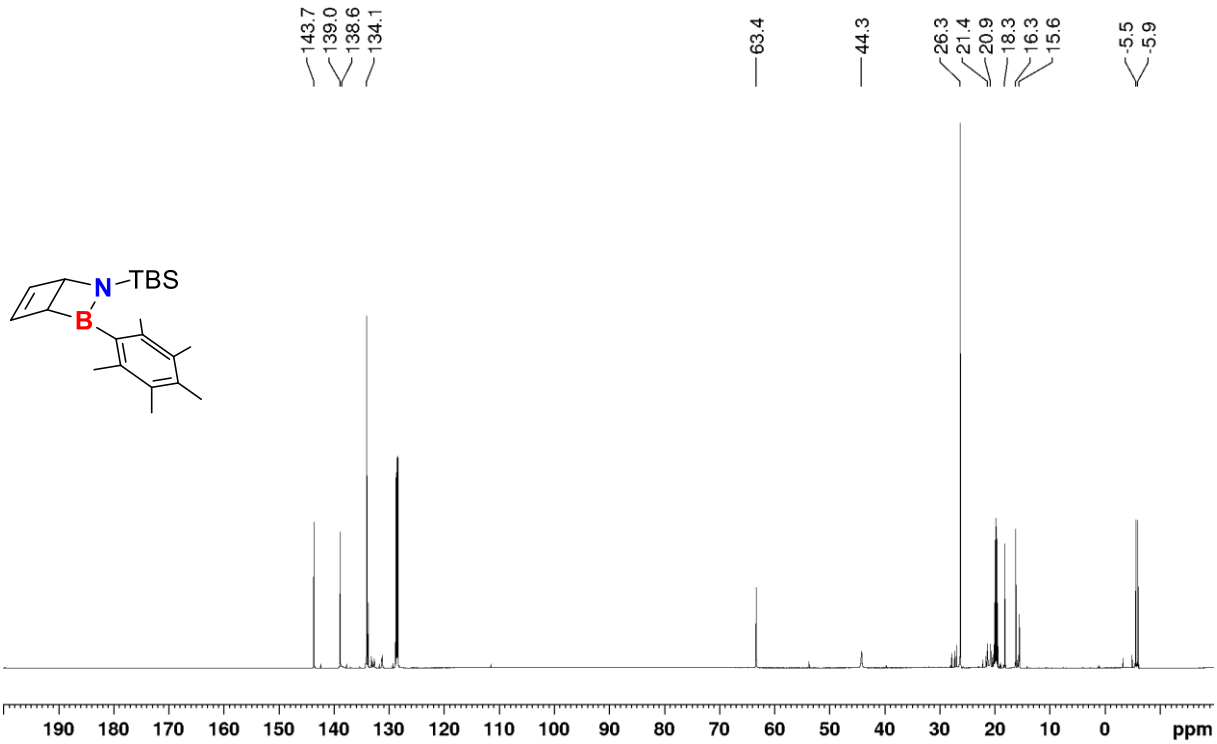


Abbildung 281. ^{13}C-{^{1}H}-NMR-Spektrum von **16**$_{Dewar}$ in C_6D_{12} gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

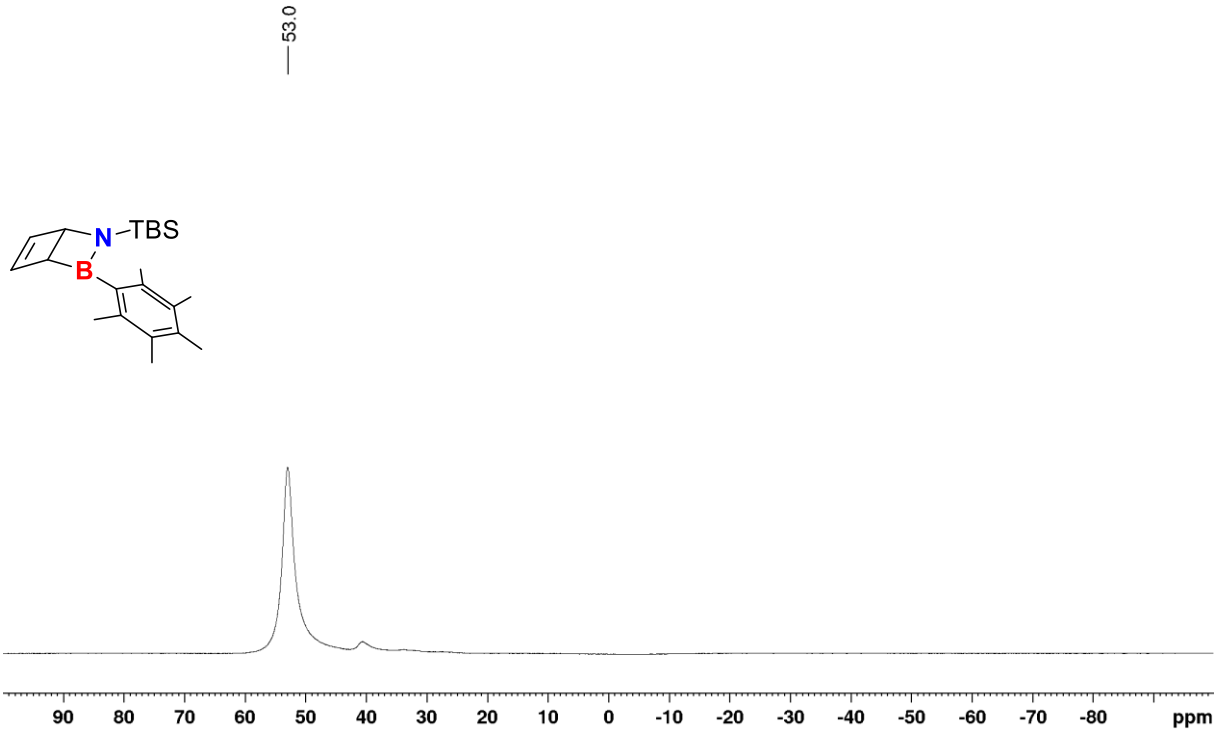


Abbildung 282. ^{11}B-{^{1}H}-NMR-Spektrum von **16**$_{Dewar}$ in C_6D_{12} gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

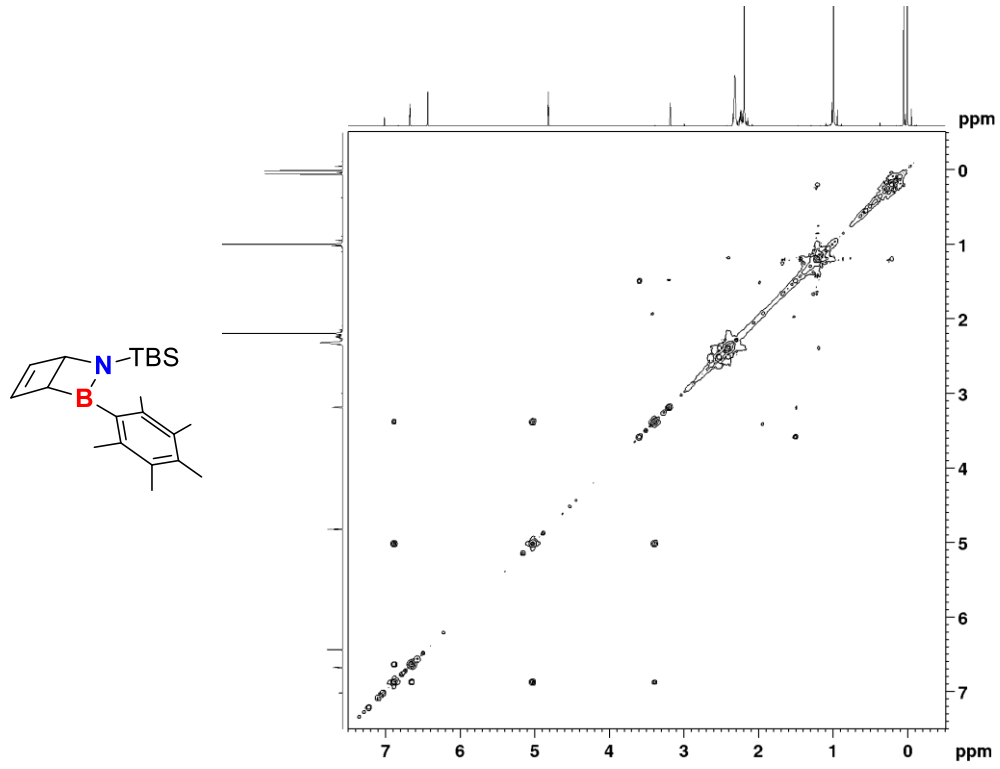


Abbildung 283. ^{1}H-^{1}H-COSY-NMR-Spektrum von **16**$_{Dewar}$ in C_6D_{12} gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

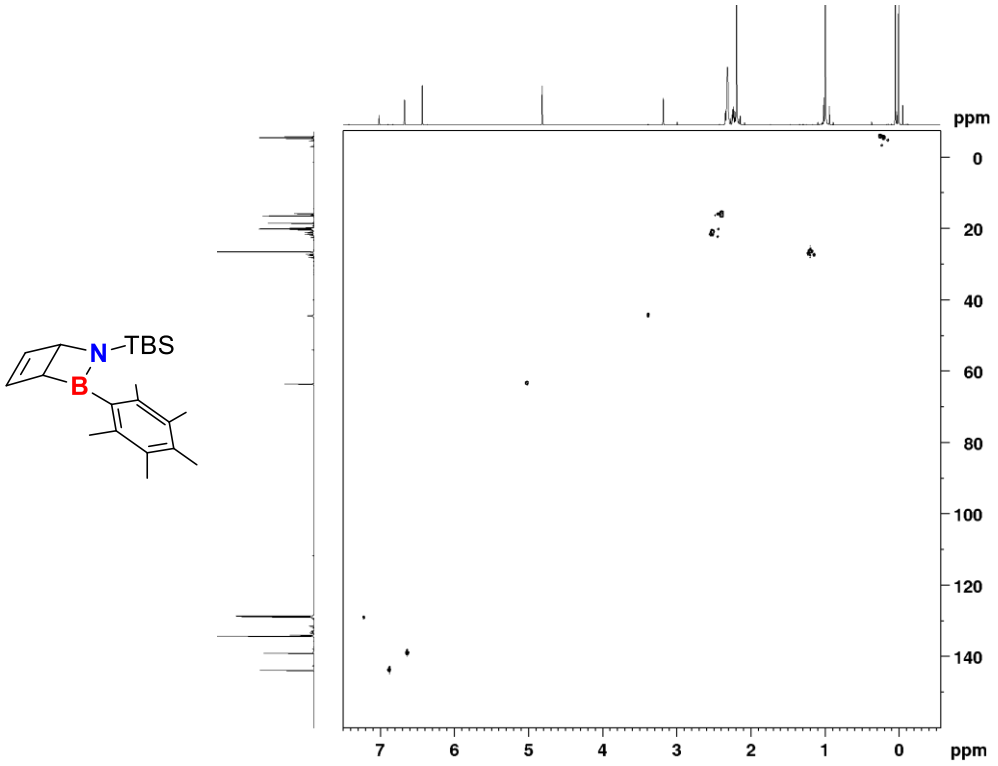


Abbildung 284. ^{1}H-^{13}C-HSQC-NMR-Spektrum von **16**$_{Dewar}$ in C_6D_{12} gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

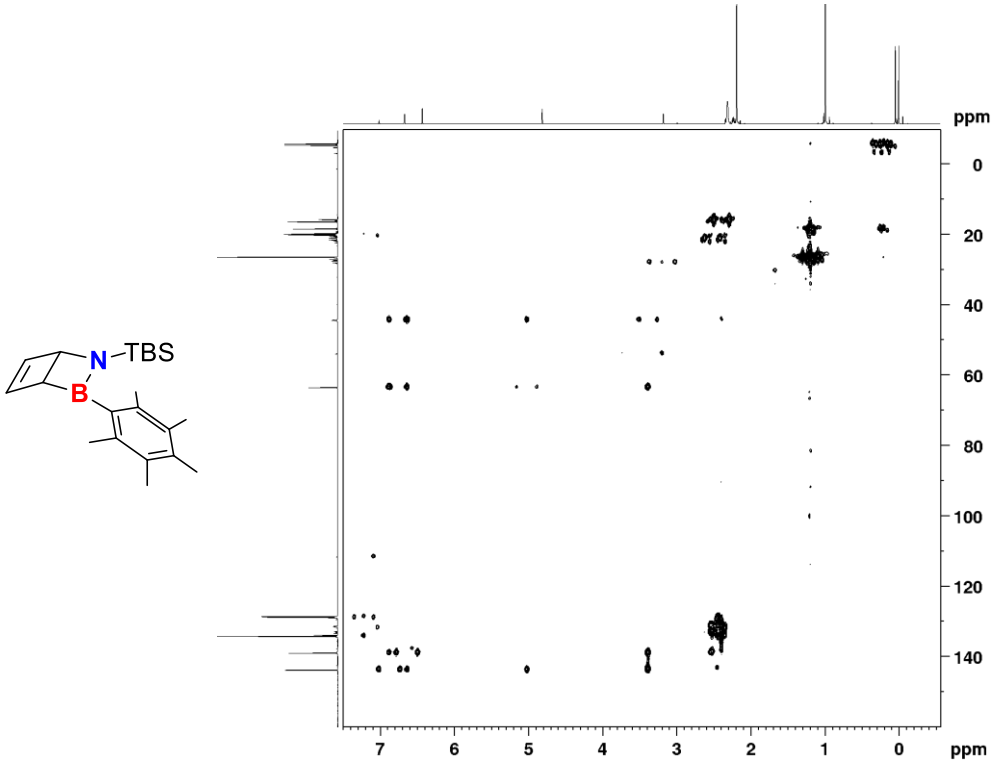


Abbildung 285. ^{1}H-^{13}C-HMBC-NMR-Spektrum von **16**$_{Dewar}$ in C_6D_{12} gemessen an einem 600 MHz Spektrometer.

6.5 Kinetische Experimente

Die Geschwindigkeitskonstante der thermischen Ringöffnung wurde für die *Dewar* Isomere **16**, **36** und **37** bei je vier Temperaturen erfasst. Hierfür wurde eine 0.05-0.1 M Lösung in getrocknetem, entgastem, deuteriertem *p*-Xylol (C_8D_{10}) hergestellt und unter Schutzgas in ein J.Young-NMR-Röhrchen aus Quarzt-Glas überführt. Die Probe wurde im NMR-Spektrometer auf die gewünschte Temperatur gebracht und anschließend alle 5 Minuten ein ^{1}H Spektrum gemessen (16 Scans, Messzeit 126 Sekunden).

Tabelle 19. Temperaturen zur Untersuchung der Kinetik der thermischen Ringöffnung von **36**$_{Dewar}$, **37**$_{Dewar}$ und **16**$_{Dewar}$ in K.

	T_1 /K	T_2 /K	T_3 /K	T_4 /K	T_5 /K
36$_{Dewar}$	348	353	358	363	-
37$_{Dewar}$	-	353	358	363	368
16$_{Dewar}$	348	353	358	363	368

Um die Geschwindigkeitskonstante zu ermitteln, wurden die Integrale der Signale von H-4 des Dihydroazaborinins und H-6 des *Dewar*-Isomers ausgewertet. Die Experimente ergaben die nachfolgenden Geschwindigkeitskonstanten.

Tabelle 20. Geschwindigkeitskonstanten der thermischen Ringöffnung von **36**$_{Dewar}$, **37**$_{Dewar}$ und **16**$_{Dewar}$ unter Annahme einer Kinetik 1. Ordnung. Die Indices (1-5) beziehen sich auf die in **Tabelle 19** gelisteten Temperaturen.

	k_1 /$s^{-1}\cdot10^5$	k_2 /$s^{-1}\cdot10^5$	k_3 /$s^{-1}\cdot10^5$	k_4 /$s^{-1}\cdot10^5$	k_5 /$s^{-1}\cdot10^5$
36$_{Dewar}$	0.46	0.79	1.51	2.54	-
37$_{Dewar}$	-	0.54	0.96	1.83	3.03
16$_{Dewar}$	0.12	0.39	0.62	1.15	2.04

Arrhenius Analyse

Die Arrhenius-Gleichung lautet:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}}$$

A stellt den präexponentiellen Faktor dar, R ist die Gaskonstante, k beschreibt die Geschwindigkeitskonstante, T ist die Temperatur, and E_A beschreibt die Arrhenius Aktivierungsenergie (Aktivierungsbarriere). Duch Anwenden des natürlichen Logarithmus kann die Gleichung, wie nachfolgend aufgeführt, linearisiert werden.:

$$\ln(k) = ln\,(A) - \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

Wenn ln(k) gegen die reziproke Temperatur (1/T) aufgetragen wird, resultiert eine Gerade der allgemeinen Form

$$y = a + b \cdot x$$

mit einem y-Achsenabschnitt a und der Steigung b. Daraus resultiert der nachfolgende Zusammenhang zwischen dem präexponentiellen Faktor (A) und dem y-Achsenabschnitt (a) und der Arrhenius Aktivierungsenergie (E_A) und der Steigung (b).

$$A = e^a$$
$$E_A = -b \cdot R$$

Die aus den experimentellen Daten in Tabelle 20 resultierenden Arrhenius-Auftragungen der Verbindungen **16**, **36** und **37**, sowie die Parameter der linearen Regression sind Abbildung 280 zu entnehmen.

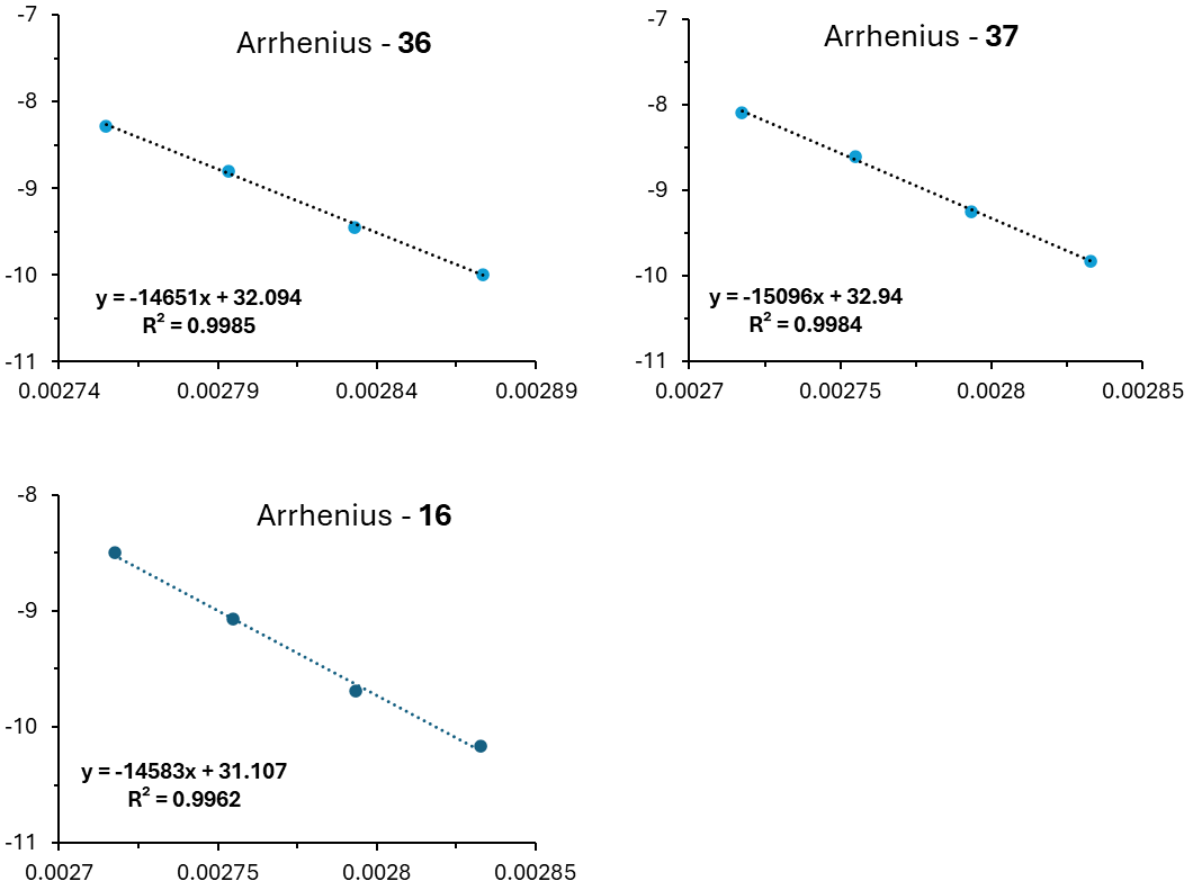


Abbildung 286. Arrhenius Auftragungen zur thermischen Ringöffnung von **16**$_{Dewar}$, **36**$_{Dewar}$ und **37**$_{Dewar}$.

Eyring Analyse

Die Eyring Gleichung lautet:

$$k = \frac{k_B T}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S^{\ddagger}}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H^{\ddagger}}{R \cdot T}}$$

κ beschreibt den Transmissionskoeffizienten, R ist die Gaskonstante, k_B beschreibt die Boltzmann Konstante, h ist das Plancksche Wirkungsquantum, k entspricht der Geschwindigkeitskonstante, T ist die Temperatur, und $\Delta S^{\ddagger}$ und $\Delta H^{\ddagger}$ beschreiben die Aktivierungsentropie bzw. -enthalpie. Durch Anwemnden des natürlichen Logarithmus kann diese Gleichung in folgende Form überführt werden:

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = -\frac{\Delta H^{\ddagger}}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln\left(\frac{k_B}{h}\right) + \frac{\Delta S^{\ddagger}}{R}$$

Wenn ln(k/T) gegen die reziproke Temperatur (1/T) aufgetragen wird, resultiert eine Gerade der allgemeinen Form

$$y = a + b \cdot x$$

mit einem y-Achsenabschnitt a und der Steigung b. Entsprechend korreliere der y-Achsenabschnitt und die Steigung dieser Geraden wie folgt mit der Aktivierungsentropie bzw. -enthalpie.

$$\Delta S^{\ddagger} = \left(a - ln\left(\frac{k_B}{h}\right)\right) \cdot R$$

$$\Delta H^{\ddagger} = -b \cdot R$$

Die aus den experimentellen Daten in Tabelle 20 resultierenden Eyring-Auftragungen der Verbindungen **16**, **36** und **37**, sowie die Parameter der linearen Regression sind Abbildung 281 zu entnehmen.

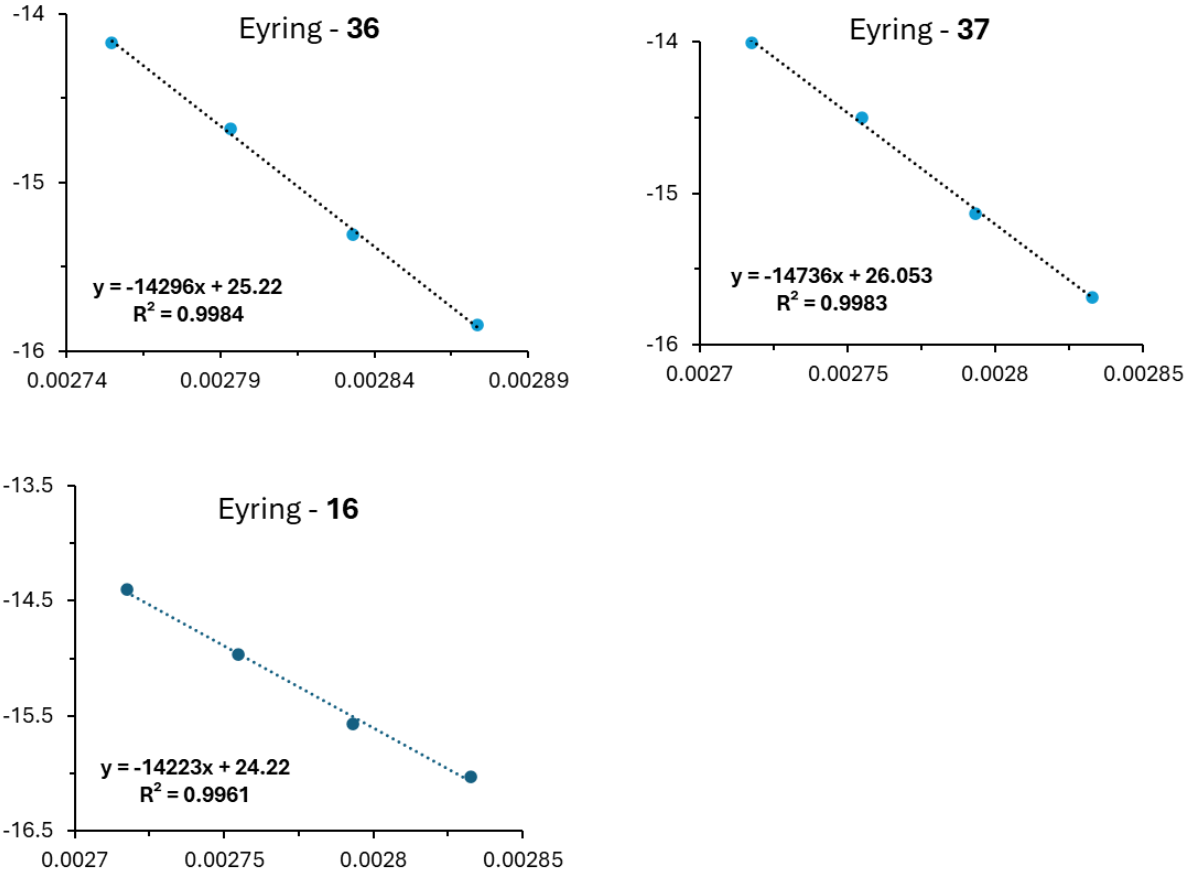


Abbildung 287. Eyring Auftragungen zur thermischen Ringöffnung von **16**$_{Dewar}$, **36**$_{Dewar}$ und **37**$_{Dewar}$.

6.6 Flow-Experimente

Die im Folgenden gelisteten Flussraten und das Volumen des gesamten Durchflusssystems (V_{ges}) wurden mit der *R-Series Software* des Durchflusssystems von *Vapourtec* ermittelt.

6.6.1 Optimierung der RCM

Alle Experimente wurden mit der gleichen Menge an Reaktand **69** (0.5 g) und bei einem Rückdruck von 5 bar durchgeführt. Die Ansätze 1-3 () wurden in einem Microchip-Reaktor mit einem Volumen von 1 mL durchgeführt. Für Ansatz 4 () wurde ein 1.5 mL Microchip-Reaktor verwendet, während alle anderen Bestandteile des Durchflusssystems unverändert blieben.

Tabelle 21. Parameter des Experiments zur Optimierung der RCM in kleinem Maßstab unter Einsatz von 1.5 mol% Katalysator bei 5 Minuten Rotationszeit.

Ansatz 1	M / g/mol	c / mol/L	m / mg	V / mL	Äq.	ν / µL/min
69	164.06	5.4	500	0.6	1	106
Grubbs II	626.62	0.13	57.3	0.7	0.015	132

V_{ges} / µL	1191
Retentionszeit	5
Umsatz / %	**57**

Tabelle 22. Parameter des Experiments zur Optimierung der RCM in kleinem Maßstab unter Einsatz von 3 mol% Katalysator bei 5 Minuten Rotationszeit.

Ansatz 2	M / g/mol	c / mol/L	m / mg	V / mL	Äq.	ν / µL/min
69	164.06	5.4	500	0.6	1	106
Grubbs II	626.62	0.13	57.3	0.7	0.03	132

V_{ges} / µL	1191
Retentionszeit	5
Umsatz / %	**67**

Tabelle 23. Parameter des Experiments zur Optimierung der RCM in kleinem Maßstab unter Einsatz von 5 mol% Katalysator bei 5 Minuten Rotationszeit.

	M / g/mol	c / mol/L	m / mg	V / mL	Äq.	ν / µL/min
69	164.06	5.4	500	0.6	1	106
Grubbs II	626.62	0.13	57.3	0.7	0.05	132

V_{ges} / µL	1191
Retentionszeit	5
Umsatz / %	**80**

Tabelle 24. Parameter des Experiments zur Optimierung der RCM in kleinem Maßstab unter Einsatz von 5 mol% Katalysator bei 10 Minuten Rotationszeit.

	M / g/mol	c / mol/L	m / mg	V / mL	Äq.	ν / µL/min
69	164.06	5.4	500	0.6	1	106
Grubbs II	626.62	0.13	57.3	0.7	0.05	132

V_{ges} / µL	1691
Retentionszeit	7.1
Umsatz / %	**90**

6.6.2 Upscaling-Experimente RCM

Abweichen von den in Kapitel 6.6.1 gelisteten optimierten Parametern wird im nachfolgenden Experiment ein Rückdruck von 8 bar eingesetzt. Damit die Flussraten beider Reaktanden gleich hoch sind, wurde zudem die Konzentration der Katalysator-Lösung verdoppelt.

Tabelle 25. Parameter des erfolgreichsten Upscaling-Experiments der RCM.

	M / g/mol	c / mol/L	m / mg	V / mL	Äq.	ν / µL/min
69	164.06	5.4	5000	5.6	1	120
Grubbs II	626.62	0.27	955	5.6	0.05	120

$V_{Reaktor}$ / µL	20000
Retentionszeit	5
Ausbeute / %	**80**

Die Vakuumdestillation des Rohprodukts erfolgt bei 1.7 mbar und 54 °C.

6.6.3 Optimierung der Solvolyse mit n-Butanol

Alle Experimente werden bei einem Rückdruck von 8 bar mit Dichlormethan als Lösungsmittel durchgeführt.

6.6.3.1 Temperatur

Tabelle 26. Experiment zur Optimierung der Solvolyse von Verbindung **70** mit *n*-Butanol bei 80 °C und einer Retentionszeit von 60 Minuten.

	M / g/mol	c / mol/L	m / mg	V / mL	Äq.	ν / µL/min
70	164.06	5	450	0.66	1	167
n-Butanol	74.12	10	490	0.66	2	167

$V_{Reaktor}$ / µL	20000
Temperatur	80
Retentionszeit	60
Umsatz / %	**quant.**

Tabelle 27. Experiment zur Optimierung der Solvolyse von Verbindung **70** mit *n*-Butanol bei 90 °C und einer Retentionszeit von 60 Minuten.

	M / g/mol	c / mol/L	m / mg	V / mL	Äq.	ν / µL/min
70	164.06	5	450	0.66	1	167
n-Butanol	74.12	10	490	0.66	2	167

$V_{Reaktor}$ / µL	20000
Temperatur	90
Retentionszeit	60
Umsatz / %	**quant.**

Tabelle 28. Experiment zur Optimierung der Solvolyse von Verbindung **70** mit *n*-Butanol bei 100 °C und einer Retentionszeit von 60 Minuten.

	M / g/mol	c / mol/L	m / mg	V / mL	Äq.	ν / µL/min
70	164.06	5	450	0.66	1	167
n-Butanol	74.12	10	490	0.66	2	167

$V_{Reaktor}$ / µL	20000
Temperatur	100
Retentionszeit	60
Umsatz / %	**quant.**

6.6.3.2 Retentionszeit

Tabelle 29. Experiment zur Optimierung der Solvolyse von Verbindung **70** mit *n*-Butanol bei 80 °C und einer Retentionszeit von 45 Minuten.

	M / g/mol	c / mol/L	m / mg	V / mL	Äq.	ν / µL/min
70	164.06	7.35	130	0.13	1	190
n-Butanol	74.12	11	140	0.17	2	250

$V_{Reaktor}$ / µL	20000
Temperatur	80
Retentionszeit	45
Umsatz / %	**98**

Tabelle 30. Experiment zur Optimierung der Solvolyse von Verbindung **70** mit *n*-Butanol bei 80 °C und einer Retentionszeit von 30 Minuten.

	M / g/mol	c / mol/L	m / mg	V / mL	Äq.	ν / µL/min
70	164.06	7.35	130	0.13	1	190
n-Butanol	74.12	11	140	0.17	2	250

$V_{Reaktor}$ / µL	20000
Temperatur	80
Retentionszeit	30
Umsatz / %	**70**

Tabelle 31. Experiment zur Optimierung der Solvolyse von Verbindung **70** mit *n*-Butanol bei 100 °C und einer Retentionszeit von 15 Minuten.

	M / g/mol	c / mol/L	m / mg	V / mL	Äq.	ν / µL/min
70	164.06	7.35	130	0.13	1	190
n-Butanol	74.12	11	140	0.17	2	250

$V_{Reaktor}$ / µL	20000
Temperatur	100
Retentionszeit	15
Umsatz / %	**70**

6.6.4 Optimierung der Oxidation

Tabelle 32. Experiment zur Optimierung der Oxidation von Verbindung **70$_{Bu}$** mit Pd/C bei 70 °C und einer Retentionszeit von 30 Minuten.

	M / g/mol	c / mol/L	m / mg	V / mL	Äq.	ν / µL/min
70$_{Bu}$	153.03	7.35	500	0.13	1	600
Pd/C	10m%	-	900	0.17	0.2	-

V_{ges} / µL	21000	
Temperatur	70	
Retentionszeit	30	
Umsatz / %	**quant.**	nach zwei Zyklen

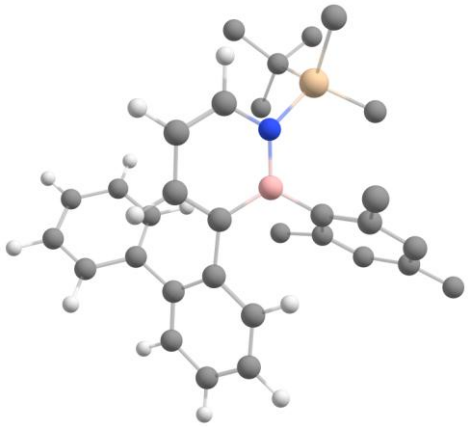
6.6 Quantenchemische Berechnungen

Alle Berechnungen erfolgen mittels *Gaussian* (Version 16).[220] Hierbei werden das Hybridfunktional B3LYP (Becke, 3-Parameter, Lee-Yang-Parr)[221, 222] oder M06-2X kombiniert mit dem 6-311+G(d,p) Basissatz eingesetzt.[223] Zur Verifizierung von stationären Punkten als Minima oder Sattelpunkt werden Schwingungsfrequenzen analytisch bestimmt, Übergangszustände werden zusätzlich durch die Bestimmung der intrinsischen Reaktionskoordinate (engl.: *intrinsic reaction coordinate, IRC*) bestätigt.[224] Die IRC beschreibt die geometrische Entspannung ausgehend vom Übergangszustand entlang des steilsten Pfades der betrachteten Potentialenergiehyperfläche.

Die Berechnung der Gibbs Energien erfolgt anhand der in Gaussian16 implementierten thermochemischen Gleichungen. Bindungen werden in angegeben, Energie-Werte sind in kcal/mol oder hartree/particle gelistet.

6.6.1 Cartesische Koordinaten

Verbindung 25

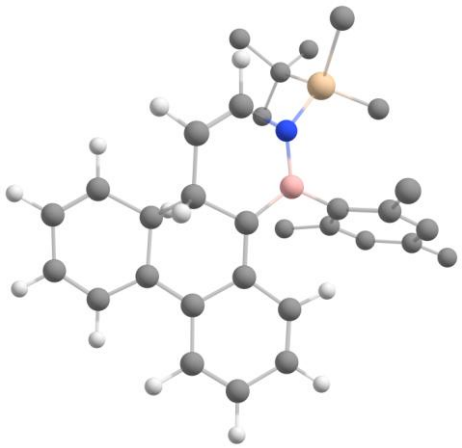


C	1.57219000	-0.92904000	1.85660200
C	1.09192100	0.11720000	1.11201700
C	-0.54350400	-2.07866200	1.81203100
C	0.74797500	-2.01964500	2.23350300
H	2.61237800	-0.94142200	2.17414700
H	-1.15473800	-2.93327000	2.08088600
H	1.14058200	-2.82337100	2.84182700
C	-1.11592900	1.36391400	0.09864700
C	-1.95414000	2.12324900	0.93924100
C	-0.88556000	1.82191000	-1.20750400
C	-2.57295100	3.27372500	0.45796900
C	-1.53583700	2.96723000	-1.67103000
C	-2.39023300	3.70268400	-0.85623100
H	-3.21285900	3.85105000	1.12023900
H	-1.35698200	3.30088400	-2.68963900
C	0.10111000	1.12818700	-2.11401900
H	1.12024200	1.45779900	-1.88323200
H	0.06860400	0.04511300	-1.99020600
H	-0.09608500	1.35622300	-3.16314200

C	-2.18303700	1.70715700	2.37520400
H	-2.79896600	0.80404900	2.43898800
H	-1.23930200	1.47672600	2.87869400
H	-2.68720300	2.49638200	2.93473400
C	-3.10734700	4.92127300	-1.37721600
H	-2.57477800	5.36126300	-2.22170400
H	-4.11397000	4.66134300	-1.71692700
H	-3.20762500	5.68141000	-0.60025700
C	-3.77455800	-0.19502900	-0.32973600
H	-3.99758500	0.57762200	0.40660800
H	-3.31267900	0.29233400	-1.18986300
H	-4.72525700	-0.63549600	-0.64711900
C	-3.74249400	-2.33211400	1.80551100
H	-3.36082400	-3.28820800	2.16733700
H	-3.76959900	-1.63992300	2.65175800
H	-4.77416900	-2.49237400	1.47995800
C	-2.42319100	-2.88420600	-0.97016900
C	-1.41685100	-2.31598000	-1.97946100
H	-1.27298300	-3.02124500	-2.80661400
H	-1.75797800	-1.36797500	-2.40780000
H	-0.44239500	-2.14890500	-1.50889800
C	-1.86528100	-4.20014900	-0.40872000
H	-2.53161500	-4.64518300	0.33640100
H	-1.75364900	-4.92673100	-1.22220100
H	-0.87942800	-4.06570000	0.04325100
C	-3.74920900	-3.18207100	-1.69077900
H	-4.13929400	-2.30055400	-2.20538200
H	-3.59374300	-3.96257300	-2.44422400
H	-4.51879300	-3.54298100	-1.00030100
C	2.02011200	1.21433900	0.72093800
C	1.66223700	2.54186800	0.98721300
C	3.26342800	0.96842000	0.09922300
C	2.49380900	3.60328200	0.65727500
H	0.71287600	2.73891200	1.47071900

C	4.09271300	2.04784200	-0.22415300
C	3.71768400	3.35685600	0.04530300
H	2.18532800	4.61817000	0.87871600
H	5.03607500	1.84698700	-0.72033200
H	4.37289500	4.17611500	-0.22596400
N	-1.14280000	-1.09745100	1.05419600
B	-0.39100100	0.10083000	0.72149700
Si	-2.75667400	-1.58883400	0.38761200
C	3.73814600	-0.39863100	-0.26072100
C	5.00742400	-0.82497700	0.13663000
C	2.95236300	-1.26624600	-1.02484500
C	5.47614300	-2.08901300	-0.20998000
H	5.62326000	-0.16404000	0.73727300
C	3.41942300	-2.52567800	-1.37608800
H	1.96753500	-0.94446100	-1.34091600
C	4.68308400	-2.94434000	-0.96604100
H	6.46032400	-2.40546500	0.11540900
H	2.79665600	-3.18206300	-1.97312600
H	5.04594600	-3.92890000	-1.23619700

Verbindung 25$_{h\nu}$

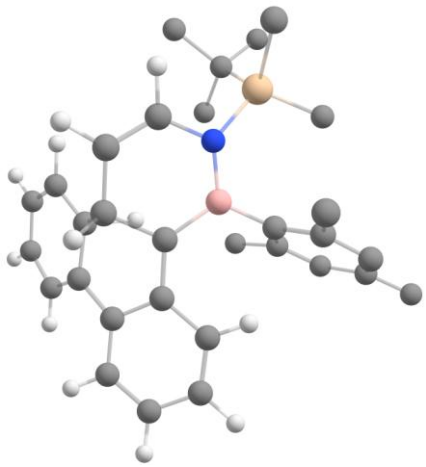


C	-2.02034100	1.11323300	1.02072300
C	-1.24395300	-0.15796700	0.69606800
C	0.19055400	2.24427600	1.29289800
C	-1.13890700	2.27488800	1.35501400
H	-2.63811600	0.90754900	1.91598800
H	0.74306700	3.11899600	1.61859800
H	-1.60003500	3.17027100	1.75499700
C	1.19836600	-1.33179300	0.14417600
C	1.90996400	-2.05709300	1.11763200
C	1.25465700	-1.75405900	-1.19134900
C	2.69007100	-3.14641000	0.74383600
C	2.06600700	-2.83573200	-1.54290200
C	2.79750400	-3.53916600	-0.59135400
H	3.23243300	-3.70047500	1.50553400
H	2.11149300	-3.14630000	-2.58348500
C	0.38011900	-1.12600800	-2.25041100
H	-0.56592500	-1.67450800	-2.31772800
H	0.13522800	-0.08915100	-2.02096500
H	0.85828800	-1.15929400	-3.23177200
C	1.81249400	-1.66035000	2.57172300
H	2.25638900	-0.67477600	2.74566400
H	0.76673400	-1.59584900	2.88861800
H	2.32039300	-2.38105400	3.21401200

C	3.69007600	-4.68754900	-0.98548400
H	3.39334400	-5.10562600	-1.94848400
H	4.72913500	-4.35710500	-1.07069300
H	3.65802300	-5.48446800	-0.24009100
C	3.88185800	0.23396300	0.21713900
H	3.94850100	-0.43573300	1.07506000
H	3.65905900	-0.37120400	-0.66342700
H	4.86573900	0.69485100	0.08381300
C	3.31404200	2.54713800	2.03928400
H	2.81663200	3.49633400	2.24419600
H	3.20722000	1.91511600	2.92565900
H	4.38036100	2.75678000	1.91370900
C	2.69036600	2.79457700	-1.00123300
C	1.88203400	2.14836600	-2.13342200
H	1.95713300	2.75251300	-3.04565200
H	2.24225700	1.14139300	-2.36990100
H	0.82360700	2.07570700	-1.86543800
C	2.09703300	4.17880100	-0.69837500
H	2.62662200	4.68173800	0.11641500
H	2.18164900	4.81644100	-1.58667800
H	1.03747500	4.12091500	-0.43899500
C	4.14447600	2.98333700	-1.46561900
H	4.58406600	2.04623900	-1.81570200
H	4.17733400	3.69588000	-2.29796900
H	4.78156500	3.38172100	-0.66875700
C	-2.04179700	-1.24949800	0.40678200
C	-1.56192200	-2.62199800	0.36859800
C	-3.48765800	-1.06648400	0.15420500
C	-2.40321500	-3.67271300	0.24962300
H	-0.51055200	-2.81072100	0.51813900
C	-4.33998000	-2.23740700	0.10157400
C	-3.82698400	-3.48416000	0.14125000
H	-2.00501600	-4.68049200	0.27719800
H	-5.41215600	-2.10515000	0.04257800

H	-4.47957800	-4.34823900	0.10504700
N	0.97849500	1.15564700	0.84692000
B	0.31611700	-0.09742500	0.59211000
Si	2.67935000	1.63635000	0.51753500
C	-3.96439000	0.18677600	-0.16581200
C	-5.29866400	0.43370000	-0.66451000
C	-3.01162800	1.35894600	-0.11170200
C	-5.76939000	1.69030000	-0.81742300
H	-5.94021200	-0.40155900	-0.91143200
C	-3.68884000	2.70036600	-0.09936900
H	-2.42374300	1.32634500	-1.06026900
C	-4.96659900	2.85085000	-0.46441100
H	-6.77583600	1.84553600	-1.18891600
H	-3.07645900	3.56467600	0.12975100
H	-5.41918400	3.83463200	-0.50598400

TS-[1,5]-H-Shift (**25**$_{h\nu}$ → **25x**)

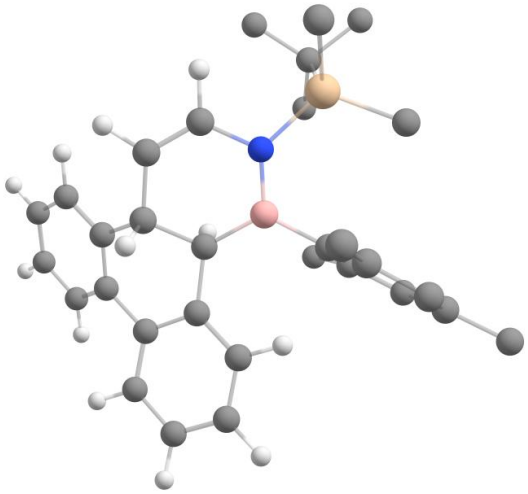


C	-1.75615500	1.27412800	1.50699000
C	-1.19345200	-0.03366900	0.94245700
C	0.61997200	2.00964200	1.71291300
C	-0.67785800	2.21391200	1.94404900
H	-2.45269800	1.09137700	2.33824500
H	1.33131400	2.72964300	2.10551200
H	-0.96040800	3.08871600	2.51921100
C	0.90949800	-1.52710900	0.08092100
C	1.62842200	-2.39613500	0.92246600
C	0.65656700	-1.92234500	-1.24227500
C	2.10435500	-3.60943200	0.43256300
C	1.16344800	-3.13530600	-1.71192300
C	1.89374900	-3.99049600	-0.89210400
H	2.65192500	-4.27367800	1.09600200
H	0.97026700	-3.42567000	-2.74118000
C	-0.20184800	-1.08711700	-2.16308900
H	-0.01495600	-1.34010800	-3.20830000
H	-1.26285500	-1.26722000	-1.95716000
H	-0.02274300	-0.01893500	-2.03193600
C	1.87597900	-2.02571600	2.36662500
H	2.27427500	-2.87283200	2.92676400
H	2.58826700	-1.19866700	2.44857400
H	0.95351500	-1.69544500	2.85412000

C	2.45623400	-5.28384400	-1.42269200
H	3.48019500	-5.14143200	-1.77974600
H	2.48089100	-6.05066300	-0.64639400
H	1.86272100	-5.65897600	-2.25791700
C	3.70218900	-0.22964300	-0.34606000
H	3.79597400	-1.05809700	0.35686200
H	3.20837300	-0.61188100	-1.24148300
H	4.71228700	0.09286400	-0.61733700
C	3.89407100	1.82087800	1.86476300
H	3.54553600	2.74080500	2.33732800
H	3.93092300	1.04354300	2.63298700
H	4.91947900	1.99556900	1.52581800
C	2.72972200	2.63389400	-0.90129600
C	1.63700900	2.27457900	-1.91681600
H	1.58971100	3.03248200	-2.70808600
H	1.83222200	1.30951900	-2.39561500
H	0.65178900	2.22617400	-1.43992100
C	2.40549400	4.00565700	-0.29030800
H	3.13741400	4.29969000	0.46817300
H	2.42238100	4.77087100	-1.07585800
H	1.41160100	4.02568900	0.16292300
C	4.07911600	2.73751800	-1.63191200
H	4.31591700	1.82293500	-2.18117300
H	4.04711000	3.55955400	-2.35650200
H	4.90396300	2.94288200	-0.94142400
C	-2.21330400	-1.00564100	0.71086600
C	-2.00376900	-2.41581600	0.75808700
C	-3.53598100	-0.54622400	0.37375100
C	-3.04145600	-3.29315500	0.59492000
H	-1.01810400	-2.79243400	0.99506200
C	-4.59063000	-1.48703400	0.22236400
C	-4.35523500	-2.82767800	0.34290700
H	-2.86071600	-4.35755700	0.68974700
H	-5.59588700	-1.13147000	0.02878200

H	-5.16991100	-3.53574000	0.24940300
N	1.19053500	0.92031300	1.00966200
B	0.32689300	-0.19289900	0.69459600
Si	2.84319500	1.24993800	0.41138600
C	-3.64328800	0.81084000	-0.04299500
C	-4.64180500	1.28764700	-0.92948200
C	-2.51823100	1.68625800	0.26222700
C	-4.58319500	2.55482300	-1.44412600
H	-5.44983900	0.62895600	-1.22337100
C	-2.55758300	3.05360400	-0.22821800
H	-1.62660700	1.01715300	-0.37683600
C	-3.52825900	3.44754400	-1.09206400
H	-5.34975900	2.88838700	-2.13358100
H	-1.76472800	3.72773200	0.07587600
H	-3.52443300	4.45206800	-1.49862600

Verbindung 25x



C	-1.97785100	-1.03776900	-1.08637000
C	-1.24364700	0.01251900	-0.22058200
C	0.21019100	-2.21833200	-1.27209700
C	-1.11202900	-2.20934300	-1.42673200
H	-2.25703300	-0.54429900	-2.03223900
H	0.76298200	-3.09376700	-1.59469300
H	-1.56294400	-3.07070800	-1.90494700
C	1.19893300	1.33973500	-0.03600800
C	1.82926900	2.03331400	-1.08451300
C	1.28313800	1.85586200	1.26636900
C	2.56586500	3.18394000	-0.81472100
C	2.05017700	2.99491700	1.51150400
C	2.70710500	3.66854300	0.48467400
H	3.04202300	3.71524500	-1.63442200
H	2.11985100	3.37773800	2.52601200
C	0.49418300	1.24015000	2.39668300
H	0.86034700	1.58188000	3.36593800
H	-0.55952000	1.52859300	2.31469900
H	0.54012700	0.14994300	2.38353700
C	1.69061200	1.55278900	-2.51108200
H	2.05830000	2.30178000	-3.21371200
H	2.24843900	0.62632000	-2.67869700

H	0.64507400	1.34184000	-2.75799600
C	3.55278500	4.88240000	0.76975500
H	4.59214000	4.59342700	0.94982200
H	3.54359100	5.57592900	-0.07275300
H	3.19764900	5.41171600	1.65533900
C	3.89448300	-0.20609000	-0.17108800
H	3.93798800	0.49562400	-1.00461500
H	3.66569400	0.36365000	0.73108100
H	4.89025000	-0.64698900	-0.06111700
C	3.31891100	-2.47239500	-2.07304700
H	2.88266500	-3.45752400	-2.24706300
H	3.09921100	-1.85184700	-2.94656100
H	4.40417400	-2.59803800	-2.02473400
C	2.77656700	-2.82775700	0.97529400
C	2.09153400	-2.17563900	2.18330100
H	2.19277500	-2.81568900	3.06785000
H	2.52921700	-1.20177300	2.42703600
H	1.02242700	-2.03478900	1.99629300
C	2.08134800	-4.16586400	0.68247200
H	2.51076900	-4.67008400	-0.18865000
H	2.20291300	-4.83730800	1.54088400
H	1.00903200	-4.04027900	0.51614700
C	4.24872300	-3.10920700	1.32039500
H	4.76739200	-2.20834600	1.65734700
H	4.30489500	-3.84462500	2.13118200
H	4.79809100	-3.52072100	0.46710500
C	-2.11527600	1.26096900	-0.21420600
C	-1.65873200	2.56466100	-0.40977700
C	-3.50183300	1.05805700	-0.03242400
C	-2.53866700	3.64439200	-0.41889900
H	-0.60660200	2.75640600	-0.56191400
C	-4.37522600	2.14710600	-0.06038100
C	-3.90030400	3.43871100	-0.24439200
H	-2.15269500	4.64460100	-0.57727100

H	-5.44139000	1.97854600	0.03708300
H	-4.59075300	4.27345100	-0.26767000
N	1.00227800	-1.15267500	-0.76492700
B	0.34403300	0.05900800	-0.38536200
Si	2.71821300	-1.62362200	-0.50367700
C	-4.01026600	-0.31917000	0.16147500
C	-5.18527400	-0.58119900	0.86838600
C	-3.27641100	-1.39065600	-0.37955200
C	-5.65056900	-1.88179600	1.01990500
H	-5.72957600	0.23718900	1.32510700
C	-3.74854000	-2.68972300	-0.21698200
H	-1.28863100	-0.39531800	0.81127900
C	-4.93260000	-2.93752700	0.47285100
H	-6.56173100	-2.06938800	1.57533400
H	-3.18615800	-3.52544100	-0.61329800
H	-5.28167400	-3.95613800	0.59478400

Ethan

C	0.00000000	0.00000000	0.76351100
H	0.50852000	0.88156700	1.15905400
H	0.50920000	-0.88117500	1.15905400
H	-1.01772000	-0.00039200	1.15905400
C	0.00000000	0.00000000	-0.76351100
H	1.01772000	-0.00039200	-1.15905400
H	-0.50920000	-0.88117500	-1.15905400
H	-0.50852000	0.88156700	-1.15905400

Ethan$_{NMe2}$

C	-2.02278500	0.03330700	-0.13113200
H	-2.84871900	0.66596100	0.19923700
H	-2.16343000	-0.95005400	0.32035100
H	-2.07810700	-0.07207700	-1.21660700
C	-0.69338000	0.66220600	0.26549100
H	-0.59842300	0.67231400	1.36846500
H	-0.67910600	1.70490900	-0.06349500
N	0.45779900	0.00331800	-0.34109100
C	1.67338200	0.74232800	-0.04834800
H	1.89079200	0.78117800	1.03431900
H	2.52153400	0.27332000	-0.55067000
H	1.58164400	1.76609500	-0.41617700
C	0.58916000	-1.37579500	0.09654100
H	-0.26821700	-1.96539200	-0.22821100
H	1.48322000	-1.81389300	-0.35052000
H	0.67595300	-1.45786200	1.19563600

Ethan$_{SO2Me}$

C	-2.25580400	-0.16316700	0.04644700

H	-3.20361900	0.20995200	-0.34341700
H	-2.22958500	0.00876700	1.12284300
H	-2.22119600	-1.23833900	-0.13800700
C	-1.10368000	0.56113800	-0.63158200
H	-1.15752200	1.64315900	-0.49063500
H	-1.02731700	0.36038400	-1.70161500
C	0.73397700	-1.58033500	-0.31439600
H	0.68922800	-1.71198200	-1.39426500
H	1.72926100	-1.82509400	0.05536300
H	-0.01674900	-2.17237100	0.20500200
S	0.49887600	0.15072900	0.07336900
O	0.39627900	0.26835400	1.52237300
O	1.50478600	0.90765200	-0.65887300

Ethen

C	0.00000000	0.66277600	-0.00009200
H	0.92344200	1.23069100	0.00017500
H	-0.92355000	1.23071600	0.00037900
C	0.00000000	-0.66277600	-0.00009200
H	-0.92344200	-1.23069100	0.00017500
H	0.92355000	-1.23071600	0.00037900

Ethen$_{NMe2}$

C	-1.98134100	-0.11554000	0.12614600
H	-2.86112600	-0.74216200	0.15620800
H	-2.11543300	0.94531800	0.28882600
C	-0.78966800	-0.67063800	-0.12861600
H	-0.71823200	-1.74610900	-0.26653800
N	0.42211900	-0.02050000	-0.28512700
C	0.44227100	1.39734100	-0.00146900
H	0.20895600	1.61213400	1.05276800
H	1.43096700	1.79473200	-0.23223700
H	-0.29045500	1.90902900	-0.62791800
C	1.60259800	-0.74597100	0.14845800
H	1.53295400	-1.78407100	-0.17914600
H	2.49124800	-0.30322300	-0.30469400
H	1.72313500	-0.73330000	1.24150500

Ethen$_{SO2Me}$

C	-2.28968800	0.16727700	0.06898500
H	-3.26238700	0.44201200	-0.32141300
H	-2.22847800	-0.26464800	1.06257200
C	-1.19469300	0.33698800	-0.65288100
H	-1.15361200	0.73213900	-1.66121500
C	1.25222400	1.34308200	0.26627800
H	0.71035500	1.92680100	1.00781600
H	2.23822500	1.06305300	0.63667500
H	1.33757400	1.86818400	-0.68356600
S	0.37749000	-0.19235900	-0.00245200
O	0.14544600	-0.80597300	1.29683200
O	1.06848200	-0.91576200	-1.05882500

Boramin

N	-0.61167400	0.00001200	-0.00018000
H	-1.16310300	0.84333100	0.00101500
H	-1.16257100	-0.84378100	0.00003200
B	0.77934900	-0.00003800	-0.00005500
H	1.35502100	1.04224700	-0.00015400
H	1.35562400	-1.04169200	0.00064200

B-NMe$_2$-Boramin

N	-2.07602300	-0.05929000	0.00452800
H	-2.21226700	0.93689100	0.02824700
H	-2.93538300	-0.57994200	0.00102900
B	-0.82321900	-0.72283700	-0.00720500
H	-0.82408500	-1.91631400	-0.01681000
N	0.42466000	-0.05905800	-0.00936100
C	1.68243300	-0.77722600	0.00690700
H	2.29126400	-0.52548100	-0.87027500
H	2.26766900	-0.52879100	0.90112200
H	1.49593200	-1.85009900	0.00290700
C	0.59420700	1.37767500	-0.00186900
H	1.20360100	1.70260400	-0.85364800
H	-0.36606900	1.88770100	-0.06748400
H	1.09513300	1.71335400	0.91453900

B-SO$_2$Me-Boramin

N	2.30995500	0.14756600	-0.09720100
H	2.16296500	-0.57744500	-0.79367900
H	3.26987300	0.41005600	0.06599800
B	1.23901200	0.67968100	0.56638600
H	1.24399700	1.53196700	1.38393900
C	-1.48313900	1.13450500	-0.52062900
H	-2.40776100	0.63345200	-0.80861900
H	-1.66415100	1.83128600	0.29612400
H	-1.02876100	1.62175100	-1.38213200
S	-0.39171000	-0.16125400	0.05913100
O	-1.00513700	-0.74417200	1.25628900
O	-0.09170400	-1.01950400	-1.09822400

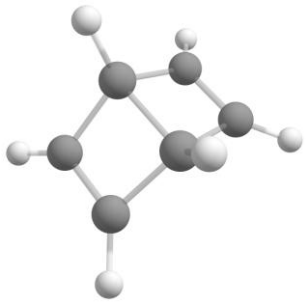
N-NMe$_2$-Boramin

N	0.88969900	0.00007700	0.37548700
H	0.77862100	0.00045200	1.38890800
B	2.14119700	-0.00002700	-0.22692100
H	3.08923700	0.00006500	0.49350000
H	2.21312800	-0.00030400	-1.41172600
N	-0.33044200	-0.00001100	-0.32893800
C	-1.08455300	-1.20260700	-0.00648500
H	-1.33090500	-1.26088500	1.06789500
H	-2.01433300	-1.20332500	-0.57685300
H	-0.49802700	-2.07808700	-0.28254000
C	-1.08462100	1.20255100	-0.00658900
H	-0.49785700	2.07801900	-0.28217900
H	-2.01406700	1.20344300	-0.57748200
H	-1.33152900	1.26062800	1.06768000

N-SO_2Me-Boramin

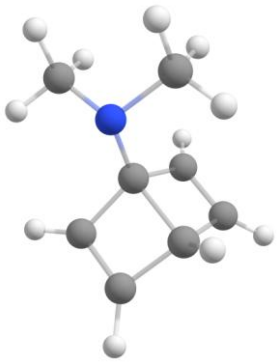
N	-1.15535800	0.39042900	-0.51189800
H	-1.14811500	1.06978600	-1.26418800
B	-2.33377000	-0.19493600	-0.00926000
H	-2.24659500	-0.97814700	0.87515700
H	-3.35857400	0.11256900	-0.52052400
C	0.88544200	-1.40906700	-0.60838800
H	0.88290700	-1.30659000	-1.69155000
H	1.89013100	-1.61268100	-0.23982900
H	0.18957000	-2.17506600	-0.27093600
S	0.39462600	0.14571100	0.11110800
O	1.20615600	1.19872200	-0.46058200
O	0.28389000	-0.04186800	1.53733700

***Dewar*-Benzol**



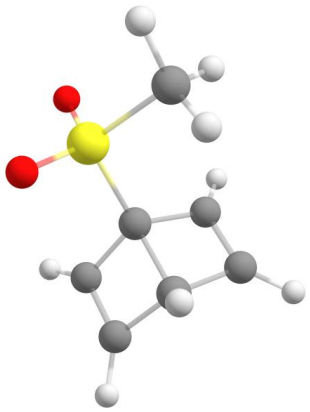
C	-1.29848800	-0.66718300	-0.26558700
C	0.00006900	-0.78249200	0.52416500
C	-0.00007000	0.78253600	0.52412300
C	-1.29887600	0.66691000	-0.26520600
H	-1.94175700	-1.41674700	-0.70933100
H	-1.94243600	1.41631800	-0.70878100
C	1.29884500	-0.66692400	-0.26520000
H	1.94238800	-1.41639000	-0.70872700
C	1.29851200	0.66715300	-0.26560300
H	1.94184100	1.41667200	-0.70934700
H	0.00001200	-1.34225800	1.45807200
H	0.00000300	1.34240700	1.45796500

1-NMe$_2$-*Dewar*-Benzol



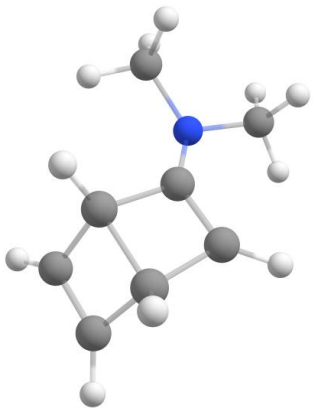
C	-1.88905900	1.04378500	0.55049900
C	-1.31479600	-0.35985400	0.71430600
C	-0.10362900	0.16733300	-0.12689300
C	-0.86669500	1.49130800	-0.17626600
H	-2.82817300	1.48092200	0.86591100
H	-0.65450700	2.42962500	-0.67399100
C	-1.55141000	-1.32738200	-0.44164800
H	-2.34094200	-2.04568600	-0.62541100
C	-0.52776300	-0.88636300	-1.17464000
H	-0.17568600	-1.12321700	-2.17197200
H	-1.16165900	-0.74846800	1.71991100
N	1.22953500	0.20882200	0.41315600
C	1.74338300	-1.11314500	0.73391100
H	2.69000300	-1.00853700	1.26770700
H	1.04002900	-1.63867900	1.38124200
H	1.91213400	-1.73121900	-0.16277100
C	2.13709000	0.91692400	-0.47648800
H	1.76968400	1.92799400	-0.65765800
H	3.11858700	0.99223400	-0.00427400
H	2.26105800	0.40763900	-1.44747200

1-SO_2Me-*Dewar*-Benzol



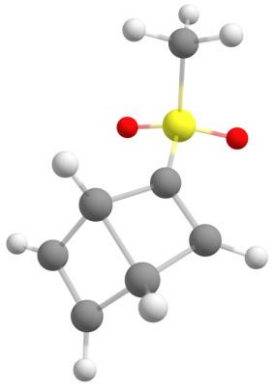
C	-2.15464600	1.18637500	0.33176900
C	-1.57022200	-0.13541200	0.82134200
C	-0.54372900	0.04471800	-0.33873400
C	-1.26458400	1.34828900	-0.64624800
H	-3.02034800	1.74811800	0.65625900
H	-1.09629600	2.07887200	-1.42466800
C	-1.98187800	-1.40551800	0.08053100
H	-2.77392400	-2.11959600	0.26555300
C	-1.09263900	-1.25420700	-0.90385900
H	-0.86800300	-1.77856100	-1.82313900
H	-1.23410600	-0.19979300	1.85517600
C	1.64335700	-1.39501100	0.70900800
H	2.69257800	-1.30176500	0.98868900
H	1.02770200	-1.56674100	1.59054600
H	1.50898800	-2.17480100	-0.03718500
S	1.20660400	0.18431100	-0.00793900
O	1.88109000	0.29846000	-1.29516400
O	1.39938400	1.20527700	1.01178000

2-NMe_2-*Dewar*-Benzol



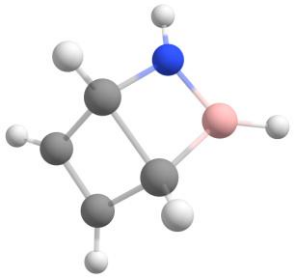
C	-2.56806700	-0.07629800	-0.53084700
C	-1.74155500	-0.64373000	0.62214100
C	-0.91631500	0.68189900	0.51713800
C	-1.86099100	1.05151500	-0.62110300
H	-3.38912400	-0.48937200	-1.10418900
H	-1.88388200	1.90234300	-1.29049100
C	-0.45056500	-1.36768000	0.26752300
H	-0.23768500	-2.40634400	0.05616100
C	0.24835300	-0.22082300	0.15307300
H	-2.25559100	-0.89637400	1.54855300
H	-0.82376200	1.34696900	1.37513400
N	1.50672200	0.12200900	-0.27498600
C	2.42278200	-0.98909400	-0.43739400
H	3.32880300	-0.64399700	-0.93749800
H	2.69663500	-1.44001500	0.52782300
H	1.95354300	-1.75456100	-1.05724700
C	2.08940100	1.32765500	0.28578500
H	2.92832300	1.64591300	-0.33537600
H	1.34608100	2.12476200	0.29078400
H	2.45134800	1.17594800	1.31335700

1-SO_2Me-*Dewar*-Benzol



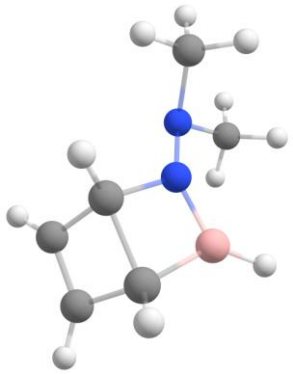
C	-2.97928700	0.15333300	-0.49716200
C	-2.24244800	-0.79201300	0.44676200
C	-1.36393300	0.45888600	0.80340200
C	-2.22672600	1.21204200	-0.19752800
H	-3.78169700	-0.02561200	-1.20069100
H	-2.17253600	2.23020200	-0.55777300
C	-0.96690900	-1.42286600	-0.10349300
H	-0.75220100	-2.34267200	-0.63088600
C	-0.22961400	-0.35890400	0.21331000
H	-2.79909600	-1.32797300	1.21298900
H	-1.28031200	0.81940800	1.82671900
C	2.26401700	0.16530300	1.35232600
H	3.28755900	0.46626500	1.12939900
H	1.76665300	0.92256900	1.95608700
H	2.24157800	-0.81536300	1.82354300
S	1.42741800	0.05771500	-0.22361100
O	1.40038300	1.39547700	-0.79971300
O	1.98971200	-1.06359500	-0.96120000

1$_{Dewar}$



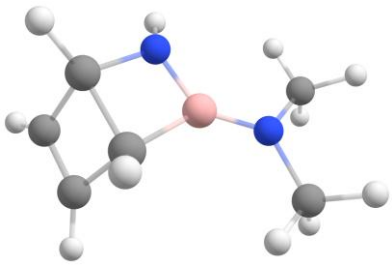
C	1.36366100	0.57233700	-0.28346200
C	0.09700600	0.88164700	0.49594500
C	-0.06507400	-0.67791500	0.55652500
C	1.21464900	-0.75540300	-0.25880400
H	2.09604600	1.22802600	-0.74001300
H	1.74642200	-1.58366200	-0.70975500
H	0.18032000	1.46477600	1.41154800
H	-0.12247200	-1.20148300	1.51048400
N	-1.32384900	-0.59611300	-0.20163800
H	-1.84529200	-1.36982800	-0.58284700
B	-1.28359200	0.79390600	-0.33356000
H	-2.03156900	1.54143300	-0.87138300

39-1$_{NMe2}$, ***Dewar***



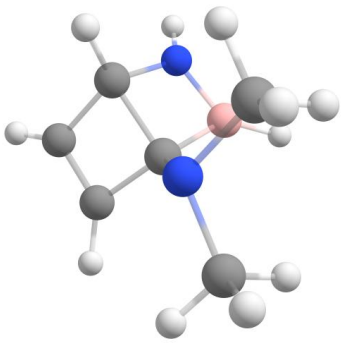
C	-2.56236700	0.16240800	0.49138300
C	-1.80737500	0.41815500	-0.80600100
C	-0.90034500	-0.76677900	-0.32801900
C	-1.76777200	-0.82327600	0.91797500
H	-3.41673400	0.66739100	0.92711200
H	-1.69888700	-1.40372300	1.82819700
H	-2.34974800	0.34989000	-1.74676000
H	-0.77406900	-1.66421200	-0.93491700
N	0.25068100	0.13580500	-0.27206000
B	-0.45586300	1.28221400	-0.64929300
H	-0.12031500	2.41794100	-0.71605300
N	1.45095200	-0.19414800	0.37221900
C	2.23963000	-1.08153800	-0.47755200
H	3.13310200	-1.38619200	0.06855400
H	1.65828300	-1.97440300	-0.70911000
H	2.53241800	-0.59065700	-1.41760600
C	2.18074200	1.02232500	0.68771900
H	3.10425300	0.74872000	1.19830800
H	2.42812200	1.60172700	-0.21539400
H	1.57638200	1.64308500	1.34998800

39-2$_{NMe2}$, ***Dewar***



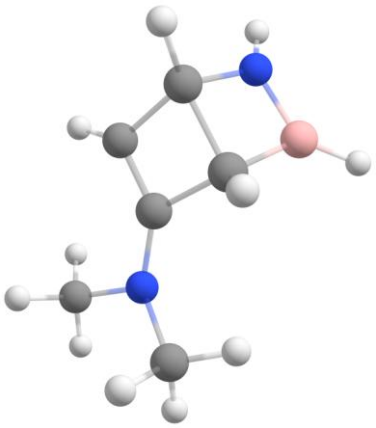
C	1.89516400	1.14960900	-0.50594300
C	1.01877200	0.70694800	0.65131200
C	1.78044300	-0.66263600	0.51145900
C	2.52141400	-0.02196000	-0.65230300
H	1.93489100	2.08371000	-1.05546300
H	3.22368500	-0.41385600	-1.37806300
H	1.05621100	1.26463900	1.58598700
H	2.36190700	-1.06029000	1.34397300
N	0.54106200	-1.38758100	0.19842900
B	-0.24522800	-0.19428300	0.23199900
H	0.51080200	-2.27461500	-0.27774200
N	-1.60320800	0.05411400	-0.00547300
C	-2.19010200	1.37297400	0.10280700
H	-1.42561800	2.09290100	0.39466900
H	-2.62121100	1.69224400	-0.85354700
H	-2.98920200	1.38745500	0.85373500
C	-2.53321800	-0.98862900	-0.38572800
H	-2.95062500	-0.80406400	-1.38282000
H	-2.02762900	-1.95429800	-0.39492800
H	-3.36688900	-1.04597200	0.32389100

39-3$_{NMe2}$, ***Dewar***



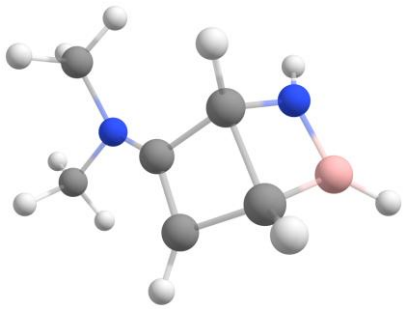
C	-0.76373500	1.53164000	0.19720700
C	-0.05123200	0.18798300	0.15825300
C	-1.28563000	-0.27505100	-0.69408400
C	-1.82471500	1.13236500	-0.50730100
H	-0.50806600	2.46387700	0.68783300
H	-2.76943300	1.59403600	-0.76720500
H	-1.14469500	-0.66699500	-1.70093500
N	-1.65856300	-1.25615400	0.34078600
B	-0.62340800	-0.92292700	1.21750200
H	-2.51956200	-1.77891800	0.38239300
H	-0.36690900	-1.35071600	2.29496800
N	1.27886200	0.16179500	-0.41521700
C	1.72798500	-1.20245100	-0.63925200
H	2.68801100	-1.19031500	-1.15913700
H	1.85057200	-1.76627800	0.30243600
H	1.00793400	-1.73298300	-1.26543600
C	2.21804400	0.87517100	0.43549000
H	3.20678100	0.86315100	-0.02767400
H	1.90773100	1.91570900	0.54353900
H	2.29827400	0.42663800	1.44084400

39-4$_{NMe2}$, ***Dewar***



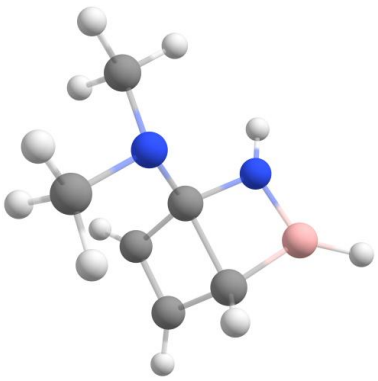
C	0.26062400	0.19502000	-0.14206600
C	-0.85776200	-0.75504800	-0.51131300
C	-1.71164500	0.55530300	-0.63059200
C	-0.47032300	1.32813300	-0.24982200
H	-0.29714200	2.36953900	-0.01803100
H	-2.23464200	0.79247800	-1.55670400
N	-2.59173200	0.09115200	0.46662900
B	-1.89747900	-1.09894800	0.67458900
H	-3.29866700	0.63398400	0.93722900
H	-2.07333500	-1.97753700	1.45304900
H	-0.72424100	-1.39785000	-1.38050400
N	1.53309200	-0.10106700	0.26182000
C	2.13007300	-1.32926700	-0.22822300
H	2.96474000	-1.60851400	0.41722900
H	1.39046000	-2.12904500	-0.19842200
H	2.50226100	-1.22861000	-1.25800500
C	2.42952200	1.02870100	0.39668600
H	1.94537100	1.80451500	0.99150600
H	3.33781500	0.71288100	0.91188900
H	2.70231200	1.45525600	-0.57934600

39-5$_{NMe2}$, ***Dewar***



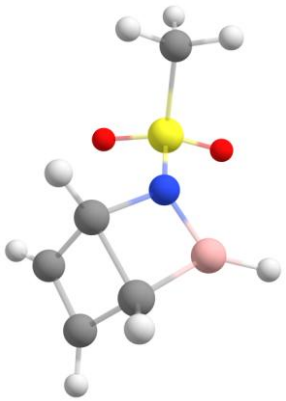
C	0.45249100	1.38904800	-0.30633200
C	1.77733900	0.70875300	-0.63809000
C	0.96624800	-0.62983300	-0.53035100
C	-0.22905600	0.23439500	-0.18403500
H	0.90938700	-1.32336600	-1.37004500
N	1.78691100	-1.06296500	0.60944200
B	2.57431500	0.09526800	0.62004900
H	1.59471800	-1.84197300	1.21962200
H	3.46041300	0.41286300	1.34347000
H	2.27095300	0.96605200	-1.57396700
H	0.20791700	2.42541800	-0.11335400
N	-1.47258000	-0.13660500	0.28175400
C	-2.08031500	-1.28974500	-0.36037300
H	-1.34927800	-2.09486500	-0.43871700
H	-2.91466100	-1.64374700	0.24749700
H	-2.45359200	-1.05605900	-1.36863500
C	-2.37942100	0.97041400	0.51361500
H	-3.27888100	0.60608300	1.01205600
H	-1.89414300	1.70295300	1.16070800
H	-2.66843200	1.46909800	-0.42385300

39-6$_{NMe2}$, ***Dewar***



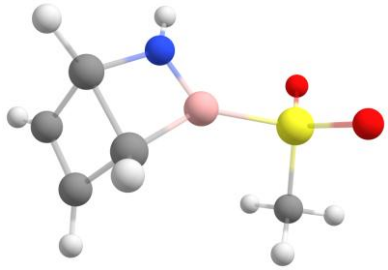
C	-1.56780100	-1.30242200	0.46823400
C	-1.33450800	-0.42151000	-0.75021900
C	-0.13982200	0.16280100	0.08200100
C	-0.57207800	-0.80257600	1.20442200
N	-0.78597900	1.48193500	0.12029700
B	-1.89884300	1.08254500	-0.62330600
H	-0.51486100	2.26741400	0.69093100
H	-2.86143600	1.69048400	-0.95607600
H	-1.15048500	-0.88985000	-1.71534600
H	-2.34670000	-2.02545800	0.67989500
H	-0.25943500	-0.94571200	2.23201900
N	1.20345100	0.17263800	-0.43252300
C	2.10251400	0.89897800	0.45163600
H	3.10083400	0.91532200	0.01094200
H	1.77149100	1.93313800	0.55937500
H	2.17533400	0.44031200	1.45241200
C	1.70284100	-1.17119600	-0.68412300
H	2.65604900	-1.10085600	-1.21125400
H	1.85428600	-1.74754700	0.24205500
H	0.99995800	-1.71642800	-1.31455100

39-1$_{SO2Me}$, ***Dewar***



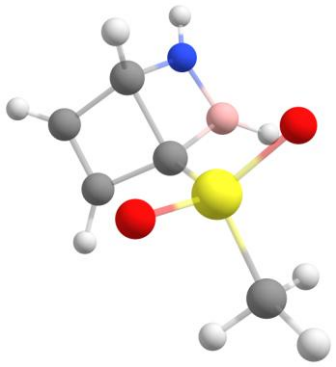
C	-2.86944900	-0.28833000	0.47018500
C	-2.28987800	0.81421800	-0.40618100
C	-1.26276300	-0.29219400	-0.83353700
C	-1.97253400	-1.21777100	0.12790100
H	-3.68964000	-0.26987100	1.17741300
H	-1.74397600	-2.22193400	0.45568600
H	-2.92995300	1.29986700	-1.13946400
H	-1.11222500	-0.57903600	-1.87320500
N	-0.15771400	0.50970600	-0.24212600
B	-1.01359300	1.54353800	0.23409900
H	-0.75578700	2.50856700	0.86327400
S	1.33069400	-0.08595900	0.21748200
O	1.15583100	-1.50197300	0.47433200
O	1.86095300	0.80628500	1.22369300
C	2.30809200	0.08315400	-1.26268200
H	3.28682700	-0.33792300	-1.03580700
H	1.82569300	-0.48038700	-2.05940700
H	2.38484100	1.14147600	-1.50213600

39-2$_{SO2Me}$, ***Dewar***



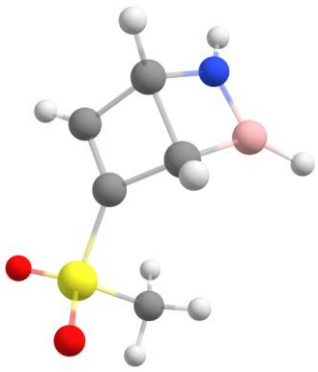
C	2.39714300	-1.25751800	0.11218400
C	1.51047400	-0.48902300	-0.85491100
C	2.28566500	0.77171600	-0.31488700
C	3.03678100	-0.18699800	0.58981500
H	2.44459400	-2.31537100	0.34052600
H	3.76566500	-0.02832800	1.37342900
H	1.52902100	-0.74054500	-1.91261300
H	2.83197300	1.41695400	-1.00024500
N	1.03972700	1.34946100	0.23350000
B	0.28209800	0.29190100	-0.21173700
H	0.92533900	2.15866100	0.82525200
S	-1.58209700	0.09234800	-0.02163300
O	-2.18246500	0.15378300	-1.35809800
O	-2.04728400	1.00150300	1.03009900
C	-1.80378300	-1.58027000	0.58201000
H	-1.30468800	-1.67696900	1.54553700
H	-2.88028900	-1.71333300	0.69428100
H	-1.40633000	-2.27410000	-0.15713200

39-3$_{SO2Me}$, ***Dewar***



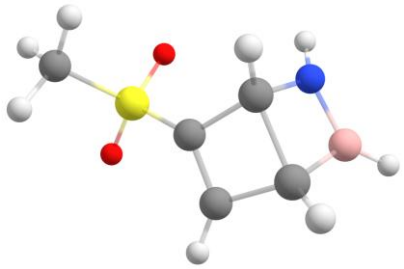
C	-1.07914200	1.39377100	0.76240100
C	-0.47812700	0.05704300	0.38790600
C	-1.61532800	-0.00456500	-0.68991200
C	-2.07987100	1.32366900	-0.11811900
H	-0.79734900	2.10763300	1.52571400
H	-2.94696100	1.93826100	-0.32058500
H	-1.35756700	-0.07026300	-1.74617800
N	-2.15060600	-1.22904500	-0.07992800
B	-1.17509700	-1.31849200	0.90549100
H	-2.98986300	-1.71629900	-0.35146800
H	-0.97170400	-2.10432100	1.76537900
S	1.17719700	-0.02901100	-0.23975700
O	1.33893500	-1.35647000	-0.82704900
O	1.46209000	1.15341000	-1.04286000
C	2.18472600	0.05186000	1.23414200
H	1.93004000	-0.79110600	1.87425700
H	3.21842100	-0.01761200	0.89635700
H	2.00782100	1.00747000	1.72543300

39-4$_{SO2Me}$, ***Dewar***



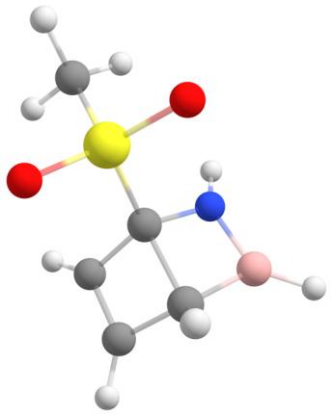
C	0.21987200	-0.39217100	-0.18913200
C	1.31997500	0.36389600	-0.89934100
C	2.22753400	-0.76973300	-0.29353200
C	0.97552000	-1.34201000	0.36070400
H	0.77903100	-2.14915200	1.05299600
H	2.81840600	-1.41283100	-0.94374200
N	2.96834700	0.21906800	0.49784600
B	2.23286100	1.31253300	0.03646600
H	3.65721400	0.02253700	1.20731500
H	2.31414100	2.46704300	0.29094800
H	1.22835000	0.49518500	-1.97464900
S	-1.51398200	-0.07562100	-0.04717400
O	-2.08975400	-1.12705200	0.77767300
O	-2.03627400	0.19897300	-1.37746800
C	-1.54454000	1.45566100	0.87531700
H	-0.98658200	2.20609600	0.31671100
H	-2.59441000	1.73852000	0.95183800
H	-1.11711400	1.27717100	1.86037200

39-5$_{SO2Me}$, ***Dewar***



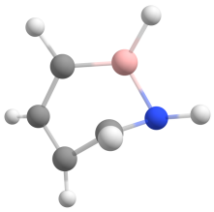
C	0.98623400	1.48033500	0.14834200
C	2.27638300	0.88553500	-0.37343200
C	1.39244400	-0.33102000	-0.83613300
C	0.23645700	0.44252100	-0.23663500
H	1.34676400	-0.64079800	-1.87912600
N	2.08214200	-1.23057100	0.08626400
B	2.93173500	-0.24644300	0.58964100
H	1.76212100	-2.15229200	0.34315200
H	3.78230700	-0.28658400	1.41176000
H	2.87099900	1.46052000	-1.07996000
H	0.76122200	2.37867300	0.70936700
S	-1.37866900	-0.07514100	0.21676500
O	-1.26863700	-1.48318000	0.58487100
O	-1.93763900	0.89981100	1.14082100
C	-2.31544700	0.00742500	-1.30236500
H	-1.83783300	-0.63514900	-2.04017700
H	-3.31193100	-0.36258800	-1.06102800
H	-2.35483300	1.04487500	-1.62848800

39-6$_{SO2Me}$, ***Dewar***



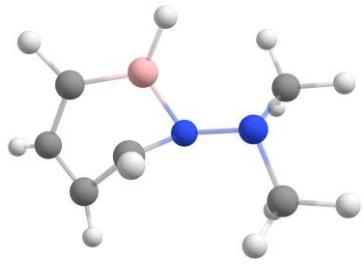
C	2.12269700	1.27325200	-0.08491800
C	1.65164400	0.02873900	-0.82095300
C	0.57051800	-0.02694100	0.31105900
C	1.20238500	1.22788400	0.88074300
N	1.03890000	-1.32680700	0.75925200
B	2.05956000	-1.40537500	-0.20072900
H	0.75248400	-1.81736700	1.59228700
H	2.87524500	-2.24090100	-0.39056000
H	1.33485400	0.13225900	-1.85734400
H	2.95774900	1.93470900	-0.27908700
H	1.00149900	1.80158900	1.77514700
S	-1.14131900	0.03816700	-0.25443900
O	-1.36303800	1.35411800	-0.83442900
O	-1.40260700	-1.16227500	-1.03428000
C	-2.08962200	-0.06709200	1.25972200
H	-1.83193800	0.78060000	1.89282600
H	-3.13646400	-0.01503600	0.96124500
H	-1.88299700	-1.02179300	1.74115100

1$_{TS1}$



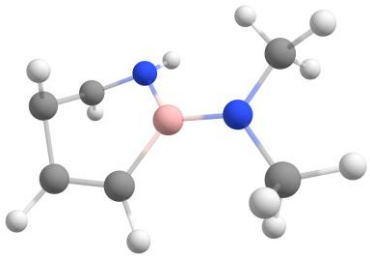
C	-0.50208700	1.16651900	0.08133300
B	0.95937600	0.93906900	-0.17034000
N	1.39429000	-0.49003700	-0.45935400
C	0.42870300	-0.61800300	0.54038300
C	-0.90272300	-1.03039100	0.01989300
C	-1.50919900	0.13828500	-0.19895900
H	0.68236900	-0.68700600	1.59610500
H	-0.79366200	2.08276100	0.59445600
H	-2.50476800	0.32770700	-0.58329700
H	-1.15539500	-2.04056300	-0.27468400
H	1.77823500	1.71361100	0.20873800
H	2.34815200	-0.60005100	-0.13003400

39-1$_{NMe2, TS1}$



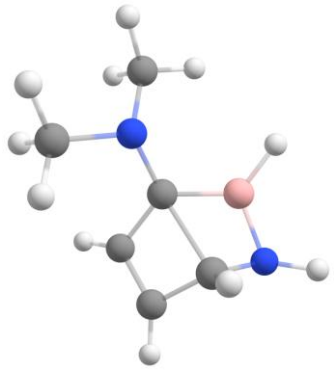
C	2.03339700	-0.99322000	0.20124300
B	0.55283300	-1.24438200	0.11996100
N	-0.27203200	-0.05343400	-0.30005200
C	0.73716200	0.46554100	0.54412200
C	1.81365700	1.16594300	-0.21724700
C	2.69365400	0.18216400	-0.39410700
H	0.51103600	0.65284000	1.59259500
H	2.60006300	-1.64807800	0.86354900
H	3.65067000	0.18479300	-0.90144800
H	1.73245300	2.16081500	-0.63551500
H	0.04594200	-2.10834600	0.75439100
N	-1.58694700	-0.05020900	0.30803600
C	-2.13439100	1.29136300	0.13308900
H	-3.13068300	1.32048900	0.57612400
H	-1.50636900	2.01515300	0.65562500
H	-2.19339400	1.57242600	-0.92829700
C	-2.40816200	-1.01397100	-0.41252100
H	-2.00502300	-2.01721200	-0.27842500
H	-3.41495800	-0.98787800	0.00544000
H	-2.45295400	-0.78450900	-1.48721200

39-2$_{NMe2, TS1}$



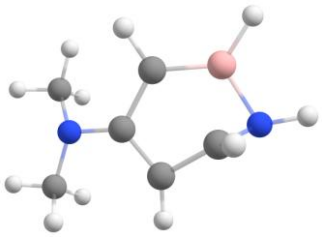
C	-0.78799800	1.27538700	0.20433200
B	0.13745900	-0.03506000	0.08292500
N	-0.54809000	-1.36041800	0.16926800
C	-1.90488800	-1.08888600	0.30226700
C	-2.35491500	-0.20422600	-0.63269100
C	-2.11216800	1.16685300	-0.03998100
H	-2.34979900	-1.17927000	1.29496800
H	-0.37587000	2.24527200	0.48027500
H	-2.83339300	1.97080000	0.07775700
H	-1.83800400	-0.30876300	-1.58742800
H	-0.14162100	-2.10547900	0.72418400
N	1.53527300	0.04169100	-0.01508300
C	2.38785300	-1.12064700	-0.19769400
H	1.78275800	-1.99330300	-0.44081500
H	3.08228400	-0.95643000	-1.02729400
H	2.97775200	-1.33631100	0.70051700
C	2.23798900	1.32158500	0.04634000
H	1.97309500	1.96294000	-0.79857000
H	2.01539000	1.85779100	0.97128500
H	3.31459300	1.14874200	0.01576000

39-3$_{NMe2, TS1}$



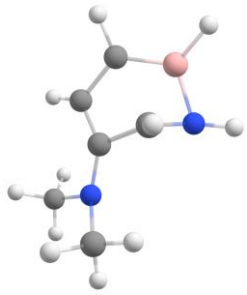
C	0.02850900	-0.07871400	-0.24715600
B	-0.83551000	-1.35740500	-0.16635400
N	-2.23571400	-0.99748100	-0.00340300
C	-1.54602700	0.09207900	0.67846400
C	-1.63177500	1.32775700	-0.15594100
C	-0.48091000	1.19942200	-0.81590600
H	-1.45745300	0.09801200	1.76042400
H	-0.03915800	1.78608800	-1.61384800
H	-2.51012700	1.93816200	-0.32513700
H	-2.76015300	-1.63592400	0.58160500
H	-0.37607000	-2.39011700	0.20917400
N	1.34376400	-0.16746600	0.27590400
C	2.00929800	1.08842300	0.57456800
H	2.87602700	0.89210100	1.20978200
H	2.36085200	1.61338100	-0.32775800
H	1.33028600	1.74889800	1.11467800
C	2.22366500	-1.12401800	-0.37741900
H	3.10464300	-1.29063100	0.24692000
H	1.71269000	-2.07665300	-0.50745000
H	2.56310600	-0.77135500	-1.36379000

39-4$_{NMe2, TS1}$



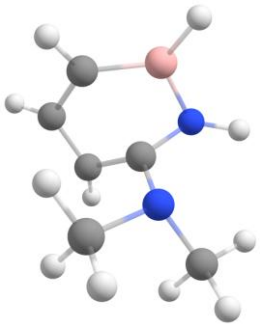
C	-0.64443800	1.06213400	-0.44825100
B	-2.01530700	1.03764400	0.13459200
N	-2.54008900	-0.27020100	0.76398500
C	-1.86521600	-0.69316700	-0.36756600
C	-0.49173600	-1.18104600	-0.13608800
C	0.26970300	-0.07085100	-0.27406500
H	-2.37660800	-0.82884600	-1.32038600
H	-0.26725200	-2.13344400	0.32349600
H	-2.83375300	1.84954400	-0.15783400
H	-3.54987400	-0.25260900	0.64649200
H	-0.36259900	1.87603400	-1.11624700
N	1.64070200	0.05629900	-0.23461400
C	2.19756500	1.27073200	0.34003900
H	3.22625300	1.39194700	-0.00369300
H	1.62343500	2.13762000	0.01948000
H	2.19368500	1.23922500	1.43877700
C	2.37129400	-1.15005300	0.09708700
H	3.43456800	-0.98831100	-0.08481600
H	2.23366600	-1.44149800	1.14880700
H	2.02769600	-1.96706100	-0.53957500

39-5$_{NMe2, TS1}$



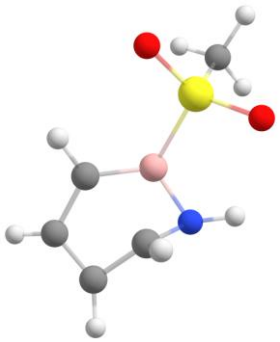
C	-1.86431900	1.11712900	-0.32713300
B	-2.49411300	-0.12361000	0.23137700
N	-1.53738000	-1.14831100	0.82907700
C	-0.94688100	-0.72502400	-0.37240100
C	0.17507800	0.24844600	-0.15598700
C	-0.43912100	1.44441500	-0.17779700
H	-1.06223600	-1.26630500	-1.30903000
H	-1.96915400	-2.06413800	0.76333600
H	-3.57812800	-0.47464300	-0.11582500
H	-2.45834400	1.70630200	-1.02907000
H	-0.02785900	2.43605100	-0.04360700
N	1.44293000	-0.14676000	0.20014400
C	2.36498800	0.93157700	0.49014000
H	3.28700800	0.51726300	0.89950900
H	2.60939400	1.51978200	-0.40738200
H	1.92086100	1.59608400	1.23292900
C	2.02329500	-1.27518000	-0.50772400
H	2.86582000	-1.66370000	0.06634200
H	1.28749700	-2.07334200	-0.60191700
H	2.37861900	-0.99798200	-1.51131000

39-6$_{NMe2, TS1}$



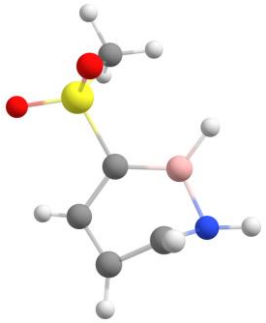
C	1.73396000	-0.28481800	-0.72788600
B	1.30339400	1.15553100	-0.85117700
N	0.49264500	1.63152000	0.31027500
C	0.07035600	0.28493300	0.19065000
C	0.72954300	-0.58711800	1.23110000
C	1.81613400	-0.97920800	0.56886100
H	-0.19829800	2.29718600	-0.02304500
H	1.21692200	1.69789900	-1.90561600
H	1.93827500	-0.82700100	-1.65051300
H	2.64820800	-1.58374600	0.91102700
H	0.46773600	-0.62030300	2.28229100
N	-1.18517700	0.00890800	-0.40216500
C	-1.36304600	-1.39968600	-0.72951900
H	-1.36686200	-2.04111100	0.16326200
H	-2.31200300	-1.51639500	-1.25446300
H	-0.55336000	-1.72074300	-1.38525100
C	-2.28349800	0.49627800	0.43743200
H	-2.15388000	1.55427500	0.66442200
H	-3.21837600	0.37625800	-0.11128100
H	-2.35829300	-0.05925600	1.38445100

39-2$_{SO2Me, TS1}$



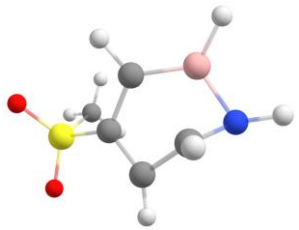
C	-1.29912400	1.08667300	-0.11487800
B	-0.39023300	-0.02986600	-0.48497200
N	-0.97138600	-1.38124300	-0.59527400
C	-1.66130400	-0.73701300	0.47907100
C	-3.02910100	-0.25646200	0.09939400
C	-2.76699700	0.98860700	-0.28398400
H	-1.37015500	-0.92871300	1.50946900
H	-0.85166700	1.90754900	0.44712500
H	-3.41735900	1.76384500	-0.66722200
H	-3.91888200	-0.86963000	0.05303100
H	-0.28934200	-2.06275800	-0.26291100
C	2.45489700	0.10925000	-1.27463300
H	3.47649400	0.11180700	-0.89366300
H	2.26813500	-0.78663300	-1.86529500
H	2.25167000	1.01914500	-1.83710300
S	1.39700700	0.08080300	0.17119600
O	1.65369600	-1.19548700	0.86339300
O	1.60375700	1.34851600	0.87903000

39-3$_{SO2Me, TS1}$



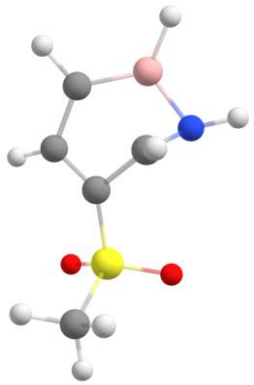
C	-0.36448900	0.08889800	-0.30225800
B	-1.11560700	-1.20977100	-0.35505100
N	-2.62888100	-1.12100600	-0.29636500
C	-2.23398800	-0.12191500	0.57988300
C	-2.24142100	1.24346100	-0.00006400
C	-0.99977000	1.39712000	-0.46806300
H	-2.11490600	-0.28927100	1.64937800
H	-0.53332500	2.24250400	-0.95635800
H	-3.13811600	1.82980900	-0.14907300
H	-2.97936000	-1.96239700	0.15227000
H	-0.60061700	-2.24579600	-0.09204600
C	2.13290500	-1.07883400	-0.95157200
H	3.19018400	-1.07153500	-0.68714700
H	1.70596400	-2.06615900	-0.79090700
H	1.98712800	-0.73074700	-1.97206800
S	1.35794800	0.08380500	0.16537200
O	1.87797100	1.40972400	-0.15200700
O	1.49411100	-0.45019500	1.51478900

39-4$_{SO2Me, TS1}$



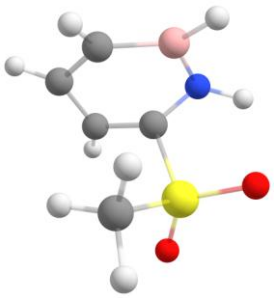
C	1.10062500	-1.00831200	-0.52319500
B	2.46362800	-1.07915800	0.10131300
N	2.98670900	0.19551000	0.74479600
C	2.34175800	0.66262600	-0.39421700
C	0.99172800	1.21754600	-0.10484200
C	0.22991400	0.13930900	-0.28071200
H	2.84874400	0.84812000	-1.33859600
H	0.77431900	2.18429600	0.32871700
H	3.99999400	0.19403700	0.68341300
H	3.24502700	-1.92029400	-0.20061000
H	0.80068400	-1.75121800	-1.25987300
C	-1.73580300	-0.82181900	1.44667700
H	-1.29084900	-0.23259000	2.24632400
H	-2.81091100	-0.92856700	1.59068900
H	-1.26010200	-1.79610800	1.34712800
S	-1.53474700	0.06541100	-0.09136500
O	-2.05758000	-0.77119100	-1.16152600
O	-2.01059300	1.42704900	0.09680600

39-5$_{SO2Me, TS1}$



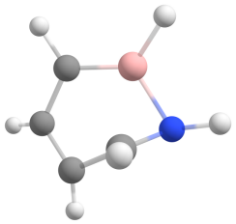
C	-2.36118500	-1.14151100	0.08883300
B	-2.90227400	0.23832200	-0.20574900
N	-1.88443100	1.33090300	-0.36518700
C	-1.35153500	0.57486900	0.67062200
C	-0.28926300	-0.36200000	0.21749800
C	-0.95687500	-1.47574200	-0.10623400
H	-1.50000900	0.81297200	1.72178900
H	-2.26481700	2.23207900	-0.09830200
H	-4.03028600	0.51973800	0.03524000
H	-3.04001100	-1.87879700	0.51359700
H	-0.55984900	-2.40485900	-0.49802700
C	2.26093500	-0.16099500	1.33523200
H	1.84201900	0.49708400	2.09459900
H	2.18710600	-1.20908500	1.61855000
H	3.29466400	0.11111000	1.12150000
S	1.36662100	0.08353500	-0.19549100
O	1.39727700	1.50886200	-0.48503800
O	1.86462000	-0.90041900	-1.14393000

39-6$_{SO2Me, TS1}$



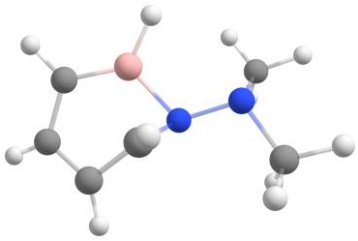
C	1.96354000	0.10119600	0.96038300
B	1.44010500	-1.28375300	0.68044200
N	0.95599600	-1.55313200	-0.73582600
C	0.53857500	-0.26091000	-0.46779700
C	1.35957400	0.82491100	-1.07134400
C	2.24458500	1.07447000	-0.10428500
H	0.20267700	-2.23949000	-0.68957700
H	1.05134100	-1.98032300	1.55705800
H	1.99995100	0.42124600	2.00216100
H	3.06655400	1.78029500	-0.10150300
H	1.29523400	1.12762600	-2.10720900
C	-1.18344600	1.20839500	1.29386000
H	-0.52571300	2.03014900	1.01278700
H	-2.21179700	1.55660000	1.39267400
H	-0.84584900	0.69915000	2.19301300
S	-1.20650000	0.03637200	-0.05087800
O	-1.73053200	-1.23885000	0.41604300
O	-1.78920000	0.69198900	-1.21125400

1IM



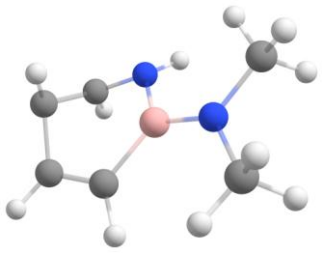
C	-0.71925000	1.15682200	0.04561400
B	0.75814600	1.05459100	-0.07680200
N	1.45632200	-0.31163100	-0.48357100
C	0.58822300	-0.65027900	0.50665600
C	-0.72271400	-1.12562600	0.01483300
C	-1.50859900	-0.04409600	-0.13803900
H	0.85157200	-0.67071400	1.56405800
H	-1.19925800	2.08498000	0.34910000
H	-2.54202300	-0.04717000	-0.46794400
H	-0.86583000	-2.12813700	-0.36804800
H	1.52236300	1.88676100	0.29072700
H	2.42223800	-0.23818200	-0.17327800

39-1$_{NMe2, IM}$



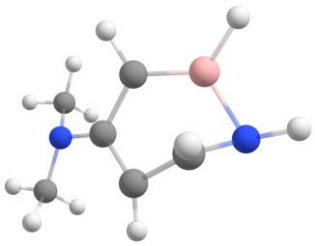
C	-2.18713400	1.04239300	0.14989600
B	-0.72022900	1.11779600	0.35653000
N	0.28934300	-0.01214500	-0.26861500
C	-0.59468800	-0.66155700	0.51600500
C	-1.74933400	-1.17409200	-0.25311600
C	-2.69280500	-0.21036100	-0.34572400
H	-0.38961600	-0.87983800	1.56563100
H	-2.87168200	1.83705300	0.43660700
H	-3.65309000	-0.32605900	-0.83715700
H	-1.67579000	-2.08097000	-0.84052800
H	-0.12646000	1.91334100	1.00043800
N	1.60675800	0.10146300	0.28605300
C	2.27482900	-1.18806300	0.12482600
H	3.28063500	-1.10401000	0.53644100
H	1.74001200	-1.95706500	0.68272400
H	2.33731900	-1.48636600	-0.93189100
C	2.31460300	1.13517000	-0.45912300
H	3.31783800	1.23212100	-0.04361200
H	2.38129400	0.89112000	-1.52837200
H	1.79515300	2.08552100	-0.34158700

39-2$_{NMe2, IM}$



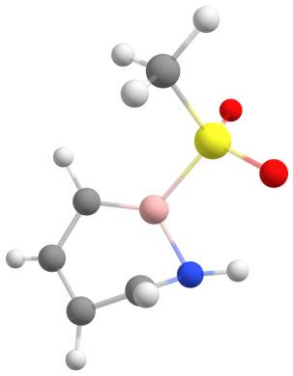
C	0.82008300	1.28841800	-0.23456600
B	-0.13092600	-0.00314900	-0.09180800
N	0.54217800	-1.33711000	-0.18352500
C	1.90447800	-1.09832600	-0.27264900
C	2.34029900	-0.20449700	0.66307900
C	2.13801900	1.15383500	0.02725800
H	2.38778800	-1.22938800	-1.24245400
H	0.44572000	2.25770900	-0.55890200
H	2.88381100	1.92965000	-0.12105300
H	1.78162900	-0.27903500	1.59699700
H	0.13586800	-2.07636100	-0.74604800
N	-1.52953600	0.05800000	0.02922200
C	-2.36409600	-1.12200900	0.17400100
H	-2.91434300	-1.34132700	-0.74882800
H	-1.75794300	-1.98589300	0.44263800
H	-3.09799600	-0.96414000	0.97082100
C	-2.30034900	1.28720000	-0.01882000
H	-2.91653600	1.38415700	0.88160600
H	-1.64316700	2.15078300	-0.07853100
H	-2.96930700	1.29564300	-0.88690600

39-4$_{NMe2, IM}$



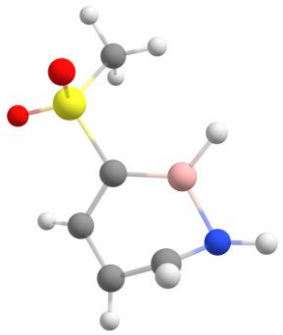
C	-0.61762000	1.11209000	-0.41853400
B	-2.00699000	1.04167600	0.09701200
N	-2.56099300	-0.27524200	0.74889000
C	-1.88593600	-0.71708300	-0.35666600
C	-0.50305500	-1.15532500	-0.12122500
C	0.26382900	-0.04251700	-0.27042800
H	-2.37551800	-0.83372700	-1.32439300
H	-0.26567900	-2.08070700	0.38543400
H	-2.84348400	1.83805800	-0.18545200
H	-3.56909100	-0.23946100	0.61487700
H	-0.28691500	1.97201900	-0.99905900
N	1.63880100	0.04913400	-0.23470100
C	2.23558700	1.24014300	0.34880800
H	3.26494900	1.33403200	-0.00142800
H	1.68727100	2.12834600	0.04353000
H	2.23951100	1.19501800	1.44709500
C	2.34634300	-1.17784800	0.07005600
H	3.41032400	-1.03665400	-0.12450500
H	2.21840900	-1.48104900	1.11977600
H	1.97562600	-1.97825900	-0.57232300

39-2$_{SO2Me, IM}$



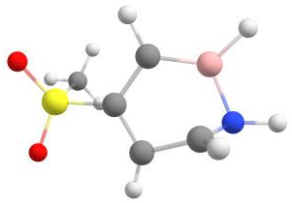
C	1.24527300	1.24885500	0.32087900
B	0.44593500	0.01981500	0.42968700
N	1.03058100	-1.42777700	0.51685300
C	1.62719600	-0.86480700	-0.56629100
C	2.92309000	-0.20014700	-0.25830100
C	2.67732200	1.05176400	0.15984100
H	1.25055300	-0.98437000	-1.58286800
H	0.81600200	2.24659900	0.26505000
H	3.42218300	1.78224900	0.45342400
H	3.84720400	-0.76023500	-0.19055700
H	0.27146300	-2.06597200	0.26057500
C	-1.82758900	1.27920700	-1.02665800
H	-2.89251800	1.16771000	-1.23228100
H	-1.63502700	2.22777900	-0.52848700
H	-1.24272400	1.16963900	-1.93786100
S	-1.41902900	-0.05684700	0.09629100
O	-2.17723400	0.18051400	1.32578400
O	-1.62878600	-1.31397800	-0.64964300

39-3$_{SO2Me, IM}$



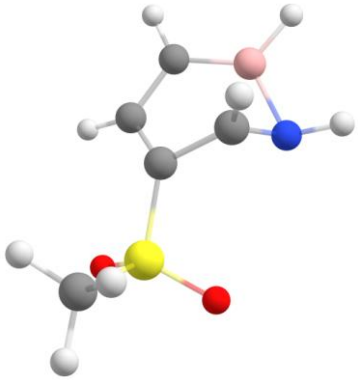
C	0.33394400	0.08944600	0.20549900
B	1.12813600	-1.16747800	0.20724800
N	2.68374200	-1.10032300	0.34935300
C	2.42254700	-0.10946900	-0.54525300
C	2.27040300	1.23952100	0.04221000
C	0.97864900	1.38059300	0.37526100
H	2.41173900	-0.26605100	-1.62457900
H	0.48311000	2.23992700	0.80927000
H	3.12059400	1.84747400	0.32233600
H	3.05177800	-1.95120100	-0.06980900
H	0.69944500	-2.22410600	-0.11840900
C	-2.09137600	-1.13984200	0.96055500
H	-1.88811000	-0.83144100	1.98393600
H	-3.16308000	-1.14702200	0.76266100
H	-1.65377100	-2.10916400	0.73146200
S	-1.40891700	0.08194000	-0.15277200
O	-1.62916000	-0.39723600	-1.51096800
O	-1.92470400	1.38582500	0.25298500

39-4$_{SO2Me, IM}$



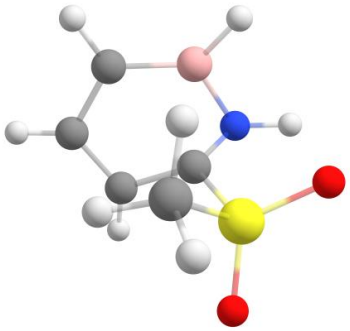
C	1.03308900	-1.13492700	-0.42983300
B	2.43908000	-1.07970800	0.03958700
N	3.01485800	0.22978500	0.72701300
C	2.39532600	0.70792200	-0.37848300
C	1.00633600	1.15899100	-0.13030300
C	0.24313400	0.06823600	-0.28400800
H	2.88117100	0.84920600	-1.34385600
H	0.74251100	2.11321800	0.30679100
H	4.02661200	0.17183600	0.63905200
H	3.27361200	-1.88103700	-0.22157700
H	0.61679500	-1.98684000	-0.96120000
C	-1.77580600	-0.73629100	1.47024800
H	-1.29780600	-0.14192400	2.24677700
H	-2.85488900	-0.77761300	1.61779900
H	-1.35413100	-1.73820500	1.40972200
S	-1.52951100	0.07897100	-0.10105900
O	-2.08679500	-0.77459400	-1.13959900
O	-1.94740200	1.46638000	0.03343600

39-5$_{SO2Me, IM}$



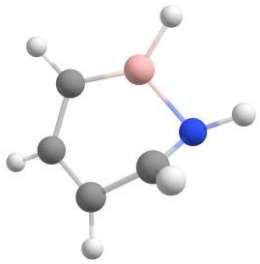
C	2.39337200	1.21330000	0.04790600
B	2.85345100	-0.18998000	-0.12886200
N	1.83071100	-1.36731900	-0.40038100
C	1.27618300	-0.75011000	0.65787900
C	0.31074600	0.30968400	0.29322100
C	0.97699300	1.45550700	0.02884000
H	1.45561500	-1.03385100	1.69559100
H	2.29313400	-2.24659000	-0.18277000
H	3.95987000	-0.57784500	0.05138500
H	3.08879700	2.03284000	0.20359900
H	0.50554500	2.38640200	-0.26810300
C	-2.27838000	0.05357900	1.31733600
H	-3.31183600	-0.16210200	1.04573900
H	-1.90072700	-0.69539800	2.01115800
H	-2.18535300	1.06163000	1.71655000
S	-1.34317500	-0.04841900	-0.20569700
O	-1.39631800	-1.43498900	-0.64500300
O	-1.79992800	1.03986400	-1.05576300

39-6$_{SO2Me, IM}$



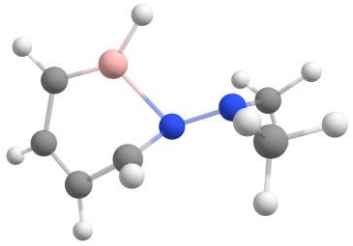
C	-2.16276900	-0.08611800	0.93302300
B	-1.39811700	1.17219700	0.71930800
N	-0.86592900	1.58822000	-0.72340700
C	-0.47130300	0.31259700	-0.54916000
C	-1.35541400	-0.73594600	-1.10948100
C	-2.28236600	-1.01436400	-0.17559900
H	-0.10878700	2.26035100	-0.57570200
H	-0.97306400	1.85842600	1.58702200
H	-2.53181600	-0.36492000	1.91810500
H	-3.08220500	-1.73979900	-0.27502000
H	-1.32912600	-1.00185400	-2.15759300
C	1.09975800	-1.17252600	1.35245800
H	0.41544000	-1.97308400	1.07388600
H	2.10508400	-1.56388800	1.51075400
H	0.74427500	-0.60991300	2.21159900
S	1.23670700	-0.06240100	-0.03690300
O	1.79324000	1.21158200	0.39660900
O	1.83895400	-0.79499200	-1.13945100

$\mathbf{1}_{TS2}$



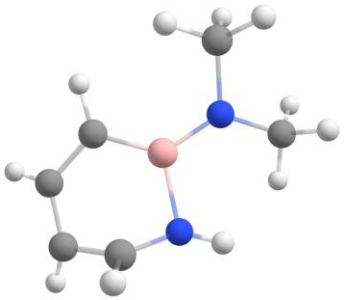
C	-0.83156200	1.15895700	0.12289900
B	0.60948600	1.21933400	-0.02747600
N	1.46063000	-0.12938800	-0.44195600
C	0.71491100	-0.80477200	0.39877500
C	-0.65169100	-1.18769000	-0.03555700
C	-1.46790800	-0.12424000	-0.11337300
H	1.10708800	-1.13004500	1.36847400
H	-1.43603900	2.03005600	0.34456200
H	-2.50637400	-0.21614800	-0.41693700
H	-0.83766400	-2.19680100	-0.38030600
H	2.41937700	-0.00652200	-0.12400100
H	1.39927300	2.07497900	0.20281000

39-1$_{NMe2, TS2}$



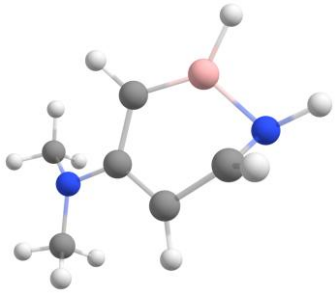
C	-2.23960800	0.98018400	0.48992800
B	-0.82382800	1.06905400	0.73065400
N	0.29289700	0.06888500	-0.27318000
C	-0.47633300	-0.90122300	0.15389600
C	-1.76500100	-1.07626800	-0.57200100
C	-2.67276300	-0.10921800	-0.35719000
H	-0.13513600	-1.62990400	0.89058400
H	-2.96416300	1.67336500	0.90118100
H	-3.64135500	-0.11986900	-0.84735800
H	-1.83207900	-1.86378400	-1.31235400
H	-0.07431800	1.67567400	1.41055200
N	1.59322100	0.19027900	0.10855200
C	2.24175500	-0.97027300	0.67909700
H	3.30599400	-0.75730600	0.76117500
H	1.86059800	-1.17783900	1.68077500
H	2.10356400	-1.86537800	0.05233700
C	2.35521900	0.97069400	-0.85410600
H	3.27816700	1.30980800	-0.38388100
H	2.59485000	0.39373700	-1.75670400
H	1.76058700	1.83870500	-1.13493400

39-2$_{NMe2, TS2}$



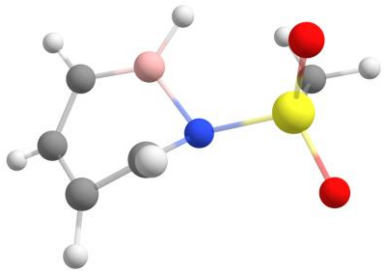
C	0.78601600	-1.28780700	-0.11098900
B	-0.13794100	-0.12299000	-0.12815800
N	0.53459000	1.37089900	-0.07440000
C	1.57756900	0.97924000	0.63085100
C	2.62881400	0.21252600	-0.04967800
C	2.18002600	-1.04267700	-0.31787100
H	1.62312400	1.18828100	1.70526900
H	0.41950800	-2.30595200	-0.19062000
H	2.81944800	-1.78093900	-0.79574200
H	3.42504400	0.72830500	-0.57244300
H	-0.09411200	1.96627800	0.46222000
N	-1.54614100	-0.04634600	0.01831500
C	-2.31032000	-1.20927100	0.43039900
H	-1.65275300	-1.93642000	0.90385600
H	-3.08100700	-0.91764900	1.15300100
H	-2.81020500	-1.68547900	-0.42266500
C	-2.37390800	1.03520000	-0.47568000
H	-1.76441700	1.83785200	-0.89121600
H	-3.03178300	0.68178400	-1.27899600
H	-3.01146200	1.44374800	0.31852500

39-4$_{NMe2, TS2}$



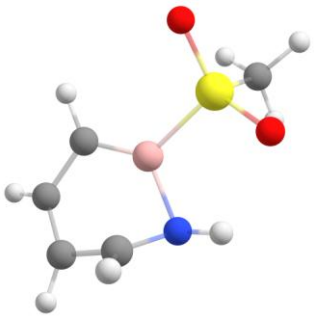
C	0.57073200	1.19581800	0.40585700
B	1.95079500	1.15167900	-0.03436500
N	2.58335700	-0.19699300	-0.67844400
C	1.94237200	-0.86091600	0.26695300
C	0.50349200	-1.14247500	0.10802800
C	-0.24102400	-0.01099100	0.23889500
H	2.50279700	-1.27156000	1.11527000
H	0.19462200	-2.11202700	-0.25674200
H	2.82395600	1.93883900	0.13504800
H	3.58901300	-0.16629200	-0.52529900
H	0.14771600	2.07163200	0.88265000
N	-1.61719300	0.02706600	0.20866300
C	-2.28880000	1.20860800	-0.30741000
H	-3.30357300	1.24643500	0.09298700
H	-1.76322700	2.10993100	-0.00542900
H	-2.34443500	1.19384700	-1.40465700
C	-2.30345900	-1.21605100	-0.07270600
H	-3.37004200	-1.08541600	0.11360000
H	-2.16599700	-1.54045600	-1.11458700
H	-1.92782800	-1.99779600	0.58975600

39-1$_{SO2Me, TS2}$



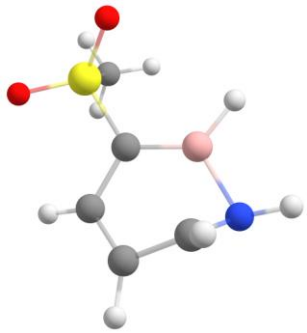
C	-2.51073700	1.17175800	0.16330200
B	-1.06989100	1.24318900	0.14077300
N	-0.20401300	-0.08261700	-0.37759500
C	-0.99272900	-0.86080200	0.33080200
C	-2.34230500	-1.15706200	-0.21029900
C	-3.13653900	-0.07910000	-0.23921600
H	-0.62239700	-1.33209100	1.24942600
H	-3.12742000	2.01767100	0.44099800
H	-4.15636800	-0.12937100	-0.60672900
H	-2.52686000	-2.14019600	-0.62448300
H	-0.29929400	2.05273200	0.53247600
C	2.10344100	1.19659000	-0.91573600
H	1.67977600	2.13332400	-0.56346700
H	3.18330000	1.17673700	-0.77169800
H	1.84401700	0.98980700	-1.95184200
S	1.47466000	-0.13440000	0.07438600
O	1.94302500	-1.39784500	-0.44818700
O	1.61715600	0.16232700	1.48210300

39-2$_{SO2Me, TS2}$



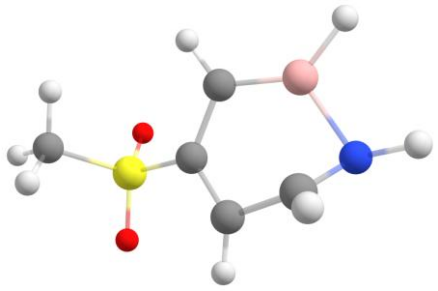
C	-1.24723000	-1.32850200	-0.01223900
B	-0.41490200	-0.17618000	0.20043500
N	-0.94733600	1.27893000	0.57005700
C	-1.87346400	1.07560900	-0.34536500
C	-3.03192200	0.20554100	0.00959000
C	-2.68139700	-1.08022800	0.12987600
H	-1.82745500	1.58748300	-1.31180800
H	-0.86870600	-2.30580800	-0.28484400
H	-3.39077600	-1.86073200	0.38271000
H	-3.98906500	0.66008700	0.23200400
H	-0.23213200	1.95289300	0.27540900
C	2.27135500	-0.34440600	1.36399400
H	3.33176300	-0.18998100	1.16229600
H	1.91234500	0.36671600	2.10679000
H	2.07707400	-1.37334500	1.66123600
S	1.42808200	-0.03484400	-0.18806400
O	1.85505000	-1.07757000	-1.11949700
O	1.67238100	1.38763300	-0.51581300

39-3$_{SO2Me, TS2}$



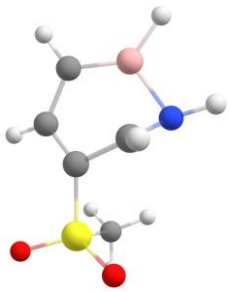
C	0.30030500	0.05671700	0.08651700
B	1.09802200	-1.16795800	0.14009600
N	2.68331500	-1.08509000	0.38958800
C	2.65477500	-0.06597400	-0.45336300
C	2.27441300	1.26554100	0.08370100
C	0.95433700	1.33961400	0.29052000
H	2.95539700	-0.18083600	-1.49912100
H	0.42527800	2.21387500	0.65147300
H	3.04180600	1.96858200	0.38081900
H	0.77629900	-2.27799200	-0.11479100
H	3.10317100	-1.92750000	0.00166200
C	-2.13918100	-0.58205400	1.33707000
H	-1.85850500	0.09773700	2.13936800
H	-3.21937800	-0.58432700	1.19138900
H	-1.77003400	-1.59027000	1.51506200
S	-1.43576500	0.01803400	-0.19790400
O	-1.88472700	1.39901200	-0.36000100
O	-1.74314800	-0.98094400	-1.21420700

39-4$_{SO2Me, TS2}$



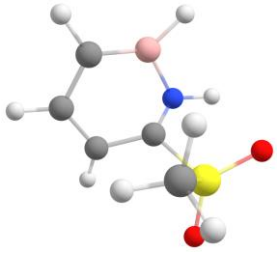
C	1.00044500	1.26127900	0.20564900
B	2.42147200	1.17703700	-0.08990000
N	3.10258300	-0.25991100	-0.50089900
C	2.40627600	-0.81584900	0.46152400
C	0.98145400	-1.11863600	0.17565100
C	0.27299400	0.01826700	0.12342900
H	2.85794700	-1.09315300	1.41917400
H	0.65336200	-2.10055400	-0.14145000
H	3.29542900	1.97131500	0.01129300
H	4.09884800	-0.19953900	-0.30175900
H	0.48077000	2.19117500	0.40074600
C	-2.18905800	0.39256200	1.37173600
H	-3.26940900	0.39327800	1.22737600
H	-1.89448000	-0.35405600	2.10658300
H	-1.83591700	1.38758900	1.63709300
S	-1.48662200	-0.05945400	-0.20941900
O	-1.82888100	0.98410500	-1.16212700
O	-1.82845600	-1.45114700	-0.47293400

39-5$_{SO2Me, TS2}$



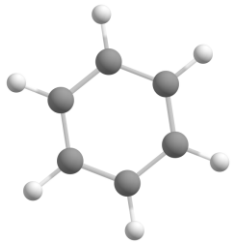
C	2.40766400	1.22521200	-0.06700500
B	2.85191300	-0.15517900	-0.28098800
N	1.78974000	-1.38012800	-0.36017900
C	1.18302000	-0.83742100	0.67257100
C	0.30566100	0.32464200	0.38830000
C	0.99760100	1.44089500	0.06123700
H	1.25993900	-1.24429700	1.68315500
H	3.94588200	-0.61026100	-0.32278700
H	2.26594900	-2.25504800	-0.15101900
H	3.09012200	2.06615200	-0.07560500
H	0.49906500	2.38324500	-0.14771200
C	-1.58784000	-0.32091600	-1.61759900
H	-2.63885900	-0.57155800	-1.76298500
H	-1.32044700	0.57732700	-2.17078400
H	-0.94602800	-1.16022200	-1.87937500
S	-1.39402200	0.01539700	0.13047500
O	-2.13268500	1.23382700	0.41797700
O	-1.67677100	-1.23249800	0.83710800

39-6$_{SO2Me, TS2}$



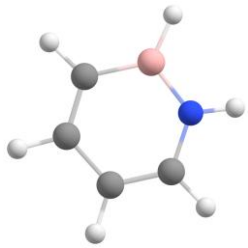
C	-2.58788500	0.14384100	0.67109700
B	-1.89718000	1.29513300	0.12006600
N	-0.82713700	1.10914900	-1.14469000
C	-0.40590900	0.02220800	-0.57945800
C	-1.16888200	-1.23723400	-0.62513700
C	-2.30165100	-1.14977900	0.10505700
H	-1.80793600	2.42979700	0.44781800
H	-0.13273200	1.86405000	-1.12502100
H	-3.33235300	0.23751800	1.45178100
H	-2.99073200	-1.98555100	0.18106100
H	-0.90879400	-1.99703800	-1.35078000
C	2.14891600	-1.18478500	-0.61946700
H	3.16421000	-1.15544500	-0.22334700
H	1.67743900	-2.14228500	-0.40652100
H	2.14520500	-0.94665200	-1.68239800
S	1.25251700	0.08399400	0.25989800
O	1.78945800	1.38759100	-0.11318000
O	1.12476000	-0.31928000	1.64430300

Benzol



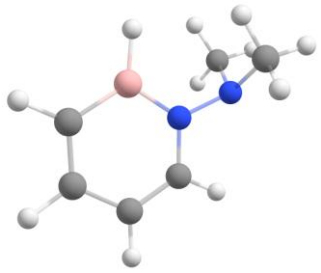
C	1.34600200	-0.35381300	0.00000100
C	0.97939700	0.98877300	-0.00001300
C	-0.36656100	1.34255400	0.00001300
C	-1.34601800	0.35375200	-0.00000200
C	-0.97944200	-0.98872900	-0.00001100
C	0.36662100	-1.34253700	0.00001000
H	2.39408400	-0.62925200	-0.00000100
H	1.74198300	1.75870500	-0.00000700
H	-0.65220500	2.38789900	0.00001000
H	-2.39406300	0.62933100	0.00000600
H	-1.74192900	-1.75876000	-0.00001200
H	0.65213000	-2.38791900	0.00002000

1



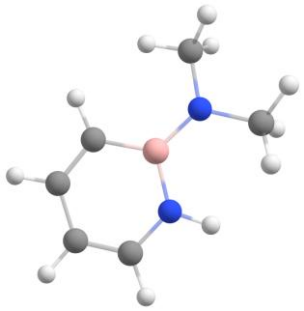
C	1.32453200	-0.48631700	0.00000500
C	1.18449700	0.87563200	0.00000200
C	-1.06148500	-0.84589100	0.00000900
C	0.19882500	-1.35992600	-0.00000400
H	2.31142100	-0.94206600	-0.00000500
H	2.08464900	1.48130000	-0.00000500
H	-0.50354500	2.62032100	-0.00000700
H	-2.23405600	0.79899800	-0.00000300
H	-1.93970300	-1.48041600	-0.00000400
H	0.33088900	-2.43331600	-0.00002400
B	-0.20911400	1.46767700	-0.00000300
N	-1.26889900	0.50225900	-0.00000200

39-1$_{NMe2}$



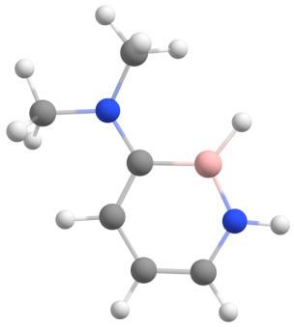
C	2.60824000	0.14720900	0.00007600
C	1.87379500	1.30425300	0.00028000
C	0.62386600	-1.22491000	-0.00034600
C	1.98392200	-1.12911000	-0.00024300
B	0.36595600	1.21835000	0.00024700
N	-0.16775800	-0.11573300	-0.00012400
H	-0.39436900	2.13268400	0.00058300
H	2.40665000	2.24942400	0.00046500
H	3.69470500	0.17782100	0.00012800
H	2.57232600	-2.03651400	-0.00043100
H	0.09038100	-2.16712000	-0.00062900
N	-1.56631700	-0.40745500	-0.00018400
C	-2.19905800	0.10808400	-1.20962400
H	-3.23328200	-0.23938000	-1.22376000
H	-2.19017000	1.20517700	-1.25846900
H	-1.68288400	-0.29409800	-2.08136600
C	-2.19891700	0.10697900	1.20982700
H	-3.23308300	-0.24065000	1.22389500
H	-1.68247900	-0.29584100	2.08111400
H	-2.19014800	1.20403600	1.25957700

39-2$_{NMe2}$



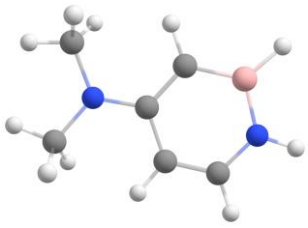
C	2.02820200	1.21100800	-0.03709400
C	0.67357700	1.33687900	-0.04879400
C	1.93735100	-1.19634600	0.04795400
C	2.68205400	-0.06467500	0.00923500
B	-0.19757000	0.07268000	-0.02365400
N	0.57000700	-1.15989100	0.03771300
H	0.27144400	2.34394000	-0.08957300
H	2.66019900	2.09498300	-0.06476400
H	3.76066500	-0.13566200	0.01757900
H	2.39433200	-2.17810500	0.09165800
H	0.11780200	-2.05895700	0.10196200
N	-1.62094800	0.02382700	-0.06467500
C	-2.45456600	1.19626300	0.10268400
H	-3.17515600	1.28440900	-0.71891400
H	-3.02132800	1.15060800	1.04185900
H	-1.84723300	2.09832600	0.12101700
C	-2.37461400	-1.21198900	-0.06609000
H	-3.30428500	-1.08111800	-0.62867400
H	-1.82088400	-2.01332100	-0.55934200
H	-2.64313900	-1.54289700	0.94682600

39-3$_{NMe2}$



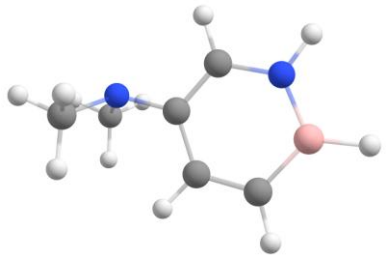
C	0.46478100	-1.17427100	-0.00391700
C	-0.23529000	0.01664800	-0.10147000
C	2.63749100	-0.09833500	0.05441000
C	1.88505100	-1.22745500	0.06153700
B	0.60785900	1.30252600	-0.09034900
N	2.01363900	1.12091200	-0.01566000
H	-0.05444500	-2.12514900	0.02135300
H	2.37837700	-2.18825200	0.12548600
H	3.71787600	-0.10708700	0.10730200
H	2.61960100	1.92820100	-0.00870500
H	0.20971600	2.42114700	-0.13421600
N	-1.62143700	0.03303400	-0.21686900
C	-2.32442700	1.24687500	0.15797600
H	-3.37874400	1.14050100	-0.09763700
H	-2.24455900	1.46500100	1.23317600
H	-1.93071900	2.09888200	-0.39321800
C	-2.34136800	-1.20209300	0.00711700
H	-3.40776800	-1.02398300	-0.12510400
H	-2.03691700	-1.95890100	-0.71954000
H	-2.17454900	-1.60883900	1.01662800

39-4$_{NMe2}$



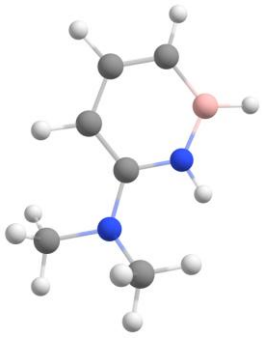
C	-0.19973000	0.06536000	-0.03727400
C	0.48834400	1.27430600	-0.00292600
C	1.91041500	-1.15659200	-0.00709900
C	0.55217900	-1.16604400	-0.03455100
B	1.98458900	1.28798100	0.02554300
N	2.62622500	-0.00193300	0.01982100
H	0.05808700	-2.12529500	-0.05428600
H	2.46857500	-2.08583200	-0.00546300
H	3.63008200	-0.09572900	0.04075300
H	2.68037600	2.25395700	0.05549000
H	-0.07769000	2.19661000	0.00709700
N	-1.57205000	-0.00806100	-0.07789700
C	-2.34133900	1.21693000	0.00581200
H	-3.40097900	0.98037000	-0.06595200
H	-2.16235200	1.74677400	0.94929000
H	-2.08631700	1.89115300	-0.81626100
C	-2.25430200	-1.28115500	0.05864100
H	-3.32853200	-1.11065200	0.03398100
H	-2.00709600	-1.95725500	-0.76475400
H	-2.00972800	-1.78087500	1.00330700

39-5$_{NMe2}$



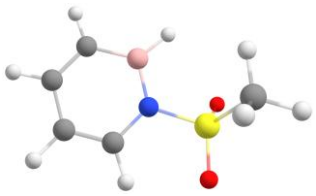
C	0.38470000	1.15456200	0.00016500
C	1.73224400	1.39346900	0.00025400
C	0.69012400	-1.23595400	-0.00028300
C	-0.15590500	-0.16867000	-0.00011000
B	2.68452800	0.21497300	0.00007000
N	2.04444000	-1.06494800	-0.00018900
H	0.29607200	-2.24494600	-0.00049900
H	2.59161000	-1.91364200	-0.00033500
H	3.87314300	0.24859800	0.00011700
H	2.06657900	2.42575100	0.00046300
H	-0.32440100	1.98056300	0.00030600
N	-1.56870400	-0.42150500	-0.00015300
C	-2.22719700	0.07067100	-1.20432600
H	-3.26561900	-0.26834000	-1.20721100
H	-2.22630100	1.17034300	-1.27726200
H	-1.72704200	-0.33479100	-2.08438700
C	-2.22704800	0.06975900	1.20449600
H	-3.26547000	-0.26924700	1.20725600
H	-1.72676400	-0.33637100	2.08417100
H	-2.22610300	1.16937600	1.27824400

39-6$_{NMe2}$



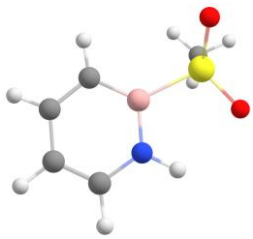
C	1.92214300	1.18011400	0.25989600
C	2.69447300	0.06037100	0.10208000
C	-0.15673300	-0.00611500	-0.12477500
C	0.50299200	1.16263100	0.16159900
B	1.99562400	-1.24028900	-0.21418000
N	0.56667500	-1.15218400	-0.30882300
H	0.02308300	-1.95009900	-0.60798100
H	2.49202000	-2.30391400	-0.40945500
H	3.77015600	0.15959800	0.19490400
H	2.38217600	2.14011800	0.48241400
H	-0.05777400	2.07005800	0.32927300
N	-1.54596700	-0.12817500	-0.28342000
C	-2.28487800	1.11805000	-0.37760100
H	-3.30912800	0.88940900	-0.67509500
H	-2.31698800	1.66385700	0.57750400
H	-1.83680400	1.75759500	-1.13749800
C	-2.20041400	-1.06832700	0.62583100
H	-3.20052200	-1.28870200	0.25006500
H	-1.64815700	-2.00411400	0.69105400
H	-2.28663300	-0.65019500	1.63923800

39-1$_{SO2Me}$



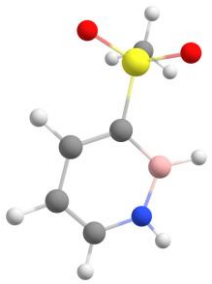
C	3.05962300	0.02482800	-0.06229300
C	2.44616500	1.24088800	0.03794100
C	0.96167400	-1.18252500	-0.02509500
C	2.31563900	-1.19322500	-0.09363700
H	4.14208400	-0.04825400	-0.12110600
H	3.06439300	2.13160400	0.05734900
H	0.25986500	2.26845200	0.18677800
H	0.35926600	-2.08141100	-0.03420400
H	2.82198900	-2.14607900	-0.16616400
B	0.93793200	1.29793600	0.11898100
N	0.27674600	0.01085600	0.07554700
S	-1.44378300	-0.06334300	0.15388800
O	-1.80119500	-1.46547600	0.15833600
O	-1.87321200	0.82000500	1.20829700
C	-1.90887400	0.64070100	-1.41409000
H	-1.55062200	1.66729400	-1.44815600
H	-1.47603100	0.03009700	-2.20395100
H	-2.99740900	0.60588900	-1.44650500

39-2$_{SO2Me}$



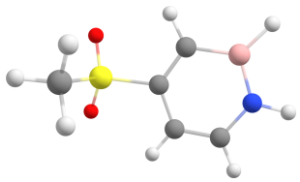
C	-2.52717000	1.21465400	0.01526700
C	-1.16385400	1.37887800	0.08880600
C	-2.37128300	-1.19913400	-0.08313200
C	-3.13437300	-0.06646600	-0.07103000
H	-3.18423600	2.07961800	0.03054300
H	-0.75555700	2.37920900	0.17392800
H	-2.80446400	-2.18958900	-0.14113500
H	-4.21046900	-0.15864500	-0.12248600
B	-0.35086200	0.12815600	0.06937700
N	-1.01600200	-1.11527100	-0.02236600
H	-0.46530900	-1.97086600	-0.03035700
S	1.53122500	-0.06224000	0.15410700
O	2.08066600	0.70267600	1.27665200
O	1.79492100	-1.51081200	0.05683800
C	2.17301300	0.67971700	-1.34616400
H	1.74538000	0.16491100	-2.20515300
H	1.92540200	1.74001800	-1.34343800
H	3.25328600	0.53649600	-1.30835000

39-3$_{SO2Me}$



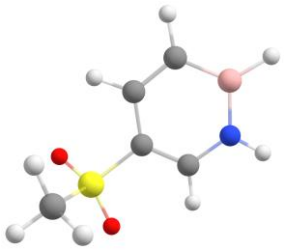
C	-0.94914800	-1.18914800	0.04803000
C	-0.27636700	-0.00071800	-0.03682400
C	-3.07264600	-0.05089800	0.05347900
C	-2.36713200	-1.21685900	0.09510100
H	-0.39122200	-2.12185700	0.06768000
H	-4.15549100	-0.04003300	0.08283600
H	-2.89723500	-2.15664100	0.15710600
B	-1.02469400	1.31387700	-0.08853700
N	-2.44680700	1.15531400	-0.02875000
H	-3.05173200	1.96415800	-0.05972100
H	-0.56100900	2.40220100	-0.15510200
S	1.49314900	-0.07066000	-0.15672000
O	1.90697300	-1.47049800	-0.13215100
O	1.91792400	0.79755400	-1.24701400
C	2.05065400	0.68226900	1.36706500
H	3.13960800	0.67036700	1.32460000
H	1.67815000	1.70448100	1.40325900
H	1.68832400	0.08698700	2.20300200

39-4$_{SO2Me}$



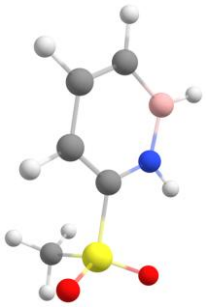
C	-0.31794500	0.07387400	0.10235100
C	-0.93512900	1.28759700	0.05422200
C	-2.35225600	-1.17512200	-0.01634500
C	-0.99501400	-1.17596300	0.07449500
H	-2.92366300	-2.09489300	-0.03060000
H	-0.44420600	-2.10255800	0.16044200
B	-2.45219800	1.29345600	-0.04673300
N	-3.05123000	-0.00551200	-0.08194600
H	-4.05528000	-0.09930900	-0.14551000
H	-3.15930500	2.24434000	-0.10099200
H	-0.31667400	2.17772400	0.10738700
S	1.48331900	0.00804100	0.16832000
O	1.86414300	-1.24188600	0.81369100
O	1.97152500	1.28615500	0.66293900
C	1.93444700	-0.11432200	-1.55937800
H	1.48274100	-1.01409500	-1.97374500
H	1.59091600	0.78374900	-2.06926300
H	3.02200200	-0.18284800	-1.57866200

39-5$_{SO2Me}$



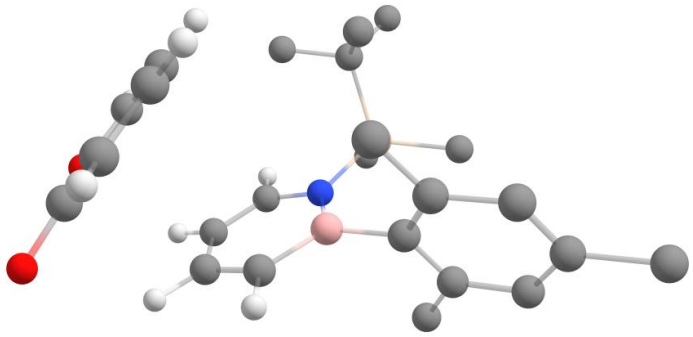
C	1.00054900	1.26258800	-0.08379200
C	2.36207800	1.31610900	0.00759700
C	0.99553000	-1.17388000	-0.01164300
C	0.32175600	0.00857100	-0.07977000
H	0.46933000	-2.12116800	-0.03593500
B	3.14717600	0.02109700	0.09120900
N	2.34904000	-1.17530000	0.06639100
H	2.78531900	-2.08632100	0.09916700
H	4.32525300	-0.10010200	0.16500500
H	2.83360300	2.29245100	-0.00575100
H	0.39339100	2.15872600	-0.18454400
S	-1.44677400	-0.04627500	-0.16622300
O	-1.83374500	-1.42512900	-0.43823100
O	-1.89226800	1.04215500	-1.02297500
C	-1.97488700	0.34271000	1.49833200
H	-1.59049200	1.32629600	1.76346500
H	-3.06437100	0.34894400	1.47291000
H	-1.60486700	-0.42961200	2.16977000

39-6$_{SO2Me}$



C	-2.43419200	1.18492400	0.02174200
C	-3.12550900	0.00893300	0.10648200
C	-0.33759100	0.03184900	-0.11584100
C	-1.01090700	1.20964100	-0.08913400
B	-2.37134700	-1.31059400	0.05668100
N	-0.94965800	-1.18017100	-0.04990000
H	-0.33038700	-1.97860800	-0.15597800
H	-2.83394800	-2.40254100	0.08754800
H	-4.20587900	0.06102900	0.18942000
H	-2.95023000	2.14050600	0.03443400
H	-0.45981900	2.13766200	-0.17019400
S	1.45380500	0.00008900	-0.16555100
O	1.81704300	-1.34662400	-0.59270100
O	1.91881700	1.17974400	-0.87166200
C	1.92068400	0.16587700	1.55173200
H	3.00697100	0.07876200	1.57528400
H	1.59925600	1.14436600	1.90288500
H	1.45570700	-0.64075000	2.11632000

Tetrahydroazaborinin 60 und α-Pyron

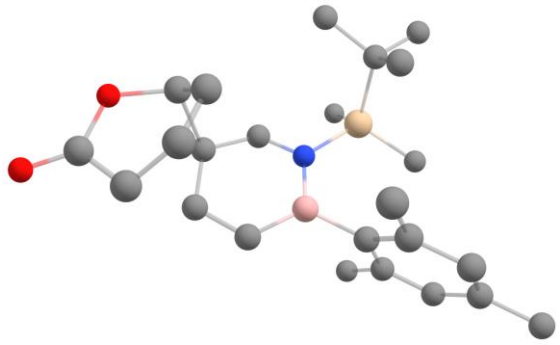


C	2.04698600	-0.71316800	2.09925400
C	1.02894400	-1.34353900	1.44408800
C	1.00681500	1.44307500	1.76601600
C	2.02924300	0.70183900	2.26991600
H	2.89343200	-1.26741300	2.49727500
H	1.07222700	-2.42455400	1.33825600
H	1.01980900	2.52066300	1.89295000
H	2.83004200	1.20412900	2.79739500
C	4.30705500	-1.80911500	0.08409600
C	3.64842800	-2.21612500	-1.14662600
C	3.09699100	-1.30373100	-1.97340800
C	3.15463000	0.09447600	-1.65307100
C	3.80565700	0.44977500	-0.53221600
H	3.61636500	-3.28022500	-1.33466200
H	2.59723400	-1.62356600	-2.88118400
H	2.70699500	0.84941900	-2.28288400
C	-1.46381300	-1.22471300	0.37626800
C	-1.55588900	-1.79036100	-0.90035500
C	-2.57859200	-1.32632200	1.23931200
C	-2.76335200	-2.35171100	-1.33384700
C	-3.75693800	-1.90794000	0.79171000
C	-3.87742200	-2.40688800	-0.50873200
H	-2.82178200	-2.76858700	-2.33624100
H	-4.60727100	-1.97690800	1.46541100
C	-0.36670500	-1.85167300	-1.83076800

H	-0.55944900	-1.31723400	-2.76571800
H	0.52400100	-1.42729300	-1.36691600
H	-0.14310500	-2.89163800	-2.08624300
C	-2.49120300	-0.81074800	2.65754000
H	-1.63713400	-1.25107900	3.17962100
H	-2.34910600	0.27413300	2.68670200
H	-3.39635100	-1.04921100	3.21778600
C	-5.17813100	-3.00617100	-0.97752100
H	-5.97854100	-2.26218100	-0.95973300
H	-5.09288400	-3.38776900	-1.99571300
H	-5.48318400	-3.83127400	-0.32932600
C	-2.91328500	1.54379900	-0.02035700
H	-2.95426700	0.72830200	-0.74329400
H	-3.44651400	1.22298500	0.87575300
H	-3.45402700	2.40292300	-0.43137800
C	-0.36412300	2.76650800	-1.23278000
C	-1.34289000	3.54577500	1.61192400
H	-1.49885000	3.15073400	2.61969000
H	-0.47818600	4.21228100	1.64223400
H	-2.21513800	4.15354100	1.35694200
C	-1.19866000	3.92044500	-1.80934700
H	-0.72982000	4.29804500	-2.72551200
H	-2.21163400	3.60131400	-2.06887600
H	-1.27300800	4.75825100	-1.10902300
C	-0.30627900	1.61577000	-2.24492600
H	0.14922100	1.95800500	-3.18310200
H	0.29655800	0.78943400	-1.85924900
H	-1.30067000	1.22462800	-2.48108900
C	1.06419900	3.26424600	-0.97393200
H	1.69962200	2.46393600	-0.58521800
H	1.50803500	3.62315500	-1.91095500
H	1.08869600	4.09594200	-0.26286200
Si	-1.18528100	2.14471800	0.36644000
N	-0.07489500	0.91041100	1.09373000

B	-0.15355800	-0.53295500	0.93357200
O	4.39407500	-0.43514400	0.28523500
H	3.92940000	1.46616400	-0.18199200
O	4.78033500	-2.52413400	0.92021700

TS (DA Reaktion zwischen 60 und α-Pyron)

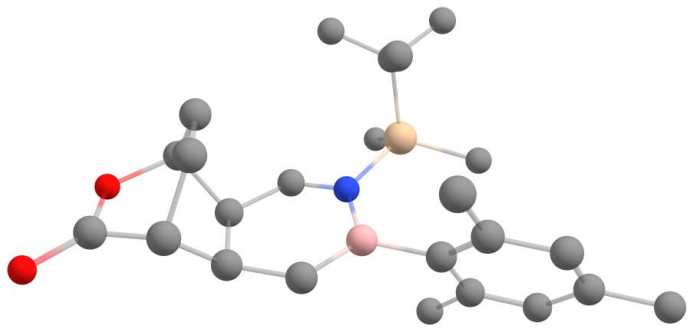


C	2.32271000	-1.44079000	1.09879200
C	1.00903600	-1.84989800	0.80809800
C	1.42790200	0.90927600	1.18903800
C	2.58777700	0.02857000	1.12187200
H	2.96862400	-2.05464100	1.71880700
H	0.80774100	-2.91781100	0.82394400
H	1.61785800	1.93455500	1.50596100
H	3.31935900	0.32257200	1.87442900
C	4.73984500	-1.42024900	-0.04160800
C	3.56249000	-2.03812300	-0.62342300
C	2.85874000	-1.32390500	-1.62973100
C	2.76415600	0.01943000	-1.47686700
C	3.43552100	0.52041700	-0.27902600
H	3.57323300	-3.11981800	-0.61664400
H	2.32653100	-1.85457500	-2.41097700
H	2.20771200	0.67601400	-2.13153700
C	-1.55096000	-1.30828100	0.15311900
C	-1.98778600	-1.51957600	-1.16173600
C	-2.46833300	-1.51995100	1.20729700
C	-3.32975400	-1.83463200	-1.41098800
C	-3.78669200	-1.85831000	0.93287200
C	-4.24467100	-1.99801600	-0.38034800
H	-3.65617500	-1.97367000	-2.43863100
H	-4.48186900	-2.01022600	1.75464300
C	-1.04079600	-1.48092700	-2.33936700

H	-1.40970000	-0.82235000	-3.13012200
H	-0.04250900	-1.15516900	-2.04605300
H	-0.94635700	-2.48331900	-2.76706300
C	-2.01840700	-1.38247400	2.64321000
H	-1.28412100	-2.15252800	2.89241700
H	-1.52794100	-0.42012300	2.82534000
H	-2.86101500	-1.46999500	3.33114900
C	-5.68442100	-2.34963300	-0.65291200
H	-6.35982700	-1.65313200	-0.15069300
H	-5.90150700	-2.32494400	-1.72144600
H	-5.91457500	-3.35265500	-0.28437800
C	-2.77193500	1.54546100	0.81113200
H	-3.12022000	0.93127800	-0.02053900
H	-3.02512300	1.03388300	1.74002800
H	-3.31894000	2.49448000	0.80053000
C	-0.59728100	2.88638200	-0.91608000
C	-0.57417700	3.08581200	2.20045200
H	-0.51696000	2.48743000	3.11409200
H	0.34878300	3.66182500	2.11189400
H	-1.39067200	3.80102700	2.33191600
C	-1.55727500	4.08256600	-1.03627900
H	-1.34099300	4.63533100	-1.95705800
H	-2.60107800	3.76259000	-1.08442800
H	-1.44967500	4.78220300	-0.20108100
C	-0.83214900	1.92019700	-2.08426800
H	-0.68613600	2.44048300	-3.03818000
H	-0.13149900	1.08262200	-2.04810100
H	-1.84528500	1.50619600	-2.07912100
C	0.84589900	3.40235500	-0.97479000
H	1.57102400	2.58503200	-0.93590900
H	1.01096600	3.93122500	-1.92023200
H	1.06914200	4.10390000	-0.16523000
Si	-0.96814300	2.00180000	0.71776600
N	0.22541100	0.58590000	0.81415100

B	-0.06621100	-0.89737500	0.50840900
O	4.70138300	-0.04171300	-0.04951800
H	3.55777500	1.59966600	-0.22045100
O	5.68411300	-1.97093300	0.46228700

DA-Addukt 62

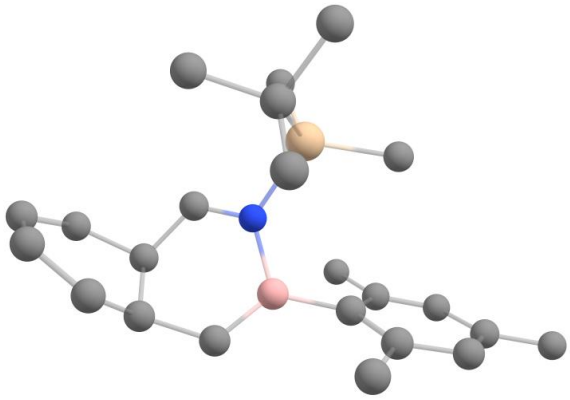


C	2.34077500	-1.63252400	0.64898600
C	0.91296700	-1.91315300	0.28198900
C	1.40256200	0.74056600	1.18645500
C	2.57171600	-0.19053100	1.16428600
H	2.68297300	-2.32893200	1.42245100
H	0.72194300	-2.94697600	-0.00004700
H	1.63746000	1.74481300	1.54585500
H	2.97428000	-0.19670600	2.18419900
C	4.70856100	-1.61063600	-0.03322900
C	3.31713900	-1.85520300	-0.57451000
C	3.02896200	-0.79522400	-1.60393700
C	3.22425800	0.44228100	-1.15799900
C	3.68004700	0.46987900	0.27874700
H	3.23853000	-2.87431500	-0.94222400
H	2.69120800	-1.04509500	-2.60149100
H	3.07518600	1.34631000	-1.73383500
C	-1.69217400	-1.28177400	0.07505600
C	-2.23921300	-1.48078200	-1.20254000
C	-2.54896800	-1.42254900	1.19155200
C	-3.61274000	-1.71646100	-1.34909600
C	-3.90249300	-1.68272900	1.01939300
C	-4.46094200	-1.81197600	-0.25468600
H	-4.02101300	-1.84534200	-2.34859900
H	-4.54399300	-1.78298900	1.89148600
C	-1.38810800	-1.50857800	-2.45193000

H	-1.84273100	-0.92338300	-3.25611600
H	-0.38062400	-1.14194300	-2.26269100
H	-1.29783700	-2.53820400	-2.81101700
C	-1.99208600	-1.29307400	2.58983100
H	-1.18583700	-2.01364400	2.74670500
H	-1.55934500	-0.30110200	2.76613700
H	-2.76639000	-1.45746000	3.34110800
C	-5.93310400	-2.08868300	-0.42104700
H	-6.53260000	-1.41199500	0.19197300
H	-6.24147000	-1.97212300	-1.46090000
H	-6.17239300	-3.10993300	-0.11215400
C	-2.73861300	1.63672900	0.72550600
H	-3.09296200	1.05105800	-0.12462700
H	-3.05679500	1.13362900	1.63844400
H	-3.22191500	2.61965900	0.70214700
C	-0.41532100	2.82476500	-0.92673000
C	-0.49984200	3.03007600	2.19765000
H	-0.60288500	2.44678600	3.11704300
H	0.49329700	3.48183100	2.18741400
H	-1.22545100	3.84692700	2.25023700
C	-1.47442000	3.89067600	-1.25712200
H	-1.17695300	4.43574200	-2.15977700
H	-2.45192600	3.44203600	-1.44906700
H	-1.58678500	4.62574100	-0.45291100
C	-0.37966200	1.78179500	-2.05260500
H	-0.18837600	2.27500400	-3.01301800
H	0.40760300	1.03957500	-1.88974300
H	-1.33011400	1.24546700	-2.13579700
C	0.95190000	3.51190400	-0.81638300
H	1.74763500	2.81090500	-0.54826600
H	1.22379200	3.95063200	-1.78339700
H	0.94399800	4.31953800	-0.07893400
Si	-0.90876100	1.97734500	0.69717500
N	0.20203700	0.49020100	0.80565900

B	-0.15982700	-0.96866300	0.32800900
O	4.85284900	-0.34100000	0.43992200
H	3.95647700	1.46117700	0.63543400
O	5.60019200	-2.39979600	0.05483600

Verbindung 63

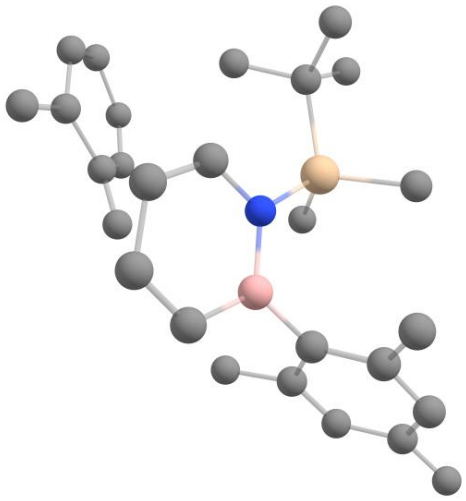


C	-2.16250500	-2.34417700	0.33937900
C	-0.67521200	-2.24929600	0.60214900
C	-1.85066200	-0.37487500	-1.16926400
C	-2.48435400	-1.73277800	-1.03317500
H	-2.46774200	-3.39895400	0.27406800
H	-0.25899300	-3.01898000	1.24709400
H	-2.43773300	0.40265500	-1.65997500
H	-2.00109900	-2.36824100	-1.78942300
C	-3.03210900	-1.71407700	1.40926300
C	-4.25737500	-1.25532500	1.12622400
C	-4.78502700	-1.36176900	-0.24116900
C	-3.97415600	-1.61750700	-1.27323000
H	-2.63767900	-1.68261500	2.42045800
H	-4.89072700	-0.83317100	1.89865100
H	-5.85001800	-1.23142000	-0.40031700
C	1.69890600	-1.00676800	0.10164000
C	2.42928700	-0.87970500	1.29652900
C	2.41877500	-0.98921500	-1.11567600
C	3.81191300	-0.66390400	1.25441400
C	3.79567700	-0.79815300	-1.12631000
C	4.51261400	-0.61284500	0.05673200
H	4.35383000	-0.54470200	2.18949600
H	4.32700700	-0.78930800	-2.07505100
C	1.78505900	-1.00493300	2.65785300

H	2.20195600	-0.27558600	3.35743600
H	0.70507900	-0.88276500	2.60870200
H	1.97986700	-1.99986500	3.07020900
C	1.69816300	-1.17226600	-2.43188400
H	0.96371600	-1.97889900	-2.36218000
H	1.15461300	-0.26655600	-2.72734400
H	2.40094000	-1.40703200	-3.23300900
C	6.00535400	-0.40661900	0.02655600
H	6.28719700	0.32218600	-0.73657800
H	6.37371900	-0.05234100	0.99041800
H	6.52153100	-1.34225700	-0.20608400
C	1.60000500	2.04807500	-0.74044500
H	2.12312100	1.69356000	0.14908900
H	2.09413600	1.61413400	-1.61054300
H	1.70849800	3.13608200	-0.80373400
C	-1.05370600	2.41737300	0.82573000
C	-0.96496100	2.41730800	-2.29931200
H	-0.66070600	1.82888200	-3.16964000
H	-2.05362100	2.49134600	-2.29936900
H	-0.56955200	3.42758000	-2.43704300
C	-0.61346900	3.88510200	0.96092300
H	-1.11527400	4.34143000	1.82146700
H	0.46390100	3.97097300	1.12455600
H	-0.87485800	4.47736800	0.07749800
C	-0.60166400	1.63186700	2.06503800
H	-0.98696800	2.11475300	2.97092000
H	-0.97864900	0.60543600	2.04090000
H	0.48917600	1.58647900	2.14876500
C	-2.58400500	2.35866000	0.72620900
H	-2.95149700	1.33109300	0.64182500
H	-3.02567500	2.78149000	1.63611400
H	-2.96348800	2.93839200	-0.12052100
Si	-0.23126800	1.70236400	-0.72440500
N	-0.68095600	-0.08868600	-0.71318500

B	0.12766900	-1.19239300	0.05476900
H	-4.35721100	-1.68650300	-2.28579400

Tetrahydroazaborinin 60 und Dimethyliden-cyclohexa-1,3-dien

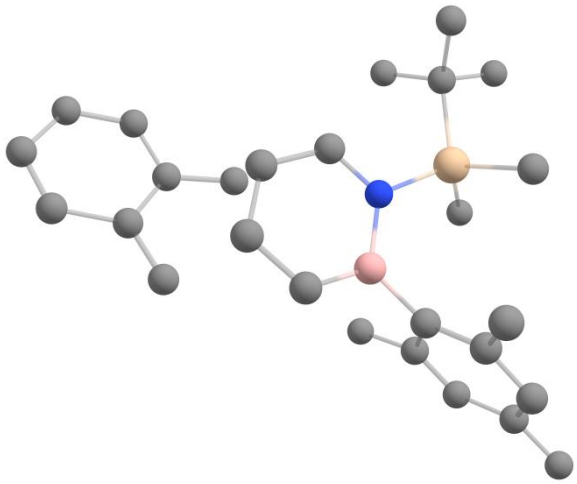


C	-5.40249700	-0.33745700	-1.45066800
C	-5.19944200	-0.59501000	-0.14833600
C	-4.06216600	-1.39541900	0.31019200
C	-3.01578600	-1.71696600	-0.70023900
C	-3.36209900	-1.49164900	-2.10547000
C	-4.47664000	-0.83130600	-2.46123100
H	-6.26948000	0.23017100	-1.76755900
H	-5.90377900	-0.25167200	0.60208800
H	-2.65752900	-1.83741700	-2.85490200
H	-4.69397800	-0.64591000	-3.50650000
C	-1.78127000	-2.13809000	-0.37604500
H	-1.07395900	-2.38874800	-1.15756100
H	-1.43879500	-2.22980100	0.64815700
C	-4.01772700	-1.84140400	1.57688000
H	-3.23443900	-2.50208500	1.92639800
H	-4.78845900	-1.56035900	2.28578800
C	0.08755800	-1.87823000	3.02828400
C	1.14695700	-1.88796900	2.16605500
C	-0.78910600	0.12857200	2.00976600
C	-0.88785700	-0.84741100	2.95574600
H	-0.03115700	-2.64821200	3.78685900
H	1.88295300	-2.68263300	2.25279500

H	-1.55384200	0.88857800	1.96508800
H	-1.72902400	-0.82460900	3.63622900
C	2.62158300	-0.66998000	0.27283100
C	3.68266200	0.13279900	0.72717600
C	2.83260100	-1.47017100	-0.86687400
C	4.87316400	0.20161500	0.00119100
C	4.03250600	-1.38634700	-1.56949700
C	5.06026100	-0.53717400	-1.16198000
H	5.67731700	0.83712300	0.36312000
H	4.17442900	-2.00492100	-2.45181000
C	3.59446500	0.87518400	2.04153500
H	2.56610700	1.11462900	2.31406100
H	4.00609300	0.25619200	2.84467200
H	4.16660900	1.80503000	2.00974300
C	1.76690000	-2.42630600	-1.34637600
H	1.27369700	-2.92174800	-0.50663100
H	0.99524600	-1.89967900	-1.91543700
H	2.19377700	-3.19224300	-1.99587900
C	6.33285600	-0.42611200	-1.96126300
H	6.60913200	-1.38783200	-2.39751400
H	6.21230100	0.28653300	-2.78211400
H	7.16031700	-0.08038100	-1.33979500
Si	0.17756600	1.56178200	-0.13765600
C	-1.44537300	2.58086300	-0.06400500
C	0.32225500	0.80243900	-1.84095800
H	1.28861200	0.31276700	-1.96830200
H	-0.47609700	0.07475800	-2.01521400
H	0.24540700	1.58276500	-2.60184200
C	1.59649300	2.74447700	0.18927400
H	1.64118500	3.04039800	1.23994100
H	2.55379500	2.29783700	-0.08371900
H	1.46991100	3.65140900	-0.40732100
C	-1.39859600	3.52948800	-1.28365400
H	-2.24429800	4.22352300	-1.22434600

H	-0.48722500	4.13175200	-1.32342700
H	-1.49155800	2.98318800	-2.22464100
C	-2.72800400	1.74775600	-0.22050000
H	-2.95553500	1.11619900	0.63876800
H	-3.58427000	2.41881700	-0.36100500
H	-2.68008300	1.09646600	-1.09873700
C	-1.51862500	3.46895900	1.19057900
H	-2.43583900	4.06868500	1.16228700
H	-1.52614500	2.90661200	2.12697900
H	-0.67436400	4.16310400	1.23195800
N	0.23360700	0.22091600	1.09618400
B	1.30027300	-0.77011100	1.14574900

TS (DA-Reaktion zwischen 60 und Dimethyliden-cyclohexa-1,3-dien)

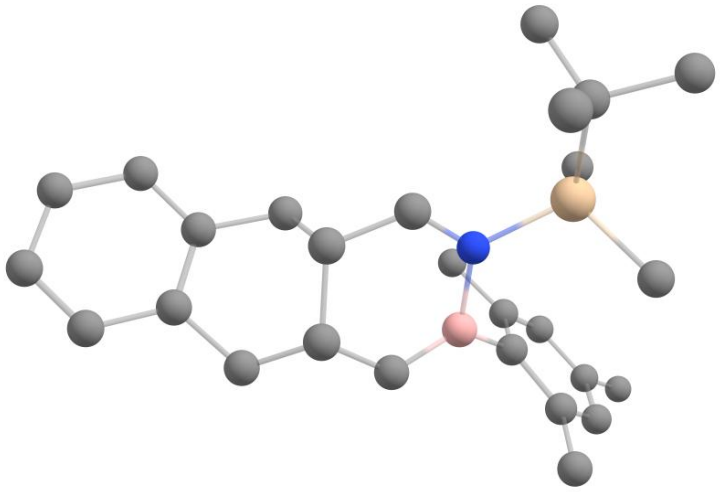


C	-6.49498600	-1.37994600	0.13489600
C	-5.40627800	-2.16974700	0.36271400
C	-4.11035300	-1.80522600	-0.11980400
C	-3.96836900	-0.53454800	-0.77179000
C	-5.12874700	0.27449900	-0.97166100
C	-6.35926300	-0.14065700	-0.55491500
H	-7.47440500	-1.69478300	0.47594400
H	-5.51305800	-3.11331800	0.88733100
H	-5.01174400	1.23159200	-1.47006100
H	-7.23439100	0.47228700	-0.73375000
C	-2.68033500	-0.00742000	-0.94466300
H	-2.59496000	1.00199800	-1.33764600
H	-1.82091000	-0.64149800	-1.14289700
C	-2.96500700	-2.55503100	0.17852000
H	-2.14137800	-2.56672400	-0.51777100
H	-3.08318200	-3.47020700	0.75016500
C	-1.76179000	-1.33371700	1.44777700
C	-0.42731100	-1.74403400	1.19127100
C	-1.05973400	0.95867300	0.81585500
C	-2.08987500	0.04167400	1.09603600
H	-2.32077500	-1.75830100	2.27566300
H	-0.15788300	-2.76026100	1.46915800

H	-1.31561600	2.00919400	0.82197400
H	-3.00937200	0.47211900	1.47215200
C	2.02485200	-1.32818700	0.19191800
C	3.05799000	-1.44061500	1.13395200
C	2.27009800	-1.77839500	-1.12299900
C	4.31671700	-1.91296300	0.74524300
C	3.52647400	-2.25344300	-1.48252800
C	4.57334100	-2.31260000	-0.55973300
H	5.10912100	-1.97868700	1.48649800
H	3.69920300	-2.58763200	-2.50238000
C	2.82919300	-1.11837100	2.59299700
H	1.99722900	-0.42795000	2.73275000
H	2.58063200	-2.03212900	3.14115800
H	3.72422200	-0.68927100	3.05020400
C	1.15822200	-1.75983700	-2.14491600
H	0.38197500	-2.48167000	-1.87380200
H	0.67607800	-0.77908200	-2.19134300
H	1.52877200	-2.00756600	-3.14101500
C	5.93819900	-2.79430200	-0.98001800
H	5.86532600	-3.70203500	-1.58293000
H	6.44807900	-2.03873400	-1.58413600
H	6.56487200	-3.00910300	-0.11331200
Si	1.36375400	1.93340300	0.02707800
C	0.50957400	3.64644100	-0.12664000
C	2.16787900	1.55532900	-1.61823600
H	2.70159600	0.60564800	-1.59823500
H	1.44904800	1.53756300	-2.44140000
H	2.89938900	2.33960500	-1.83030200
C	2.64397000	2.03220200	1.38846500
H	2.18098200	2.01236700	2.37786500
H	3.34313300	1.19700700	1.31870200
H	3.21836000	2.95833800	1.30332000
C	1.58317500	4.58210900	-0.72898000
H	1.21258200	5.61263500	-0.70359700

H	2.52480100	4.56175700	-0.17318500
H	1.79654400	4.33536900	-1.77106400
C	-0.68451800	3.68272600	-1.09748400
H	-1.58917100	3.22271800	-0.69726800
H	-0.93459000	4.72508900	-1.32693000
H	-0.44927200	3.18908500	-2.04536000
C	0.11767300	4.23731800	1.23889700
H	-0.30609800	5.23862200	1.09967600
H	-0.62216200	3.64364200	1.78064800
H	0.99218800	4.33893400	1.88755800
N	0.17974900	0.61513000	0.47414600
B	0.56985600	-0.83835200	0.59689500

Verbindung 61

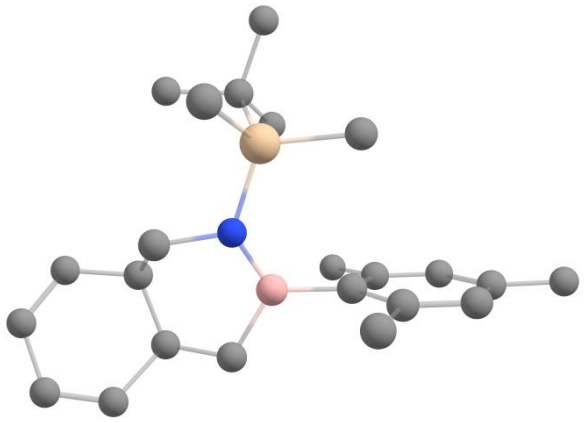


C	-6.77855400	-1.12271600	0.06035400
C	-5.68777700	-1.58091200	0.79519800
C	-4.38989400	-1.24277800	0.42302100
C	-4.19086000	-0.41804700	-0.69318300
C	-5.28195600	0.04501500	-1.42069100
C	-6.57627700	-0.31375600	-1.05211600
H	-7.78415600	-1.39684400	0.35696200
H	-5.84512200	-2.21451300	1.66203400
H	-5.12001600	0.69093300	-2.27785200
H	-7.42224200	0.04543500	-1.62606600
C	-2.77387100	0.00163100	-0.97439100
H	-2.74927900	0.80328700	-1.71763100
H	-2.16712700	-0.83087200	-1.34908200
C	-3.16311600	-1.76681800	1.11910200
H	-2.73492200	-2.54539000	0.47796000
H	-3.42723900	-2.25133000	2.06138200
C	-2.03226700	-0.71908600	1.36669500
C	-0.68125000	-1.38046300	1.22390000
C	-0.90708400	1.21531500	0.12492000
C	-2.17012200	0.46130000	0.38165600
H	-2.17856700	-0.31891300	2.37975200
H	-0.63987900	-2.41105300	1.57309500

H	-1.03229500	2.25088900	-0.18090000
H	-2.87558100	1.19730500	0.78253000
C	1.81385600	-1.49113400	0.19527700
C	2.75494500	-1.94157500	1.14106000
C	2.05110400	-1.79141900	-1.16170100
C	3.91849500	-2.59086000	0.72399600
C	3.22185800	-2.44002400	-1.55336400
C	4.17927600	-2.83444200	-0.62148600
H	4.63824400	-2.91858900	1.46976800
H	3.38511500	-2.65575500	-2.60626100
C	2.51544400	-1.76533400	2.62205200
H	2.01882400	-0.81919500	2.83995300
H	1.85341000	-2.55237400	2.99367500
H	3.45232500	-1.81828400	3.18088700
C	1.00206800	-1.48493300	-2.20563800
H	0.15314100	-2.16437700	-2.08290900
H	0.60646900	-0.47116000	-2.11244700
H	1.39983400	-1.60517900	-3.21529100
C	5.46127000	-3.49580500	-1.05850300
H	5.31109800	-4.08679900	-1.96385500
H	6.23002600	-2.74828500	-1.27509100
H	5.85019000	-4.15428700	-0.27992800
Si	1.72583400	1.86705400	-0.03082600
C	1.19123200	3.70405300	0.08470300
C	2.45870700	1.55501700	-1.72088100
H	2.93594800	0.57444400	-1.76537700
H	1.70504100	1.61198700	-2.50965700
H	3.21895400	2.31314400	-1.92985300
C	2.92879300	1.50394200	1.34658200
H	2.46665300	1.61510800	2.33073000
H	3.32541400	0.49261500	1.26136100
H	3.76928800	2.19917500	1.28443100
C	2.51021300	4.50039900	0.21308500
H	2.28960900	5.57090600	0.14160600

H	2.99544100	4.32853000	1.17579500
H	3.22667800	4.26299000	-0.57910100
C	0.49038700	4.20996900	-1.18836100
H	-0.45700200	3.70984800	-1.40269900
H	0.27403300	5.27957400	-1.08712000
H	1.13049100	4.08680900	-2.06619000
C	0.35485700	4.03121600	1.33323200
H	0.27651100	5.11877400	1.44482500
H	-0.66318100	3.64010900	1.29252900
H	0.82282500	3.64273600	2.24242900
N	0.28410100	0.73856800	0.20621000
B	0.45875900	-0.77333300	0.60731600

Verbindung 65 (cis)

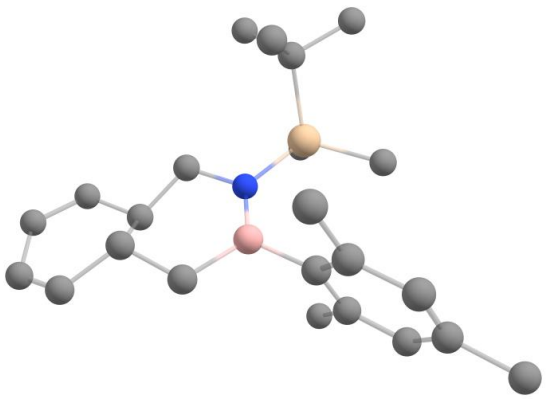


C	-4.57330700	-2.72816100	0.26274300
C	-3.29408300	-3.05055500	0.06222300
C	-4.24637800	-0.44634900	-0.52523700
C	-5.08323600	-1.41112800	-0.13895100
H	-5.25789300	-3.43758700	0.71373900
H	-2.92364600	-4.03210600	0.34520400
H	-4.62484500	0.53519900	-0.79688600
H	-6.15245300	-1.23361100	-0.10750400
C	-2.14259900	0.06908300	0.70789500
H	-2.60669400	1.04997800	0.82906500
H	-2.38780400	-0.50674800	1.60946200
C	-0.88978500	-2.29700700	0.03705100
H	-1.01220000	-2.64977300	1.07394300
H	-0.34879200	-3.09574700	-0.47607100
N	-0.67809500	0.20231900	0.56155200
B	-0.00734300	-0.98614300	0.18942400
C	-2.75043800	-0.63265800	-0.51828200
H	-2.32926000	-0.11933100	-1.39064100
C	-2.30199900	-2.11125600	-0.58077500
H	-2.24212500	-2.39348000	-1.64020400
C	-0.47156800	2.94404300	-0.68575700
C	1.82683700	1.89433300	1.05787400
H	2.40089900	1.54282800	0.19865700

H	2.13347500	1.30523800	1.92379900
H	2.09992900	2.93504400	1.25810100
C	-0.82202900	2.52360000	2.37335600
H	-0.34685900	3.46755800	2.65375300
H	-0.67312100	1.82325600	3.20056900
H	-1.89466700	2.70675400	2.28316100
C	0.13741200	4.33865600	-0.46571100
H	-0.13002000	4.99683300	-1.30075600
H	1.22845000	4.30259400	-0.41373700
H	-0.23329800	4.80653400	0.45181500
C	-1.98709400	3.10251800	-0.87731500
H	-2.46765800	2.15362300	-1.13041200
H	-2.18523500	3.79577000	-1.70378900
H	-2.47485700	3.50880600	0.01420000
C	0.12282700	2.33096500	-1.96028900
H	1.20365800	2.17758700	-1.87580700
H	-0.05498700	2.99081100	-2.81827800
H	-0.33569000	1.36359500	-2.18150900
C	1.56070300	-1.07996400	0.01451800
C	2.14101900	-1.04200800	-1.25807500
C	2.39671100	-1.25741500	1.13544300
C	3.53260000	-1.09599300	-1.39448700
C	3.77434300	-1.32215700	0.97191500
C	4.36522400	-1.22290700	-0.29099400
H	3.96913700	-1.04595000	-2.38894100
H	4.40975100	-1.44824500	1.84486700
Si	-0.02954400	1.84100700	0.80746900
C	1.29772400	-0.97151100	-2.51171100
H	1.53174900	-0.08122000	-3.10091800
H	0.22851500	-0.94996100	-2.28850800
H	1.48697200	-1.84304500	-3.14427000
C	5.86483600	-1.26091400	-0.43599500
H	6.28416400	-2.13853300	0.06144600
H	6.32154400	-0.37722800	0.01732400

H	6.15913200	-1.29158000	-1.48582600
C	1.79560800	-1.39823400	2.51485700
H	2.55976800	-1.32332400	3.29016100
H	1.30497400	-2.37053100	2.62303300
H	1.03702500	-0.63351500	2.70343700

Verbindung 65 (trans)

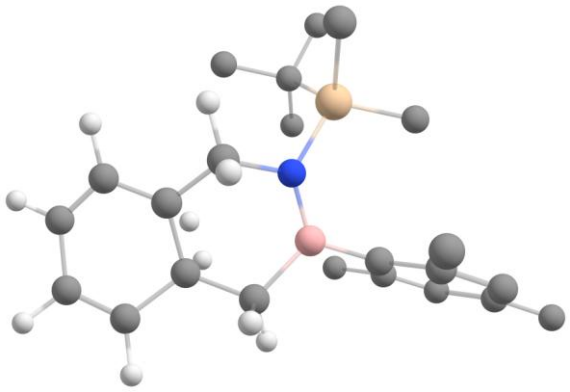


C	4.50234600	-3.11892100	-0.27954100
C	3.22263600	-3.14806000	-0.66575600
C	4.33409900	-0.82118400	0.51077300
C	5.10599200	-1.86011000	0.17685000
H	5.11804800	-4.01042400	-0.31910400
H	2.77119000	-4.06276700	-1.03935100
H	4.77258900	0.10168500	0.88084100
H	6.18541400	-1.79640700	0.25759800
C	2.16612700	0.41332100	0.26898000
H	2.53155900	0.84599200	-0.67116600
H	2.49699700	1.08014500	1.07215500
C	0.88596200	-2.13758800	-0.51275800
H	0.70857700	-2.90249500	0.25799600
H	0.46110200	-2.56498100	-1.42900100
N	0.68595600	0.35635700	0.25837600
B	0.04544000	-0.85407500	-0.09690000
C	2.83202400	-0.94349300	0.45701700
H	2.48912900	-1.36139100	1.41996200
C	2.38718100	-1.89307300	-0.65558900
H	2.56997100	-1.37537300	-1.61351900
C	0.48159000	3.23970000	-0.61175900
C	-1.94603600	1.88275400	0.68376700
H	-2.38375300	1.66809100	-0.29360500
H	-2.34351800	1.15131500	1.38774900

H	-2.28449000	2.87355400	1.00203200
C	0.49783700	2.43629300	2.38057900
H	0.04004500	3.39380800	2.64726500
H	0.17851400	1.70187900	3.12495000
H	1.57904200	2.55685400	2.46918300
C	-0.49297600	4.42938500	-0.53854500
H	-0.15572000	5.22443700	-1.21371700
H	-1.50478100	4.14682800	-0.83811600
H	-0.54405200	4.85616300	0.46878400
C	1.89231900	3.78318300	-0.33364500
H	2.66472700	3.01464900	-0.39815900
H	2.14030900	4.55700500	-1.07007200
H	1.95518000	4.24263300	0.65710000
C	0.42093300	2.64962000	-2.02741300
H	-0.58380900	2.28555300	-2.26531600
H	0.67939200	3.41543200	-2.76854900
H	1.11525600	1.81370300	-2.15318900
C	-1.52433100	-1.05671300	-0.07182300
C	-2.27959900	-0.96891600	-1.24628100
C	-2.17089200	-1.41749500	1.12529800
C	-3.65771100	-1.19893300	-1.21064300
C	-3.54093600	-1.65399500	1.13281100
C	-4.30577700	-1.54306400	-0.03066400
H	-4.23486800	-1.10604100	-2.12723900
H	-4.03083900	-1.92218100	2.06539000
Si	-0.07446200	1.92307600	0.66201600
C	-1.62848900	-0.62803600	-2.56796300
H	-2.23578000	0.08262400	-3.13418700
H	-0.63759200	-0.18827600	-2.43484000
H	-1.51476000	-1.52403100	-3.18589600
C	-5.78792500	-1.81493300	-0.00081100
H	-5.98338700	-2.88897000	0.06276000
H	-6.25679600	-1.34363200	0.86546200
H	-6.27613200	-1.43886100	-0.90093000

C	-1.38558200	-1.49052100	2.41346500
H	-1.98113300	-1.92522100	3.21736800
H	-0.47922200	-2.09157400	2.29796400
H	-1.06558200	-0.49222600	2.73093600

TS-Ox1 (65 → 66)

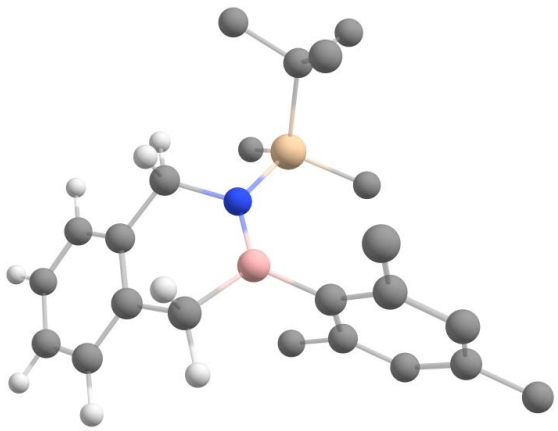


C	-4.30430100	-3.06941600	-0.39349800
C	-2.98968800	-3.29693300	-0.13429500
C	-4.11706700	-0.76222400	0.25242000
C	-4.85309400	-1.75357000	-0.38124600
H	-4.96888900	-3.91186200	-0.55609700
H	-2.55740000	-4.28724000	-0.06683900
H	-4.60096000	0.16591200	0.54704100
H	-5.89098300	-1.58915300	-0.63306000
C	-1.90989500	0.00999500	1.35510100
H	-2.45538700	0.94978900	1.46775000
H	-1.72870600	-0.36138400	2.37204100
C	-0.64380800	-2.29560700	0.37950800
H	-0.68735100	-2.67134000	1.41320200
H	-0.13972200	-3.06467100	-0.20975600
N	-0.57851400	0.24842400	0.72301600
B	0.14978900	-0.90959400	0.37260100
C	-2.76504900	-0.93745200	0.56849200
H	-2.34546100	-1.07722300	-0.77003100
C	-2.08669600	-2.14532300	-0.05463300
H	-1.87150100	-1.79956700	-1.39977400
C	-1.05413500	2.72918600	-0.89025200
C	1.74052400	2.19169500	0.26658600
H	2.10605100	1.69769600	-0.63507200
H	2.34135500	1.83048700	1.10306600

H	1.92235100	3.26670800	0.16951300
C	-0.54488400	2.82830900	2.16967200
H	-0.04902300	3.80167600	2.21482900
H	-0.20670100	2.24620300	3.03174700
H	-1.61756700	3.00050100	2.28435600
C	-0.73079900	4.23011000	-0.96149800
H	-1.27216200	4.68831200	-1.79744700
H	0.33488300	4.41366700	-1.12299900
H	-1.03276800	4.75345500	-0.04898000
C	-2.57203600	2.56135500	-0.73643400
H	-2.86725700	1.50914000	-0.76802400
H	-3.08577900	3.06785800	-1.56221300
H	-2.94433100	2.99972800	0.19529800
C	-0.62198600	2.05237200	-2.19787000
H	0.44670900	2.18588600	-2.39087900
H	-1.16870500	2.48210200	-3.04561400
H	-0.83329300	0.97781300	-2.17819100
C	1.70078800	-0.92388000	0.08031900
C	2.23151700	-1.07402900	-1.20597700
C	2.58432100	-0.85413300	1.17676900
C	3.95722700	-0.90575600	0.96708400
C	3.61689900	-1.11342600	-1.38900900
C	4.49498000	-1.02689500	-0.31616300
H	4.01466700	-1.21819000	-2.39499500
H	4.62902300	-0.85171000	1.81985000
Si	-0.09440100	1.95640600	0.56307900
C	1.33511900	-1.14269500	-2.41897200
H	1.23177600	-0.15680900	-2.88176500
H	0.32888100	-1.48825500	-2.16635700
H	1.74505100	-1.81819700	-3.17244700
C	5.98714300	-1.09291500	-0.51565300
H	6.38207500	-2.05161000	-0.16868500
H	6.49315700	-0.30586400	0.04750300
H	6.24985300	-0.98291600	-1.56850800

C	2.04729400	-0.70603000	2.58232300
H	2.84169100	-0.82338000	3.32044900
H	1.27590100	-1.45150800	2.79697000
H	1.58852900	0.27684900	2.73023400

Verbindung 66

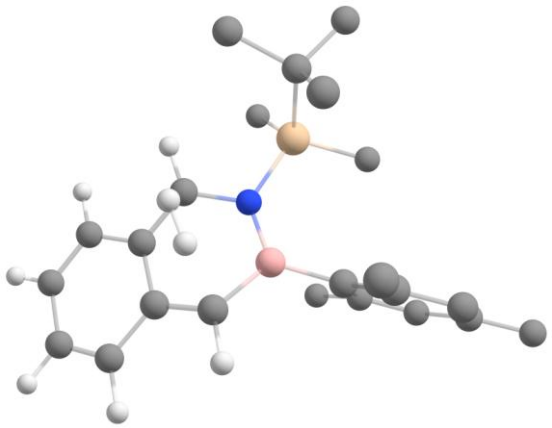


C	4.20570200	-3.15503300	0.09442100
C	2.97227800	-3.12211500	-0.55124300
C	4.16948500	-0.75626500	0.28278500
C	4.80842400	-1.97250200	0.50975900
H	4.69407600	-4.10534900	0.27601800
H	2.50108000	-4.04567300	-0.87167300
H	4.62650300	0.16946200	0.61857700
H	5.76547800	-1.99689700	1.01691100
C	2.19305500	0.55945100	-0.62548000
H	2.25185000	0.80767700	-1.69426800
H	2.67584800	1.37646800	-0.08719600
C	0.98580400	-1.78787200	-1.45177700
H	0.49584500	-2.75845800	-1.54798800
H	1.11940000	-1.39858100	-2.47448800
N	0.76211900	0.45270500	-0.23927700
B	0.09855100	-0.71921400	-0.66421300
C	2.93950200	-0.72271600	-0.36461500
C	2.33407800	-1.90821500	-0.79446900
C	0.13482100	3.40667000	-0.23727000
C	-1.55753600	1.47668700	1.45642700
H	-2.33208000	1.42402000	0.68856200
H	-1.60559700	0.55154300	2.03269100
H	-1.79528000	2.30269500	2.13368400

C	1.32695000	1.95259400	2.23898400
H	0.96561100	2.72745900	2.92123200
H	1.35752400	1.01095300	2.79461000
H	2.35222300	2.20886900	1.96516000
C	-0.63485700	4.46946100	0.56562400
H	-0.61555400	5.42554300	0.02963300
H	-1.68213600	4.19144000	0.70703700
H	-0.19167300	4.63890000	1.55251600
C	1.54268300	3.94892400	-0.52604600
H	2.11602200	3.28122500	-1.17363500
H	1.46808600	4.91357500	-1.04237200
H	2.11501500	4.11296500	0.39202200
C	-0.58791600	3.16843500	-1.56925000
H	-1.59414400	2.76365600	-1.42039400
H	-0.68623800	4.11074200	-2.12168600
H	-0.03435500	2.46659400	-2.19976600
C	-1.41221700	-1.05044000	-0.35344800
C	-1.70886400	-1.79318800	0.80689600
C	-2.45393100	-0.69260800	-1.21342700
C	-3.02612700	-2.11200900	1.10930700
C	-3.77337900	-1.02090200	-0.88269500
C	-4.07907600	-1.72100700	0.27677500
H	-3.24562500	-2.67388300	2.01365100
H	-4.57623300	-0.72415400	-1.55274100
Si	0.15740400	1.78685900	0.77314200
C	-0.58829200	-2.20702900	1.73129400
H	-0.95136700	-2.84801800	2.53567500
H	0.19432200	-2.74874400	1.19028300
H	-0.10737400	-1.33258700	2.18340600
C	-5.50189100	-2.06283400	0.63778700
H	-5.79284400	-1.57990000	1.57411200
H	-6.19502900	-1.73869600	-0.13946300
H	-5.62244200	-3.14037300	0.77313900
C	-2.18166800	0.01108700	-2.52264500

H	-2.90368900	0.81102300	-2.70387500
H	-1.18267800	0.44966000	-2.54722000
H	-2.25795900	-0.69349400	-3.35630600

TS-Ox2 (66 → 67)

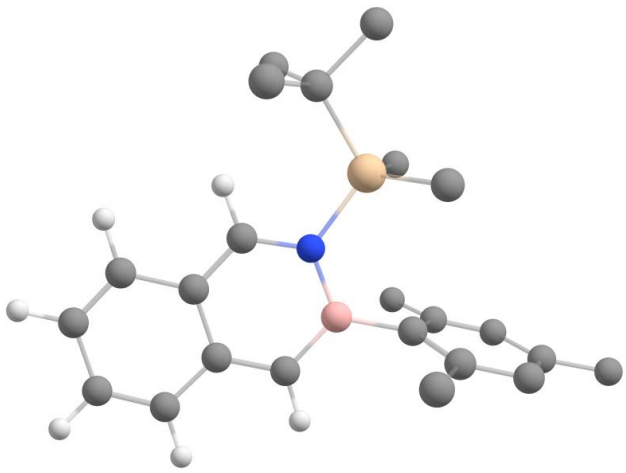


C	-4.69971000	-2.75042900	0.16001000
C	-3.42202900	-2.82972000	0.65688300
C	-4.37126900	-0.44367700	-0.47375100
C	-5.18319800	-1.54910600	-0.40651100
H	-5.35307800	-3.61365600	0.21217800
H	-3.06202300	-3.74528400	1.11311600
H	-4.73556700	0.48606400	-0.89816800
H	-6.19705000	-1.50440600	-0.78530600
C	-2.15037900	0.59540500	0.03920900
H	-2.03763600	0.48000200	1.63087300
H	-2.56580400	1.56693600	-0.21470600
C	-1.23907500	-1.63462900	1.13067400
H	-0.92031800	-2.46340700	1.75913600
H	-1.62857200	-0.27516600	1.93705100
N	-0.78405800	0.42067200	-0.19069300
B	-0.21758000	-0.77787000	0.38243900
C	-3.03762000	-0.52529600	-0.01936000
C	-2.55151800	-1.71633800	0.56628600
C	0.19101100	3.17651600	0.55657000
C	1.81328300	1.47551400	-1.42794700
H	2.49567000	1.16151200	-0.63559900
H	1.81491400	0.69914900	-2.19370200
H	2.20575500	2.38959200	-1.88467000

C	-0.90641400	2.50246200	-2.28154100
H	-0.39158900	3.35045400	-2.74192000
H	-0.99687800	1.71927200	-3.03949800
H	-1.91396400	2.83149600	-2.02024000
C	1.14479500	4.29123100	0.09422200
H	1.18624700	5.08028800	0.85382200
H	2.16229900	3.92027300	-0.05184900
H	0.81287300	4.75466400	-0.84079700
C	-1.17224100	3.80439800	0.88216100
H	-1.86709800	3.07465500	1.30524300
H	-1.04318200	4.59670800	1.62907100
H	-1.63630500	4.25871000	0.00132700
C	0.75445100	2.52334400	1.82475000
H	1.71141700	2.02545500	1.63704400
H	0.91798700	3.28042000	2.60113800
H	0.05957400	1.77925200	2.22461800
C	1.30156700	-1.17670900	0.22896800
C	4.01006500	-1.86767400	-0.19096300
C	2.23142400	-1.07372200	1.27027000
C	3.06147600	-2.03701100	-1.20376900
C	3.57375800	-1.39941000	1.04023700
C	1.72749500	-1.70466800	-1.01001900
H	3.37749000	-2.43778000	-2.16349900
H	4.28785100	-1.29471200	1.85322200
Si	0.08881800	1.86669700	-0.82053500
C	0.72998800	-1.92074300	-2.12502000
H	1.19627100	-2.41509000	-2.97837000
H	-0.10586900	-2.53893000	-1.78448900
H	0.29719200	-0.97728700	-2.47128700
C	5.45787700	-2.20465300	-0.43832900
H	5.56318200	-3.22652200	-0.81032200
H	5.89019600	-1.53659900	-1.18776600
H	6.04624300	-2.11283200	0.47547800
C	1.83016500	-0.66658300	2.66979700

H	2.47059900	0.13219800	3.05247700
H	0.79607500	-0.32703800	2.72129500
H	1.93253200	-1.51851100	3.34826800

Verbindung 67



C	4.15062400	-3.59049700	-0.02945100
C	2.79469200	-3.60745900	-0.10159600
C	4.19842600	-1.18199600	0.13831400
C	4.87382200	-2.35828200	0.09372500
H	4.70463500	-4.52186900	-0.06480300
H	2.25606100	-4.54428900	-0.19321800
H	4.73014700	-0.23974100	0.22970000
H	5.95510100	-2.37662400	0.14920000
C	2.08754400	0.04699800	0.09997800
H	2.67442800	0.94958800	0.19405500
C	0.64498600	-2.34313100	-0.10955500
H	0.11501600	-3.29008900	-0.18299000
N	0.74290700	0.17968600	0.03000600
B	-0.08544000	-1.03792200	-0.04591300
C	2.76637000	-1.15778900	0.06319500
C	2.02957600	-2.38794300	-0.05693200
C	1.39185800	3.21358000	-0.14818600
C	-1.23029900	2.10275500	-1.25269200
H	-0.79560100	2.03292500	-2.25301600
H	-2.04619700	1.38558100	-1.17335000
H	-1.65969500	3.10229800	-1.14478300
C	-0.73203000	2.10730900	1.78299000

H	-0.93941800	3.16707800	1.95437100
H	-1.67774400	1.56629900	1.85244000
H	-0.07510200	1.75917400	2.58368700
C	0.61820300	4.53809200	-0.34233600
H	1.33112200	5.36979200	-0.34833300
H	0.08141000	4.55903300	-1.29280000
H	-0.09934200	4.73126500	0.46051000
C	2.28202900	3.40355400	1.09303900
H	2.87437400	2.52481500	1.35603400
H	2.98324000	4.22775000	0.91843600
H	1.68176200	3.66485700	1.96910000
C	2.24680200	3.02202500	-1.41317100
H	1.62057100	2.87308500	-2.29770700
H	2.84591400	3.92360700	-1.58670700
H	2.93882200	2.18087600	-1.35612000
C	-1.66895300	-0.98183000	-0.02078200
C	-2.40757200	-1.06363500	-1.21909600
C	-2.36680700	-0.96235700	1.19501600
C	-3.79740100	-1.04955400	-1.18627300
C	-3.76568400	-0.93825000	1.20036200
C	-4.49728700	-0.96867100	0.02014500
H	-4.35312800	-1.10040600	-2.11902200
H	-4.29097500	-0.90711100	2.15140900
Si	0.04428900	1.86810800	0.09549800
C	-1.68669800	-1.16941000	-2.54136500
H	-2.38131400	-1.09361200	-3.37936700
H	-0.93268700	-0.38451900	-2.64638700
H	-1.15847200	-2.12394700	-2.61567300
C	-6.00342000	-0.91549300	0.02809000
H	-6.42588000	-1.67699700	-0.63104700
H	-6.39866100	-1.07522400	1.03216200
H	-6.35950900	0.05692800	-0.32292700
C	-1.63647400	-1.04474300	2.51622700
H	-2.17065800	-0.50452700	3.30127300

H	-1.55248300	-2.09013500	2.82827100
H	-0.62276000	-0.64721000	2.45228300

6.6.2 Intrinsische Reaktionskoordinaten

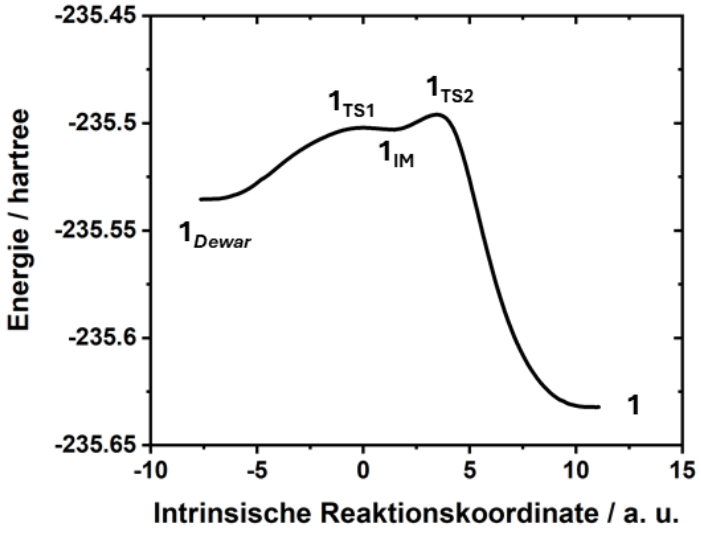


Abbildung 288. Intrinsische Reaktionskoordinate der schrittweisen, thermischen Ringöffnung von $\mathbf{1}_{Dewar}$ zu **1**.

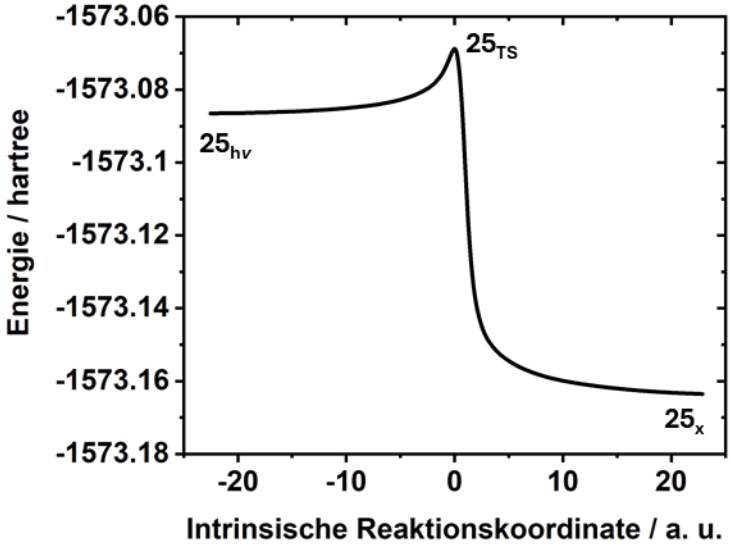


Abbildung 289. Intrinsische Reaktionskoordinate des thermischen [1,5]-H-Shifts von $\mathbf{25}_{h\nu}$ zu $\mathbf{25}_{x}$.

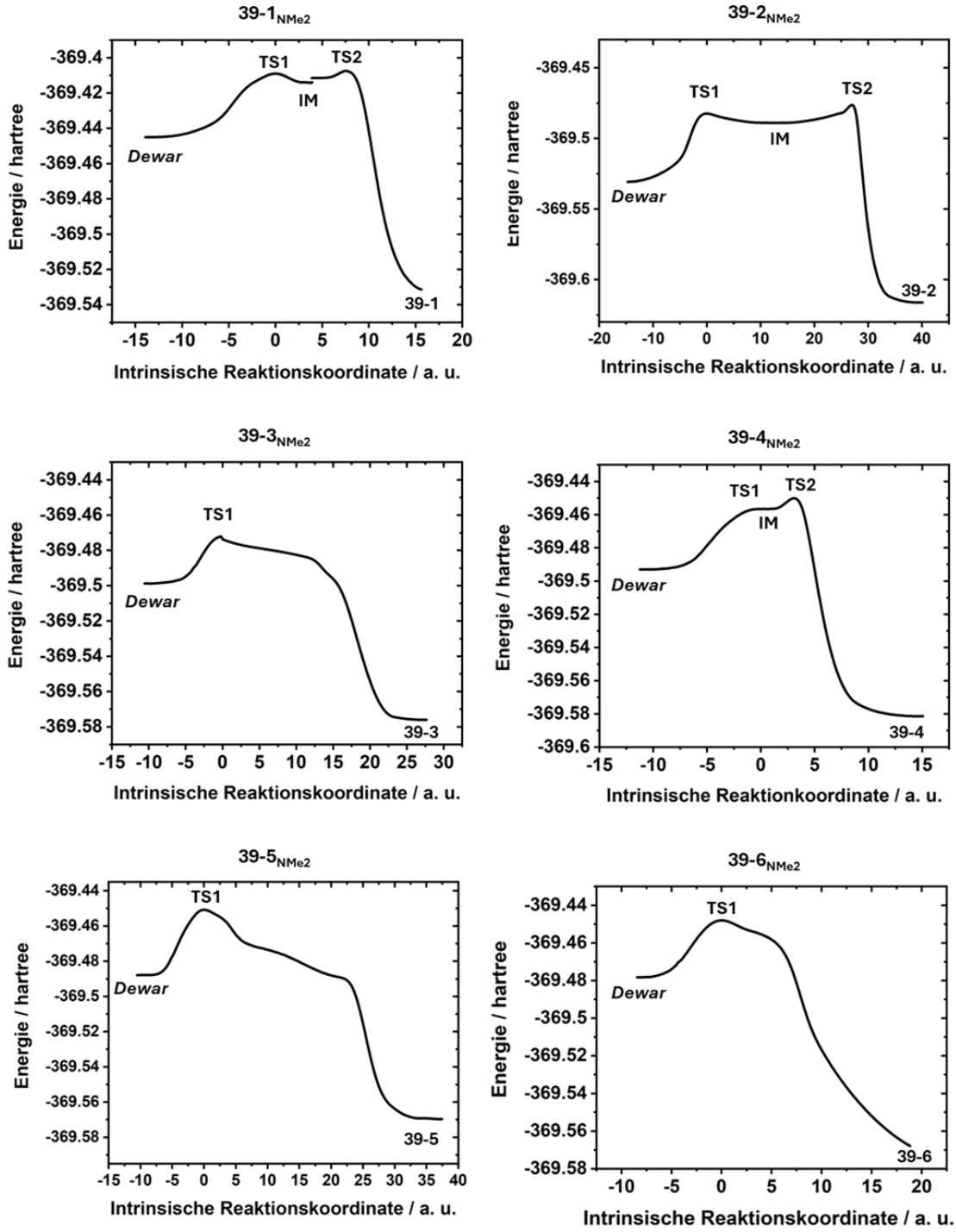


Abbildung 290. Intrinsische Reaktionskoordinaten der thermischen Ringöffnungen von **39**$_{NMe2,\ Dewar}$ zu den korrespondierenden Dihydroazaborininen.

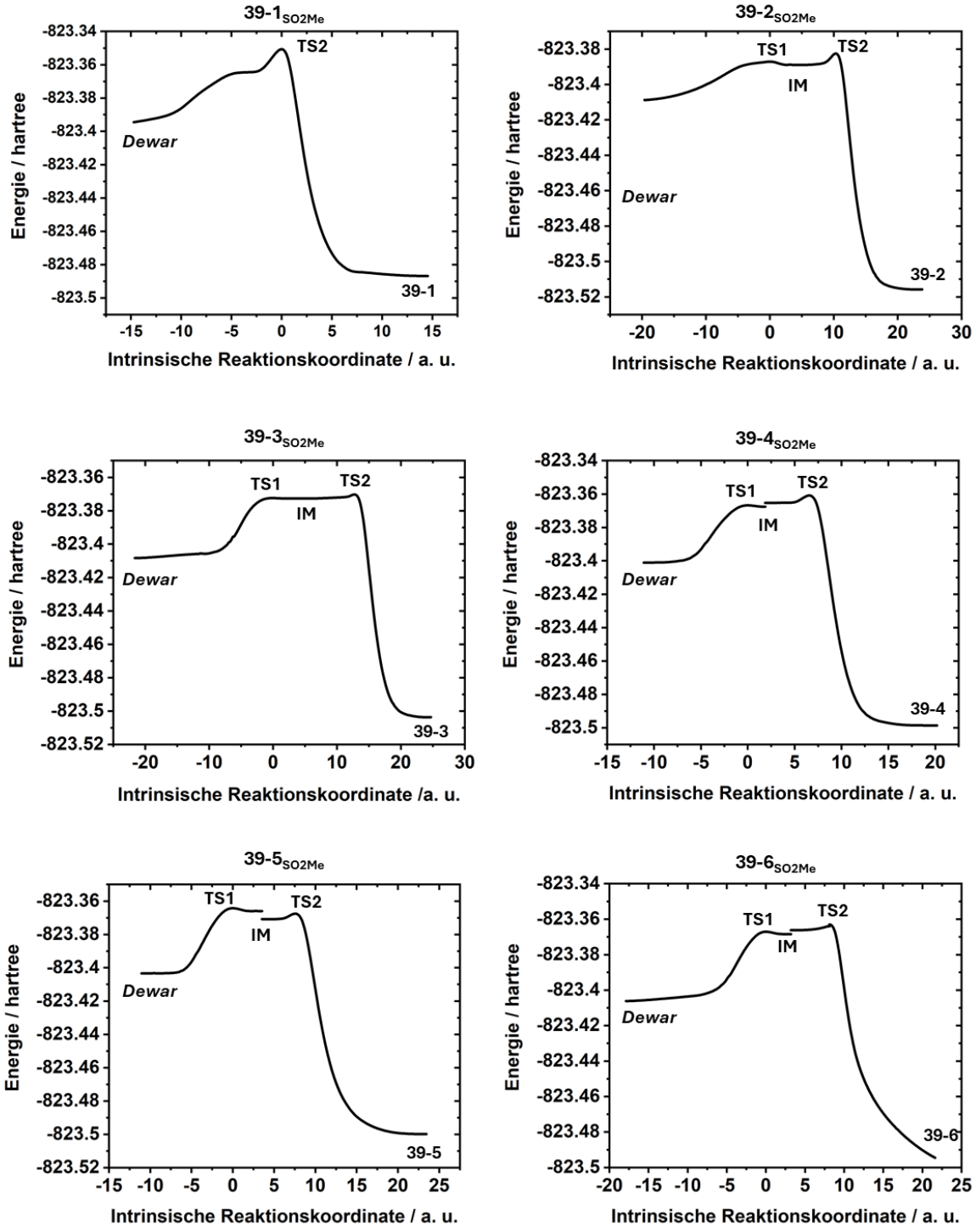


Abbildung 291. Intrinsische Reaktionskoordinaten der thermischen Ringöffnungen von **39**$_{SO2Me\ Dewar}$ zu den korrespondierenden Dihydroazaborininen.

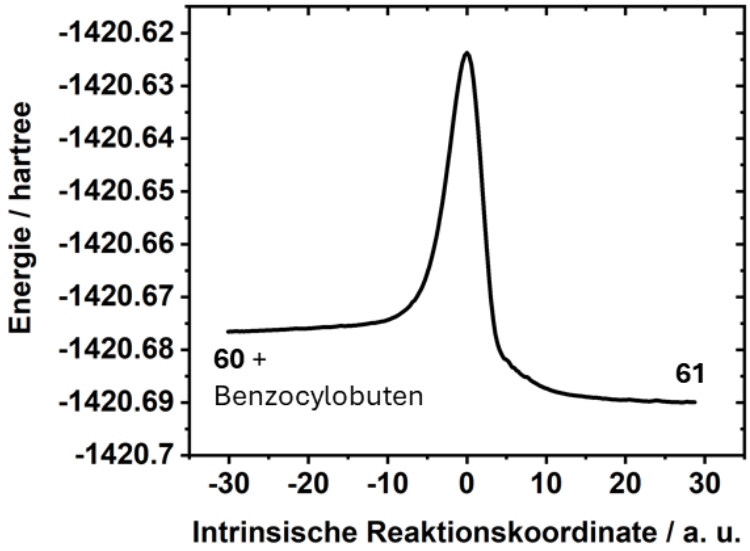


Abbildung 292. Intrinsische Reaktionskoordinaten der Diels-Alder-Reaktion zwischen Tetrahydroazaborinin **60** und α-Pyron.

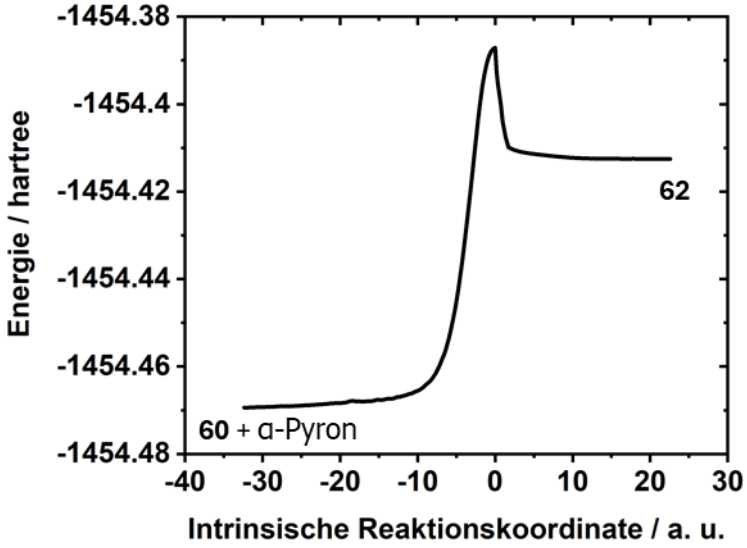


Abbildung 293. Intrinsische Reaktionskoordinaten der Diels-Alder-Reaktion zwischen Tetrahydroazaborinin **60** und Benzocyclobuten.

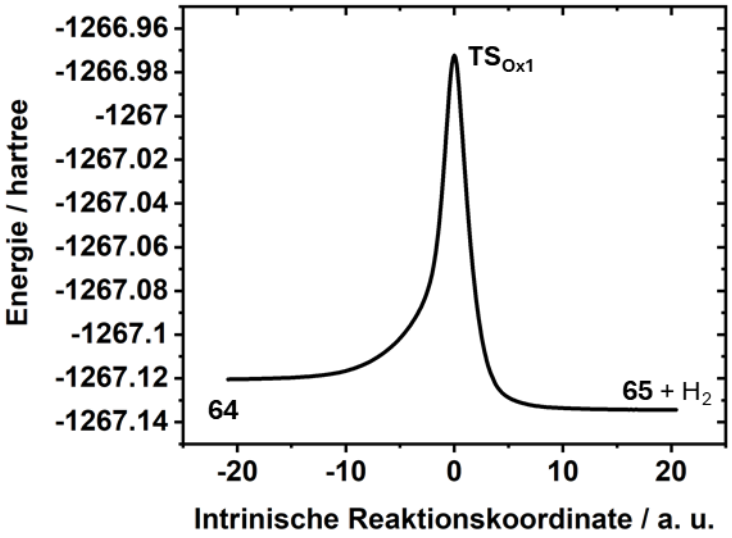


Abbildung 294. Intrinsische Reaktionskoordinaten der Oxidation von **64**.

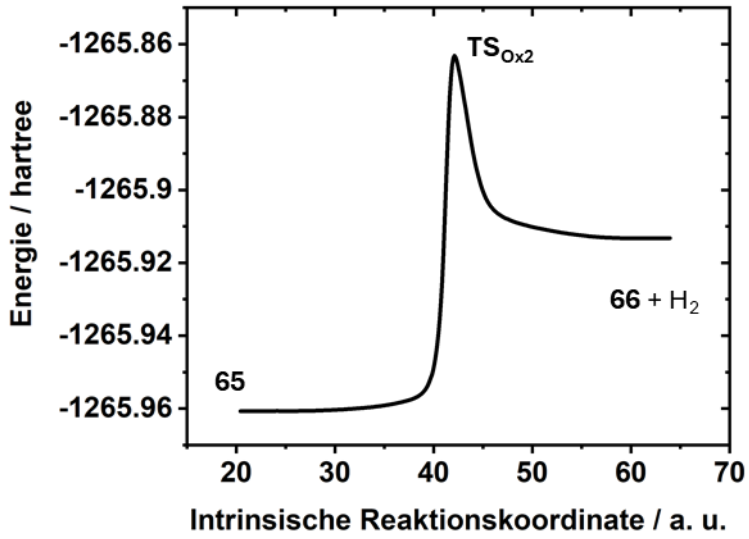


Abbildung 295. Intrinsische Reaktionskoordinaten der Oxidation von **65**.

7. Referenzen

(1) Wang, X.-Y.; Wang, J.-Y.; Pei, J. BN Heterosuperbenzenes: Synthesis and Properties. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21* (9), 3528-3539. DOI: https://doi.org/10.1002/chem.201405627.
(2) Giustra, Z. X.; Liu, S.-Y. The State of the Art in Azaborine Chemistry: New Synthetic Methods and Applications. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (4), 1184-1194. DOI: 10.1021/jacs.7b09446.
(3) Bosdet, M. J. D.; Piers, W. E. B-N as a C-C substitute in aromatic systems. *Can. J. Chem.* **2009**, *87* (1), 8-29. DOI: 10.1139/v08-110.
(4) Liu, Z.; Marder, T. B. B□N versus C□C: How Similar Are They? *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47* (2), 242-244. DOI: https://doi.org/10.1002/anie.200703535.
(5) Entwistle, C. D.; Marder, T. B. Boron Chemistry Lights the Way: Optical Properties of Molecular and Polymeric Systems. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41* (16), 2927-2931. DOI: https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020816)41:16<2927::AID-ANIE2927>3.0.CO;2-L.
(6) Yamaguchi, S.; Tamao, K. A Key Role of Orbital Interaction in the Main Group Element-containing π-Electron Systems. *Chemistry Letters* **2004**, *34* (1), 2-7. DOI: 10.1246/cl.2005.2 (acccessed 5/22/2025).
(7) Ishibashi, J. S. A.; Dargelos, A.; Darrigan, C.; Chrostowska, A.; Liu, S.-Y. BN Tetracene: Extending the Reach of BN/CC Isosterism in Acenes. *Organometallics* **2017**, *36* (14), 2494-2497. DOI: 10.1021/acs.organomet.7b00296.
(8) Chen, C.; Chang, Z.-D.; Guo, Y.-K.; Huang, Y.-B.; Wang, X.-Y. BN-Isosteres of Nonacene with Antiaromatic B2C4 and N2C4 Heterocycles: Synthesis and Strong Luminescence. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, *63* (11), e202316596. DOI: https://doi.org/10.1002/anie.202316596.
(9) Baranac-Stojanović, M.; Stojanović, M.; Aleksić, J. A theoretical study on application of BN/CC isosterism to modify topology of coronene aromaticity and HOMO–LUMO energy gaps. *New Journal of Chemistry* **2024**, *48* (32), 14277-14291, 10.1039/D4NJ01526F. DOI: 10.1039/D4NJ01526F.
(10) Liu, Z.; Ishibashi, J. S. A.; Darrigan, C.; Dargelos, A.; Chrostowska, A.; Li, B.; Vasiliu, M.; Dixon, D. A.; Liu, S.-Y. The Least Stable Isomer of BN Naphthalene: Toward Predictive Trends for the Optoelectronic Properties of BN Acenes. *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139* (17), 6082-6085. DOI: 10.1021/jacs.7b02661.
(11) Sugie, M.; Takeo, H.; Matsumura, C. Microwave spectrum of aminoborane, BH2NH2. *Chemical Physics Letters* **1979**, *64* (3), 573-575. DOI: https://doi.org/10.1016/0009-2614(79)80247-X.
(12) Thorne, L. R.; Suenram, R. D.; Lovas, F. J. Microwave spectrum, torsional barrier, and structure of BH3NH3. *The Journal of Chemical Physics* **1983**, *78* (1), 167-171. DOI: 10.1063/1.444528 (acccessed 5/22/2025).
(13) Paetzold, P. Iminoboranes. In *Advances in Inorganic Chemistry*, Emeléus, H. J., Sharpe, A. G. Eds.; Vol. 31; Academic Press, 1987; pp 123-170.

(14) Grant, D. J.; Dixon, D. A. σ- and π-Bond Strengths in Main Group 3−5 Compounds. *The Journal of Physical Chemistry A* **2006**, *110* (47), 12955-12962. DOI: 10.1021/jp065085q.
(15) Blanksby, S. J.; Ellison, G. B. Bond Dissociation Energies of Organic Molecules. *Accounts of Chemical Research* **2003**, *36* (4), 255-263. DOI: 10.1021/ar020230d.
(16) Green, I. G.; Johnson, K. M.; Roberts, B. P. Homolytic reactions of ligated boranes. Part 13. An electron spin resonance study of radical addition to aminoboranes. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **1989**, (12), 1963-1972.
(17) Wiberg, E. Das "anorganische Benzol" B 3 N 3 H 6 und seine Methylhomologen. *Naturwissenschaften* **1948**, *35*, 212-218.
(18) Niedenzu, K.; Dawson, J. W. Aminoboranes. In *Boron-Nitrogen Compounds*, Niedenzu, K., Dawson, J. W. Eds.; Springer Berlin Heidelberg, 1965; pp 48-84.
(19) Niedenzu, K. Recent Developments in the Chemistry of Aminoboranes. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1964**, *3* (2), 86-92. DOI: https://doi.org/10.1002/anie.196400861.
(20) Fritsch, A. J. Borazaromatic Compounds. In *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 1977; pp 381-440.
(21) Del Bene, J. E.; Yáñez, M.; Alkorta, I.; Elguero, J. An Ab Initio Study of the Structures and Selected Properties of 1,2-Dihydro-1,2-azaborine and Related Molecules. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2009**, *5* (9), 2239-2247. DOI: 10.1021/ct900128v.
(22) Ghosh, D.; Periyasamy, G.; Pati, S. K. Density functional theoretical investigation of the aromatic nature of BN substituted benzene and four ring polyaromatic hydrocarbons. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13* (46), 20627-20636, 10.1039/C1CP22104C. DOI: 10.1039/C1CP22104C.
(23) Papadopoulos, A. G.; Charistos, N. D.; Kyriakidou, K.; Sigalas, M. P. Study of Electron Delocalization in 1,2-, 1,3-, and 1,4-Azaborines Based on the Canonical Molecular Orbital Contributions to the Induced Magnetic Field and Polyelectron Population Analysis. *The Journal of Physical Chemistry A* **2015**, *119* (39), 10091-10100. DOI: 10.1021/acs.jpca.5b06027.
(24) Liu, X.; Zhang, Y.; Li, B.; Zakharov, L. N.; Vasiliu, M.; Dixon, D. A.; Liu, S.-Y. A Modular Synthetic Approach to Monocyclic 1,4-Azaborines. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55* (29), 8333-8337. DOI: https://doi.org/10.1002/anie.201602840.
(25) Kranz, M.; Clark, T. Azaborines: an ab initio study. *The Journal of Organic Chemistry* **1992**, *57* (20), 5492-5500. DOI: 10.1021/jo00046a035.
(26) Carion, R.; Liégeois, V.; Champagne, B.; Bonifazi, D.; Pelloni, S.; Lazzeretti, P. On the Aromatic Character of 1,2-Dihydro-1,2-azaborine According to Magnetic Criteria. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2010**, *1* (10), 1563-1568. DOI: 10.1021/jz100401y.
(27) Baranac-Stojanović, M. Aromaticity and Stability of Azaborines. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20* (50), 16558-16565. DOI: https://doi.org/10.1002/chem.201402851.
(28) Xu, S.; Mikulas, T. C.; Zakharov, L. N.; Dixon, D. A.; Liu, S.-Y. Boron-Substituted 1,3-Dihydro-1,3-azaborines: Synthesis, Structure, and Evaluation of Aromaticity. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52* (29), 7527-7531. DOI: https://doi.org/10.1002/anie.201302660.
(29) Massey, S. T.; Zoellner, R. W. MNDO calculations on borazine derivatives. The substitution of one [HNBH] fragment for one [HCCH] fragment in benzene to form the azaborines and the nature of the cyclotrimer of the 1,2-isomer. *International Journal of Quantum Chemistry* **1991**, *39* (6), 787-804. DOI: https://doi.org/10.1002/qua.560390604.
(30) Stock, A.; Pohland, E. Borwasserstoffe, VIII. Zur Kenntnis des B2H6 und des B5H11. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* **1926**, *59* (9), 2210-2215. DOI: https://doi.org/10.1002/cber.19260590906.
(31) Dewar, M. J. S.; Marr, P. A. A Derivative of Borazarene. *Journal of the American Chemical Society* **1962**, *84* (19), 3782-3782. DOI: 10.1021/ja00878a045.

(32) White, D. G. 2-Phenyl-2,1-borazarene and Derivatives of 1,2-Azaboracycloalkanes. *Journal of the American Chemical Society* **1963**, *85* (22), 3634-3636. DOI: 10.1021/ja00905a022.
(33) Wille, H.; Goubeau, J. Reaktionen von Buten-(3)-ylaminen mit Boranen. *Chemische Berichte* **1972**, *105*, 2156-2168.
(34) Wille, H.; Goubeau, J. Über die Dehydrierung von N-Methyl-tetrahydro-2,1-borazaren. *Chemische Berichte* **1974**, *107*, 110-116.
(35) Davies, K. M.; Dewar, M. J. S.; Rona, P. New heteroaromatic compounds. XXVI. Synthesis of borazarenes. *Journal of the American Chemical Society* **1967**, *89* (24), 6294-6297. DOI: 10.1021/ja01000a054.
(36) Gronowitz, S. The versatile chemistry of thiophene. Some contributions by the Gronowitz' group. *Chemistry of Heterocyclic Compounds* **1994**, *30* (11), 1252-1283. DOI: 10.1007/BF01172861.
(37) Ashe, A. J.; Fang. A Synthesis of Aromatic Five- and Six-Membered B−N Heterocycles via Ring Closing Metathesis. *Organic Letters* **2000**, *2* (14), 2089-2091. DOI: 10.1021/ol0001113.
(38) Ashe, A. J.; Fang, X.; Fang, X.; Kampf, J. W. Synthesis of 1,2-Dihydro-1,2-azaborines and Their Conversion to Tricarbonyl Chromium and Molybdenum Complexes. *Organometallics* **2001**, *20* (25), 5413-5418. DOI: 10.1021/om0106635.
(39) Marwitz, A. J. V.; Matus, M. H.; Zakharov, L. N.; Dixon, D. A.; Liu, S.-Y. A Hybrid Organic/Inorganic Benzene. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48* (5), 973-977. DOI: https://doi.org/10.1002/anie.200805554.
(40) Thiedemann, B.; Gliese, P. J.; Hoffmann, J.; Lawrence, P. G.; Sönnichsen, F. D.; Staubitz, A. High molecular weight poly(N-methyl-B-vinylazaborine) – a semi-inorganic B–N polystyrene analogue. *Chem. Commun.* **2017**, *53* (53), 7258-7261, 10.1039/C6CC08599G. DOI: 10.1039/C6CC08599G.
(41) Abbey, E. R.; Lamm, A. N.; Baggett, A. W.; Zakharov, L. N.; Liu, S.-Y. Protecting Group-Free Synthesis of 1,2-Azaborines: A Simple Approach to the Construction of BN-Benzenoids. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135* (34), 12908-12913. DOI: 10.1021/ja4073436.
(42) Xu, S.; Zakharov, L. N.; Liu, S.-Y. A 1,3-Dihydro-1,3-azaborine Debuts. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133* (50), 20152-20155. DOI: 10.1021/ja2097089.
(43) Braunschweig, H.; Geetharani, K.; Jimenez-Halla, J. O. C.; Schäfer, M. Direct Synthetic Route to Functionalized 1,2-Azaborinines. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53* (13), 3500-3504. DOI: https://doi.org/10.1002/anie.201309707.
(44) Braunschweig, H.; Damme, A.; Jimenez-Halla, J. O. C.; Pfaffinger, B.; Radacki, K.; Wolf, J. Metal-Mediated Synthesis of 1,4-Di-tert-butyl-1,4-azaborine. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51* (40), 10034-10037. DOI: https://doi.org/10.1002/anie.201205795.
(45) Kekulé, A. *Bull Soc. Chim. Paris* **1865**, *3*, 98-110.
(46) Dewar, M. J. S.; Trinajstić, N. Aromaticity in polycyclic annulenes. *Tetrahedron Letters* **1969**, *10* (26), 2129-2132. DOI: https://doi.org/10.1016/S0040-4039(01)88103-X.
(47) Katritzky, A. R.; Barczynski, P.; Musumarra, G.; Pisano, D.; Szafran, M. Aromaticity as a quantitative concept. 1. A statistical demonstration of the orthogonality of classical and magnetic aromaticity in five- and six-membered heterocycles. *Journal of the American Chemical Society* **1989**, *111* (1), 7-15. DOI: 10.1021/ja00183a002.
(48) P. R. v. Schleyer, H. J. What is aromaticity? *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68* (2), 209-218. DOI: 10.1351/pac199668020209.
(49) Liu, S. *Exploring Chemical Concepts Through Theory and Computation*; Wiley, 2024.
(50) Gershoni-Poranne, R.; Stanger, A. Magnetic criteria of aromaticity. *Chemical Society Reviews* **2015**, *44* (18), 6597-6615, 10.1039/C5CS00114E. DOI: 10.1039/C5CS00114E.

(51) Krygowski, T. M.; Szatylowicz, H. Aromaticity: what does it mean? *ChemTexts* **2015**, *1* (3), 12. DOI: 10.1007/s40828-015-0012-2.
(52) Schleyer, P. v. R.; Maerker, C.; Dransfeld, A.; Jiao, H.; van Eikema Hommes, N. J. R. Nucleus-Independent Chemical Shifts: A Simple and Efficient Aromaticity Probe. *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118* (26), 6317-6318. DOI: 10.1021/ja960582d.
(53) Chen, Z.; Wannere, C. S.; Corminboeuf, C.; Puchta, R.; Schleyer, P. v. R. Nucleus-Independent Chemical Shifts (NICS) as an Aromaticity Criterion. *Chemical Reviews* **2005**, *105* (10), 3842-3888. DOI: 10.1021/cr030088+.
(54) Wu, Y.; Yan, X.; Liu, Z.; Lu, T.; Zhao, M.; Xu, J.; Wang, J. Aromaticity in Isoelectronic Analogues of Benzene, Carborazine and Borazine, from Electronic Structure and Magnetic Property. *Chem. Eur. J.* **2024**, *30* (66), e202403369. DOI: https://doi.org/10.1002/chem.202403369.
(55) Baranac-Stojanović, M.; Stojanović, M. Does aromaticity account for an enhanced thermodynamic stability? The case of monosubstituted azaborines and the stereoelectronic chameleonism of the NH2 group. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2019**, *21* (18), 9465-9476, 10.1039/C9CP01011D. DOI: 10.1039/C9CP01011D.
(56) Pauling, L. *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals: An Introduction to Modern Structural Chemistry*; Cornell University Press, 1960.
(57) Mo, Y.; Schleyer, P. v. R. An Energetic Measure of Aromaticity and Antiaromaticity Based on the Pauling–Wheland Resonance Energies. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12* (7), 2009-2020. DOI: https://doi.org/10.1002/chem.200500376.
(58) Slayden, S. W.; Liebman, J. F. The Energetics of Aromatic Hydrocarbons: An Experimental Thermochemical Perspective. *Chemical Reviews* **2001**, *101* (5), 1541-1566. DOI: 10.1021/cr990324+.
(59) Cyrański, M. K.; Schleyer, P. v. R.; Krygowski, T. M.; Jiao, H.; Hohlneicher, G. Facts and artifacts about aromatic stability estimation. *Tetrahedron* **2003**, *59* (10), 1657-1665. DOI: https://doi.org/10.1016/S0040-4020(03)00137-6.
(60) Kistiakowsky, G. B.; Ruhoff, J. R.; Smith, H. A.; Vaughan, W. E. Heats of Organic Reactions. IV. Hydrogenation of Some Dienes and of Benzene. *Journal of the American Chemical Society* **1936**, *58* (1), 146-153. DOI: 10.1021/ja01292a043.
(61) Campbell, P. G.; Abbey, E. R.; Neiner, D.; Grant, D. J.; Dixon, D. A.; Liu, S.-Y. Resonance Stabilization Energy of 1,2-Azaborines: A Quantitative Experimental Study by Reaction Calorimetry. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (51), 18048-18050. DOI: 10.1021/ja109596m.
(62) Pedley, J. B. *Thermochemical Data and Structures of Organic Compounds*; Taylor & Francis, 1994.
(63) Jarowski, P. D.; Wodrich, M. D.; Wannere, C. S.; Schleyer, P. v. R.; Houk, K. N. How Large Is the Conjugative Stabilization of Diynes? *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126* (46), 15036-15037. DOI: 10.1021/ja046432h.
(64) Mulliken, R. S.; Rieke, C. A.; Brown, W. G. Hyperconjugation*. *Journal of the American Chemical Society* **1941**, *63* (1), 41-56. DOI: 10.1021/ja01846a008.
(65) Gossauer, A. *Struktur und Reaktivität der Biomoleküle: Eine Einführung in die Organische Chemie*; Wiley, 2007.
(66) Srivastava, A. K.; Kumar, P. S.; and Misra, N. Stability versus aromaticity in mono-hydroxylated borazine, 1,2-azaborine and 1,3,2,4-diazadiborine. *Molecular Physics* **2016**, *114* (11), 1763-1770. DOI: 10.1080/00268976.2016.1145749.
(67) Kruszewski, J.; Krygowski, T. M. Definition of aromaticity basing on the harmonic oscillator model. *Tetrahedron Letters* **1972**, *13* (36), 3839-3842. DOI: https://doi.org/10.1016/S0040-4039(01)94175-9.
(68) Krygowski, T. M.; Cyrański, M. Separation of the energetic and geometric contributions to the aromaticity. Part IV. A general model for the π-electron systems. *Tetrahedron* **1996**, *52* (30), 10255-10264. DOI: https://doi.org/10.1016/0040-4020(96)00560-1.

(69) Iwaki, R. A.; Udagawa, T. Effect of heteroatoms on aromaticity analyzed by geometric, magnetic, and electronic criteria. *Chemical Physics Letters* **2020**, *745*, 137271. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.137271.
(70) Abbey, E. R.; Zakharov, L. N.; Liu, S.-Y. Crystal Clear Structural Evidence for Electron Delocalization in 1,2-Dihydro-1,2-azaborines. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (23), 7250-7252. DOI: 10.1021/ja8024966.
(71) Srivastava, A. K.; Misra, N. The boron–carbon–nitrogen heterocyclic rings. *Chemical Physics Letters* **2015**, *625*, 5-9. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cplett.2015.02.021.
(72) Brown, P. A.; Martin, C. D.; Shuford, K. L. Aromaticity of unsaturated BEC4 heterocycles (E = N, P, As, Sb, O, S, Se, Te). *Physical Chemistry Chemical Physics* **2019**, *21* (34), 18458-18466, 10.1039/C9CP02387A. DOI: 10.1039/C9CP02387A.
(73) Pan, J.; Kampf, J. W.; Ashe, A. J. Electrophilic Aromatic Substitution Reactions of 1,2-Dihydro-1,2-azaborines. *Org. Lett.* **2007**, *9* (4), 679-681. DOI: 10.1021/ol062968r.
(74) Burford, R. J.; Li, B.; Vasiliu, M.; Dixon, D. A.; Liu, S.-Y. Diels–Alder Reactions of 1,2-Azaborines. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (27), 7823-7827. DOI: https://doi.org/10.1002/anie.201503483.
(75) Inagaki, Y.; Nakamoto, M.; Sekiguchi, A. A Diels–Alder super diene breaking benzene into C2H2 and C4H4 units. *Nature Communications* **2014**, *5* (1), 3018. DOI: 10.1038/ncomms4018.
(76) Murad, A. F.; Kleinschroth, J.; Hopf, H. Cyclophanes as Diene Components in Diels-Alder Reactions. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1980**, *19* (5), 389-390. DOI: https://doi.org/10.1002/anie.198003891.
(77) Biermann, D.; Schmidt, W. Diels-Alder reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons. 2. Phenes and starphenes. *Journal of the American Chemical Society* **1980**, *102* (9), 3173-3181. DOI: 10.1021/ja00529a047.
(78) Biermann, D.; Schmidt, W. Diels-Alder reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons. 1. Acenes and benzologs. *Journal of the American Chemical Society* **1980**, *102* (9), 3163-3173.
(79) Yates, P.; Eaton, P. ACCELERATION OF THE DIELS-ALDER REACTION BY ALUMINUM CHLORIDE. *Journal of the American Chemical Society* **1960**, *82* (16), 4436-4437. DOI: 10.1021/ja01501a085.
(80) Clayden, J.; Greeves, N.; Warren, S. *Organic Chemistry*; OUP Oxford, 2012.
(81) Citron, C. A.; Wickel, S. M.; Schulz, B.; Draeger, S.; Dickschat, J. S. A Diels–Alder/Retro-Diels–Alder Approach for the Enantioselective Synthesis of Microbial Butenolides. *European Journal of Organic Chemistry* **2012**, *2012* (33), 6636-6646. DOI: https://doi.org/10.1002/ejoc.201200991.
(82) Chola, J.; Masesane, I. B. Stereoselective synthesis of 3,4,5,6-tetrahydroxycyclohexyl β-amino acid derivatives. *Tetrahedron Letters* **2008**, *49* (39), 5680-5682. DOI: https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2008.07.094.
(83) Leont'eva, S. V.; Manulik, O. S.; Evstigneeva, E. M.; Bobkova, E. N.; Flid, V. R. Unconventional catalytic allylation of 5-norbornene-2,3-dicarboxylic anhydrides: 7-oxa and 7-aza analogues. *Kinetics and Catalysis* **2006**, *47* (3), 384-388. DOI: 10.1134/S0023158406030098.
(84) Jones, S.; Wilson, I. Synthesis of substituted 3-furan-2(5H)-ones via an anthracene Diels–Alder sequence. *Tetrahedron Letters* **2006**, *47* (26), 4377-4380. DOI: https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2006.04.097.
(85) Kumamoto, K.; Fukada, I.; Kotsuki, H. Diels–Alder Reaction of Thiophene: Dramatic Effects of High-Pressure/Solvent-Free Conditions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43* (15), 2015-2017. DOI: https://doi.org/10.1002/anie.200353487.
(86) Robichaud, H. M.; Ishibashi, J. S. A.; Ozaki, T.; Lamine, W.; Miqueu, K.; Liu, S.-Y. The aromatic Claisen rearrangement of a 1,2-azaborine. *Organic & Biomolecular Chemistry* **2023**, *21* (18), 3778-3783, 10.1039/D2OB02186B. DOI: 10.1039/D2OB02186B.

(87) Moody, C. J. Regioselective Claisen rearrangements in indoles. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1983**, (20), 1129-1131, 10.1039/C39830001129. DOI: 10.1039/C39830001129.
(88) Moody, C. J. Claisen Rearrangements in Heteroaromatic Systems. In *Advances in Heterocyclic Chemistry*, Katritzky, A. R. Ed.; Vol. 42; Academic Press, 1987; pp 203-244.
(89) Gozzo, F. C.; Fernandes, S. A.; Rodrigues, D. C.; Eberlin, M. N.; Marsaioli, A. J. Regioselectivity in Aromatic Claisen Rearrangements. *The Journal of Organic Chemistry* **2003**, *68* (14), 5493-5499. DOI: 10.1021/jo026385g.
(90) Zhang, Y.; Sun, F.; Dan, W.; Fang, X. Friedel–Crafts Acylation Reactions of BN-Substituted Arenes. *The Journal of Organic Chemistry* **2017**, *82* (23), 12877-12887. DOI: 10.1021/acs.joc.7b02343.
(91) Zhang, Y.; Dan, W.; Fang, X. Metal Nitrate Mediated Regioselective Nitration of BN-Substituted Arenes. *Organometallics* **2017**, *36* (9), 1677-1680. DOI: 10.1021/acs.organomet.7b00120.
(92) Edel, K.; Yang, X.; Ishibashi, J. S. A.; Lamm, A. N.; Maichle-Mössmer, C.; Giustra, Z. X.; Liu, S.-Y.; Bettinger, H. F. The Dewar Isomer of 1,2-Dihydro-1,2-azaborinines: Isolation, Fragmentation, and Energy Storage. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57* (19), 5296-5300. DOI: https://doi.org/10.1002/anie.201712683.
(93) Marwitz, A. J. V.; Lamm, A. N.; Zakharov, L. N.; Vasiliu, M.; Dixon, D. A.; Liu, S.-Y. BN-substituted diphenylacetylene: a basic model for conjugated π-systems containing the BN bond pair. *Chem. Sci.* **2012**, *3* (3), 825-829, 10.1039/C1SC00500F. DOI: 10.1039/C1SC00500F.
(94) Liu, Y.; Puig de la Bellacasa, R.; Li, B.; Cuenca, A. B.; Liu, S.-Y. The Versatile Reaction Chemistry of an Alpha-Boryl Diazo Compound. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143* (35), 14059-14064. DOI: 10.1021/jacs.1c06112.
(95) Baggett, A. W.; Liu, S.-Y. A Boron Protecting Group Strategy for 1,2-Azaborines. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (42), 15259-15264. DOI: 10.1021/jacs.7b09491.
(96) Marwitz, A. J. V.; Abbey, E. R.; Jenkins, J. T.; Zakharov, L. N.; Liu, S.-Y. Diversity through Isosterism: The Case of Boron-Substituted 1,2-Dihydro-1,2-azaborines. *Org. Lett.* **2007**, *9* (23), 4905-4908. DOI: 10.1021/ol702383u.
(97) Rudebusch, G. E.; Zakharov, L. N.; Liu, S.-Y. Rhodium-Catalyzed Boron Arylation of 1,2-Azaborines. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52* (35), 9316-9319. DOI: https://doi.org/10.1002/anie.201304443.
(98) Brown, A. N.; Zakharov, L. N.; Mikulas, T.; Dixon, D. A.; Liu, S.-Y. Rhodium-Catalyzed B–H Activation of 1,2-Azaborines: Synthesis and Characterization of BN Isosteres of Stilbenes. *Org. Lett.* **2014**, *16* (12), 3340-3343. DOI: 10.1021/ol501362w.
(99) Lee, H.; Alvarado, M.; Ingram, S.; Li, B.; Liu, S.-Y. N-Functionalization of 1,2-Azaborines. *Synlett* **2023**, *34* (18), 2169-2174. DOI: 10.1055/a-2108-9895.
(100) Pan, J.; Kampf, J. W.; Ashe Iii, A. J. The Preparation and Crystal Structures of η1-Derivatives of 2-Phenyl-1,2-azaboratabenzene. *Organometallics* **2008**, *27* (6), 1345-1347. DOI: 10.1021/om701224c.
(101) Brown, A. N.; Li, B.; Liu, S.-Y. Negishi Cross-Coupling Is Compatible with a Reactive B–Cl Bond: Development of a Versatile Late-Stage Functionalization of 1,2-Azaborines and Its Application to the Synthesis of New BN Isosteres of Naphthalene and Indenyl. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (28), 8932-8935. DOI: 10.1021/jacs.5b05879.
(102) Brown, A. N.; Li, B.; Liu, S.-Y. Expanding the functional group tolerance of cross-coupling in 1,2-dihydro-1,2-azaborines: Installation of alkyl, alkenyl, aryl, and heteroaryl substituents while maintaining a B−H bond. *Tetrahedron* **2019**, *75* (5), 580-583. DOI: https://doi.org/10.1016/j.tet.2018.12.039.
(103) Baggett, A. W.; Vasiliu, M.; Li, B.; Dixon, D. A.; Liu, S.-Y. Late-Stage Functionalization of 1,2-Dihydro-1,2-azaborines via Regioselective Iridium-Catalyzed C–H Borylation: The

Development of a New N,N-Bidentate Ligand Scaffold. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (16), 5536-5541. DOI: 10.1021/jacs.5b01916.
(104) McConnell, C. R.; Haeffner, F.; Baggett, A. W.; Liu, S.-Y. 1,2-Azaborine's Distinct Electronic Structure Unlocks Two New Regioisomeric Building Blocks via Resolution Chemistry. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (22), 9072-9078. DOI: 10.1021/jacs.9b03611.
(105) Ozaki, T.; Bentley, S. K.; Rybansky, N.; Li, B.; Liu, S.-Y. A BN-Benzvalene. *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146* (36), 24748-24753. DOI: 10.1021/jacs.4c08088.
(106) Schäfer, M.; Schäfer, J.; Dewhurst, R. D.; Ewing, W. C.; Krahfuß, M.; Kuntze-Fechner, M. W.; Wehner, M.; Lambert, C.; Braunschweig, H. Regioselective Catalytic and Stepwise Routes to Bulky, Functional-Group-Appended, and Luminescent 1,2-Azaborinines. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22* (25), 8603-8609. DOI: https://doi.org/10.1002/chem.201600653.
(107) H. Lyu, K. H., P. Liu, G. Dong. Modular synthesis of 1,2-azaborines via ring-opening BN-isostere benzannulation. *ChemRxiv* **2023**. DOI: 10.26434/chemrxiv-2023-wz912.
(108) Heß, M.; Krummenacher, I.; Dellermann, T.; Braunschweig, H. Rhodium-Mediated Stoichiometric Synthesis of Mono-, Bi-, and Bis-1,2-Azaborinines: 1-Rhoda-3,2-azaboroles as Reactive Precursors. *Chem. Eur. J.* **2021**, *27* (37), 9503-9507. DOI: https://doi.org/10.1002/chem.202100795.
(109) Choi, S.; Dong, G. Rapid and Modular Access to Multifunctionalized 1,2-Azaborines via Palladium/Norbornene Cooperative Catalysis. *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146* (14), 9512-9518. DOI: 10.1021/jacs.4c01582.
(110) Brough, S. A.; Lamm, A. N.; Liu, S.-Y.; Bettinger, H. F. Photoisomerization of 1,2-Dihydro-1,2-Azaborine: A Matrix Isolation Study. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51* (43), 10880-10883. DOI: https://doi.org/10.1002/anie.201203546.
(111) Bettinger, H. F.; Hauler, O. Ring opening of 2-aza-3-borabicyclo[2.2.0]hex-5-ene, the Dewar form of 1,2-dihydro-1,2-azaborine: stepwise versus concerted mechanisms. *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 761-766. DOI: 10.3762/bjoc.9.86.
(112) Kim, J.; Moon, J.; Lim, J. S. Theoretical Investigation of the Reaction Mechanism of the Photoisomerization of 1,2-Dihydro-1,2-azaborine. *ChemPhysChem* **2015**, *16* (8), 1670-1675. DOI: https://doi.org/10.1002/cphc.201500153.
(113) Johnstone, D. E.; Sodeau, J. R. Matrix-controlled photochemistry of benzene and pyridine. *The Journal of Physical Chemistry* **1991**, *95* (1), 165-169. DOI: 10.1021/j100154a033.
(114) Su, M.-D. Mechanistic Investigations on the Photoisomerization Reactions of 1,2-Dihydro-1,2-Azaborine. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19* (29), 9663-9667. DOI: https://doi.org/10.1002/chem.201204537.
(115) Arpa, E. M.; Stafström, S.; Durbeej, B. Photochemical formation of the elusive Dewar isomers of aromatic systems: why are substituted azaborines different? *Physical Chemistry Chemical Physics* **2024**, *26* (15), 11295-11305, 10.1039/D4CP00777H. DOI: 10.1039/D4CP00777H.
(116) Jeong, S.; Park, E.; Kim, J.; Kim, K. H. Elucidating the effects of isoelectronic atomic substitution on the excited-state dynamics and reactivity of aromatic compounds. *The Journal of Chemical Physics* **2025**, *162* (19), 194301. DOI: 10.1063/5.0256292 (acccessed 5/29/2025).
(117) Jeong, S.; Park, E.; Kim, J.; Kim, K. H. Ultrafast photoisomerization mechanism of azaborine revealed by nonadiabatic molecular dynamics simulations. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2023**, *25* (26), 17230-17237, 10.1039/D3CP01169K. DOI: 10.1039/D3CP01169K.
(118) Müller, A. J.; Markhart, J.; Bettinger, H. F.; Dreuw, A. Rational design of red-shifted 1,2-azaborinine-based molecular solar thermals. *Chemical Communications* **2025**, 10.1039/D5CC01963J. DOI: 10.1039/D5CC01963J.
(119) van Tamelen, E. E.; Pappas, S. P. Bicyclo [2.2.0]hexa-2,5-diene. *Journal of the American Chemical Society* **1963**, *85* (20), 3297-3298. DOI: 10.1021/ja00903a056.

(120) Richter, R. C.; Biebl, S. M.; Einholz, R.; Walz, J.; Maichle-Mössmer, C.; Ströbele, M.; Bettinger, H. F.; Fleischer, I. Inside Cover: Facile Energy Release from Substituted Dewar Isomers of 1,2-Dihydro-1,2-Azaborinines Catalyzed by Coinage Metal Lewis Acids (Angew. Chem. Int. Ed. 30/2024). *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, *63* (30), e202411078. DOI: https://doi.org/10.1002/anie.202411078.
(121) Dreos, A.; Börjesson, K.; Wang, Z.; Roffey, A.; Norwood, Z.; Kushnir, D.; Moth-Poulsen, K. Exploring the potential of a hybrid device combining solar water heating and molecular solar thermal energy storage. *Energy Environ. Sci.* **2017**, *10* (3), 728-734, 10.1039/C6EE01952H. DOI: 10.1039/C6EE01952H.
(122) Kucharski, T. J.; Tian, Y.; Akbulatov, S.; Boulatov, R. Chemical solutions for the closed-cycle storage of solar energy. *Energy & Environmental Science* **2011**, *4* (11), 4449-4472, 10.1039/C1EE01861B. DOI: 10.1039/C1EE01861B.
(123) Jevric, M.; Wang, Z.; Petersen, A. U.; Mansø, M.; Sumby, C. J.; Nielsen, M. B.; Moth-Poulsen, K. Tuning Molecular Solar Thermal Properties by Modification of a Promising Norbornadiene Photoswitch. *European Journal of Organic Chemistry* **2019**, *2019* (13), 2354-2361. DOI: https://doi.org/10.1002/ejoc.201801781.
(124) Dong, L.; Feng, Y.; Wang, L.; Feng, W. Azobenzene-based solar thermal fuels: design, properties, and applications. *Chemical Society Reviews* **2018**, *47* (19), 7339-7368, 10.1039/C8CS00470F. DOI: 10.1039/C8CS00470F.
(125) Wang, Z.; Udmark, J.; Börjesson, K.; Rodrigues, R.; Roffey, A.; Abrahamsson, M.; Nielsen, M. B.; Moth-Poulsen, K. Evaluating Dihydroazulene/Vinylheptafulvene Photoswitches for Solar Energy Storage Applications. *ChemSusChem* **2017**, *10* (15), 3049-3055. DOI: https://doi.org/10.1002/cssc.201700679.
(126) Kuisma, M. J.; Lundin, A. M.; Moth-Poulsen, K.; Hyldgaard, P.; Erhart, P. Comparative Ab-Initio Study of Substituted Norbornadiene-Quadricyclane Compounds for Solar Thermal Storage. *The Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120* (7), 3635-3645. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b11489.
(127) Gimenez-Gomez, A.; Magson, L.; Peñin, B.; Sanosa, N.; Soilán, J.; Losantos, R.; Sampedro, D. A Photochemical Overview of Molecular Solar Thermal Energy Storage. *Photochem* **2022**, *2* (3), 694-716.
(128) Börjesson, K.; Lennartson, A.; Moth-Poulsen, K. Efficiency Limit of Molecular Solar Thermal Energy Collecting Devices. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2013**, *1* (6), 585-590. DOI: 10.1021/sc300107z.
(129) Sun, C.-L.; Wang, C.; Boulatov, R. Applications of Photoswitches in the Storage of Solar Energy. *ChemPhotoChem* **2019**, *3* (6), 268-283. DOI: https://doi.org/10.1002/cptc.201900030.
(130) Bren, V. A.; Alexander, D. D.; Vladimir, I. M.; Chernoivanov, V. A. Norbornadiene–quadricyclane — an effective molecular system for the storage of solar energy. *Russ. Chem. Rev.* **1991**, *60* (5), 451. DOI: 10.1070/RC1991v060n05ABEH001088.
(131) Quant, M.; Lennartson, A.; Dreos, A.; Kuisma, M.; Erhart, P.; Börjesson, K.; Moth-Poulsen, K. Low Molecular Weight Norbornadiene Derivatives for Molecular Solar-Thermal Energy Storage. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22* (37), 13265-13274. DOI: https://doi.org/10.1002/chem.201602530.
(132) Gray, V.; Lennartson, A.; Ratanalert, P.; Börjesson, K.; Moth-Poulsen, K. Diaryl-substituted norbornadienes with red-shifted absorption for molecular solar thermal energy storage. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (40), 5330-5332, 10.1039/C3CC47517D. DOI: 10.1039/C3CC47517D.
(133) Wang, Z.; Erhart, P.; Li, T.; Zhang, Z.-Y.; Sampedro, D.; Hu, Z.; Wegner, H. A.; Brummel, O.; Libuda, J.; Nielsen, M. B.; et al. Storing energy with molecular photoisomers. *Joule* **2021**, *5* (12), 3116-3136. DOI: https://doi.org/10.1016/j.joule.2021.11.001.
(134) Slavov, C.; Yang, C.; Schweighauser, L.; Boumrifak, C.; Dreuw, A.; Wegner, H. A.; Wachtveitl, J. Connectivity matters – ultrafast isomerization dynamics of bisazobenzene

photoswitches. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2016**, *18* (22), 14795-14804, 10.1039/C6CP00603E. DOI: 10.1039/C6CP00603E.
(135) Wang, Z.; Hölzel, H.; Moth-Poulsen, K. Status and challenges for molecular solar thermal energy storage system based devices. *Chem. Soc. Rev.* **2022**, *51* (17), 7313-7326, 10.1039/D1CS00890K. DOI: 10.1039/D1CS00890K.
(136) Wang, Z.; Moïse, H.; Cacciarini, M.; Nielsen, M. B.; Morikawa, M. A.; Kimizuka, N.; Moth-Poulsen, K. Liquid-Based Multijunction Molecular Solar Thermal Energy Collection Device. *Adv Sci (Weinh)* **2021**, *8* (21), e2103060. DOI: 10.1002/advs.202103060 From NLM.
(137) Kashyap, V.; Sakunkaewkasem, S.; Jafari, P.; Nazari, M.; Eslami, B.; Nazifi, S.; Irajizad, P.; Marquez, M. D.; Lee, T. R.; Ghasemi, H. Full Spectrum Solar Thermal Energy Harvesting and Storage by a Molecular and Phase-Change Hybrid Material. *Joule* **2019**, *3* (12), 3100-3111. DOI: https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.11.001.
(138) Wang, Z.; Losantos, R.; Sampedro, D.; Morikawa, M.-a.; Börjesson, K.; Kimizuka, N.; Moth-Poulsen, K. Demonstration of an azobenzene derivative based solar thermal energy storage system. *Journal of Materials Chemistry A* **2019**, *7* (25), 15042-15047, 10.1039/C9TA04905C. DOI: 10.1039/C9TA04905C.
(139) Stojanović, M.; Baranac-Stojanović, M. Mono BN-substituted analogues of naphthalene: a theoretical analysis of the effect of BN position on stability, aromaticity and frontier orbital energies. *New Journal of Chemistry* **2018**, *42* (15), 12968-12976, 10.1039/C8NJ01529E. DOI: 10.1039/C8NJ01529E.
(140) Aydan, T.; Kerim, A. Study on the global and local aromaticity of BN-Substituted naphthalene analogues. *Computational and Theoretical Chemistry* **2025**, *1244*, 115080. DOI: https://doi.org/10.1016/j.comptc.2025.115080.
(141) Liu, X.; Wu, P.; Li, J.; Cui, C. Synthesis of 1,2-Borazaronaphthalenes from Imines by Base-Promoted Borylation of C–H bond. *The Journal of Organic Chemistry* **2015**, *80* (8), 3737-3744. DOI: 10.1021/jo5029437.
(142) Ouadoudi, O.; Kaehler, T.; Bolte, M.; Lerner, H.-W.; Wagner, M. One tool to bring them all: Au-catalyzed synthesis of B,O- and B,N-doped PAHs from boronic and borinic acids. *Chemical Science* **2021**, *12* (16), 5898-5909, 10.1039/D1SC00543J. DOI: 10.1039/D1SC00543J.
(143) Wisniewski, S. R.; Guenther, C. L.; Argintaru, O. A.; Molander, G. A. A Convergent, Modular Approach to Functionalized 2,1-Borazaronaphthalenes from 2-Aminostyrenes and Potassium Organotrifluoroborates. *The Journal of Organic Chemistry* **2014**, *79* (1), 365-378. DOI: 10.1021/jo402616w.
(144) Zhuang, F.-D.; Han, J.-M.; Tang, S.; Yang, J.-H.; Chen, Q.-R.; Wang, J.-Y.; Pei, J. Efficient Modular Synthesis of Substituted Borazaronaphthalene. *Organometallics* **2017**, *36* (14), 2479-2482. DOI: 10.1021/acs.organomet.6b00811.
(145) Pan, J.; Kampf, J. W.; Ashe, A. J., III. Tricarbonylchromium Complexes of 1,2-Dihydro-1,2-benzazaborines. *Organometallics* **2009**, *28* (2), 506-511. DOI: 10.1021/om800383v.
(146) Molander, G. A.; Wisniewski, S. R. Accessing 2,1-Borazaronaphthols: Self-Arylation of 1-Alkyl-2-aryl-3-bromo-2,1-borazaronaphthalenes. *The Journal of Organic Chemistry* **2014**, *79* (17), 8339-8347. DOI: 10.1021/jo501638q.
(147) Rombouts, F. J. R.; Tovar, F.; Austin, N.; Tresadern, G.; Trabanco, A. A. Benzazaborinines as Novel Bioisosteric Replacements of Naphthalene: Propranolol as an Example. *Journal of Medicinal Chemistry* **2015**, *58* (23), 9287-9295. DOI: 10.1021/acs.jmedchem.5b01088.
(148) Tsuchiya, S.; Saito, H.; Nogi, K.; Yorimitsu, H. Aromatic Metamorphosis of Indoles into 1,2-Benzazaborins. *Organic Letters* **2019**, *21* (10), 3855-3860. DOI: 10.1021/acs.orglett.9b01353.
(149) Zhang, Z.; Jiang, D.; Su, P.; Yang, K.; Yu, P.; Song, Q. Pd-Catalyzed B–H Aryl/Alkenylation of 1,2-Azaborines. *ACS Catalysis* **2024**, *14* (22), 16996-17003. DOI: 10.1021/acscatal.4c04576.

(150) Su, W.; Zhu, J.; Chen, Y.; Zhang, X.; Qiu, W.; Yang, K.; Yu, P.; Song, Q. Copper-catalysed asymmetric hydroboration of alkenes with 1,2-benzazaborines to access chiral naphthalene isosteres. *Nature Chemistry* **2024**, *16* (8), 1312-1319. DOI: 10.1038/s41557-024-01505-0.
(151) Davies, G. H. M.; Jouffroy, M.; Sherafat, F.; Saeednia, B.; Howshall, C.; Molander, G. A. Regioselective Diversification of 2,1-Borazaronaphthalenes: Unlocking Isosteric Space via C–H Activation. *The Journal of Organic Chemistry* **2017**, *82* (15), 8072-8084. DOI: 10.1021/acs.joc.7b01331.
(152) Pejlovas, A. M.; Daly, A. M.; Ashe, A. J., III; Kukolich, S. G. Microwave spectra, molecular structure, and aromatic character of 4a,8a-azaboranaphthalene. *The Journal of Chemical Physics* **2016**, *144* (11). DOI: 10.1063/1.4943882 (acccessed 6/5/2025).
(153) Dewar, M. J. S.; Dietz, R. 546. New heteroaromatic compounds. Part III. 2,1-Borazaronaphthalene (1,2-dihydro-1-aza-2-boranaphthalene). *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1959**, (0), 2728-2730, 10.1039/JR9590002728. DOI: 10.1039/JR9590002728.
(154) Sturm, F.; Bühler, M.; Stapper, C.; Schneider, J. S.; Helten, H.; Fischer, I.; Röhr, M. I. S. Impact of isoelectronic substitution on the excited state processes in polycyclic aromatic hydrocarbons: a joint experimental and theoretical study of 4a,8a-azaboranaphthalene. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2024**, *26* (9), 7363-7370, 10.1039/D3CP05508F. DOI: 10.1039/D3CP05508F.
(155) Feng, Q.; Zhou, Y.; Xu, H.; Liu, J.; Wan, Z.; Wang, Y.; Yang, P.; Ye, S.; Zhang, Y.; Cao, X.; et al. BN-embedded aromatic hydrocarbons: synthesis, functionalization and applications. *Chemical Society Reviews* **2025**, 10.1039/D5CS00147A. DOI: 10.1039/D5CS00147A.
(156) Morgan, M. M.; Piers, W. E. Efficient synthetic methods for the installation of boron–nitrogen bonds in conjugated organic molecules. *Dalton Transactions* **2016**, *45* (14), 5920-5924, 10.1039/C5DT03991F. DOI: 10.1039/C5DT03991F.
(157) Rohr, A. D.; Kampf, J. W.; Ashe, A. J., III. Syntheses of [6,6]-Fused-Ring 1,2-Azaborines. *Organometallics* **2014**, *33* (5), 1318-1321. DOI: 10.1021/om401077k.
(158) Dewar, M. J. S.; Gleicher, G. J.; Robinson, B. P. Synthesis and Nuclear Magnetic Resonance Spectrum of 10,9-Borazaronaphthalene. *Journal of the American Chemical Society* **1964**, *86* (24), 5698-5699. DOI: 10.1021/ja01078a073.
(159) Rulli, F.; Sanz-Liarte, G.; Roca, P.; Martínez, N.; Medina, V.; Puig de la Bellacasa, R.; Shafir, A.; Cuenca, A. B. From propenolysis to enyne metathesis: tools for expedited assembly of 4a,8a-azaboranaphthalene and extended polycycles with embedded BN. *Chemical Science* **2024**, *15* (15), 5674-5680, 10.1039/D3SC06676B. DOI: 10.1039/D3SC06676B.
(160) Fang, X.; Yang, H.; Kampf, J. W.; Banaszak Holl, M. M.; Ashe, A. J. Syntheses of Ring-Fused B−N Heteroaromatic Compounds. *Organometallics* **2006**, *25* (2), 513-518. DOI: 10.1021/om058048e.
(161) Salthouse, R. J.; Moth-Poulsen, K. Multichromophoric photoswitches for solar energy storage: from azobenzene to norbornadiene, and MOST things in between. *Journal of Materials Chemistry A* **2024**, *12* (6), 3180-3208, 10.1039/D3TA05972C. DOI: 10.1039/D3TA05972C.
(162) Wang, J.; Jia, P.; Sun, W.; Wei, Y.; Lin, Z.; Ye, Q. Synthesis of Iminoboryl o-Carboranes by Lewis Base Promoted Aminoborirane-to-Iminoborane Isomerization. *Inorg. Chem.* **2022**, *61* (23), 8879-8886. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.2c00944.
(163) Lamm, A. N.; Liu, S.-Y. How stable are 1,2-dihydro-1,2-azaborines toward water and oxygen? *Molecular BioSystems* **2009**, *5* (11), 1303-1305, 10.1039/B904120F. DOI: 10.1039/B904120F.
(164) Rodriguez, R. A.; Pan, C.-M.; Yabe, Y.; Kawamata, Y.; Eastgate, M. D.; Baran, P. S. Palau'chlor: A Practical and Reactive Chlorinating Reagent. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (19), 6908-6911. DOI: 10.1021/ja5031744.
(165) Miyaura, N.; Ishiyama, T.; Sasaki, H.; Ishikawa, M.; Sato, M.; Suzuki, A. Palladium-catalyzed inter- and intramolecular cross-coupling reactions of B-alkyl-9-borabicyclo[3.3.1]nonane derivatives with 1-halo-1-alkenes or haloarenes. Syntheses of

functionalized alkenes, arenes, and cycloalkenes via a hydroboration-coupling sequence. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111* (1), 314-321. DOI: 10.1021/ja00183a048.
(166) Kudo, N.; Perseghini, M.; Fu, G. C. A Versatile Method for Suzuki Cross-Coupling Reactions of Nitrogen Heterocycles. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45* (8), 1282-1284. DOI: https://doi.org/10.1002/anie.200503479.
(167) Billingsley, K. L.; Anderson, K. W.; Buchwald, S. L. A Highly Active Catalyst for Suzuki–Miyaura Cross-Coupling Reactions of Heteroaryl Compounds. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45* (21), 3484-3488. DOI: https://doi.org/10.1002/anie.200600493.
(168) Li, C.; Xiao, G.; Zhao, Q.; Liu, H.; Wang, T.; Tang, W. Sterically demanding aryl–alkyl Suzuki–Miyaura coupling. *Organic Chemistry Frontiers* **2014**, *1* (3), 225-229, 10.1039/C4QO00024B. DOI: 10.1039/C4QO00024B.
(169) Brown, H. C.; Mandal, A. K. A remarkable inversion in the selective oxidation of organoboranes and thioethers. *The Journal of Organic Chemistry* **1980**, *45* (5), 916-917. DOI: 10.1021/jo01293a029.
(170) Biebl, S. M.; Richter, R. C.; Ströbele, M.; Fleischer, I.; Bettinger, H. F. High energy density dihydroazaborinine dyads and triad for molecular solar thermal energy storage. *Chemical Science* **2025**, *16* (33), 15231-15238, 10.1039/D5SC03159A. DOI: 10.1039/D5SC03159A.
(171) Hansch, C.; Leo, A.; Taft, R. W. A survey of Hammett substituent constants and resonance and field parameters. *Chem. Rev.* **1991**, *91* (2), 165-195. DOI: 10.1021/cr00002a004.
(172) T. H. E. Lowry, K. S. R. *Mechanism and Theory in Organic Chemistry*; Harper Colins New York, 1987.
(173) Carroll, F. A. *Perspectives on Structure and Mechanism in Organic Chemistry*; Brooks/Cole New York, 1998.
(174) Swansburg, S.; Buncel, E.; Lemieux, R. P. Thermal Racemization of Substituted Indolinobenzospiropyrans: Evidence of Competing Polar and Nonpolar Mechanisms. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (28), 6594-6600. DOI: 10.1021/ja0001613.
(175) Osman, R.; Weinstein, H.; Green, J. P. Parameters and Methods in Quantitative Structure-Activity Relationships. In *Computer-Assisted Drug Design*, ACS Symposium Series, Vol. 112; AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 1979; pp 21-77.
(176) Sandford, C.; Fries, L. R.; Ball, T. E.; Minteer, S. D.; Sigman, M. S. Mechanistic Studies into the Oxidative Addition of Co(I) Complexes: Combining Electroanalytical Techniques with Parameterization. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (47), 18877-18889. DOI: 10.1021/jacs.9b10771.
(177) Kozuch, S. Steady State Kinetics of Any Catalytic Network: Graph Theory, the Energy Span Model, the Analogy between Catalysis and Electrical Circuits, and the Meaning of "Mechanism". *ACS Catalysis* **2015**, *5* (9), 5242-5255. DOI: 10.1021/acscatal.5b00694.
(178) Kozuch, S. A refinement of everyday thinking: the energetic span model for kinetic assessment of catalytic cycles. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput.* **2012**, *2* (5), 795-815. DOI: https://doi.org/10.1002/wcms.1100.
(179) Kozuch, S.; Martin, J. M. L. The Rate-Determining Step is Dead. Long Live the Rate-Determining State! *ChemPhysChem* **2011**, *12* (8), 1413-1418. DOI: https://doi.org/10.1002/cphc.201100137.
(180) Woodward, R. B.; Hoffmann, R. The Conservation of Orbital Symmetry. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1969**, *8* (11), 781-853. DOI: https://doi.org/10.1002/anie.196907811.
(181) Parker, C. O.; Spoerri, P. E. Photochemical Conversion of Stilbene to Phenanthrene. *Nature* **1950**, *166* (4223), 603-603. DOI: 10.1038/166603a0.
(182) Jørgensen, K. B. Photochemical Oxidative Cyclisation of Stilbenes and Stilbenoids—The Mallory-Reaction. *Molecules* **2010**, *15* (6), 4334-4358.

(183) Lvov, A. G. Switching the Mallory Reaction to Synthesis of Naphthalenes, Benzannulated Heterocycles, and Their Derivatives. *The Journal of Organic Chemistry* **2020**, *85* (14), 8749-8759. DOI: 10.1021/acs.joc.0c00924.
(184) Taskesenligil, Y.; Saracoglu, N. Dehydrogenative Photocyclization of 3-Styryl Indoles to Fused Indole Systems. *The Journal of Organic Chemistry* **2024**, *89* (23), 17447-17452. DOI: 10.1021/acs.joc.4c02103.
(185) Li, J.; Zhuang, Z.; Lou, X.; Zhao, Z.; Tang, B. Z. Molecular Design and Biomedical Application of AIEgens with Photochemical Activity. *Chemical & Biomedical Imaging* **2023**, *1* (9), 785-795. DOI: 10.1021/cbmi.3c00038.
(186) Komogortsev, A. N.; Lichitsky, B. V.; Melekhina, V. G.; Nasyrova, D. I.; Milyutin, C. V. Photoinduced 6π-Electrocyclization of a 1,3,5-Hexatriene System Containing an Allomaltol Fragment. *The Journal of Organic Chemistry* **2021**, *86* (21), 15345-15356. DOI: 10.1021/acs.joc.1c01902.
(187) Li, Z.; Twieg, R. J. Photocyclodehydrofluorination. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21* (44), 15534-15539. DOI: https://doi.org/10.1002/chem.201502473.
(188) Biebl, S. M. Synthese 1,2-substituierter Dihydroazaborinine und Untersuchungen zu deren Photoisomerisierung. Eberhard Karls Universität Tübingen, Tübingen, 2022.
(189) Biebl, S. M.; Ziemann, P.; Ströbele, M.; Bettinger, H. F. Mechanistic insights into the thermal ring opening of the Dewar isomer of 1,2-Dihydro-1,2-azaborines. *JACS Au* **2025**, *submitted*.
(190) Yang, K.; Mao, Y.; Zhang, Z.; Xu, J.; Wang, H.; He, Y.; Yu, P.; Song, Q. Construction of C-B axial chirality via dynamic kinetic asymmetric cross-coupling mediated by tetracoordinate boron. *Nat. Commun* **2023**, *14* (1), 4438. DOI: 10.1038/s41467-023-40164-6.
(191) Scholz, A. S.; Massoth, J. G.; Stoess, L.; Bolte, M.; Braun, M.; Lerner, H.-W.; Mewes, J.-M.; Wagner, M.; Froitzheim, T. NBN- and BNB-Phenalenyls: the Yin and Yang of Heteroatom-doped π Systems. *Chem. Eur. J.* **2024**, *30* (27), e202400320. DOI: https://doi.org/10.1002/chem.202400320.
(192) Slavov, C.; Hartmann, H.; Wachtveitl, J. Implementation and Evaluation of Data Analysis Strategies for Time-Resolved Optical Spectroscopy. *Anal. Chem.* **2015**, *87* (4), 2328-2336. DOI: 10.1021/ac504348h.
(193) Bettinger, H. F.; Schreiner, P. R.; Schaefer, H. F.; Schleyer, P. v. R. Rearrangements on the C6H6 Potential Energy Surface and the Topomerization of Benzene. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120* (23), 5741-5750. DOI: 10.1021/ja973270z.
(194) Zimmermann, G.; Nüchter, M.; Remmler, M.; Findeisen, M.; Hopf, H.; Ernst, L.; Mlynek, C. Das Thermogramm einer C6H6-Chemie im Temperaturbereich von 450 bis 730°C. *Chem. Ber.* **1994**, *127* (9), 1747-1753. DOI: https://doi.org/10.1002/cber.19941270926.
(195) Koo, Y.; Jeong, J.; Hong, S. Recent Advances in Catalytic Asymmetric Transformations of Bicyclobutane: A Versatile Building Block for Enantiopure Bioisosteric Molecules. *ACS Catalysis* **2025**, *15* (10), 8078-8093. DOI: 10.1021/acscatal.5c01900.
(196) Laplaza, R.; Contreras-Garcia, J.; Fuster, F.; Volatron, F.; Chaquin, P. Dependence of hydrocarbon sigma CC bond strength on bond angles: The concepts of "inverted", "direct" and "superdirect" bonds. *Computational and Theoretical Chemistry* **2022**, *1207*, 113505. DOI: https://doi.org/10.1016/j.comptc.2021.113505.
(197) Kelly, C. B.; Milligan, J. A.; Tilley, L. J.; Sodano, T. M. Bicyclobutanes: from curiosities to versatile reagents and covalent warheads. *Chem. Sci.* **2022**, *13* (40), 11721-11737, 10.1039/D2SC03948F. DOI: 10.1039/D2SC03948F.
(198) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. 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. *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120* (1), 215-241. DOI: 10.1007/s00214-007-0310-x.

(199) Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions. *The Journal of Chemical Physics* **1980**, *72* (1), 650-654. DOI: 10.1063/1.438955 (acccessed 9/4/2025).
(200) Bowser, J. R.; Bringley, J. F. Sterically Hindered Silylamines. Preparation of some Secondary and Tertiary tert-Butyldimethylsilylamines. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1985**, *15* (7), 897-905. DOI: 10.1080/00945718508060606.
(201) Skotnitzki, J.; Morozova, V.; Knochel, P. Diastereoselective Copper-Mediated Cross-Couplings between Stereodefined Secondary Alkylcoppers with Bromoalkynes. *Organic Letters* **2018**, *20* (8), 2365-2368. DOI: 10.1021/acs.orglett.8b00699.
(202) Manvar, A.; Fleming, P.; O'Shea, D. F. General Ambient Temperature Benzylic Metalations Using Mixed-Metal Li/K-TMP Amide. *The Journal of Organic Chemistry* **2015**, *80* (17), 8727-8738. DOI: 10.1021/acs.joc.5b01540.
(203) Wünsch, M.; Schröder, D.; Fröhr, T.; Teichmann, L.; Hedwig, S.; Janson, N.; Belu, C.; Simon, J.; Heidemeyer, S.; Holtkamp, P.; et al. Asymmetric synthesis of propargylamines as amino acid surrogates in peptidomimetics. *Beilstein Journal of Organic Chemistry* **2017**, *13*, 2428-2441. DOI: 10.3762/bjoc.13.240.
(204) Wang, J.; Zhou, Y.; Zhang, L.; Li, Z.; Chen, X.; Liu, H. Asymmetric Michael Addition of N-tert-Butanesulfinyl Imidate with α,β-Unsaturated Diesters: Scope and Application to the Synthesis of Indanone Derivatives. *Organic Letters* **2013**, *15* (7), 1508-1511. DOI: 10.1021/ol400277h.
(205) Kim, J.; Shim, J. Y.; Song, S.; Kim, J.; Kim, I.; Kim, J. Y.; Suh, H. 2,2-dimethyl-2H-benzimidazole based small molecules for organic solar cells. *Macromolecular Research* **2015**, *23* (2), 214-222. DOI: 10.1007/s13233-015-3035-z.
(206) Ohmura, T.; Kijima, A.; Suginome, M. Integrated Catalytic C−H Transformations for One-Pot Synthesis of 1-Arylisoindoles from Isoindolines via Palladium-Catalyzed Dehydrogenation Followed by C−H Arylation. *Organic Letters* **2011**, *13* (5), 1238-1241. DOI: 10.1021/ol2001232.
(207) Ito, T.; Seidel, F. W.; Jin, X.; Nozaki, K. TEMPO as a Hydrogen Atom Transfer Catalyst for Aerobic Dehydrogenation of Activated Alkanes to Alkenes. *The Journal of Organic Chemistry* **2022**, *87* (19), 12733-12740. DOI: 10.1021/acs.joc.2c01302.
(208) Gómez, R.; Seoane, C.; Segura, J. L. The first two decades of a versatile electron acceptor building block: 11,11,12,12-tetracyano-9,10-anthraquinodimethane (TCAQ). *Chemical Society Reviews* **2007**, *36* (8), 1305-1322, 10.1039/B605735G. DOI: 10.1039/B605735G.
(209) Fulmer, G. R.; Miller, A. J. M.; Sherden, N. H.; Gottlieb, H. E.; Nudelman, A.; Stoltz, B. M.; Bercaw, J. E.; Goldberg, K. I. NMR Chemical Shifts of Trace Impurities: Common Laboratory Solvents, Organics, and Gases in Deuterated Solvents Relevant to the Organometallic Chemist. *Organometallics* **2010**, *29* (9), 2176-2179. DOI: 10.1021/om100106e.
(210) NMR Solvent Data Chart. https://chem.washington.edu/sites/chem/files/documents/facilities/nmrsolventschart_001.pdf (accessed.
(211) Einige gängige NMR-Lösungsmittel. http://www-oc.chemie.uni-regensburg.de/za/nmr/img_za/nmr/diverses/lsm.pdf (accessed.
(212) Still, W. C.; Kahn, M.; Mitra, A. Rapid chromatographic technique for preparative separations with moderate resolution. *J. Org. Chem.* **1978**, *43* (14), 2923-2925. DOI: 10.1021/jo00408a041.
(213) *Spectragryph - optical spectroscopy software*; 2022. http://www.effemm2.de/spectragryph/ (accessed.
(214) Naruta, Y.; Nishigaichi, Y.; Maruyama, K. Extremely Facile and Stereoselective Preparation of Allylstannanes with Use of Ultrasound. *Chem. Lett.* **1986**, *15* (11), 1857-1860. DOI: 10.1246/cl.1986.1857.

(215) Brown, H. C.; Racherla, U. S. Organoboranes. 44. A convenient, highly efficient synthesis of triorganylboranes via a modified organometallic route. *The Journal of Organic Chemistry* **1986**, *51* (4), 427-432. DOI: 10.1021/jo00354a002.
(216) Leffler, M. T. Allylamine. *Org. Syn.* **1938**, *18* (5). DOI: 10.15227/orgsyn.018.0005.
(217) Doi, H.; Sakai, T.; Yamada, K.-i.; Tomioka, K. N-Allyl-N-tert-butyldimethylsilylamine for chiral ligand-controlled asymmetric conjugate addition to tert-butyl alkenoates. *Chem. Commun.* **2004**, (16), 1850-1851, 10.1039/B405347H. DOI: 10.1039/B405347H.
(218) Dupont, J.; Beydoun, N.; Pfeffer, M. Reactions of cyclopalladated compounds. Part 21. Various examples of sulphur-assisted intramolecular palladation of aryl and alkyl groups. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, (9), 1715-1720, 10.1039/DT9890001715. DOI: 10.1039/DT9890001715.
(219) Biebl, S. M.; Ziemann, P.; Ströbele, M.; Bettinger, H. F. Mechanistic Insight into the Thermal Ring Opening of the Dewar Isomer of 1,2-Dihydro-1,2-azaborinines. *JACS Au* **2025**, *submitted*.
(220) *Gaussian 16 Rev. C.01*; Wallingford, CT, 2016. (accessed.
(221) Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *Chem. Phys.* **1993**, *98* (7), 5648-5652. DOI: 10.1063/1.464913.
(222) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B* **1988**, *37* (2), 785-789. DOI: 10.1103/PhysRevB.37.785.
(223) McLean, A. D.; Chandler, G. S. Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms, Z=11–18. *Chem. Phys.* **1980**, *72* (10), 5639-5648. DOI: 10.1063/1.438980.
(224) Hratchian, H. P.; Schlegel, H. B. Accurate reaction paths using a Hessian based predictor–corrector integrator. *Chem. Phys.* **2004**, *120* (21), 9918-9924. DOI: 10.1063/1.1724823.

8. Anhang

Für die nachfolgenden Publikationen gelten die folgenden Urheberrechtsbestimmungen.

Electronic version of an article published as Chemical Science, 2025, 16 (33), 10.1039/D5SC03159A © Royal Chemical Society.

Reprinted with permission from *JACS Au* **2025**, XXX, XXX−XXX. Copyright 2025 American Chemical Society. Electronic version 10.1021/jacsau.5c00923.

Preprint of an article submitted for consideration in JACS © 2025.

Beim letzten Manuskript handelt es sich um ein unveröffentlichtes Manuskript das zum Zeitpunkt der Abgabe noch nicht zur Publikation eingereicht wurde.

Chemical Science

ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY

EDGE ARTICLE

View Article Online
View Journal | View Issue

Check for updates

Cite this: *Chem. Sci.*, 2025, **16**, 15231

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

Received 30th April 2025
Accepted 15th July 2025

DOI: 10.1039/d5sc03159a

rsc.li/chemical-science

Open Access Article. Published on 25 July 2025. Downloaded on 9/22/2025 2:08:50 PM.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution 3.0 Unported Licence.

High energy density dihydroazaborinine dyads and triad for molecular solar thermal energy storage†

Sonja M. Biebl, [a] Robert C. Richter, [a] Markus Ströbele, [b] Ivana Fleischer *[a] and Holger F. Bettinger *[a]

The reversible photoisomerization of 1,2-dihydro-1,2-azaborinines (BN benzenes) to their Dewar isomers (2-aza-3-borabicyclo[2.2.0]hex-5-enes) provides a promising platform for molecular solar thermal (MOST) energy conversion, storage, and release. We examine how energy density can be optimized by bundling multiple dihydroazaborinine units into a single molecule and explore how properties change depending on the connectivity of these units. Remarkably high molar energy densities of up to 644 kJ mol^{-1} were obtained, as well as a significant decrease in the half-life of the storage state in the order of *ortho* > *meta* > *para*. Moreover, the absorption is shifted from the UV-C of the parent 1,2-dihydro-1,2-azaborinine into the UV-A region. The investigated dyads and triades meet several criteria for an ideal molecular solar thermal storage material.

Introduction

In an effort to combat climate change in accordance with a stable energy supply, developments of environmentally acceptable energy storage systems are indispensable. Switchable molecules that enable the storage of solar power by photoisomerization, as well as the release of the stored energy on demand for molecular solar thermal (MOST) energy storage are a vibrant research field.[1,2] MOST compounds isomerize to a higher-energy metastable species upon energy input, usually in the form of electromagnetic radiation (Fig. 1a). Great promise for these applications is shown by 1,2-dihydro-1,2-azaborinines as a new member in the field.[3–5] These six-membered aromatic heterocycles are isoelectronic to benzene.[6–8] In contrast to the multichannel photoisomerization of their all-carbon analogue, the electrocyclic ring closure of 1,2-disubstituted 1,2-dihydro-1,2-azaborinine **A** occurs selectively to the corresponding Dewar isomer (2-aza-3-borabicyclo[2.2.0]hex-5-ene) upon irradiation with UV light (Fig. 1). By the introduction of aryl substituents *para* to the boron heteroatom Ozaki *et al.* recently reported the formation of BN-benzvalene (3-aza-4-boratricyclo[3.1.0.0]hexane) isomers as follow-up products.[9] With regards to the remarkably high storage energy (47 kcal mol^{-1}) of the Dewar isomer as well as the quantitative photoisomerization and catalytic ring opening (Wilkinson's catalyst and coinage metal Lewis acids) this compound class is promising for MOST energy storage.[3,5,10]

To comprise a MOST system, the considered compound must meet a series of requirements (Fig. 1b). In the first place (a) the ground state storage molecule should absorb in the visible spectrum (solar match),[11] while (b) the resulting photoisomer should be transparent and therefore cause no competing absorption or photochemical reactions. After excitation the desired isomerization should proceed (c) selectively with high quantum yield.[12] Once formed, high (d) gravimetric

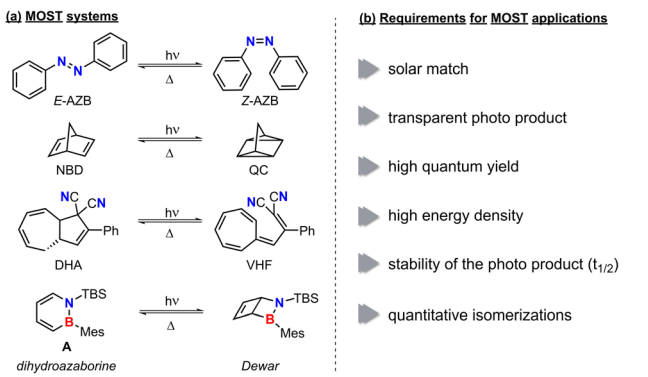


Fig. 1 Examples of different MOST systems (a) and criteria for a potential application as MOST system (b). AZB: azobenzene, NBD: norbornadiene, QC: quadricyclane, DHA: dihydroazulene, VHF: vinylheptafulvene.

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

[b]*Institut für Anorganische Chemie, Eberhard Karls Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen, Germany*

† Electronic supplementary information (ESI) available: Experimental details, NMR, MS and UV-vis spectral data, DSC curves and evaluation, derivation of eqn 3, kinetic analysis data for the thermal ring opening, computational details, Cartesian coordinates, crystal structure data. CCDC 2253439 and 2240655. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: https://doi.org/10.1039/d5sc03159a

© 2025 The Author(s). Published by the Royal Society of Chemistry

Open Access Article. Published on 25 July 2025. Downloaded on 9/22/2025 2:08:50 PM. This article is licensed under a Creative Commons Attribution 3.0 Unported Licence.

energy density and (e) stability of the metastable isomer are required.[13] The latter must allow for thermal,[14] catalytic[15] or electrochemical[16] reversion of the isomerization. Ultimately, (f) all considered reactions should proceed quantitatively to ensure high durability over many charge and discharge cycles (cyclability).[17] Among the extensively studied norbornadienes and azobenzenes, many other substance classes like dihydroazulenes[18] (Fig. 1a), certain fulvalene ruthenium complexes,[19] anthracenes,[14] or fluorinated acetophenones[20] fulfill many of the criteria and thus are promising candidates for energy storage application.

With sterically demanding substituents on the reactive boron and nitrogen atom, the properties of dihydroazaborinines already fulfill many requirements for MOST applications.[3] However, a major challenge remains red shifting the absorption wavelength. Since photon energy decreases with increasing wavelength, bathochromic shifts toward the visible spectrum inherently counteract the optimization of energy density and may impose limitations due to the reduced excitation energy.[11,21] Considering established MOST systems such as norbornadienes, diazo compounds and dihydroazulene, the incorporation of a donor–acceptor system could be a promising approach.[22,23] However, due to the typically large acceptor and donor substituents, these compounds often exhibit increased molecular weights, which in turn reduces their energy density.[24] Given that the molar energy density in established MOST systems shows only minor variation depending on the substitution pattern, the molar mass emerges as the key parameter in this regard.[23] A well-established strategy to address this limitation is the integration of multiple photoswitches within a single molecule (Fig. 2).[25] For example, norbornadiene with various linkers[26] and connected azobenzenes[27,28] have demonstrated excellent suitability as MOST systems. It has been demonstrated that both the connectivity pattern[28–30] and the linking unit[26] play a crucial role, influencing properties ranging from UV-vis absorption to the half-life of metastable isomers and the efficiency of photoconversion. In the case of oligo-azobenzenes, Wegner, Wachtveitl, Dreuw and coworkers demonstrated that phenylene-*meta*-connected azobenzene units are maximally decoupled and therefore retain the individual photochemistry of the subsystems.[28,31] In hybrid MOST systems stepwise photoisomerizations, increased energy densities and a broader overlap with the solar spectrum have been achieved.[32]

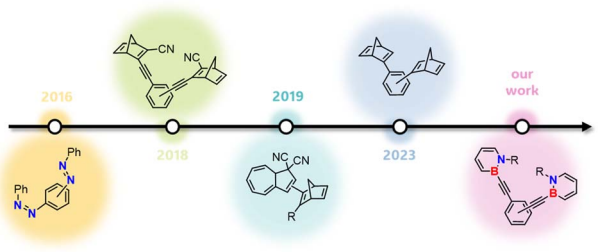


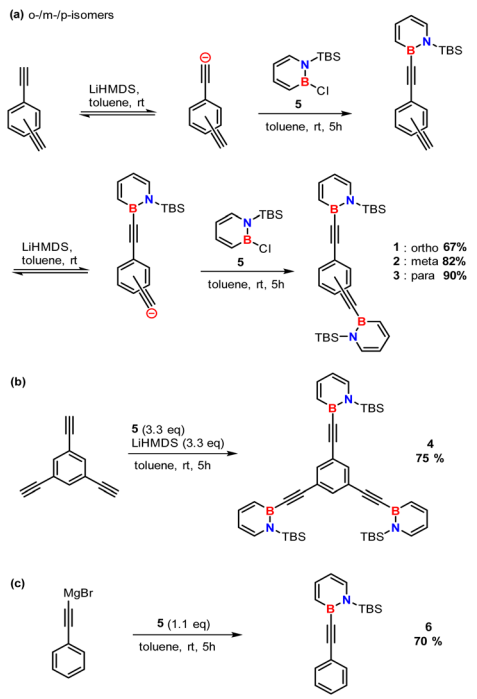
Fig. 2 Representative oligomeric MOST systems from the last ten years incorporating azobenzenes,[27] norbornadienes[28] and dihydroazulenes.[31]

Since dihydroazaborinines exhibit a certain degree of aromaticity,[33,34] a second dihydroazaborinine unit can be used to extend the π-system, even if the two molecular switches are connected over one of the heteroatoms. Here, we report the synthesis and characterization of a series of 1,2-dihydro-1,2-azaborinines with extended π-systems. We chose ethynylene linkers between the boron heteroatom of the individual dihydroazaborinines and a central phenylene ring. The alkynylene linker, known for the high bond strength and planar geometry, improved the molecular planarity and aggregation in films thereby enabling precise control over morphology and phase separation in photoactive layers of organic solar cells.[35] Containing two or more dihydroazaborinine units, our target molecules absorb in the UV-A range and in addition provide high storage densities. Studies addressing the versatile and complex interactions between the dihydroazaborinine building blocks of such molecules are not available. Our investigations provide an insight into the photoisomerization behavior of multichromophoric dihydroazaborinine systems.

Results and discussion

Synthesis

The high-energy density dihydroazaborinines **1–4** can be prepared in a two-step one-pot procedure from the literature known 1-(*tert*-butyldimethylsilyl)-2-chloro-1,2-dihydro-1,2-azaborinine **5**.[6,36] Treatment of the *bis*-ethynylbenzene with lithiumhexamethyldisilazide furnishes the corresponding deprotonated species, which are highly nucleophilic and react with the electrophilic boron atom of dihydroazaborinine **5**



Scheme 1 Synthesis of (a) the high energy density dihydroazaborinines **1–3**, (b) the trifold substituted species **4**, and (c) the reference compound **6** with one dihydroazaborinine unit.

© 2025 The Author(s). Published by the Royal Society of Chemistry

Open Access Article. Published on 25 July 2025. Downloaded on 9/22/2025 2:08:50 PM.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution 3.0 Unported Licence.

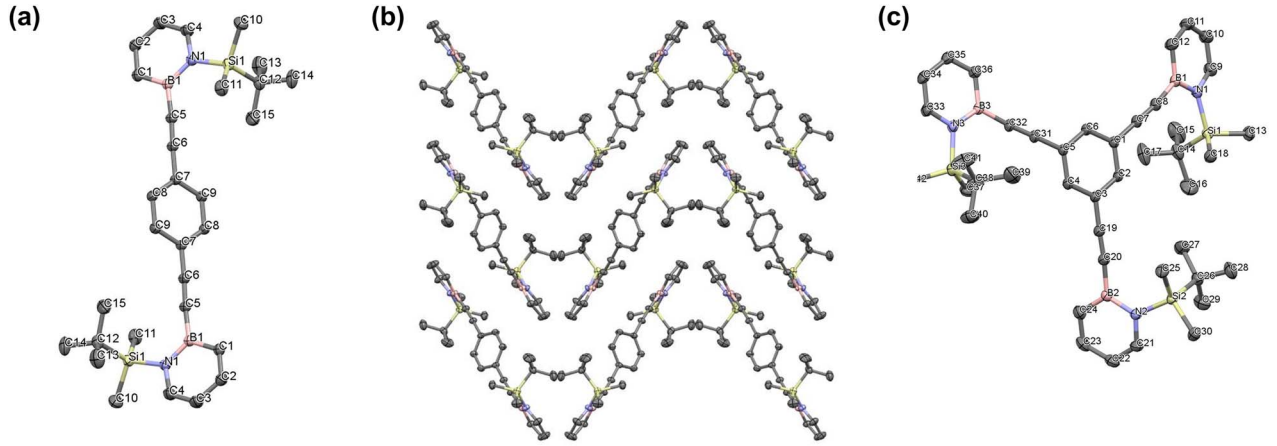


Fig. 3 (a) Molecular structure of dihydroazaborinine **3** in the solid state (2253439), (b) packing of **3** in the solid state, (c) molecular structure of **4** in the solid state (2240655). Hydrogen atoms omitted for clarity. Thermal ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

(Scheme 1a). The triad **4** was synthesized using the same strategy but an adjusted quantity of base and compound **5**. In case of 1-(*tert*-butyldimethylsilyl)-2-phenylethynyl-1,2-dihydro-1,2-azaborinine **6** instead of an organolithium reagent the commercially available *Grignard* reagent was used.

At room temperature, the neat compounds **1–2** are colorless oils, while the dihydroazaborinines **3–4** are colorless solids. All four species are stable at room temperature under dry atmospheric conditions.

Solid state structure

Single crystals of **3** and **4** suitable for X-ray crystallography were obtained by diffusion of dichloromethane vapor into *n*-hexane (Fig. 3). The dihydroazaborinine units of compound **3** are coplanar with a N1–B1–N1–B1 dihedral angle of exactly 180°. They are twisted with respect to the central benzene ring, by 48.1° (N1–B1–C7–C8) and −42.8° (N1–B1–C7–C8). A herringbone-like packing of the molecules in the crystal is observed, which points to intermolecular van der Waals interactions (Fig. 3). The dihydroazaborinine units of **4** are rotated with respect to each other, with dihedral angles of 55.1° (N1–B1–B2–N2), 37.0° (N1–B1–B3–N3) and −104.9° (N2–B2–B3–N3). In addition, the dihydroazaborinine units are non-coplanar with respect to the bridging benzene ring with dihedral angles of 5.8° (N3–B3–C5–C4), 15.4° (N1–B1–C1–C2) and 53.5° (N2–B2–C3–C2).

UV-vis spectra

All UV-vis spectra were measured in cyclohexane (Fig. 4), which provides a larger spectral window compared to other suitable solvents, *e.g.* benzene. Compared to reference compound **6**, which contains only one dihydroazaborinine unit, a red-shift of the absorption maxima is observed for all compounds **1–4**. This can be regarded to result from the enlarged π-system of the oligomers. An increasing bathochromic shift of the absorption onset can be found in the series *meta* (**2**) < *ortho* (**1**) < *para* (**3**). The longer wavelength onset of absorbance in the *para* system **3** can be rationalized by the linear conjugation pathway between the two photoswitching units (Fig. 4). In contrast, the absorption maximum of the *ortho* isomer **1** at 307 nm is almost identical to that of reference compound **6** (306 nm), which contains only one dihydroazaborinine unit, but shares the phenylethynyl substitution at boron with the oligomers. This can be explained by a poor orbital overlap between the dihydroazaborinine units of **1**. With respect to the connectivity, also the UV-vis absorption band shape changes significantly for the three isomers **1–3**.

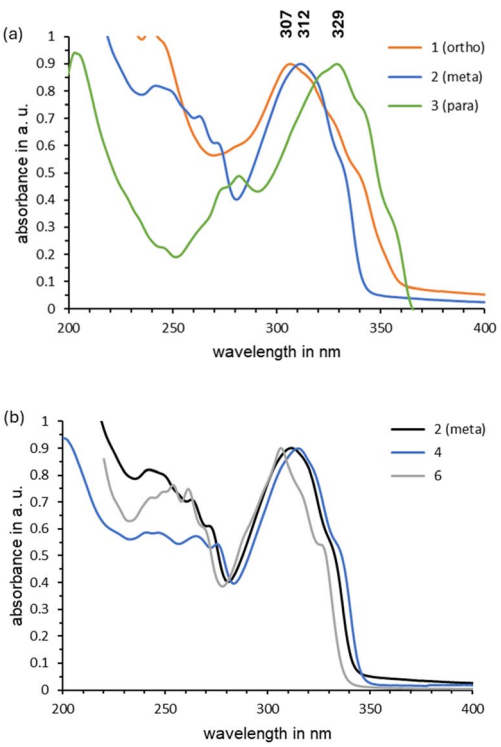


Fig. 4 Comparison of the UV-vis absorption spectra in cyclohexane (0.005–0.01 M, RT) of (a) the high energy density isomers **1–3** and (b) the *meta*-aligned high energy density dihydroazaborinines **2** and **4**.

Open Access Article. Published on 25 July 2025. Downloaded on 9/22/2025 2:08:50 PM.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution 3.0 Unported Licence.

The two *meta*-substituted species **2** and **4** have absorption spectra similar to that of **6**. This indicates that there is no enhanced π extension over the second (or third) photo switching unit for the *meta* connected isomers **2** and **4**. The para connected compound **3**, on the other hand, has its absorption maximum bathochromically shifted to 329 nm and an onset of absorption at about 370 nm. With a bathochromic shift of 23 nm compared to species **6**, the absorption of *para* isomer **3** lies in the UV-A range.

A comparable trend was reported earlier for absorption maxima of *ortho*, *meta* and *para* connected bis-azobenzenes.[28] Moreover, detailed studies of the *cis–trans*-interconversion of azobenzene units depending on their connectivity revealed that the *meta*-bisazenes have largely decoupled photo switching units, while the *para* isomer showed the highest degree of π conjugation.[28] Similarly, norbornadiene (NBD) oligomers reported by Moth-Poulsen and coworkers have larger differences of the absorption maxima between the *meta* and the *para* isomer.[29]

Photoisomerization

While the photochemistry of the parent 1,2-dihydro-1,2-azaborinine was investigated under matrix isolation conditions (4 K, Ne matrix),[5] the irradiation of 1,2-*bis*-substituted dihydroazaborinines like **1–4** can be conducted in 50 mM or 25 mM deuterated cyclohexane solutions at room temperature with 280–400 nm light using J.-Young quartz tubes.[3] The reaction progress was monitored *via* proton NMR spectroscopy, and complete photoisomerization of all dihydroazaborinine units was observed. For the proximal *ortho* isomer **1** an exceptional insight into the mechanism of the isomerization was gained. Upon irradiation two NMR signals for each Dewar bridgehead proton arose and the signals for the dihydroazaborinine protons doubled as well (Fig. 5).

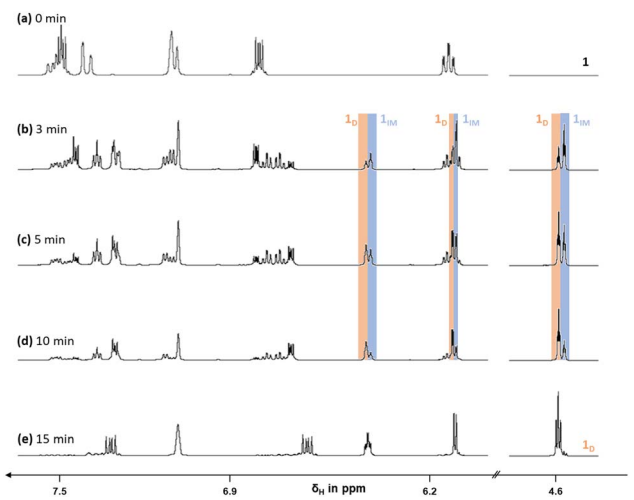
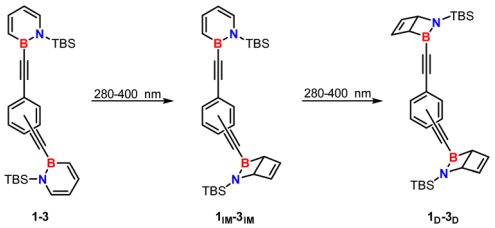


Fig. 5 ^{1}H NMR spectra of dihydroazaborinine **1** upon irradiation (280–400 nm) after (a) 0 min, (b) 3 min, (c) 5 min, (d) 10 min and (e) 15 min reveal stepwise photoisomerization process. Only the aromatic region as well as one additional Dewar signal (4.6 ppm) are shown for clarity. Full spectra can be found in the ESI.†



Scheme 2 Stepwise photoisomerization process proposed based on the ^{1}H NMR spectra of **1** upon irradiation (see Fig. 5).

After an extended irradiation time all dihydroazaborinine signals vanish due to complete isomerization. This is in accordance with disappearance of one set of Dewar proton signals (Fig. 5e), yielding the expected proton NMR spectrum for Dewar isomer $\mathbf{1}_D$. These additional signals are in good agreement with an intermediate photoproduct $\mathbf{1}_{IM}$, that combines two isomers of the dihydroazaborinine building block in one molecule (Scheme 2). A second photoisomerization process converts this species readily further to product $\mathbf{1}_D$. Therefore, only in the beginning of the irradiation an excess of intermediate $\mathbf{1}_{IM}$ can be noted (Fig. 5b).

The signals of the intermediate (IM) and the all-Dewar species (D) are less separated for the *meta* and *para*-substituted compounds **2** and **3**. Bearing in mind the spatial distance of the dihydroazaborinine units of the isomers **2–3** (as well as in compound **4**), very similar chemical shifts of the single Dewar fragments in $\mathbf{2}_{IM}$–$\mathbf{4}_{IM}$ compared to the corresponding products $\mathbf{2}_D$–$\mathbf{4}_D$ seem plausible. The same assertion goes for the dihydroazaborinine units of the intermediates $\mathbf{2}_{IM}$–$\mathbf{4}_{IM}$ and the precursors **2–4**. Nevertheless, the formation of similar intermediate species upon irradiation of **2–4** can be demonstrated *via* ^{1}H NMR spectroscopy considering the signals of the silyl substituents. The two methyl groups on silicon show a distinct change in the chemical shift in going from $\mathbf{2}_{IM}$–$\mathbf{4}_{IM}$ to $\mathbf{2}_D$–$\mathbf{4}_D$. For all compounds under investigation a conversion above 90% can be ascertained *via* NMR spectroscopy after 30 minutes of irradiation.

All Dewar isomers show partial decomposition upon removal of the solvent at room temperature, even under very mild conditions without any vacuum. The Dewar isomers $\mathbf{1}_D$ and $\mathbf{2}_D$ were obtained as orange–brown viscous oils, while $\mathbf{3}_D$ and $\mathbf{4}_D$ were isolated as amorphous brown solids. Further examination of the species formed upon drying the Dewar isomers $\mathbf{1}_D$–$\mathbf{4}_D$ and $\mathbf{6}_D$ was impossible due to insolubility. Attempts to purify or isolate the Dewar isomer from this mixture of unknown composition failed due to the high reactivity of this isomer, which e. g. does not allow for column chromatography. The NMR spectra after irradiation match excellently with the spectra of the Dewar isomer of dihydroazborinine **A**. The Dewar isomer of **A** was crystallized by Richter *et al.* as a complex with silver(I) hexafluoroantimonate, providing clear evidence of the Dewar isomer as the photoproduct.[10] Based on the comparison of these NMR spectra, the formation of the Dewar isomer upon irradiation in solution can be clearly confirmed for the compounds **1–4** and **6**.

© 2025 The Author(s). Published by the Royal Society of Chemistry

Open Access Article. Published on 25 July 2025. Downloaded on 9/22/2025 2:08:50 PM.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution 3.0 Unported Licence.

Thermal ring opening

The thermal ring opening of all four compounds was investigated using solutions. The solvent was never removed in between irradiation and heating. Due to the insufficient solubility of the dihydroazaborinines **2** and **3** in deuterated cyclohexane, all kinetic experiments were conducted in deuterated benzene. In order to obtain the activation barriers of the thermal cycloreversion, a 50 mM benzene solution of $\mathbf{1}_D$–$\mathbf{4}_D$ was heated within the NMR spectrometer and the reaction progress was tracked using ^{1}H NMR spectra. The cycloreversion of all dihydroazaborinines involves intermediates (IM) as was proven by means of ^{1}H NMR spectroscopy.

For the isomers **1–3** the measurements proved a depletion of the all-Dewar species in agreement with first order kinetics. Accordingly, the time dependence of the decay can be described according to eqn (1).

$$[\text{Dewar}] = A_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t} \quad (1)$$

After about 2.8 h $\mathbf{1}_D$–$\mathbf{3}_D$ was completely converted into $\mathbf{1}_{IM}$–$\mathbf{3}_{IM}$ (Fig. 6) and the decrease of the intermediate species can be observed nearly exclusively. This subsequent reaction could be identified to follow first order kinetics as well. Therefore, the reaction rate could be determined by employing eqn (2) of a follow-up reaction.

$$[\text{Intermediate 1}] = \frac{k_1 A_0}{k_2 - k_1} \cdot \left(e^{-k_1 \cdot t} - e^{-k_2 \cdot t}\right) \quad (2)$$

In case of the triply substituted dihydroazaborinine **4**, two intermediate species appear, that provide separate signals in the ^{1}H NMR spectrum. To our delight, a determination of all three activation barriers was possible. Again, the thermal ring opening of all-Dewar compound $\mathbf{4}_D$ to $\mathbf{4}_{IM2}$ follows first order kinetics. Both subsequent ring opening reactions were assumed to be first order kinetics, based on their behavior once the previous species or intermediate has mainly disappeared (after 1.3 h or 2.6 h respectively, Fig. 7). A derivation of the resulting time dependence (eqn (3)) can be found in the ESI† (section 5).

$$[\text{Intermediate 2}] = \frac{k_1 A_0}{k_2 - k_1} \cdot \left\{ -\frac{k_1 - 2k_2}{k_1 - k_3} \cdot \left(e^{-k_1 \cdot t} - e^{-k_3 \cdot t}\right) - \frac{k_2}{k_2 - k_3} \cdot \left(e^{-k_2 \cdot t} - e^{-k_3 \cdot t}\right) \right\} \quad (3)$$

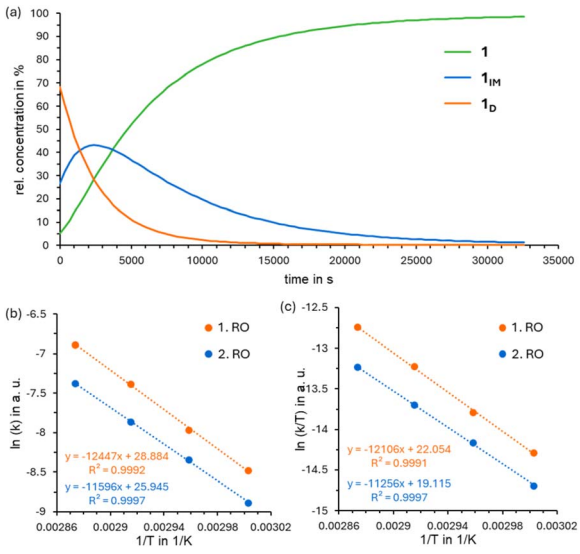


Fig. 6 (a) Concentration change of dihydroazaborinine **1**, its corresponding intermediate $\mathbf{1}_{IM}$ and Dewar isomer $\mathbf{1}_D$ upon constant heating at 338 K for 10 h, (b) Arrhenius plot resulting from separate measurements at 333 K, 338 K, 343 K and 348 K. (c) Eyring plot resulting from separate measurements at 333 K, 338 K, 343 K and 348 K. RO: ring opening.

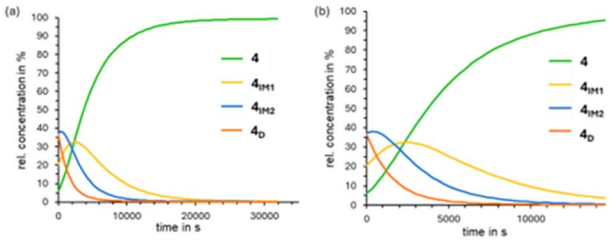


Fig. 7 Concentration changes of dihydroazaborinine **4**, its corresponding intermediates $\mathbf{4}_{IM1}$ and $\mathbf{4}_{IM2}$ and Dewar isomer $\mathbf{4}_D$ upon constant heating to 338 K for 9 h (a) and concentration change in the first 4 h (b).

The results of the kinetic experiments and density functional computations (Table 1) for the thermal ring opening are in good agreement, which supports the above-mentioned conclusion of first order kinetics for the individual ring opening reactions.

The activation energies (E_a) were determined from the parameters of Arrhenius plots using the Arrhenius equation. Activation enthalpies ($\Delta H^{\ddagger}$), activation entropies ($\Delta S^{\ddagger}$), and Gibbs free activation energies ($\Delta G^{\ddagger}$) were calculated using the Eyring equation (for further details, see the ESI†). According to these activation barriers, the compounds allow for the storage of energy over several days at room temperature.

Since the same sample was used for the kinetic experiments described above, without any interim processing, the experiments provide insight into the stability over multiple isomerization cycles. To estimate the completeness of the conversion as well as potential decomposition, the normalized integrals of the

Table 1 Comparison of calculated (B3LYP/6-311+G(d,p)) values and the experimentally determined activation barrier (Arrhenius) or $\Delta G^{\ddagger}$ (Eyring) for the thermal ring opening (in kcal mol^{-1}) as well as the half lifes ($t_{1/2}$ in h) of the all-Dewar isomers at 298 K

		6	*ortho* (1)	*meta* (2)	*para* (3)	4
Arrhenius	$E_{a1,exp}$	21.2	24.6	23.8	23.3	23.1
	$E_{a2,exp}$	—	23.0	26.1	26.1	25.3
	$E_{a3,exp}$	—	—	—	—	25.7
	$t_{1/2,1}$	165	53	55	41	30
Eyring	$\Delta G^{\ddagger}_{1.ro}$	25.5	25.1	24.9	24.7	24.5
	$\Delta G^{\ddagger}_{2.ro}$	—	25.1	25.4	25.3	24.9
	$\Delta G^{\ddagger}_{3.ro}$	—	—	—	—	25.3
Theory	$\Delta G^{\ddagger}_{1.ro}$	—	23.9	—	25.1	—
	$\Delta G^{\ddagger}_{2.ro}$	—	23.8	23.5	25.5	—

© 2025 The Author(s). Published by the Royal Society of Chemistry

Open Access Article. Published on 25 July 2025. Downloaded on 9/22/2025 2:08:50 PM.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution 3.0 Unported Licence.

kinetic measurements were utilized. During or after the NMR experiment no precipitation or cloudiness was observed, however, repeated irradiation and heating led to yellow to orange coloration of the solution. This could indicate traces of decomposition or a byproduct, which cannot be identified using NMR spectroscopy due to its low concentration. Qualitatively it is apparent that only minor decomposition is observed in four photoisomerization cycles (see ESI,† section 8).

The cycloreversion of **6** at room temperature can be triggered using silver(I) salts with weakly coordinating anions as Lewis acid catalyst, as reported earlier for 1-(*tert*-butyldimethylsilyl)-2-mesityl-1,2-dihydro-1,2-azaborinine **A** (see Fig. 1a) by Richter *et al.*[10] Especially $Ag[Al(OC(CF_3)_3)_4]$[37] performed well (for additional information see ESI†). The catalysis can successfully be conducted in benzene, despite the silver ion suffering a reduction of its activity due to coordination by this solvent. Solvents like dichloromethane, used by Richter *et al.*,[10] are unsuitable because they lead to decomposition of the Dewar isomers. The catalytic ring-opening of the isomers containing two Dewar units was studied using the *para*-isomer **3**. The silver(I) salt also exhibits catalytic activity toward this isomer, however, the back reaction is accompanied by significant decomposition. In case of the triad, only decomposition is observed. The Wilkinson catalyst used by Edel *et al.* exclusively leads to the decomposition of the species **3**, **4** and **6**.[3]

DSC measurement

To assess the energy stored in each isomer, differential scanning calorimetry (DSC) measurements were performed. To avoid decomposition of the Dewar isomers, mesitylene solutions were used for the DSC measurements. The compounds were irradiated in mesitylene solutions, and the solvent was never removed (for details see ESI†). Due to its poor solubility in the high boiling solvents under consideration, no experimental data could be recorded for isomer **3**.

All photoproducts exhibited the characteristic DSC signal pattern of an exothermic process, which was assigned to the thermal back-conversion of the Dewar isomer (Fig. 8). During the first heating cycle, heat release is observed at 80 °C (**1** and **4**), 105 °C (**2**) or 65 °C (**6**). The completeness of energy release was verified by cooling the sample to −20 °C in the device and subsequently subject it to the same heating cycle again without any intermediate treatment (Fig. 8). No further exothermic signal was observed (see ESI† for further DSC data, section 8).

The resulting measurements show the expected additive behavior of the energy stored (Table 2). Oligomers containing two switching units store approximately twice the energy of a monomeric analog **6** (and **A**), and this added up to 157.1 kcal mol^{-1} for compound **4** with three units. Due to the additional dihydroazaborinine unit(s), the gravimetric energy density of the isomers and compound **4** remains largely constant compared to reference compound **6**, despite the increased molar mass. For all five dihydroazaborinines the stored energy was also assessed by DFT computations. Large storage energies of about 50 kcal mol^{-1} per dihydroazaborinine unit were computed, which is in good agreement with previous calculations and reaction calorimetry experiments for monomeric dihydroazaborinine **A**.[3]

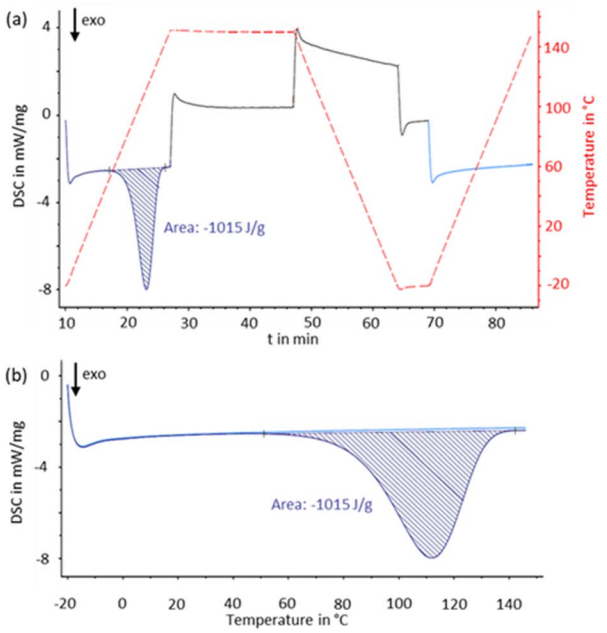


Fig. 8 DSC measurement of compound **4** including both heating gradients as well as the intermediate cooling in the device (b) and direct comparison of the first (dark blue) and second (light blue) heating plotted against the temperature.

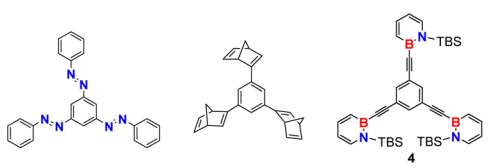
Comparative assessment

When directly compared to norbornadiene- and diazo-triad systems, compound **4** displays a significantly higher energy

Table 2 Comparison of the experimental and computed (B3LYP/6-311+G(d,p)) values of the stored energy for the thermal ring opening of **1**–**5**

	6	*ortho* (**1**)	*meta* (**2**)	*para* (**3**)	**4**
ΔE_{exp} (kJ kg^{-1})	741.2	794.4	873.5	—	994.4
ΔE_{exp} (kcal mol^{-1})	51.9	96.5	106.2	—	150.9
ΔE_{theor} (kcal mol^{-1})	48.2	109.3	109.4	109.8	157.1

Table 3 Comparison of triad **4** with comparable norbornadiene or diazo systems in terms of absorption wavelength, lifetime of the storage isomers and stored energy



λ_{max} (nm)	338/450	283	315
$t_{1/2}$ (d)	5.6	8.0	1.3
ΔE_{exp} (kJ kg^{-1})	45.3	307.0	994.4
ΔE_{exp} (kcal mol^{-1})	10.8	61.1	150.9

© 2025 The Author(s). Published by the Royal Society of Chemistry

Open Access Article. Published on 25 July 2025. Downloaded on 9/22/2025 2:08:50 PM. This article is licensed under a Creative Commons Attribution 3.0 Unported Licence.

storage capacity (Table 3).[30,38] As previously outlined, this advantage is accompanied by a trade-off in terms of absorption wavelength. Given that the excitation energy does not directly correlate with the stored energy but merely sets an upper limit, a bathochromic shift of 30 nm compared to the norbornadiene-based compound is still achieved.[30] From an application-oriented perspective, the high energy density is compromised by the limited solubility of the investigated compounds **1–4**.

Only in terms of half-life the triad **4** is outperformed by both the diazo and the norbornadiene systems. Yet, all three exhibit a comparable order of magnitude. For each of the compound classes represented by these three examples, systems with significantly longer half-lives have been reported.[3,39,40]

Conclusion

In summary, we developed a synthesis of ethynylphenylene bridged high energy density dihydroazaborinines and investigated their photoisomerization behavior with respect to connectivity. The present systems provide a multimode photoswitch that is capable of sequentially switching between up to three states. The compounds can store high energies of up to 151 kcal mol^{-1} or almost 1 MJ kg^{-1} and provide storage times of multiple days at room temperature. If the dihydoazaborinine units are separated in a linearly conjugated path, as in case of *para* isomer **3**, the chromophore is strongly altered, and the absorption maximum shows a distinct bathochromic shift. Even though none of the considered compounds absorb in the visible range, the overlap with the solar spectrum has been improved compared to previously published azaborinines[3] and about 10% of the sunlight reaching the earth become usable. Due to the sufficiently high barrier for thermal ring opening and the considerable energy density, similar structural motifs could also be evaluated for the development of new MOST systems in the future. Potential improvements include the attachment of donor substituents to the central benzene ring to generate a further red shift. Given the high half-lives provided by sterically demanding groups at the boron atom,[3] substituting the central ring with sterically demanding groups and the direct linkage of the dihydroazaborinine to the phenylene unit are also conceivable. Recent theoretical investigations further demonstrated that substitution at the carbon positions *para* to the heteroatoms exerts a significant impact on the absorption wavelength.[41] Current efforts in our laboratory focus on implementing such strategies for red-shifting the absorption spectrum, scaling up synthetic methodologies, and enhancing the stability of the Dewar isomers. We anticipate that these ongoing studies will enable an evidence-based assessment of the technological implementation of dihydroazaborinines in the MOST context.

Data availability

The data underlying this study are available in the published article and its ESI.†

Author contributions

H. F. Bettinger and S. M. Biebl conceptualized the study. S. M. Biebl performed the syntheses, crystallizations, spectroscopy, kinetic analysis, DSC measurements and DFT computations and wrote the manuscript together with H. F. Bettinger. M. Ströbele measured and solved the single crystal structures. R. C. Richter performed the synthesis of the catalysts and investigated the catalytic back reaction. I. Fleischer acquired funding. H. F. Bettinger acquired funding and performed initial DFT calculations on the thermal ring opening of the *para* isomer.

Conflicts of interest

The authors declare no conflict of interest.

Acknowledgements

We are grateful for financial support of this work by the German Research Foundation (DFG) within the Research Unit FOR 5499 "Molecular Solar Energy Management – Chemistry of MOST Systems" (project 496207555), Fonds der Chemischen Industrie (scholarship S.M.B) and Studienstiftung des deutschen Volkes (scholarship R.C.R.). 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.

Notes and references

1 K. Moth-Poulsen, in *Organic Synthesis and Molecular Engineering*, Wiley Inc., 2013, pp. 179–196.
2 C.-L. Sun, C. Wang and R. Boulatov, *ChemPhotoChem*, 2019, **3**, 268–283.
3 K. Edel, X. Yang, J. S. A. Ishibashi, A. N. Lamm, C. Maichle-Mössmer, Z. X. Giustra, S.-Y. Liu and H. F. Bettinger, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2018, **57**, 5296–5300.
4 H. F. Bettinger and O. Hauler, *Beilstein J. Org. Chem.*, 2013, **9**, 761–766.
5 S. A. Brough, A. N. Lamm, S.-Y. Liu and H. F. Bettinger, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012, **51**, 10880–10883.
6 A. J. V. Marwitz, M. H. Matus, L. N. Zakharov, D. A. Dixon and S.-Y. Liu, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2009, **48**, 973–977.
7 P. G. Campbell, A. J. V. Marwitz and S.-Y. Liu, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012, **51**, 6074–6092.
8 Z. X. Giustra and S.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 1184–1194.
9 T. Ozaki, S. K. Bentley, N. Rybansky, B. Li and S.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2024, **146**, 24748–24753.
10 R. C. Richter, S. M. Biebl, R. Einholz, J. Walz, C. Maichle-Mössmer, M. Ströbele, H. F. Bettinger and I. Fleischer, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2024, **63**, e202411078.
11 K. Börjesson, A. Lennartson and K. Moth-Poulsen, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2013, **1**, 585–590.

© 2025 The Author(s). Published by the Royal Society of Chemistry

Open Access Article. Published on 25 July 2025. Downloaded on 9/22/2025 2:08:50 PM. This article is licensed under a Creative Commons Attribution 3.0 Unported Licence.

12 A. Gimenez-Gomez, L. Magson, B. Peñin, N. Sanosa, J. Soilán, R. Losantos and D. Sampedro, *Photochem*, 2022, **2**, 694–716.
13 V. A. Bren, D. D. Alexander, I. M. Vladimir and V. A. Chernoivanov, *Russ. Chem. Rev.*, 1991, **60**, 451.
14 S. Chakraborty, H. P. Q. Nguyen, J. Usuba, J. Y. Choi, Z. Sun, C. Raju, G. Sigelmann, Q. Qiu, S. Cho, S. M. Tenney, K. E. Shulenberger, K. Schmidt-Rohr, J. Park and G. G. D. Han, *Chem*, 2024, **10**, 3309–3322.
15 Z. Wang, A. Roffey, R. Losantos, A. Lennartson, M. Jevric, A. U. Petersen, M. Quant, A. Dreos, X. Wen, D. Sampedro, K. Börjesson and K. Moth-Poulsen, *Energy Environ. Sci.*, 2019, **12**, 187–193.
16 E. Franz, A. Kunz, N. Oberhof, A. H. Heindl, M. Bertram, L. Fusek, N. Taccardi, P. Wasserscheid, A. Dreuw, H. A. Wegner, O. Brummel and J. Libuda, *ChemSusChem*, 2022, **15**, e202200958.
17 Z. Wang, P. Erhart, T. Li, Z.-Y. Zhang, D. Sampedro, Z. Hu, H. A. Wegner, O. Brummel, J. Libuda, M. B. Nielsen and K. Moth-Poulsen, *Joule*, 2021, **5**, 3116–3136.
18 S. L. Broman, M. Jevric, A. D. Bond and M. B. Nielsen, *J. Org. Chem.*, 2014, **79**, 41–64.
19 Y. Kanai, V. Srinivasan, S. K. Meier, K. P. C. Vollhardt and J. C. Grossman, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, **49**, 8926–8929.
20 H. Maag, M. Schmitz, A. Sandvoß, D. Mundil, A. Pedada, F. Glaser, C. Kerzig and J. M. Wahl, *J. Am. Chem. Soc.*, 2024, **146**, 32701–32707.
21 Z. Wang, H. Hölzel and K. Moth-Poulsen, *Chem. Soc. Rev.*, 2022, **51**, 7313–7326.
22 M. Jevric, A. U. Petersen, M. Mansø, S. Kumar Singh, Z. Wang, A. Dreos, C. Sumby, M. B. Nielsen, K. Börjesson, P. Erhart and K. Moth-Poulsen, *Chem.–Eur. J.*, 2018, **24**, 12767–12772.
23 M. J. Kuisma, A. M. Lundin, K. Moth-Poulsen, P. Hyldgaard and P. Erhart, *J. Phys. Chem. C*, 2016, **120**, 3635–3645.
24 A. Lennartson, A. Roffey and K. Moth-Poulsen, *Tetrahedron Lett.*, 2015, **56**, 1457–1465.
25 R. J. Salthouse and K. Moth-Poulsen, *J. Mater. Chem. A*, 2024, **12**, 3180–3208.
26 M. Mansø, B. E. Tebikachew, K. Moth-Poulsen and M. B. Nielsen, *Org. Biomol. Chem.*, 2018, **16**, 5585–5590.
27 S. Sun, S. Liang, W.-C. Xu, M. Wang, J. Gao, Q. Zhang and S. Wu, *Soft Matter*, 2022, **18**, 8840–8849.
28 C. Slavov, C. Yang, L. Schweighauser, C. Boumrifak, A. Dreuw, H. A. Wegner and J. Wachtveitl, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 14795–14804.
29 M. Mansø, A. U. Petersen, Z. Wang, P. Erhart, M. B. Nielsen and K. Moth-Poulsen, *Nat. Commun.*, 2018, **9**, 1945.
30 R. Schulte, S. Afflerbach, T. Paululat and H. Ihmels, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2023, **62**, e202309544.
31 C. Yang, C. Slavov, H. A. Wegner, J. Wachtveitl and A. Dreuw, *Chem. Sci.*, 2018, **9**, 8665–8672.
32 M. D. Kilde, M. Mansø, N. Ree, A. U. Petersen, K. Moth-Poulsen, K. V. Mikkelsen and M. B. Nielsen, *Org. Biomol. Chem.*, 2019, **17**, 7735–7746.
33 P. G. Campbell, E. R. Abbey, D. Neiner, D. J. Grant, D. A. Dixon and S.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 18048–18050.
34 E. R. Abbey, L. N. Zakharov and S.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 7250–7252.
35 F. Yang, H. Fang, E. Guo, C. Xiao, Z. Lu, Y. Wang, H. Fan, A. Zhang, W. Lai and W. Li, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2025, **64**, e202501302.
36 A. J. V. Marwitz, E. R. Abbey, J. T. Jenkins, L. N. Zakharov and S.-Y. Liu, *Org. Lett.*, 2007, **9**, 4905–4908.
37 I. Krossing, *Chem.–Eur. J.*, 2001, **7**, 490–502.
38 L. Dong, Y. Chen, F. Zhai, L. Tang, W. Gao, J. Tang, Y. Feng and W. Feng, *J. Mater. Chem. A*, 2020, **8**, 18668–18676.
39 J. Orrego-Hernández, A. Dreos and K. Moth-Poulsen, *Acc. Chem. Res.*, 2020, **53**, 1478–1487.
40 D. M. Adrion and S. A. Lopez, *Org. Biomol. Chem.*, 2023, **21**, 7351–7357.
41 A. J. Müller, J. Markhart, H. F. Bettinger and A. Dreuw, *Chem. Commun.*, 2025, **61**, 8351–8354.

© 2025 The Author(s). Published by the Royal Society of Chemistry

Supplementary Information (SI) for Chemical Science.
This journal is © The Royal Society of Chemistry 2025

Electronic Supporting Information

Achieving high energy density in MOST systems with dihydroazaborinine oligomers

Sonja M. Biebl, Robert C. Richter, Markus Ströbele, Ivana Fleischer,* Holger F. Bettinger*

Institut für Organische Chemie, Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen, Germany

* ivana.fleischer@uni-tuebingen.de

* holger.bettinger@uni-tuebingen.de

Table of Contents

1. Methods 3
2. Analytics 3
3. Synthesis 5
Bis-(2-Ethinyl-1-tert-butyldimethylsilyl)-1,2-dihydro-1,2-azaborinin)benzene isomers 1-3 5
1,2-bis-(2-Ethinyl-1-tert-butyldimethylsilyl)-1,2-dihydro-1,2azaborinin)benzene 1 6
1,3-bis-(2-Ethinyl-1-tert-butyldimethylsilyl)-1,2-dihydro-1,2-azaborinin)benzene 2 8
1,4-bis-(2-Ethinyl-1-tert-butyldimethylsilyl)-1,2-dihydro-1,2-azaborinin)benzene 3 10
1,3,5-Tris-(2-Ethinyl-1-tert-butyldimethylsilyl)-1,2-dihydro-1,2-azaborinin)benzene 4 12
1-(Tert-butyldimethylsilyl)-2-(phenylethynyl)-1,2-dihydro-1,2-azaborinine 5 15
4. Irradiation experiments 16
NMR data of 1_{Dewar} 17
NMR data of 2_{Dewar} 19
NMR data of 3_{Dewar} 21
NMR data of 4_{Dewar} 23
NMR data of 6_{Dewar} 25
5. Kinetic experiments 27
Arrhenius treatment of the measured data 28
Eyring treatment of the data 30
Derivation of the time dependence of the concentrations 32
Concentrations profiles 35
6. Catalytic ring opening 36
Catalytic back conversion of 6 36
Catalytic back conversion of 3 37
7. Cyclability 38
8. DSC measurements 40
9. UV-Vis spectra 51
10. Crystal structures 52
11. Computations 58
Rotamers 122
References 123

1. Methods

Unless otherwise noted, all experiments were carried out under inert conditions using Schlenk technique with argon or nitrogen as the protective gas or in a glove box (UNIlab Pro, MBraun). Glassware was dried before use by heating. Commercial triethylamine (water content ~ 0.2%) was refluxed over KOH for two hours and then distilled before use. The remaining chemicals used were employed as received from the manufacturer without further purification. Anhydrous solvents were obtained from Thermo Fisher Scientific Inc., Acros Organics B.V.B.A., or Sigma-Aldrich, or, in the case of dichloromethane, diethyl ether, n-hexane, tetrahydrofuran, and toluene, from an SPS-800 solvent drying system by the manufacturer MBraun.

2. Analytics

NMR Spectroscopy: The acquisition of ^{1}H, ^{13}C-{^{1}H}, and ^{11}B-{^{1}H} NMR spectra was performed on a Bruker Advance III HD 400 MHz instrument (^{1}H spectra) at 101 MHz (^{13}C-{^{1}H} spectra), and 128 MHz (^{11}B-{1H} spectra). Complementarily, spectra of these nuclei were recorded on a Bruker Advance III HD 300 MHz NanoBay at 300 MHz (^{1}H spectra), 76 MHz (^{13}C-{^{1}H} spectra), and 96 MHz (^{11}B-{^{1}H} spectra). The measurement of ^{119}Sn spectra of the presented stannanes was exclusively carried out using the Bruker Advance III HD 300 MHz NanoBay at 112 MHz (Bruker Corporation). For high-temperature NMR measurements (kinetic experiments), a Bruker Avance III HDX 600 spectrometer was employed with a measuring frequency of 600 MHz (^{1}H spectra) or 192 MHz (^{11}B-{^{1}H} spectra). All obtained NMR spectra were referenced to the solvent peak. Deuterated dichloromethane (5.32 ppm), benzene (7.16 ppm), chloroform (7.26 ppm), cyclohexane (1.38 ppm), or tetrachloroethane (5.91 ppm) from Sigma-Aldrich or Deutero were used for referencing.

MPLC Chromatography: Column chromatographic purifications were performed using the puriFlash 430 in combination with pre-packed aluminium oxide gel columns (particle size: 20 µm) from Interchim. Detection was carried out using a puriFlash One Series UV detector (DAD 200-600 nm) from the same manufacturer.

All solvents used were of HPLC-grade purity. Solvent mixtures are indicated as V/V ratio.

GPC Chromatography: The size exclusion chromatography was conducted on a Recycling Preparative HPLC and GPC (LaboAC LC-7080 Plus II) device and a JAIGEL-2.5 HR Plus column both from Japan Analytical Industries Co.

UV/VIS Spectroscopy: For determining the absorption maxima of the presented 1,2-substituted 1,2-dihydro-1,2-azaborinines, a Lambda 1050 UV/VIS/NIR spectrometer (Perkin Elmer) with a 3D WB detection

module was used, operated with the accompanying UV Win Lab software (Version 2.0.2). The wavelength range covered was from 250 nm to 850 nm. All solvents used had a cut-off wavelength below 250 nm and were water-free.

Irradiation experiments: As light source an Osram HBO-500-W/2 high pressure mercury lamp in an Oriel housing with quartz optics and a dichroic mirror (280 – 400 nm) was applied. No additional filters were used.

The samples for the kinetic studies were prepared in quartz glass J.-Young-NMR tubes as the reaction vessel.

X-Ray Crystallography: Crystals suiTable S for X-Ray diffraction were grown by vapour diffusion with *n*-hexane and dichloromethane at room temperature. Single crystals were selected, coated with Parabar 10312 and fixed on a microloop.

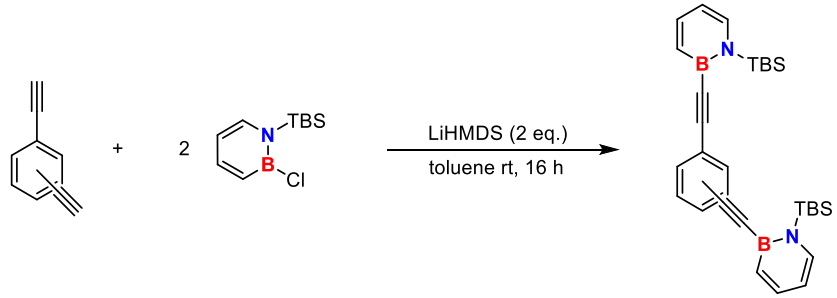
Data were collected on a XtaLAB Synergy, Dualflex, HyPix diffractometer using *w* scans with Cu K_a radiation. The crystal was kept at a steady temperature during data collection. The diffraction pattern was indexed and the total number of runs and images was based on the strategy calculation from the program CrysAlisPro 1.171.42.49, which was also used for refining the unit cell. The structure was solved with the **ShelXT** 2018/2 solution program[1-3] using dual methods and by using **Olex2** 1.5-ac5-024 as the graphical interface.[4] The model was refined with **olex2.refine** 1.5-ac5-024 using full matrix least squares minimisation on $\boldsymbol{F^2}$.[5]

Mass spectrometry: High resolution mass spectra were recorded on a HR-ESI/APCI-TOF device (maXis 4G, Bruker). The sample was dissolved in dichloromethane and injection was carried out using a syringe pump.

3. Synthesis

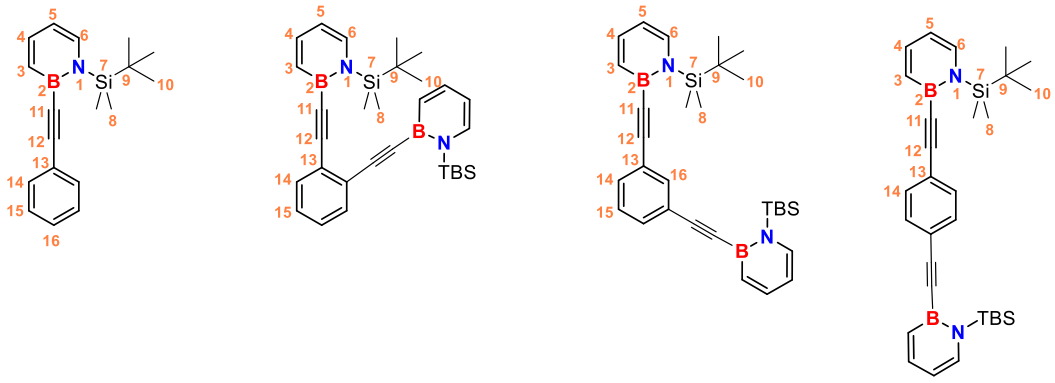
Precursor **5** was synthesized according to Richter *et al.*[6] The chemical shift assignments of all new compounds were performed based on 2D NMR spectroscopy measurements.

Bis-(2-Ethinyl-1-tert-butyldimethylsilyl)-1,2-dihydro-1,2-azaborinin)benzene isomers 1-3



In a glovebox a solution of precursor dihydoazaborin **5** (0.2 g, 0.88 mmol, 2.5 eq.) was dissolved in 1 mL toluene. In a separate vessel the corresponding *bis*-ethynylbenzene derivative (0.04 g, 0.35 mmol, 1 eq.) was dissolved in 2 mL toluene and a solution of LiHMDS (1 M in hexane, 0.88 mL, 0.88 mmol, 2.5 eq.) was slowly added. The resulting suspension was treated with the previously prepared dihydroazaborinine solution and stirred for 16 h at room temperature. The reaction mixture was transferred into 5 mL of distilled water, and the organic phase is expanded by 2 mL of *n*-hexane. After the separation of the organic phase the aqueous Phase was extracted three times with 5 mL of *n*-hexene. The collected organic layers are washed with 25 mL of brine, dried over magnesium sulfate, filtered and the solvent was removed *in vacuo*. The crude product was purified by column chromatography (neutral aluminium oxide, *n*-hexane/dichloromethane gradient from 100/0 to 85/15) followed by GPC size exclusion chromatography (*n*-hexane/dichloromethane 75/25). The products were obtained as colorless oils in case of compound **1** (83%) and **2** (97%) or as a colorless solid in case of dihydroazaborinine **3** (80%).

For the assignment of the NMR signals of the subsequent azaborinines and their Dewar isomers, the numbering provided below was employed.



1,2-bis-(2-Ethinyl-1-tert-butyldimethylsilyl)-1,2-dihydro-1,2azaborinin)benzene 1

^{1}H-NMR (600 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 7.55 (dd, $^{3}J_{HH}$ = 6.39 Hz, 2H, H-4), 7.53 (m, 2H, H-14), 7.45 (dm, $^{3}J_{HH}$ = 10.94 Hz, 2H, H-6), 7.14 (d, $^{3}J_{HH}$ = 6.72 Hz, 2H, H-3), 6.86 (m, 2H, H-15), 6.23 (dt, $^{3}J_{HH}$ = 6.39 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.45 Hz, 2H, H-5), 0.92 (s, 18H, H-10), 0.49 (s, 12H, H-8) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (600 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 143.9 (C4), 138.8 (C6), 134.9 (br., C3), 132.6 (C14), 128.7 (C13), 127.4 (C15), 113.1 (C5), 107.4 (C12), 103.6 (br., C11) ppm.

^{11}B-{^{1}H}-NMR (600 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 29.9 ppm.

HR-MS (ESI): m/z calc. for $[M+Na]^+$ 531.29648, found 531.29762.

$C_{30}H_{42}B_2N_2NaSi_2$

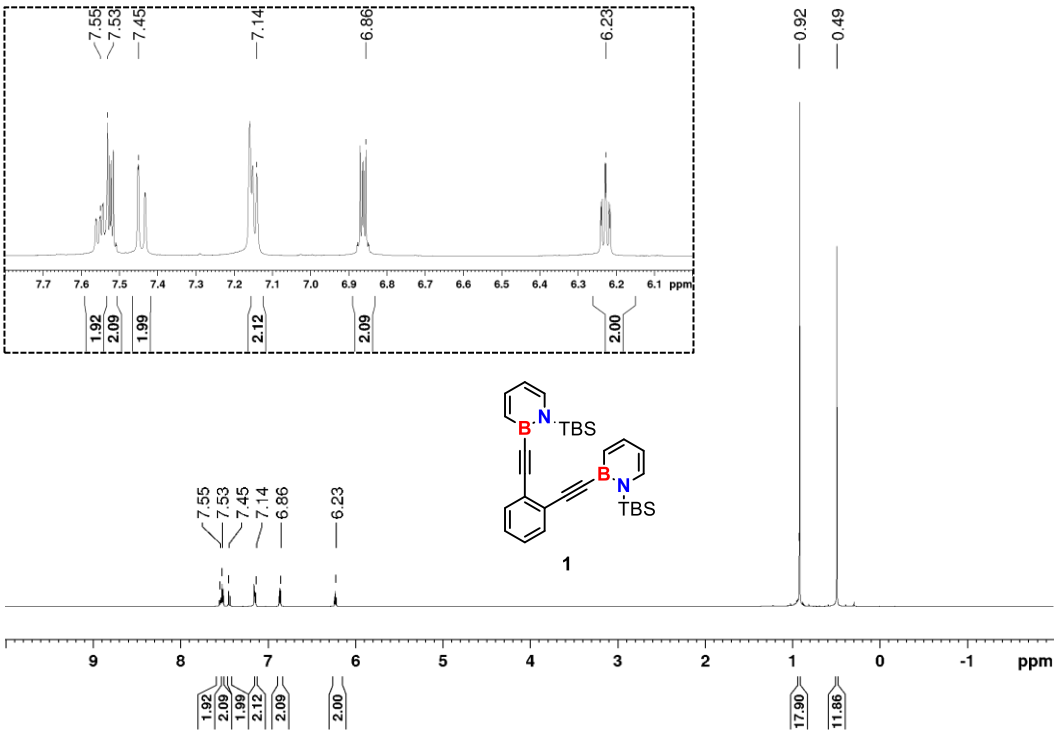


Figure S1. ^{1}H-NMR spectrum of **1** measured in benzene-d_6. The enlarged section shows the region between 6 and 7.8 ppm for a better visibility of the aromatic signals.

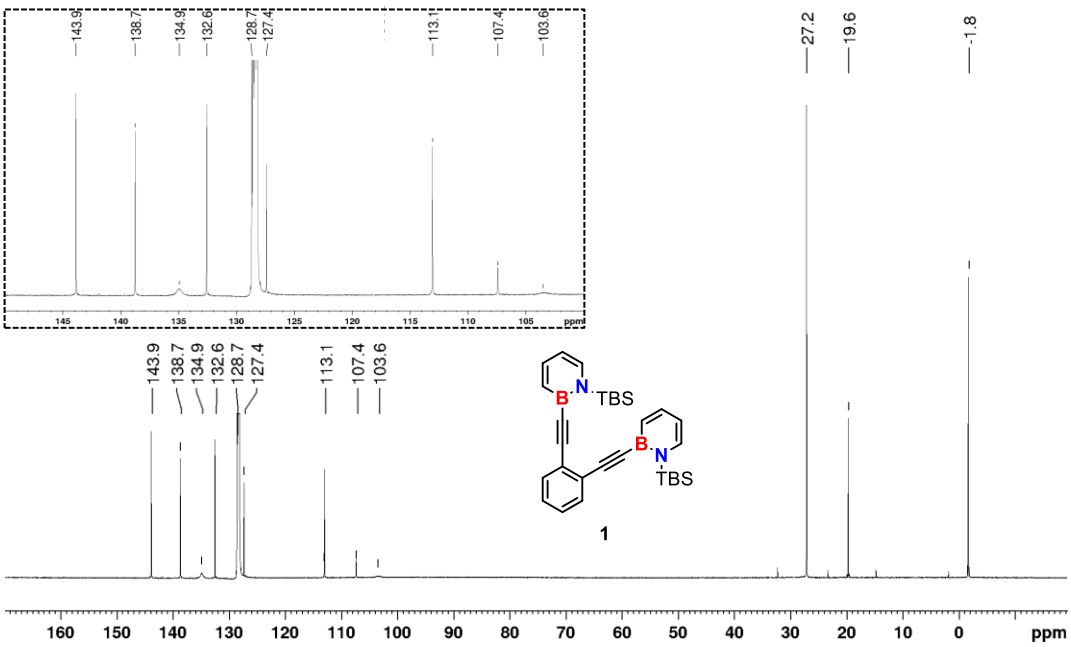


Figure S2. ^{1}H-{^{13}C}—NMR spectrum of **1** measured in benzene-d$_6$. The enlarged section shows the region between 150 and 100 ppm for a better visibility of the aromatic signals.

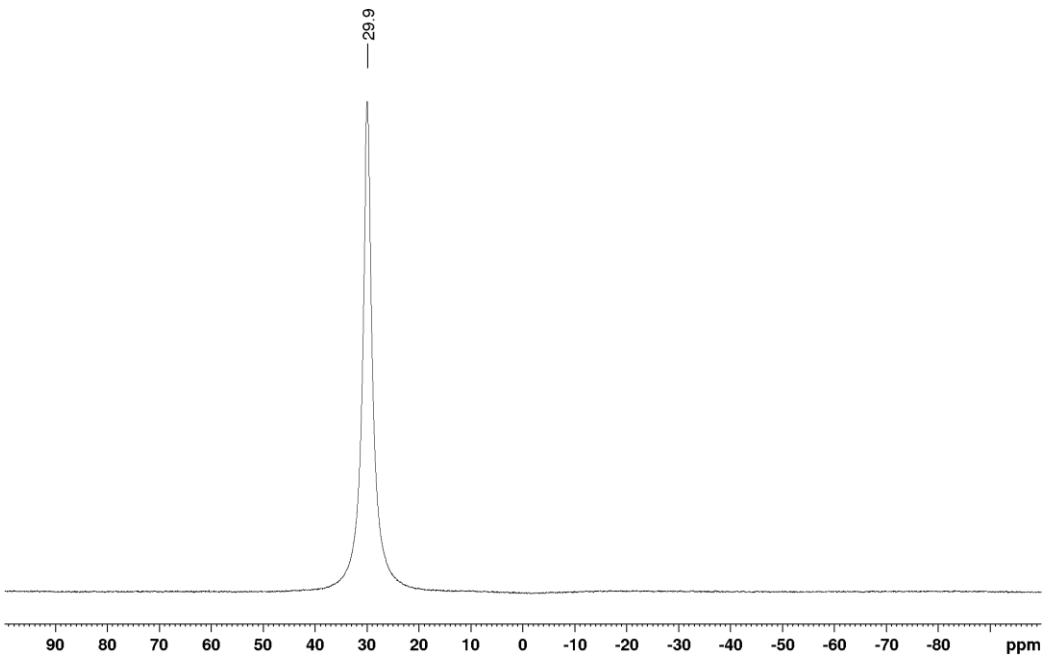


Figure S3. ^{11}B-NMR spectrum of **1** measured in benzene-d6.

1,3-bis-(2-Ethinyl-1-tert-butyldimethylsilyl)-1,2-dihydro-1,2-azaborinin)benzene 2

^{1}H-NMR (600 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 7.99 (m, 1H, H-16), 7.56 (dd, 2H, H-4), 7.41 (dd, 2H, H-14), 7.36 (d, 2H, H-3), 7.15 (d, 2H, H-3), 6.86 (t, 1H, H-15), 6.25 (dt, 2H, H-5), 0.92 (s, 18H, H-10), 0.45 (s, 12H, H-8) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (600 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 144.2 (C4), 138.9 (C6), 134.7 (br., C3), 134.5 (C16), 131.7 (C15), 129.3 (C14), 125.7 (C13), 113.2 (C5), 107.4 (C12), 100.0 (br., C11), 27.1 (C10), 19.6 (C9), -1.9 (C8) ppm.

^{11}B-{^{1}H}-NMR (600 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 29.7 ppm.

HR-MS (APCI): m/z calc. for $[M+H]^+$ 509.31454, found 509.31568.

$C_{30}H_{43}B_2N_2Si_2$

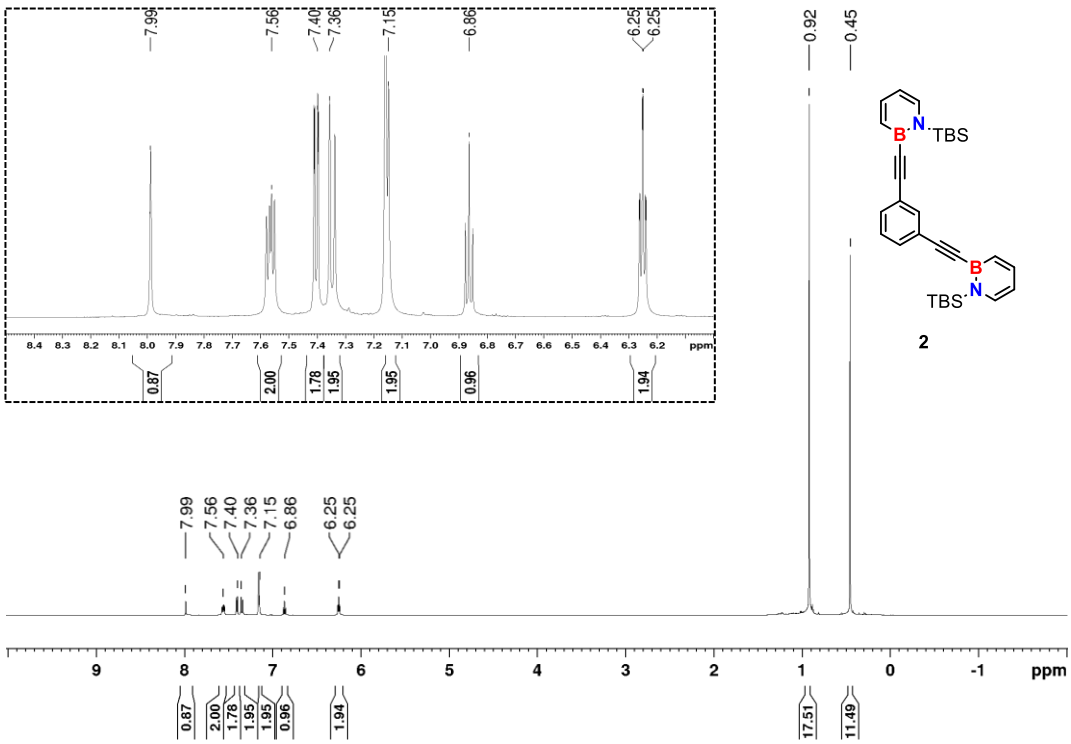


Figure S4. ^{1}H-NMR spectrum of **2** measured in benzene-d_6. The enlarged section shows the region between 6 and 8.5 ppm for a better visibility of the aromatic signals.

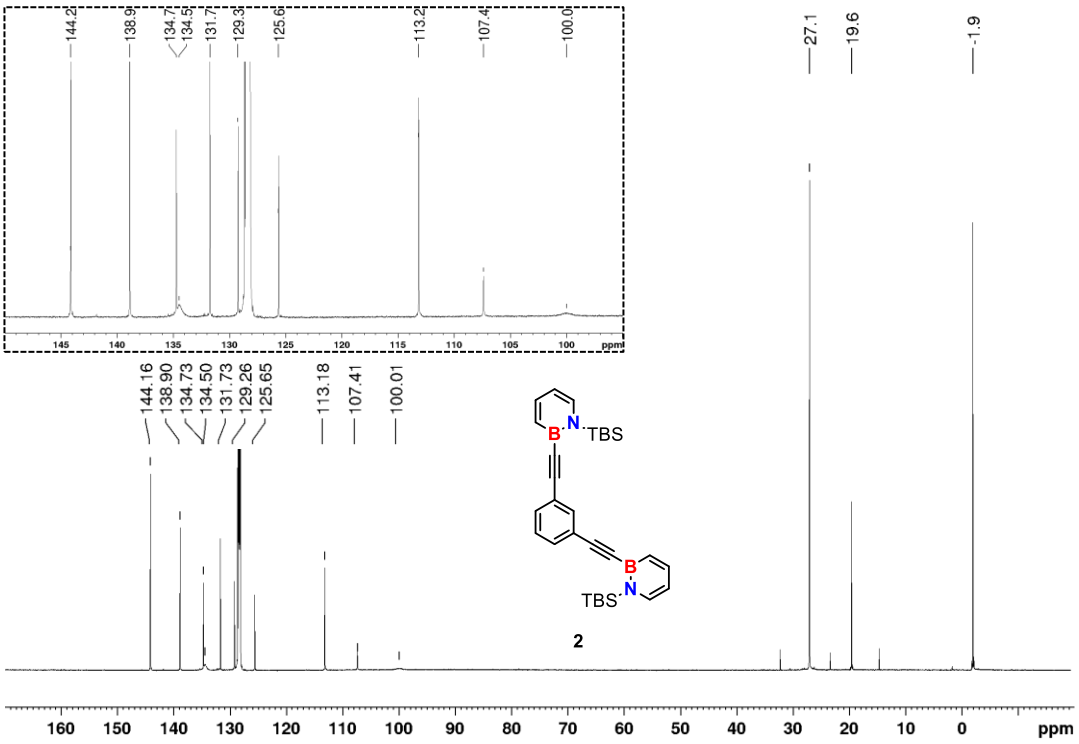


Figure S5. ^{1}H-{^{13}C}—NMR spectrum of **2** measured in benzene-d_6. The enlarged section shows the region between 150 and 100 ppm for a better visibility of the aromatic signals.

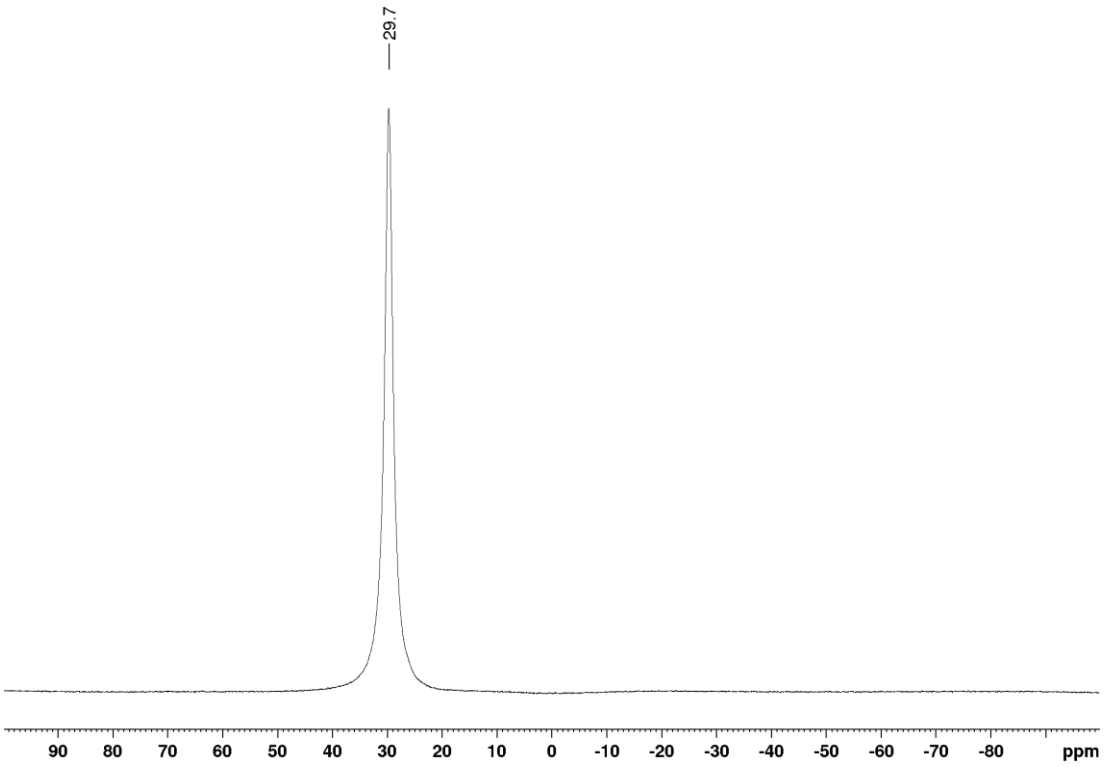


Figure S6. ^{11}B-NMR spectrum of **2** measured in benzene-d6.

1,4-bis-(2-Ethinyl-1-tert-butyldimethylsilyl)-1,2-dihydro-1,2-azaborinin)benzene 3

^{1}H-NMR (600 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 7.57 (dd, 2H, H-4), 7.42 (s, 4H, H-14), 7-37 (d, 2H, H-3), 7.17 (d, 2H, H-3), 6.26 (dt, 2H, H-5), 0.92 (s, 18H, H-10), 0.45 (s, 12H, H-8) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (600 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 144.2 (C4), 138.9 (C6), 134.4 (br., C3), 132.1 (C14), 124.9 (C13), 113.2 (C5), 108.0 (C12), 101.3 (br., C11), 27.1 (C10), 19.6 (C9), -1.9 (C8) ppm.

^{11}B-{^{1}H}-NMR (600 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 29.7 ppm.

HR-MS (APCI): m/z calc. for $[M+H]^+$ 509.31454, found 509.31568.

$C_{30}H_{43}B_2N_2Si_2$

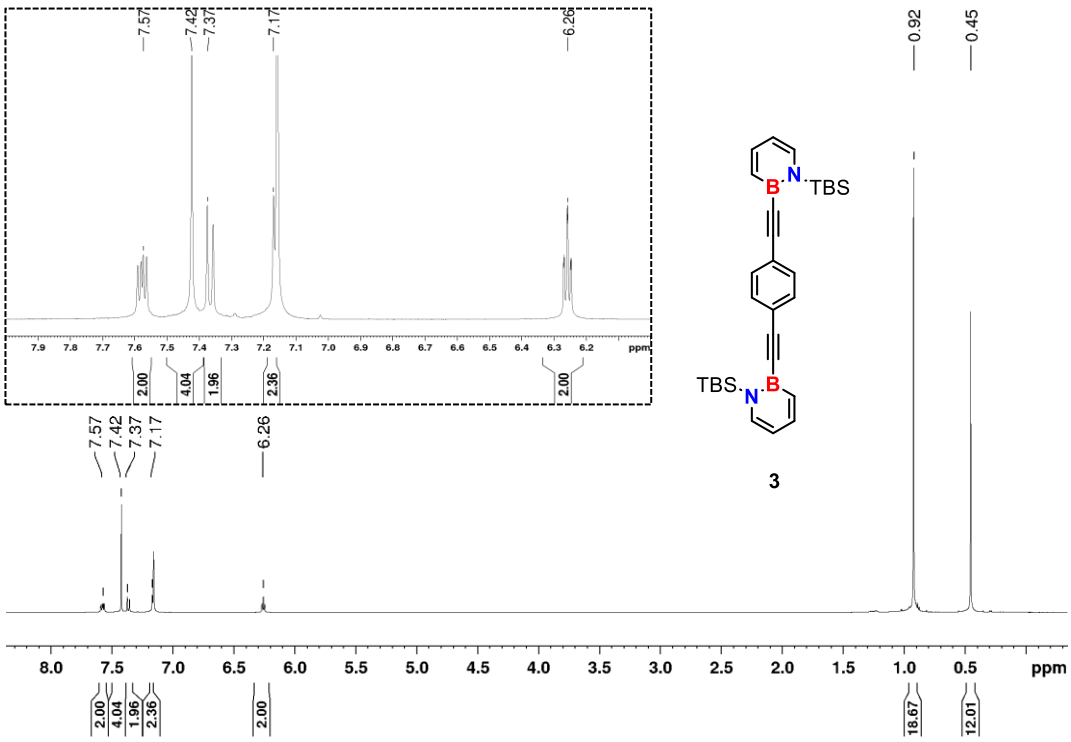


Figure S7. ^{1}H-NMR spectrum of **3** measured in benzene-d_6. The enlarged section shows the region between 6 and 8.5 ppm for a better visibility of the aromatic signals.

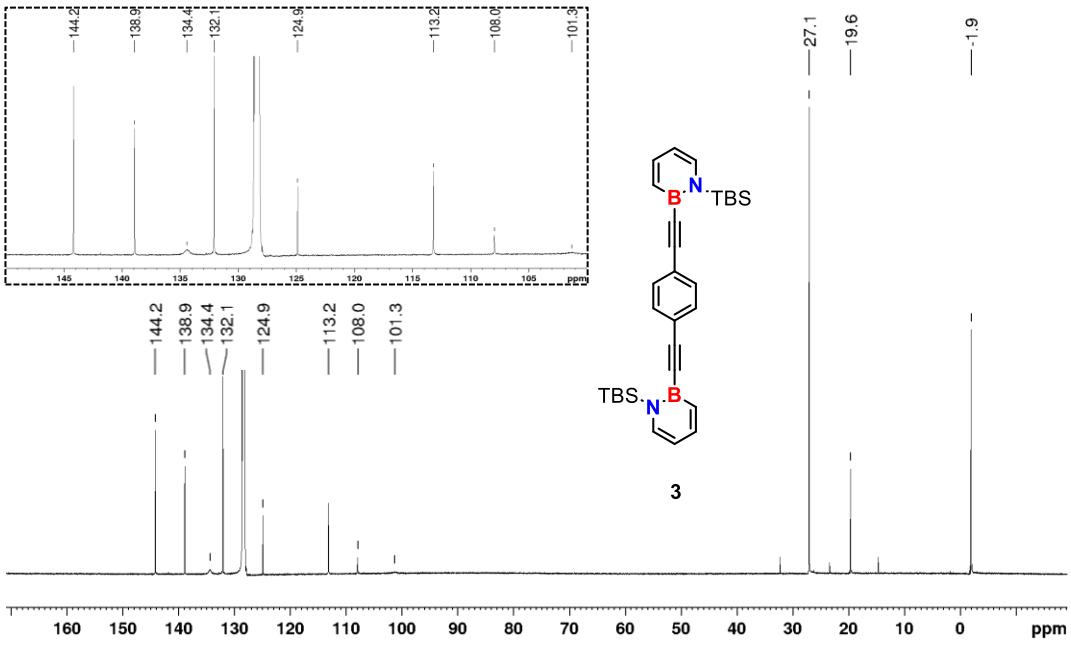


Figure S8. ^{13}C-{^{1}H} NMR spectrum of **3** measured in benzene-d_6. The enlarged section shows the region between 150 and 100 ppm for a better visibility of the aromatic signals.

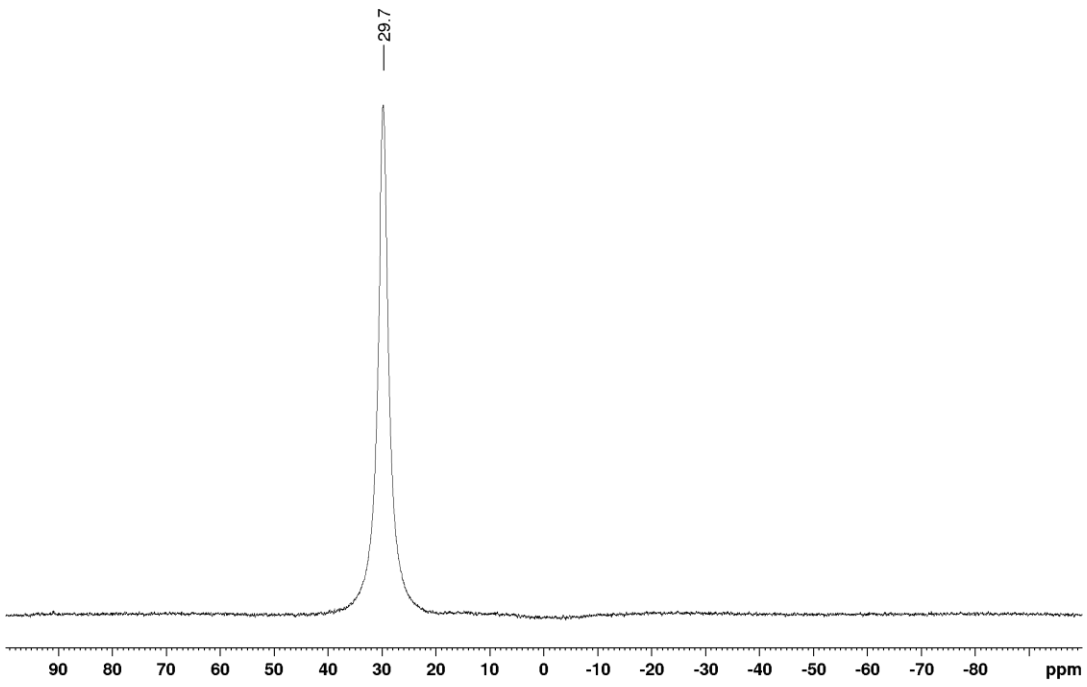
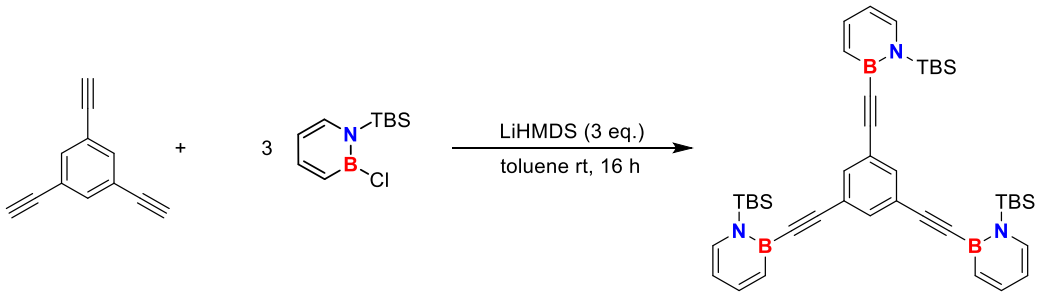


Figure S9. ^{11}B-NMR spectrum of **3** measured in benzene-d_6.

1,3,5-Tris-(2-Ethinyl-1-tert-butyldimethylsilyl)-1,2-dihydro-1,2-azaborinin)benzene 4



In a glovebox a solution of precursor dihydoazaborin **5** (0.88 g, 1.2 mmol, 3.5 eq.) was solved in 1 mL toluene. In a separate vessel the corresponding 1,3,5-*tris*-ethynylbenzene (0.04 g, 0.35 mmol, 1 eq.) was solved in 2 mL toluene and a solution of LiHMDS (1 M in hexane, 1.2 mL, 1.2 mmol, 3.5 eq.) was slowly added. The resulting suspension was treated with the previously prepared azaborinine solution and stirred for 16 h at room temperature. The reaction mixture is transferred into 5 mL of distilled water, and the organic phase is expanded by 2 mL of *n*-hexane. After the separation of the organic phase the aqueous phase was extracted three times with 5 mL of *n*-hexene. The collected organic layers were washed with 25 mL of brine, dried over magnesium sulfate, filtered and the solvent was removed in vacuo. The crude product was purified by column chromatography (neutral aluminium oxide, *n*-hexane/dichloromethane gradient from 100/0 to 85/15) followed by GPC size exclusion chromatography (*n*-hexane/dichloromethane 75/25). The product **4** was obtained as a colorless solid (75%).

^{1}H-NMR (600 MHz, $\mathbf{C_6D_6}$): δ = 7.86 (s, 3H, H-14), 7.56 (dd, $^{3}J_{HH}$ = 11.18 Hz, $^{3}J_{HH}$ = 6.26 Hz, 3H, H-4), 7.32 (d, $^{3}J_{HH}$ = 11.18 Hz, 3H, H-6), 7.15 (d, $^{3}J_{HH}$ = 6.26 Hz, 3H, H-3), 6.25 (dt, $^{3}J_{HH}$ = 6.76 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.50 Hz, 3H, H-5), 0.91 (s, 17H, H-10), 0.44 (s, 18H, H-8) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (600 MHz, $\mathbf{C_6D_6}$): δ = 144.2 (C4), 138.9 (C6), 134.5 (br., C3), 134.3 (C14), 128.7 (C13), 113.3 (C5), 106.6 (C12), 100.7 (br., C11), 27.1 (C10), 19.6 (C9), -2.0 (C8) ppm.

^{11}B-{^{1}H}-NMR (600 MHz, $\mathbf{C_6D_6}$): δ = 29.6 ppm.

HR-MS (APCI): m/z calc. for $[M+H]^+$ 724.44470, found 724.44685.

$C_{42}H_{61}B_3N_3Si_3$

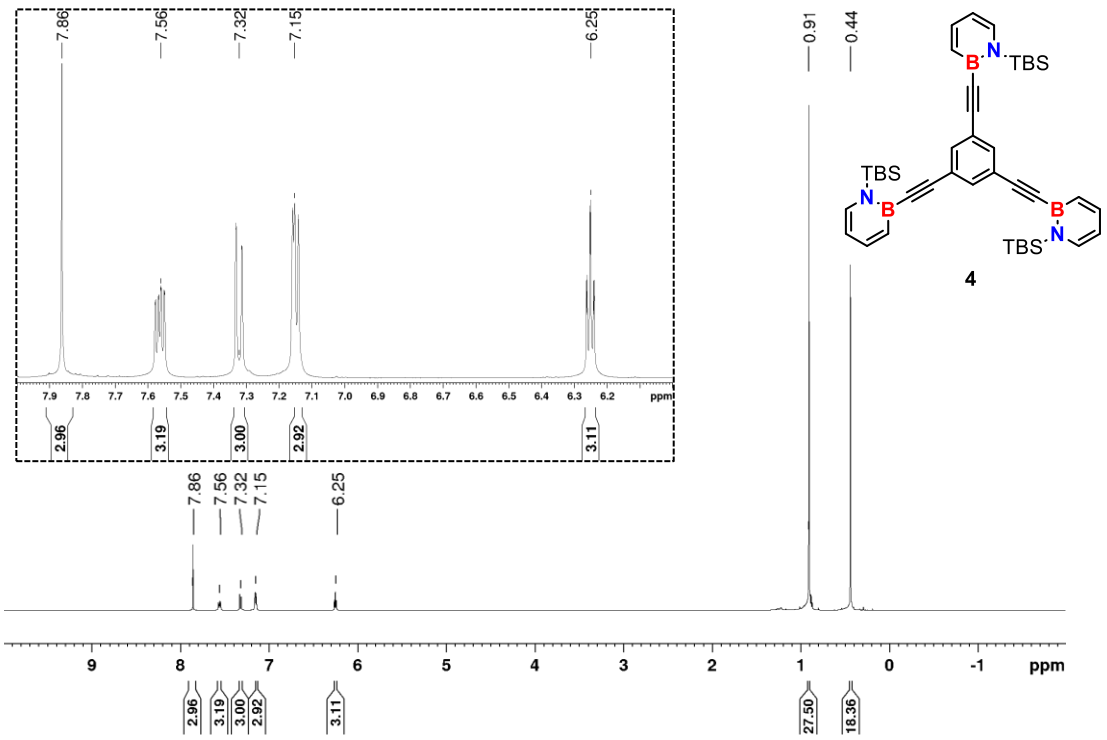


Figure S10. ^{1}H-NMR spectrum of **4** measured in benzene-d$_6$. The enlarged section shows the region between 6 and 8 ppm for a better visibility of the aromatic signals.

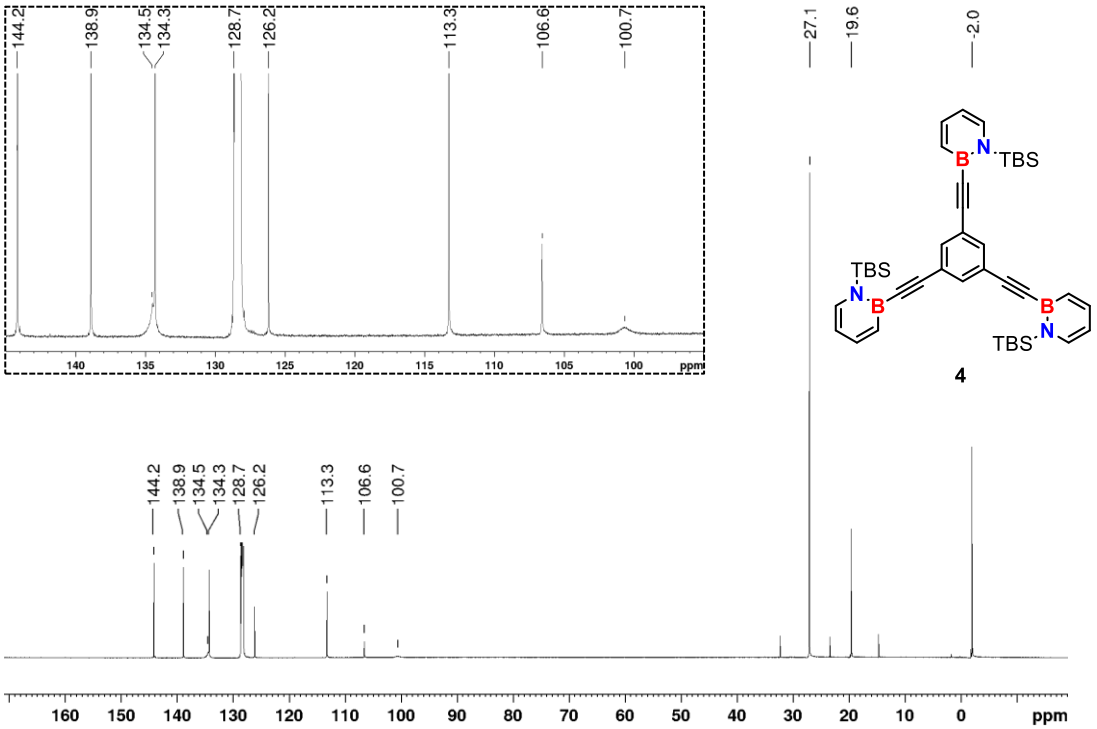


Figure S11. ^{13}C-{^{1}H}-NMR spectrum of **4** measured in benzene-d$_6$. The enlarged section shows the region between 95 and 150 ppm for a better visibility of the broad signals of the carbons next to the boron heteroatom.

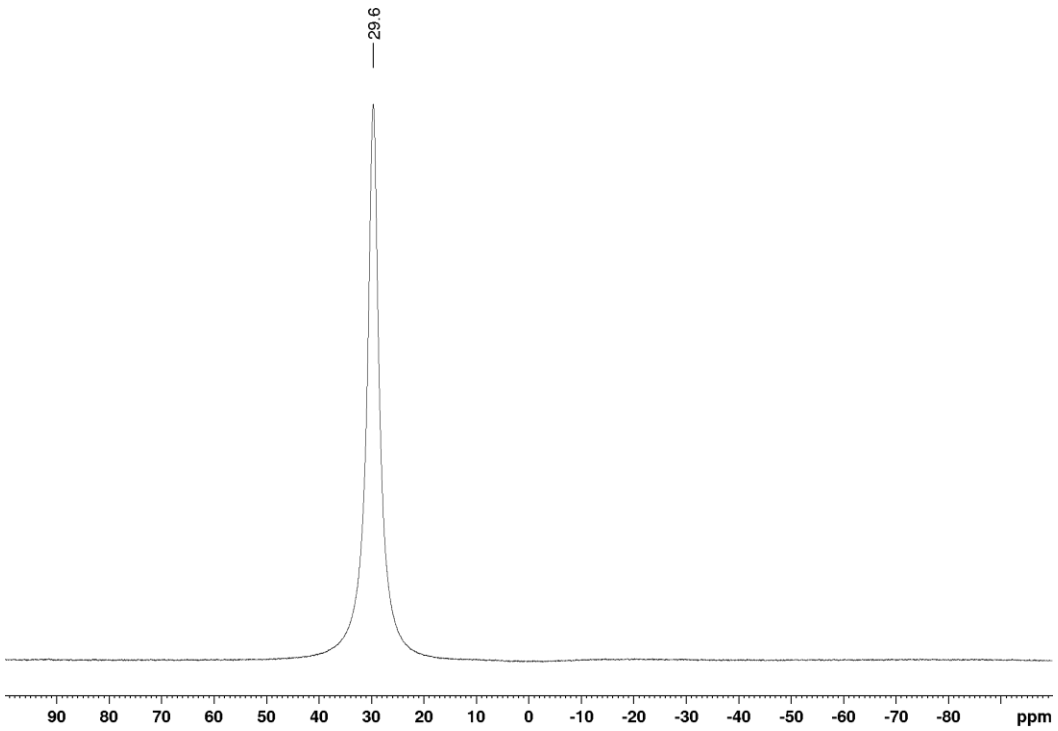
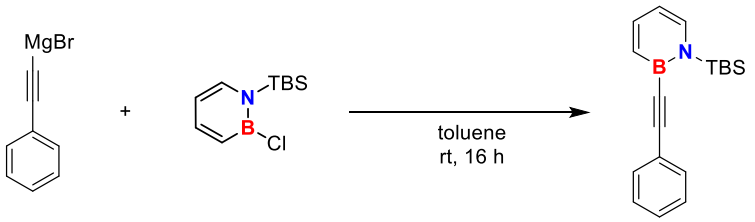


Figure S12. ^{11}B-NMR spectrum of **4** measured in benzene-d6.

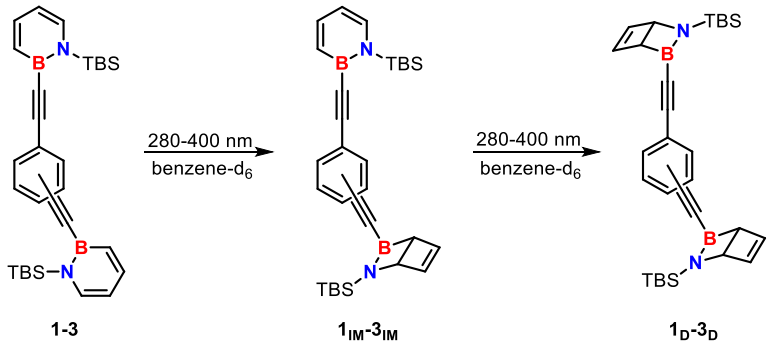
1-(Tert-butyldimethylsilyl)-2-(phenylethynyl)-1,2-dihydro-1,2-azaborinine 5



In a glovebox a solution of precursor dihydoazaborin **5** (0.2 g, 0.88 mmol, 1 eq.) was solved in 1 mL toluene. A solution of phenylethynyl *Grignard* reagent (1 M in THF, 1.2 mL, 1.2 eq.) was added slowly. The resulting solution was stirred for 16 h at room temperature. The reaction mixture was transferred into 5 mL of distilled water, and the organic phase is expanded by 2 mL of *n*-hexane. After the separation of the organic phase the aqueous phase was extracted three times with 5 mL of *n*-hexane. The collected organic layers were washed with 25 mL of brine, dried over magnesium sulfate, filtered and the solvent was removed in vacuo. The crude product was purified by column chromatography (neutral aluminium oxide, *n*-hexane/dichloromethane gradient from 100/0 to 80/15). The product **4** was obtained as a colorless oil (70%).

NMR spectra are consistent with data Liu ad coworkers published earlier.[7]

4. Irradiation experiments



All irradiations were carried out using a dichroic mirror that selects the wavelength range 280-400 nm, without additional filters. The samples were placed in quartz J. Young NMR tubes and dissolved in deuterated benzene under argon before the irradiation. The exact irradiation time was dependent on the concentrations of the solution. The irradiation times to reach above 95% conversion to the *Dewar* isomer in 0.1 M solutions were 15 minutes for **6**, 30 minutes for **1-2** and 40 minutes for **4**. Due to solubility issues only 0.05 M solutions of **3** were prepared. The irradiations time for **3** was 20-25 minutes. The irradiation yielded the compounds $\mathbf{1}_{\textit{Dewar}}$-$\mathbf{6}_{\mathbf{Dewar}}$ in almost quantitative yield.

Comment on ^{11}B NMR data:

For all compounds the ^{1}H and the ^{13}C-{^{1}H}-spectra were recorded first. To capture the signals of the (quaternary) carbon atoms next to boron many scans are required, therefore these measurements took up to 9 hours. As the ^{11}B NMR spectra were recorded after the ^{13}C-{^{1}H}-spectra, some of the *Dewar* isomer already reacted back to the dihydroazaborinine during the measurement. For that reason, a small peak of the compound **1**-**4** or **6** is observable in the respective ^{11}B spectrum.

NMR data of $\mathbf{1}_{Dewar}$

^{1}H-NMR (600 MHz, $\mathbf{C_6D_6}$): δ =7.39 (m, 2H, H-14), 6.73 (m, 2H, H-15), 6.52 (br. m, 2H, H-4), 6.23 (d, $^{3}J_{HH}$ = 2.19 Hz, 2H, H-5), 4.61 (ps. t, $^{3}J_{HH}$ = 2.19 Hz, 2H, H-6), 3.04 (br. m, 2H, H-3), 1.01 (s, 18H, H-10), 0.29 (s, 6H, H-8), 0.23 (s, 6H, H-8) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (600 MHz, $\mathbf{C_6D_6}$): δ =144.0 (C4), 139.4 (C5), 132.9 (C14), 128.5 (C15), 126.0 (C13), 106.6 (C12) 97.1 (C11), 64.2 (C5), 43.2 (br., C3) 26.5 (C10), 18.4 (C9), -4.8 (C8), -5.4 (C8) ppm.

^{11}B-{^{1}H}-NMR (600 MHz, $\mathbf{C_6D_6}$): δ = 41.5 ppm.

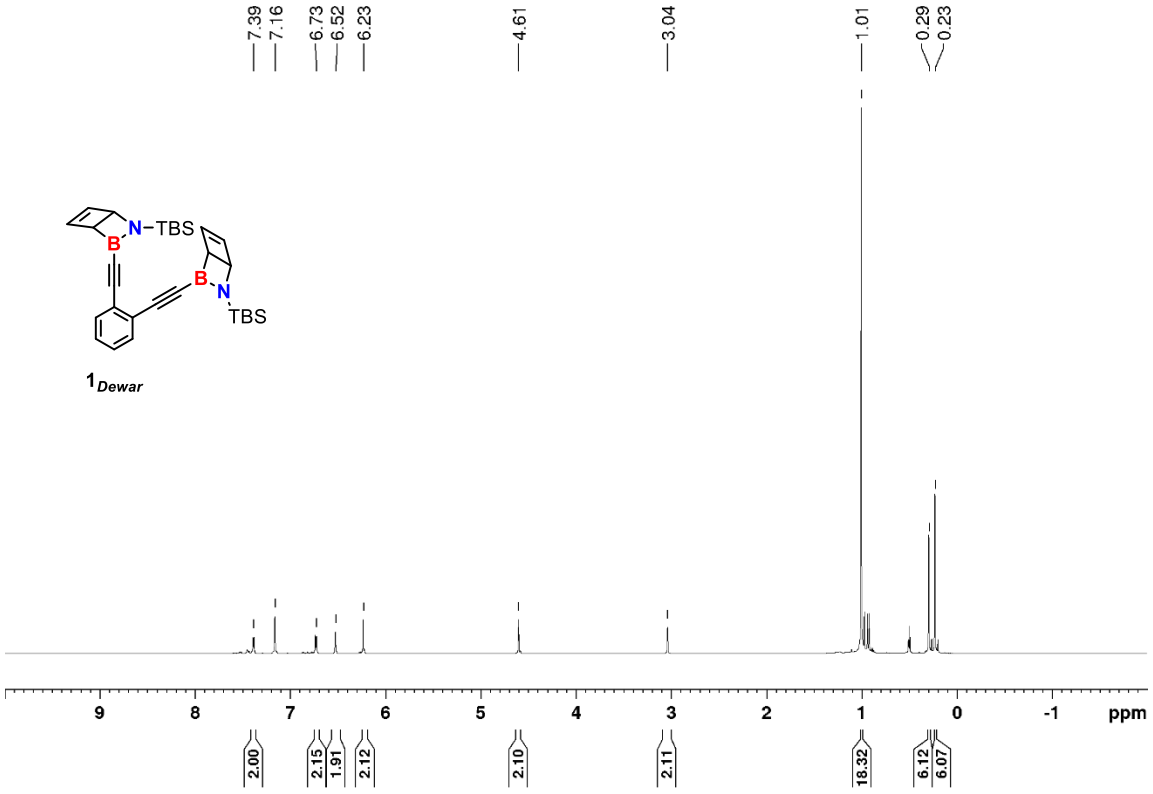


Figure S13. ^{1}H-NMR spectrum of $\mathbf{1}_{Dewar}$ measured in benzene-d_6.

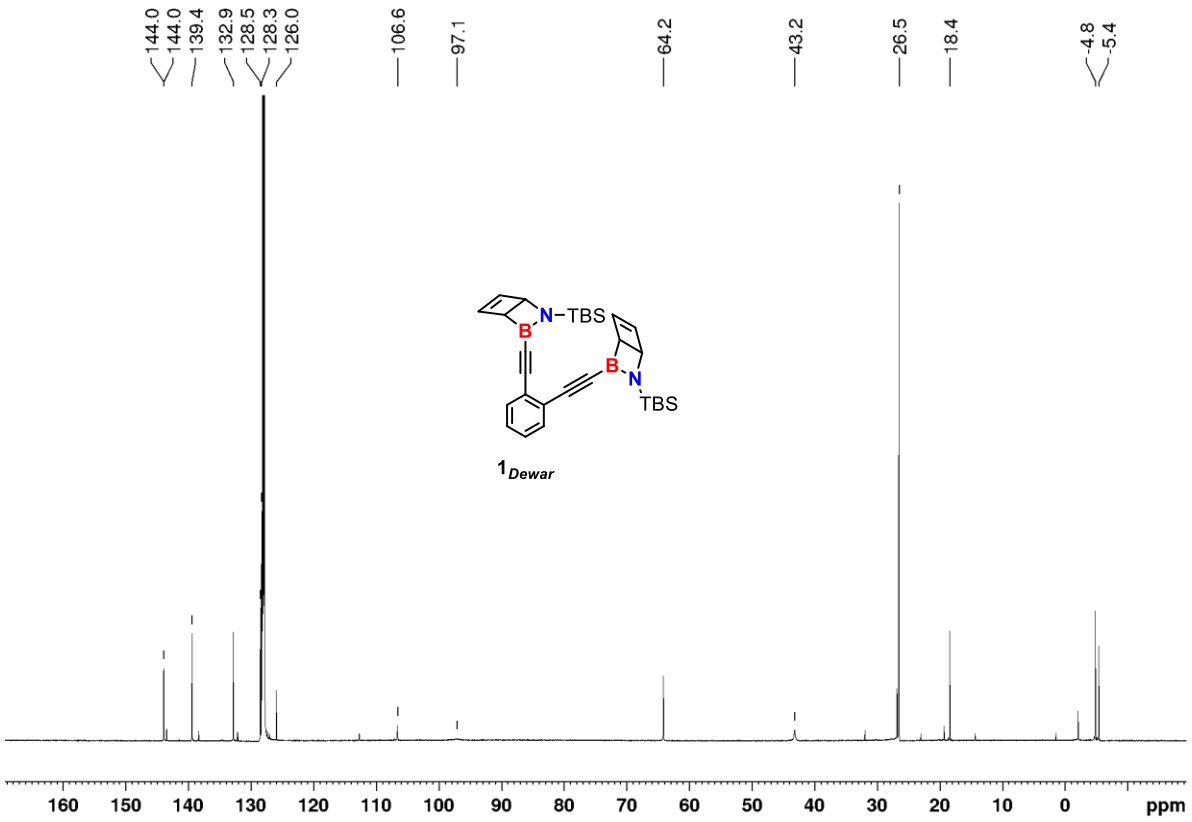


Figure S14. ^{13}C-{^{1}H}-NMR spectrum of **1**$_{Dewar}$ measured in benzene-d_6.

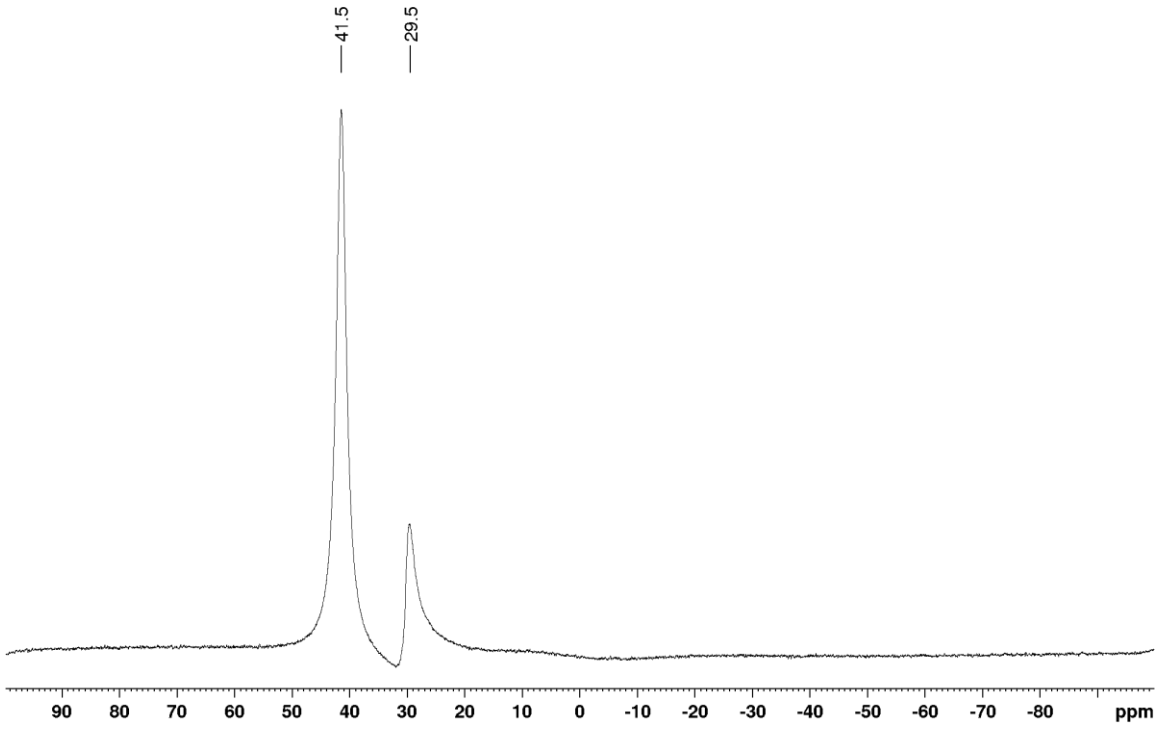


Figure S15. ^{11}B-NMR spectrum of **1**$_{Dewar}$ measured in benzene-d_6.

NMR data of 2_{Dewar}

^{1}H-NMR (600 MHz, **C_6D_6**): δ = 7.84 (ps. t, $^{4}J_{HH}$ = 1.53 Hz, 1H, H-15), 7.28 (dd, $^{3}J_{HH}$ = 7.87 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.53 Hz, 3H H-), 6.72 (t, $^{3}J_{HH}$ = 7.87 Hz, 1H, H-16), 6.46 (m, 2H, H-4), 6.20 (d, $^{3}J_{HH}$ = 2.33 Hz, 2H, H-5), 4.56 (t, $^{3}J_{HH}$ = 2.24 Hz, 2H, H-6), 2.96 (m, 2H, H-3), 0.98 (s, 18H, H-10), 0.21 (s, 6H, H-8), 0.16 (s, 6H, H-8) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (600 MHz, **C_6D_6**): δ = 143.8 (C4), 139.6 (C5), 135.6 (C15), 132.4 (C14), 128.9 (C16), 124.1 (C13), 107.0 (C12), 94.1 (br., C11), 64.2 (C5), 42.9 (br., C3), 26.4 (C10), 18.4 (C9), -5.1 (C8), -5.6 (C8) ppm.

^{11}B-{^{1}H}-NMR (600 MHz, **C_6D_6**): δ = 41.3 ppm.

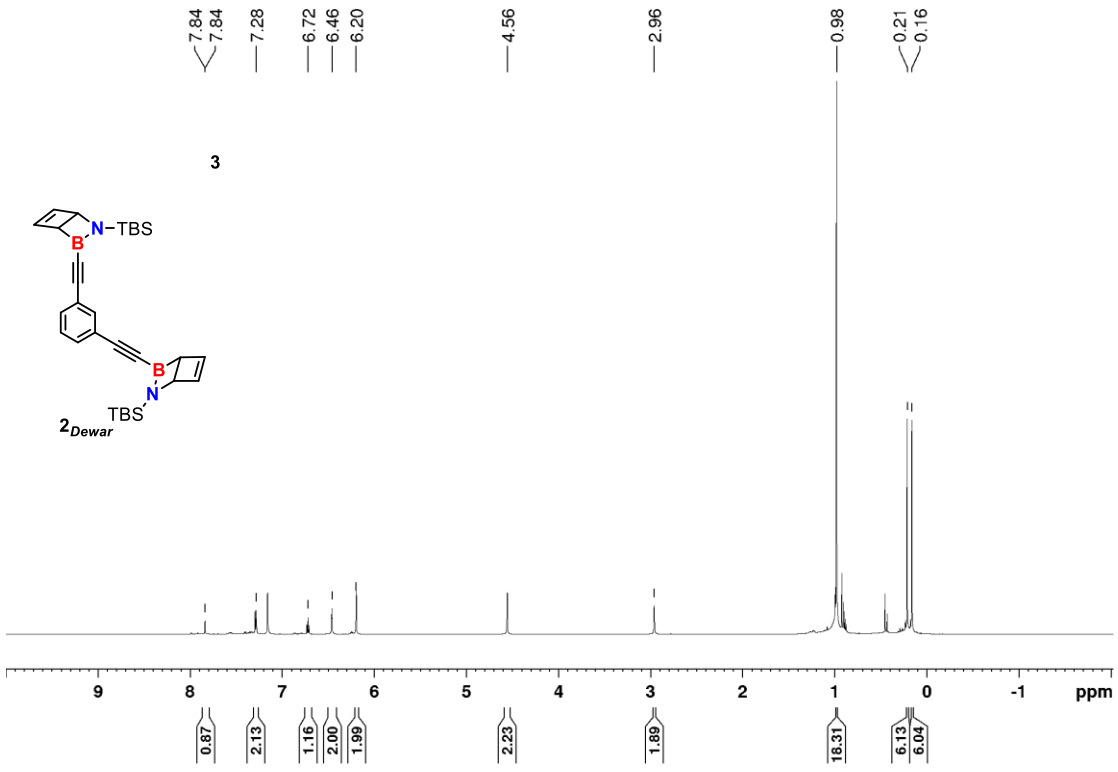


Figure S16. ^{1}H-NMR spectrum of **2_{Dewar}** measured in benzene-d_6.

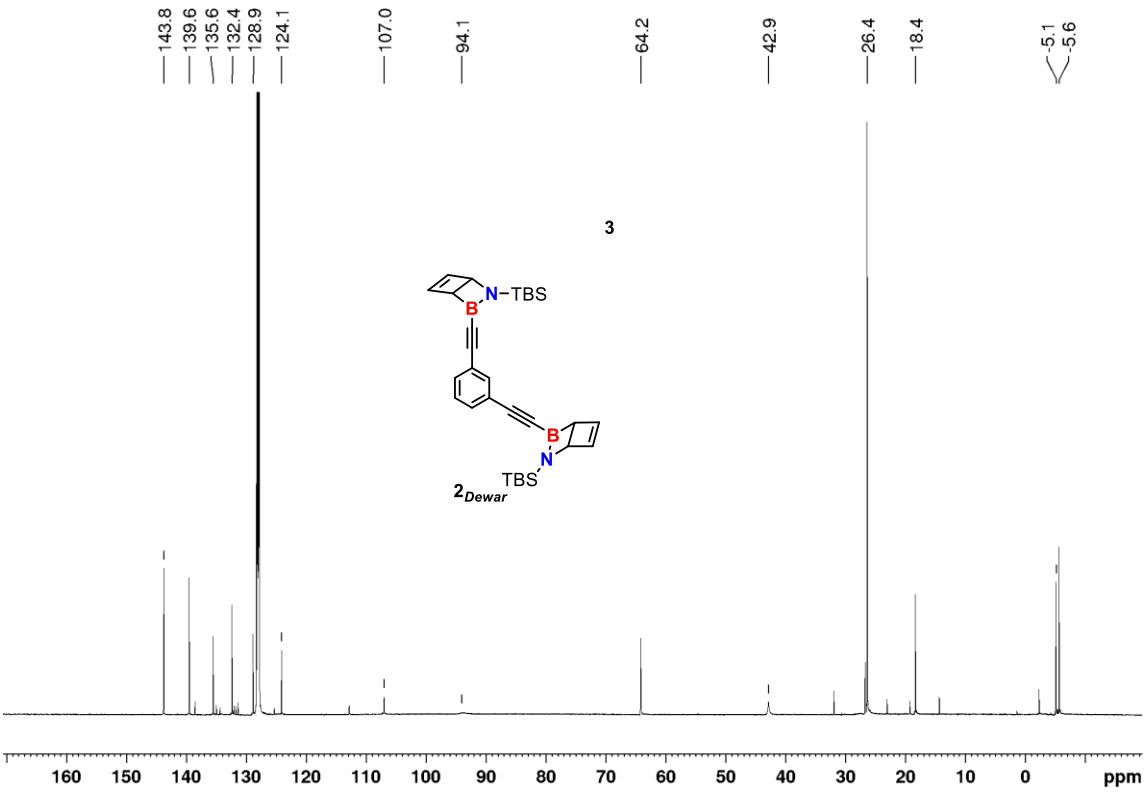


Figure S17. ^{13}C-{^{1}H}-NMR spectrum of **2**$_{Dewar}$ measured in benzene-d_6.

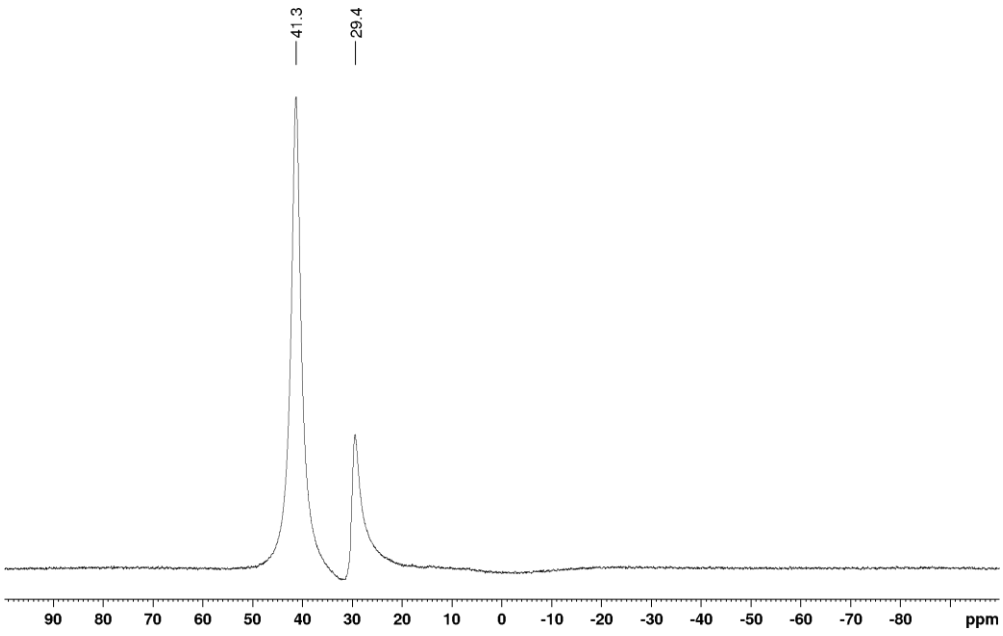


Figure S18. ^{11}B-NMR spectrum of **2**$_{Dewar}$ measured in benzene-d_6.

NMR data of 3_{Dewar}

^{1}H-NMR (600 MHz, $\mathbf{C_6D_6}$): δ = 7.27 (s, 4H, H-14), 6.48 (m, 2H, H-4), 6.21 (d, $^{3}J_{HH}$ = 2.19 Hz, 2H, H-5), 4.57 (t, $^{3}J_{HH}$ = 2.19 Hz, 2H, H-6), 2.98 (m, 2H, H-3), 0.99 (s, 18H, H-10), 0.23 (s, 6H, H-8), 0.18 (s, 6H, H-8) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (600 MHz, $\mathbf{C_6D_6}$): δ = 143.8 (C4), 139.6 (C5), 132.2 (C14), 124.1 (C13), 107.6 (C12), 95.1 (C11), 64.2 (C6), 42.9 (br., C3), 26.4 (C10), 18.4 (C9), -5.1 (C8), -5.6 (C8) ppm.

^{11}B-{^{1}H}-NMR (600 MHz, $\mathbf{C_6D_6}$): δ = 41.5 ppm.

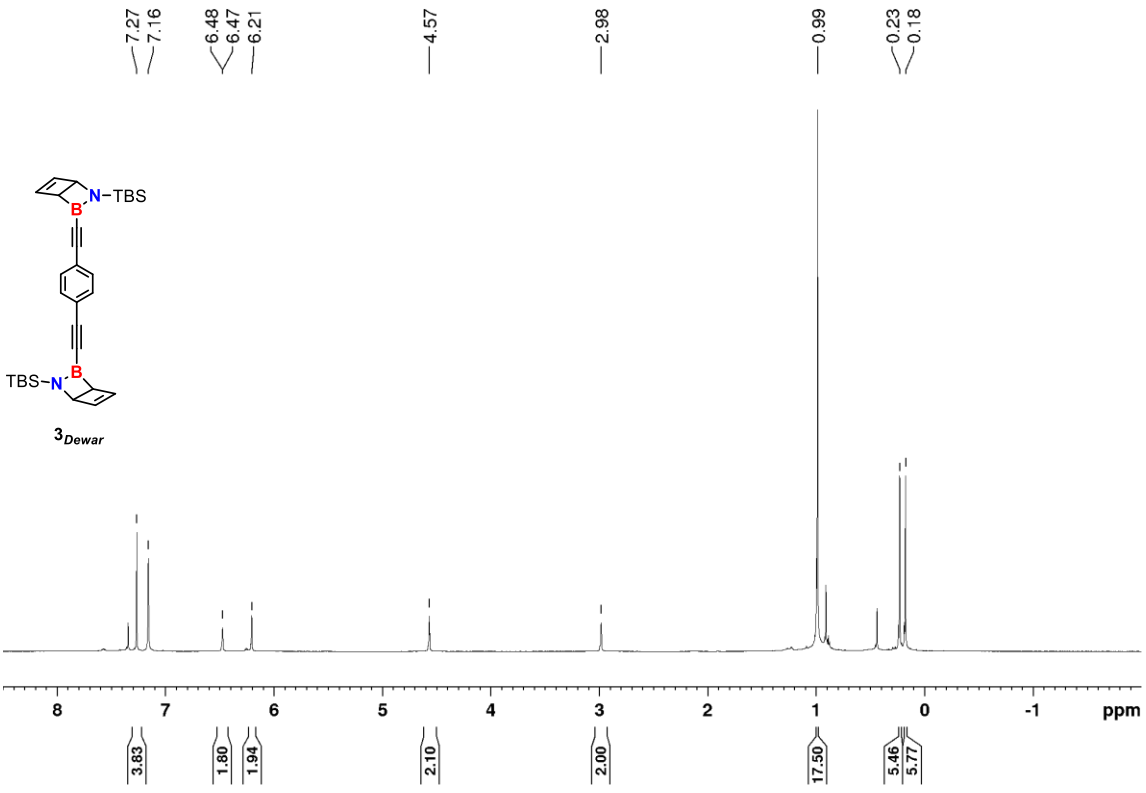


Figure S19. ^{1}H-NMR spectrum of $\mathbf{3_{Dewar}}$ measured in benzene-d_6.

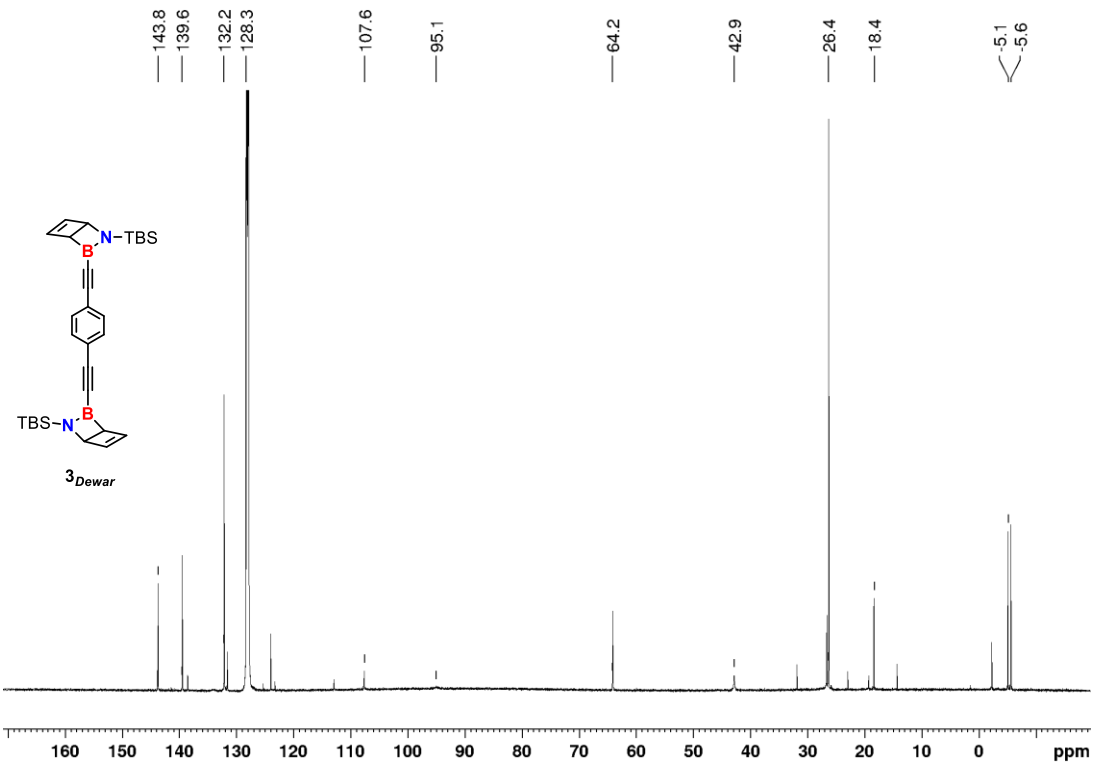


Figure S20. ^{13}C-{^{1}H}-NMR spectrum of **3*Dewar*** measured in benzene-d_6.

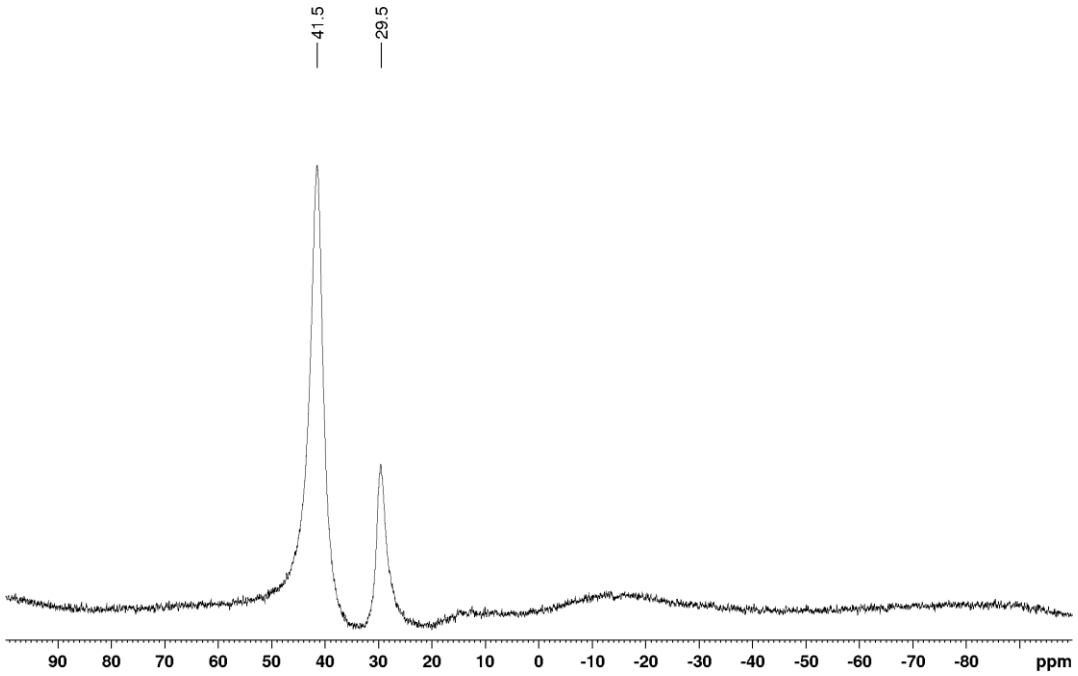


Figure S21. ^{11}B-NMR spectrum of **3*Dewar*** measured in benzene-d_6.

NMR data of 4_{Dewar}

^{1}H-NMR (600 MHz, C_6D_6): δ = 7.65 (s,3H, H-14), 6.45 (m, 2H, H-4), 6.19 (d, $^{3}J_{HH}$ = 2.22 Hz, 2H, H-5), 4.54 (t, $^{3}J_{HH}$ = 2.22 Hz, 2H, H-6), 2.93 (m, 2H, H-3), 0.96 (s, 18H, H-10), 0.19 (s, 6H, H-8), 0.14 (s, 6H, H-8) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (600 MHz, C_6D_6): δ = 143.7 (C4), 139.5 (C5), 135.5 (C14), 124.7 (C13), 105.9 (C12), 94.4 (C11), 64.2 (C6), 42.8 (br., C3), 26.3 (C10), 18.4 (C9), -5.1 (C8), -5.7 (C8) ppm.

^{11}B-{^{1}H}-NMR (600 MHz, C_6D_6): δ = 41.3 ppm.

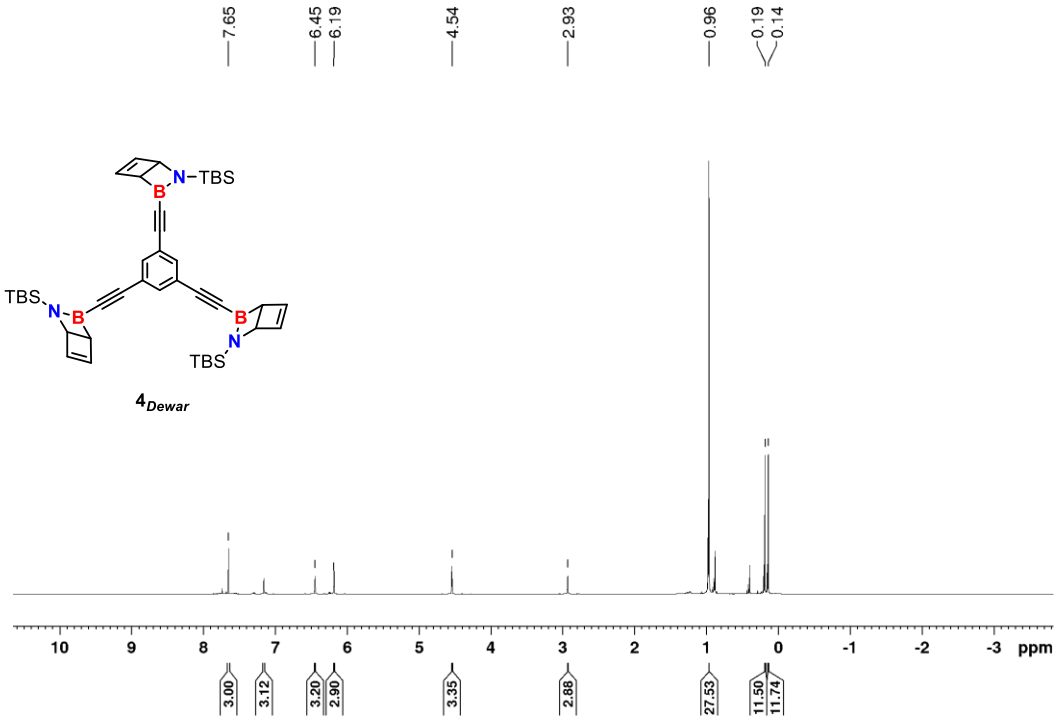


Figure S22. ^{1}H-NMR spectrum of $\mathbf{3}_{Dewar}$ measured in benzene-d_6.

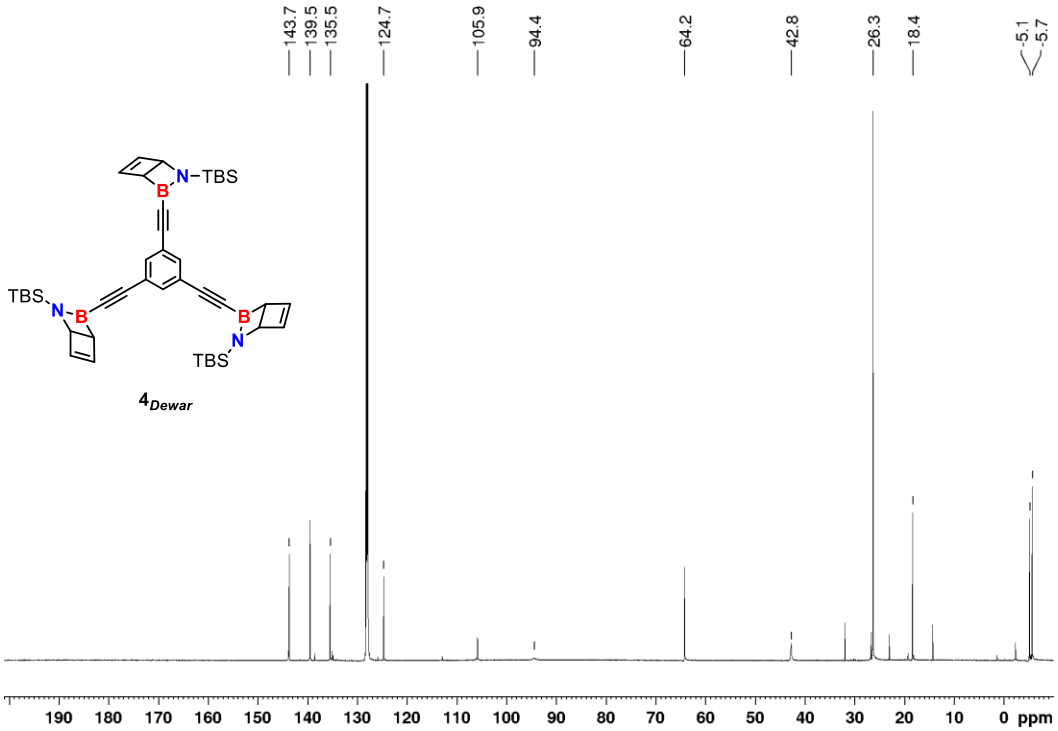


Figure S23. ^{13}C-{^{1}H}-NMR spectrum of $\mathbf{4}_{Dewar}$ measured in benzene-d_6.

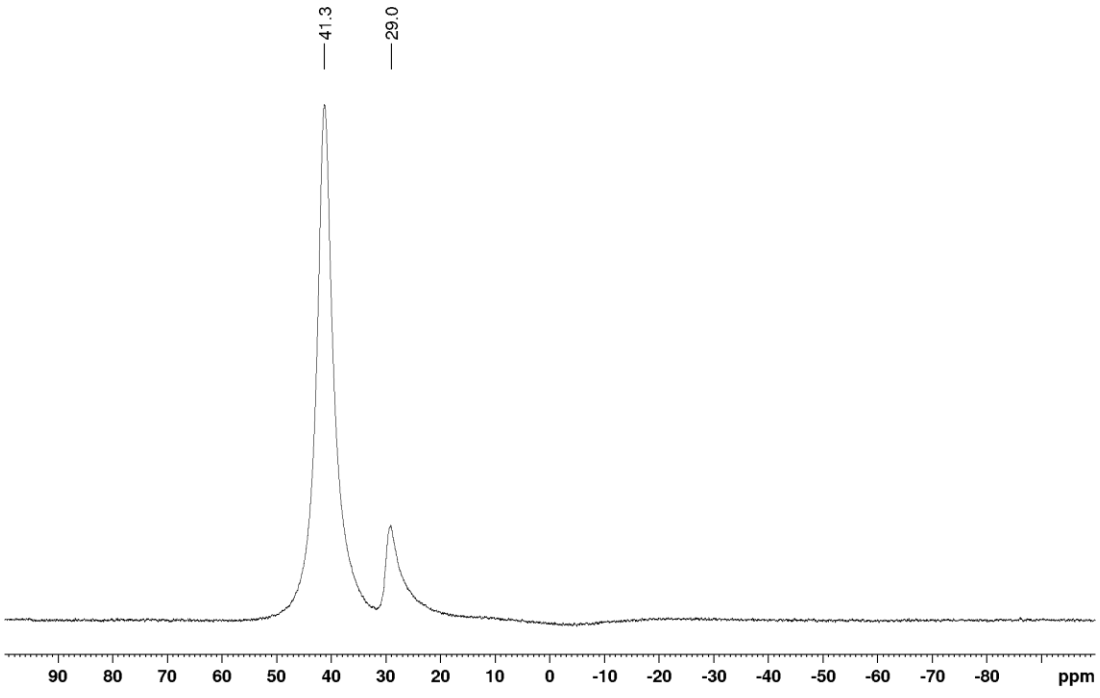


Figure S24. ^{11}B-NMR spectrum of $\mathbf{4}_{Dewar}$ measured in benzene-d_6.

NMR data of 6_{Dewar}

^{1}H-NMR (600 MHz, C_6D_6): δ = 7.48 (m, 2H, H-14), 6.94 (m, 3H, H-15/16), 6.48 (m, 1H, H-4), 6.22 (d, $^{3}J_{HH}$ = 2.29 Hz, 1H, H-5), 4.58 (t, $^{3}J_{HH}$ = 2.29 Hz, 1H, H-6), 3.00 (m, 1H, H-3), 1.00 (s, 9H, H-10), 0.25 (s, 3H, H-8), 0.19 (s, 3H, H-8) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (600 MHz, C_6D_6): δ =143.8 (C4), 139.6 (C3), 132.3 (C14), 129.0 (C16), 128.6 (C15), 123.7 (C13), 107.9 (C12) 64.1 (C6), 43.0 (C3), 26.4 (C10), 18.4 (C9), -5.1 (C8), -5.6 (C8) ppm.

^{11}B-{^{1}H}-NMR (600 MHz, C_6D_6): δ = 40.0 ppm.

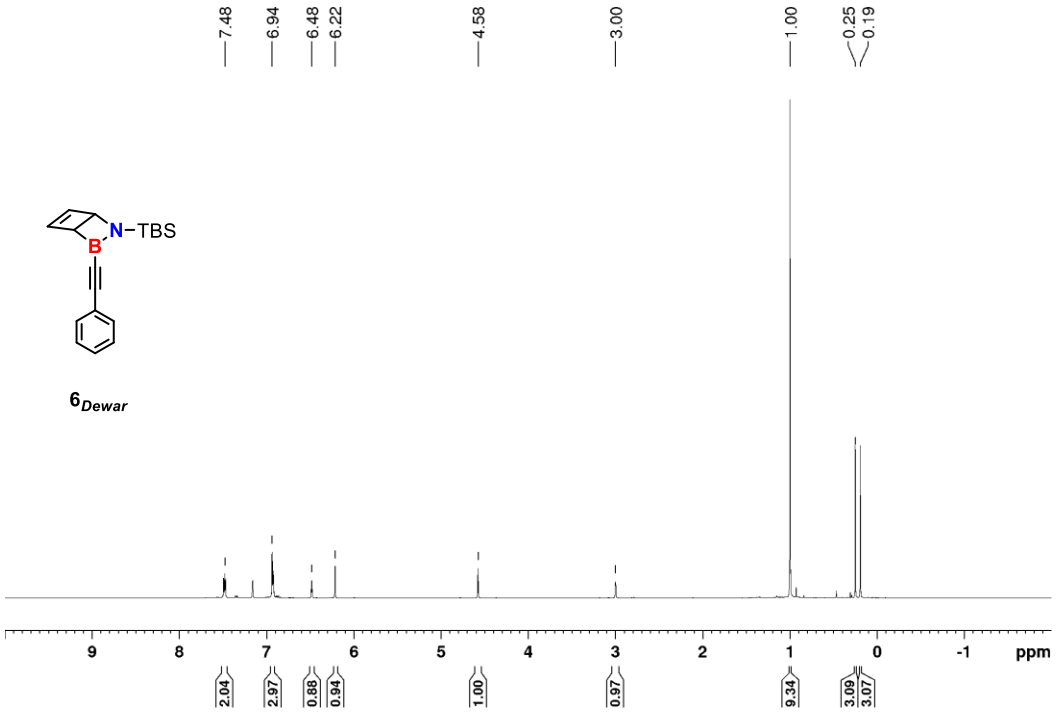


Figure S25. ^{1}H-NMR spectrum of 6_{Dewar} measured in benzene-d_6.

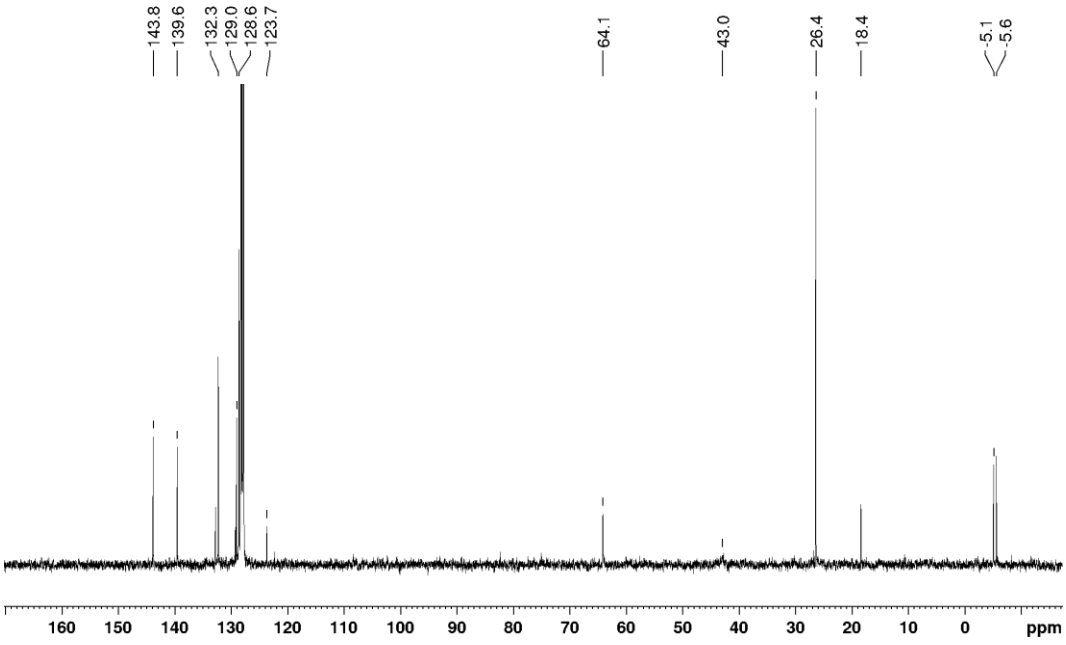


Figure S26. ^{13}C-{^{1}H}-NMR spectrum of **6**$_{Dewar}$ measured in benzene-d_6.

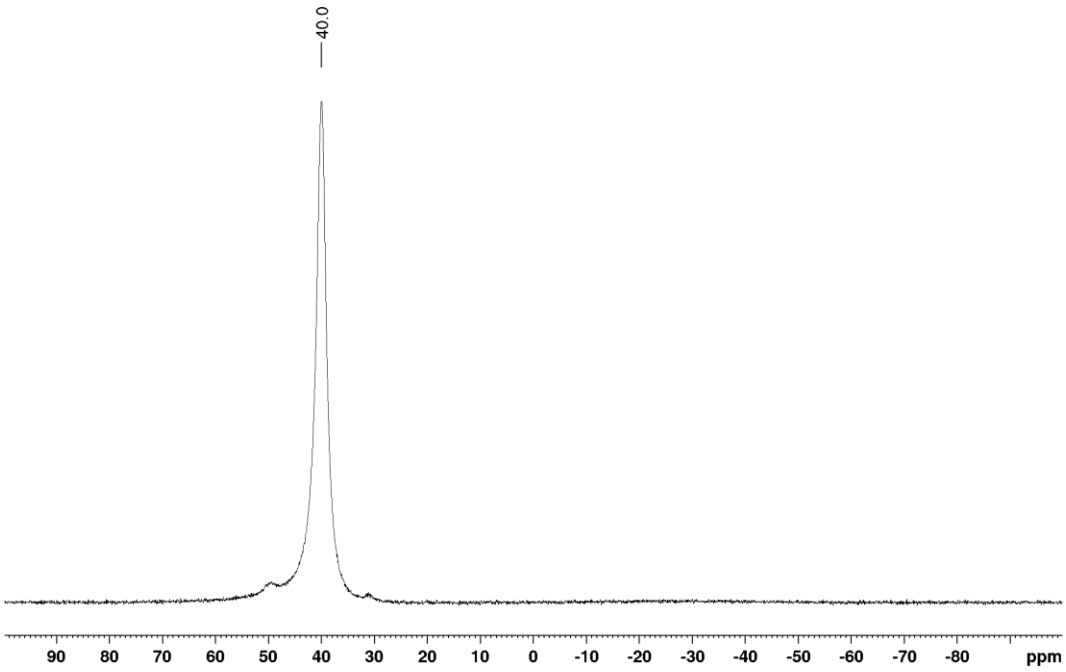


Figure S27. ^{11}B-NMR spectrum of **6**$_{Dewar}$ measured in benzene-d_6.

5. Kinetic experiments

Kinetic studies: The kinetic constants were measured for T = 348, 343, 338 and 333 K using NMR spectroscopy (Bruker Avance III HDX 600) in case of **1**, **2**, **4** and **6**, while T = 330, 335, 340 and 345 K were analysed for **3**. For each temperature one experiment was performed. A 0.1 M solution of the given *Dewar* species in dried, degassed, deuterated benzene was placed in a J. Young quartz tube. The sample was allowed to reach the desired temperature, then every 5 min a ^{1}H NMR spectrum was recorded (16 scans; total experiment time = 126 s) for at least 3 half-life periods.

Table S1: Duration of the kinetic NMR measurements at the four different temperatures for the compounds **1-5**.

T in K	t (h) for **1**	t (h) for **2**	t (h) for **3**	t (h) for **4**	t (h) for **6**
333	16.5	10.5	16 [a]	10.5	12
338	9	5	8 [b]	9	8.5
343	3	3	4 [c]	2.5	3.5
348	2	1.5	2 [d]	1.7	1.5

a: measured at 330 K, b: measured at 335 K, c: measured at 340 K, d: measured at 345 K.

For determining the rate constants, the integrals of the signals of the TBS-methyl groups were used. The experiments yielded the following rate constants.

Table S2: Rate constants for the first, second and third ring opening (ro) at the four different temperatures for the compounds **1-5**.

T in K		k ($s^{-1}\cdot10^4$) for **1**	k ($s^{-1}\cdot10^4$) for **2**	k ($s^{-1}\cdot10^4$) for **3**	k ($s^{-1}\cdot10^4$) for **4**	k ($s^{-1}\cdot10^4$) for **6**
333	1. ro	2.068	2.416	1.763 [a]	4.207	0.537
	2. ro	1.382	1.302	1.194 [a]	2.844	-
	3. ro	-	-	-	1.430	-
338	1. ro	3.470	3.914	2.981 [b]	5.771	0.859
	2. ro	2.372	2.780	2.463 [b]	6.210	-
	3. ro	-	-	-	2.942	-
343	1. ro	6.216	7.050	5.048 [c]	11.10	1.323
	2. ro	3.838	5.110	4.228 [c]	9.766	-
	3. ro	-	-	-	4.537	-
348	1. ro	10.20	11.10	7.610 [d]	18.00	2.144
	2. ro	6.233	6.969	6.784 [d]	15.20	-
	3. ro	-	-	-	7.925	-

a: measured at 330 K, b: measured at 335 K, c: measured at 340 K, d: measured at 345 K.

Arrhenius treatment of the measured data

The Arrhenius equation is expressed as follows:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}}$$

A denotes the pre-exponential factor, R is the universal gas constant, k represents the rate constant, T is the absolute temperature, and E_a corresponds to the activation energy (activation barrier). By taking the natural logarithm, the equation can be rearranged into the following form:

$$\ln(k) = ln\,(A) - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

If ln(k) is plotted against the reciprocal temperature (1/T), this yields a straight line of the general form

$$y = a + b \cdot x$$

with a being the y-intercept and b is the slope. Consequently, the y-intercept a and the slope b of the Arrhenius plot correlate with the activation barrier and the pre-exponential factor A, respectively, as described by the following equations.

$$A = e^{a}$$

$$E_a = -b \cdot R$$

The Arrhenius plot derived from the experimental data, along with the equations of the corresponding linear fits, are presented below.

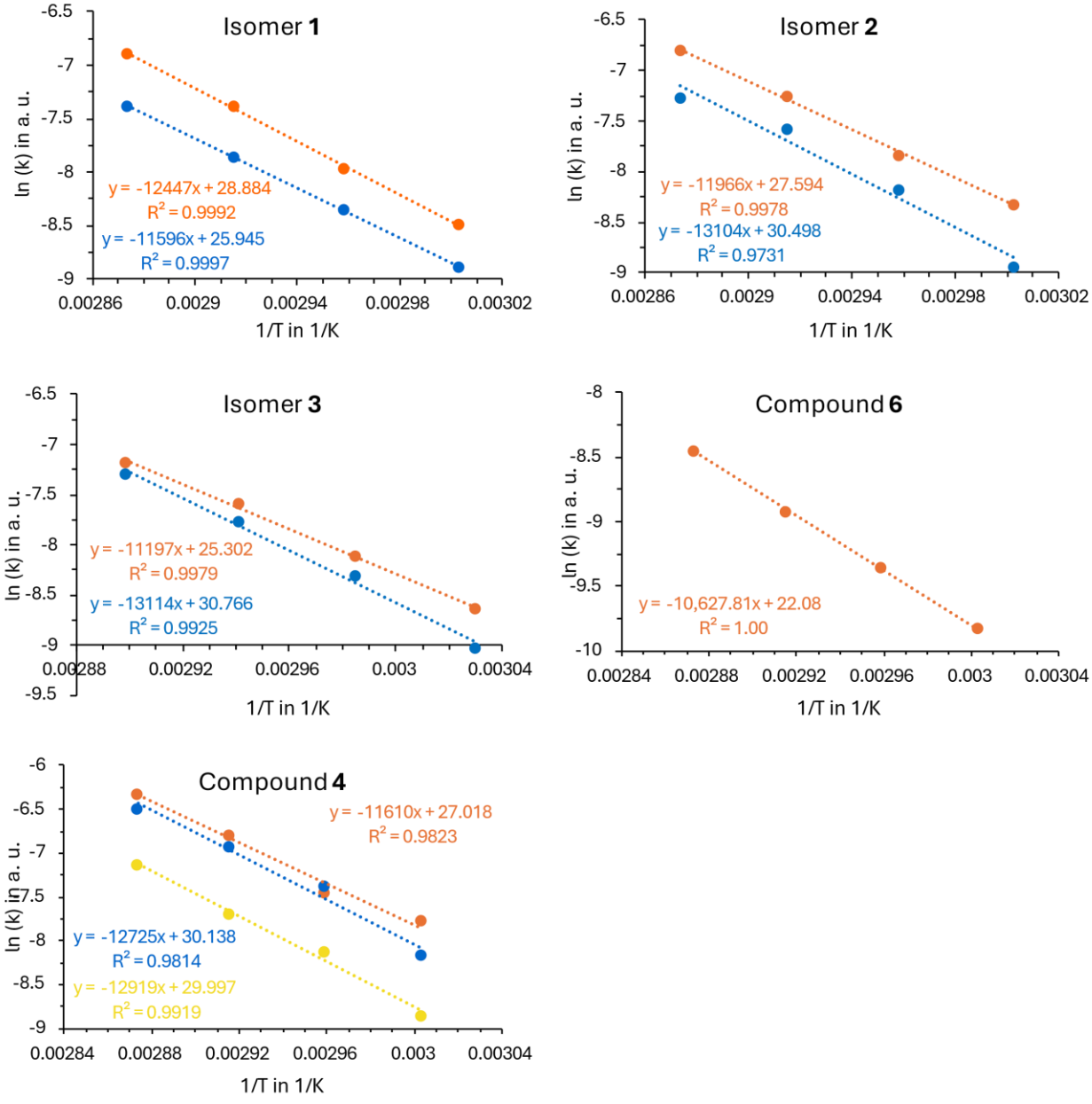


Figure S28: Arrhenius plots for the compounds **1-5**. The first ring opening is given in orange, the second ring opening is given in blue and the third ring opening is given in yellow.

Eyring treatment of the data

The Eyring equation is expressed as follows:

$$k = \frac{k_B T}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S^{\ddagger}}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H^{\ddagger}}{R \cdot T}}$$

κ denotes the transmission coefficient, R is the universal gas constant, k_B gives the Boltzmann constant, h is the Planck constant, k represents the rate constant, T is the absolute temperature, and $\Delta S^{\ddagger}$ and $\Delta H^{\ddagger}$ corresponds to the entropy or enthalpy of activation. One can put this equation into the following form:

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = -\frac{\Delta H^{\ddagger}}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln\left(\frac{k_B}{h}\right) + \frac{\Delta S^{\ddagger}}{R}$$

If ln(k/T) is plotted against the reciprocal temperature (1/T), this yields a straight line of the general form

$$y = a + b \cdot x$$

with a being the y-intercept and b is the slope. Consequently, the y-intercept a and the slope b of the Eyring plot correlate with the entropy of activation and the enthalpy of activation, respectively, as described by the following equations.

$$\Delta S^{\ddagger} = \left(a - ln\left(\frac{k_B}{h}\right)\right) \cdot R$$

$$\Delta H^{\ddagger} = -b \cdot R$$

The Eyring plots derived from the experimental data, along with the equations of the corresponding linear fits, are presented below.

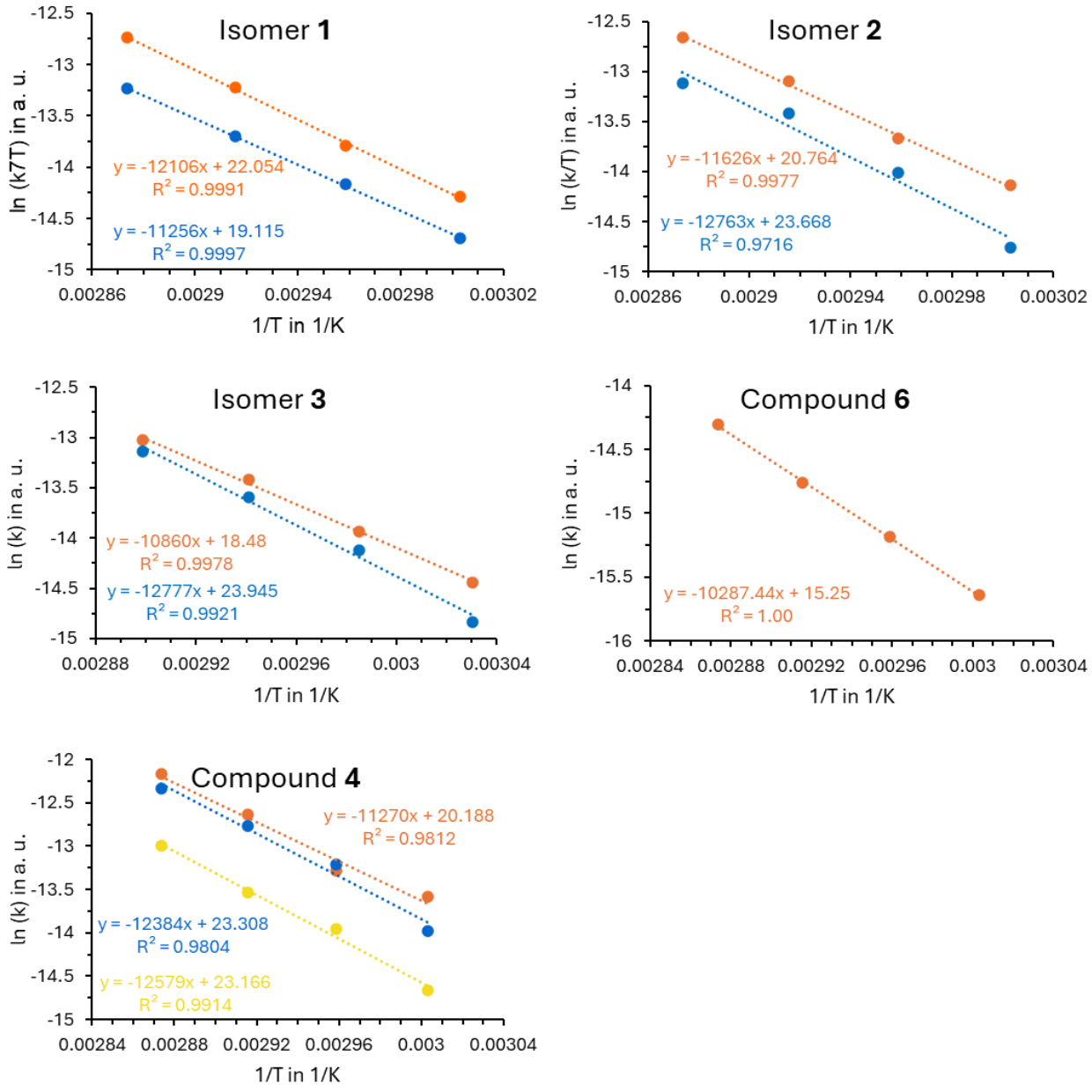
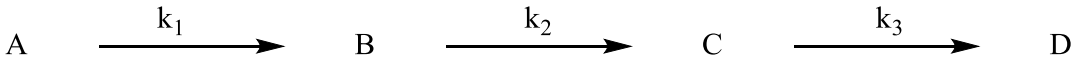


Figure S29. Eyring plots of the compounds **1-5**. The first ring opening is given in orange, the second ring opening is given in blue and the third ring opening is given in yellow.

Derivation of the time dependence of the concentrations

For deriving the concentration dependence, the following assumptions are made. The reaction under consideration is of the type:



The three processes are assumed to follow irreversible first order kinetics and have the rate constants k_1, k_2 and k_3. This is in very good agreement with our experimental findings considering their behavior once the previous species or intermediate has mainly disappeared. The initial concentration of compound A is A_0 = 1. While the initial concentrations of B and C are $B_0 = C_0 = 0$.

Compound A follows a simple first order kinetic, therefore its concentration is given as:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1 \cdot [A]$$

This equation can be transformed to

$$\frac{d[A]}{[A]} = -k_1 \cdot dt$$

An integration from A_0 to A (left side) or 0 to t (right side), respectively, results in

$$\ln[A] - \ln A_0 = -k_1 \cdot t$$

which finally rearranges to the well-known formula equation 1.

$$[\boldsymbol{A}] = \boldsymbol{A_0} \cdot \boldsymbol{e^{-k_1 \cdot t}} \qquad \textit{(S1)}$$

For compound B the time dependence of the concentration can be described as:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 \cdot [A] - k_2 \cdot [B]$$

If equations 1 is inserted in this term it can be rearranged to

$$\frac{d[B]}{dt} + k_2 \cdot [B] = k_1 \cdot A_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t}$$

This is a differential equation of the general form

$$\frac{dy}{dx} + f(x) \cdot y = g(x)$$

which can be simplified using the integrating factor method. For this, both sides are multiplied by

$$e^{\int f(x)dx} = e^{\int k_2 dt} = e^{k_2 t}$$

to give:

$$e^{k_2 t} \cdot \frac{d[B]}{dt} + e^{k_2 t} \cdot k_2 \cdot [B] = k_1 \cdot A_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t} \cdot e^{k_2 t}$$

This is equivalent to

$$\frac{d\left([B] \cdot e^{k_2 t}\right)}{dt} = k_1 \cdot A_0 \cdot e^{(k_2 - k_1) \cdot t}$$

Now an integration from B_0 to B (left side) or 0 to t (right side), respectively, results in

$$[B] \cdot e^{k_2 t} - B_0 \cdot e^0 = \frac{k_1 \cdot A_0}{k_2 - k_1} \cdot \left(e^{(k_2 - k_1) \cdot t} - 1\right)$$

As mentioned earlier, we assume $B_0 = 0$, which results in the following equation 2 for the time dependence of the concentration of compound B.

$$[\boldsymbol{B}] = \frac{\boldsymbol{k_1 \cdot A_0}}{\boldsymbol{k_2 - k_1}} \cdot \left(\boldsymbol{e^{-k_1 \cdot t} - e^{-k_2 \cdot t}}\right) \qquad \textit{(S2)}$$

The concentration of the second intermediate C can finally be described as

$$\frac{d[C]}{dt} = k_1 \cdot [A] + k_2 \cdot [B] - k_3 \cdot [C]$$

If the equations 1 and 1 are inserted into this term it transfers to

$$\frac{d[C]}{dt} + k_3 \cdot [C] = k_1 \cdot A_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t} + k_2 \cdot \frac{k_1 \cdot A_0}{k_2 - k_1} \cdot \left(e^{-k_1 \cdot t} - e^{-k_2 \cdot t}\right)$$

Here as described above the integrating factor method is used. It applies that

$$e^{\int f(x)dx} = e^{\int k_3 dt} = e^{k_3 t}$$

leading to the following equation.

$$e^{k_3 t} \cdot \frac{d[C]}{dt} + e^{k_3 t} \cdot k_3 \cdot [C] = k_1 \cdot A_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t} \cdot e^{k_3 t} + \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot A_0}{k_2 - k_1} \cdot \left(e^{(k_3 - k_1) \cdot t} - e^{(k_3 - k_2) \cdot t}\right)$$

This can be simplified to

$$\frac{d\left([C] \cdot e^{k_3 t}\right)}{dt} = k_1 \cdot A_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t} \cdot e^{k_3 t} + \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot A_0}{k_2 - k_1} \cdot \left(e^{(k_3 - k_1) \cdot t} - e^{(k_3 - k_2) \cdot t}\right)$$

An integration from C_0 to C (left side) or 0 to t (right side), respectively, while taking into account that $C_0 = 0$, results in

$$[C] \cdot e^{k_3 t} = \frac{k_1 \cdot A_0}{k_2 - k_1} \cdot \left\{ -\frac{k_1 \cdot 2k_2}{k_1 - k_3}\left(e^{(k_3 - k_1) \cdot t} - 1\right) - \frac{k_2}{k_2 - k_3}\left(e^{(k_3 - k_2) \cdot t} - 1\right) \right\}$$

Ultimately equation 3 is obtained.

$$\boldsymbol{[C] = \frac{k_1 \cdot A_0}{k_2 - k_1} \cdot \left\{ -\frac{k_1 \cdot 2k_2}{k_1 - k_3}\left(e^{-k_1 \cdot t} - e^{-k_3 \cdot t}\right) - \frac{k_2}{k_2 - k_3}\left(e^{-k_2 \cdot t} - e^{-k_3 \cdot t}\right) \right\}} \qquad \textit{(S3)}$$

Concentrations profiles

In the following selected concentrations profiles of compounds **1**-**4** are illustrated upon heating.

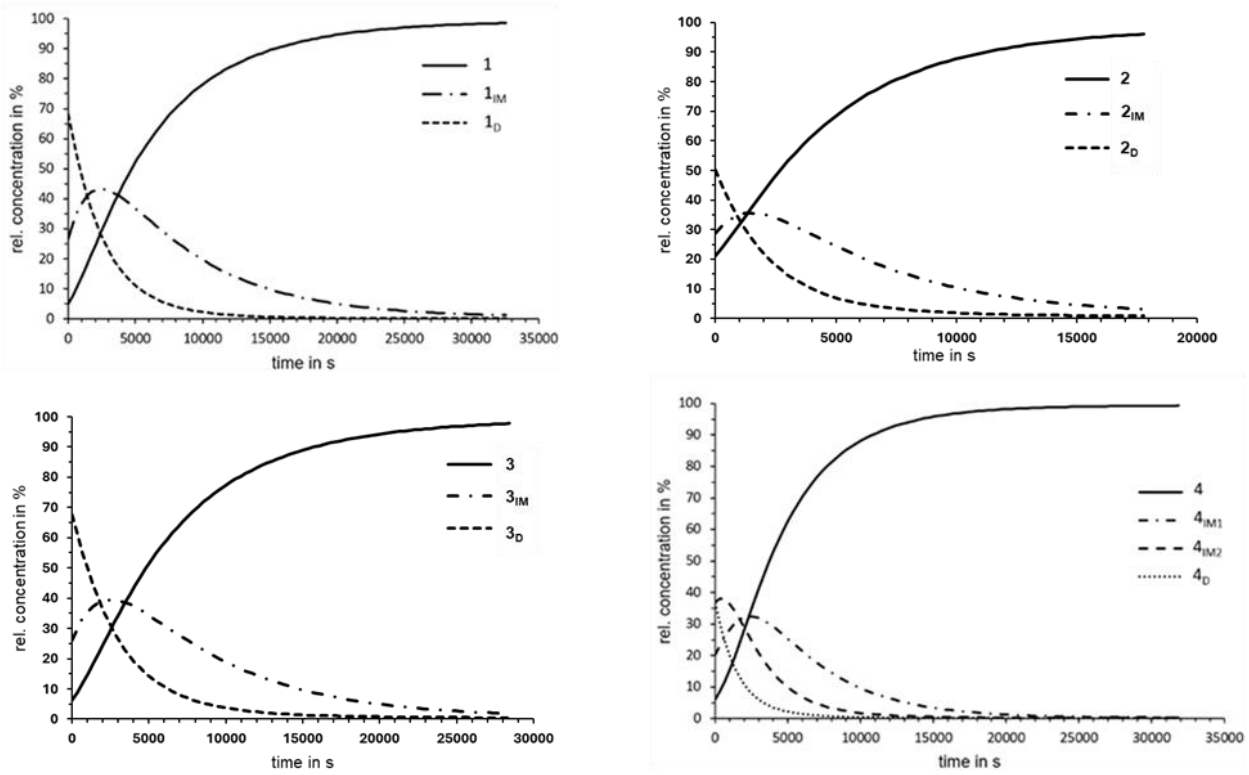


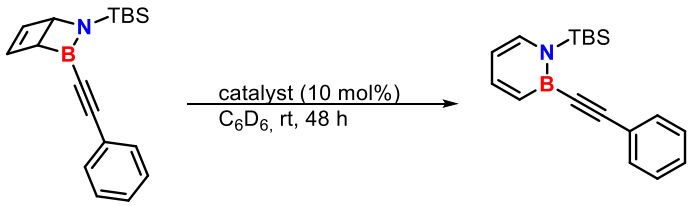
Figure S30. Concentration changes of dihydroazaborinine **1-4**, there corresponding intermediate **1-4$_{IM}$** and *Dewar* isomer **1-4$_{D}$** upon constant heating upon heating. **1** at 338 K for 10 h (left top), **2** at 338 K for 5 h (top right), **3** at 335 K for 8 h (bottom left) and **4** at 338 K for 9 h (bottom right).

6. Catalytic ring opening

Catalytic back conversion of 6

The catalytic cycloreversion of **6** was investigated utilising Wilkinson's catalyst and several Lewis acids known to be active for similar systems.[6, 8] Wilkinson's catalyst proved to be non-suiTable S, as mainly decomposition of the Dewar isomer was observed *via* ^{1}H NMR (**Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**). In contrast, Lewis acidic catalysts proved to be a viable alternative. Especially Ag^+ salts with weakly coordinating anions were active. Hereby, $Ag[Al(OC(CF_3)_3]_4$ enabled full conversion after 36 h at a catalyst loading of 10 mol% at room temperature without observable decomposition *via* ^{1}H NMR.

Table S3. Catalyst screening for the cycloreversion of 6 in C6D6 at room temperature.



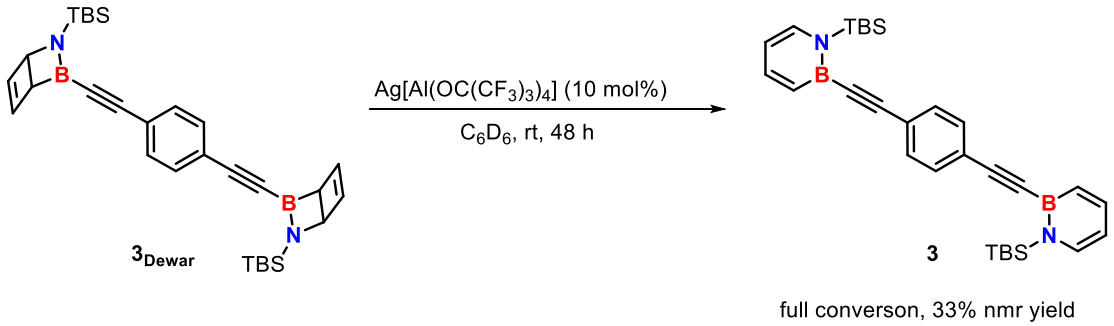
$\mathbf{6_{Dewar}}$ **6**

entry	catalyst	loading (mol%)	time (h)	conversion (%)
1	$Rh(PPh_3)_3Cl$	10	24	decomposition
2	$PdCl_2(MeCN)_2$	100	120	*quant.*, minor decomposition
3	$Cu(C_6H_5F)_{0.6}[Al(OC(CF_3)_3)_4]$	10	120	23
4	$AgSbF_6$	10	46	51
5	$Ag[Al(OC(CF_3)_3)_4]$	10	36	*quant.*
6	AuCl	50	120	78, slight decomposition

Reaction conditions: $\mathbf{6_{Dewar}}$ (entry **1**: 27 µmol; entry **2**: 15 µmol; entry **3**: 17 µmol; entry **4**: 29 µmol; entry **5**: 17 µmol; entry **6**: 21 µmol;) in 0.4 mL C_6D_6.

Catalytic back conversion of 3

As $Ag[Al(OC(CF_3)_3]_4$ showed promising activity for the monomeric **3** it was also investigated for the dyad **3** (4.5 µmol in C_6D_6). Hereby, 10 mol% $Ag[Al(OC(CF_3)_3]_4$ at room temperature within 48 h reached full conversion of **3**. While this cycloreversion was accompanied by decomposition, it generally shows, that a Lewis acidic catalytic system could be optimized.



full converson, 33% nmr yield

7. Cyclability

As the same sample was used for the kinetic experiments, without interim processing, the experimets provide insight into the stability over four isomerization cycles. No internal standard was added for the kinetic experiments. In case of the ortho dyad **1** neigther the signals of the dihydroazaborinin, the intermediate $\mathbf{1}_{IM}$ nor the signals of $\mathbf{1}_{Dewar}$ overlap with the residual solvent signal of benzene. Therefore this signal was utilized as a reference for the integration. As shown in Table S S2 and Figure S S31 with this approach the decomposition per full isomerization cycle to the Dewar and back to the dihydroazaborinin can be estimated to 0.75% for compound **1**.

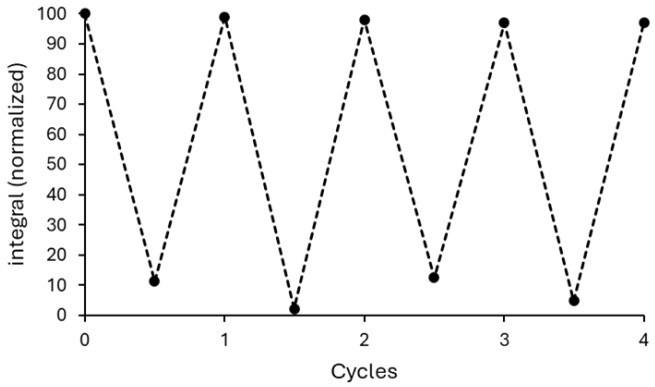


Figure S31. Normalized integrals of dihydroazaborinine **1** with reference to the residual solvent signal of C_6D_6. One cycle includes irradiation (photoisomerization) and thermal backreaction.

Table S4. Absolute values of the normalized integrals of dihydroazaborinin **1** with reference to the residual solvent signal of deuterated benzene as well as the temperature in the heating step

Cycle	norm. int. **1**	comment
0	100	starting material
1	11	irradiated for 30 min
	99	heated to 348 K
2	2	irradiated for 30 min
	98	heated to 338 K
3	12	irradiated for 30 min
	97	heated to 343 K
4	5	irradiated for 30 min
	97	heated to 333 K

For the compounds **2**-**4** and **6** it is qualitatively apparent that only minor decomposition is observed in four cycles. A comparison with the residual solvent signal is not possible in these cases because signals overlap with the solvents one. Therefore, no quantitative evaluation can be performed here. However, only very small new signals appear in silyl region of the NMR spectrum. Additionally, since no cloudiness or precipitation is observed in the solution, it can be assumed that potential impurities or decomposition products remain in solution and can be detected by NMR. If larger parts of the sample decompose, this should therefore lead to noticeable new signals.

8. DSC measurements

Sample preparation

In separate quartz J. Young the dihydroazaborinines **1**-**4** and **6** were weight in using a fine scale, with an accuracy of 0.01 mg. These NMR tubes were then transferred to a glovebox and non-deuterated mesitylene was added via a *Hamilton* syringe. The exact masses and volumes used can be found in **Table S5**. Each sample was irradiated with UV light of 280-400 nm and the conversion was qualitatively judged *via* ^{1}H and ^{11}B NMR spectroscopy. The tubes were again transferred to a glovebox. With an Eppendorf pipette 10 to 20 µL of this solution were transferred to pre-weighted aluminium crucibles. The crucibles were sealed with, also pre-weighted, concave lids in the glovebox. Usually, the curvature of the lid faces downward to ensure that the lid can be placed easily and perfectly centered on the crucible, preventing it from slipping before pressing. Since the crucibles had a relatively high fill level, capillary effects caused some solution to be drawn between the crucible and the lid or even completely out. As a consequence, such crucibles were often not airtight. Therefore, the lids were always placed with the curvature facing upward, keeping the contact surface between the crucible and the lid clean and ensuring that the capsules were properly sealed. The amount of solution was cross-checked by weighing on the fine scale. To about 0.1 mL of the mesitylene solution DCM-$d_2$was added, proton and ^{11}B NMR spectra were recorded and out of this data the conversion of the photoisomerization was determined.

Measurements

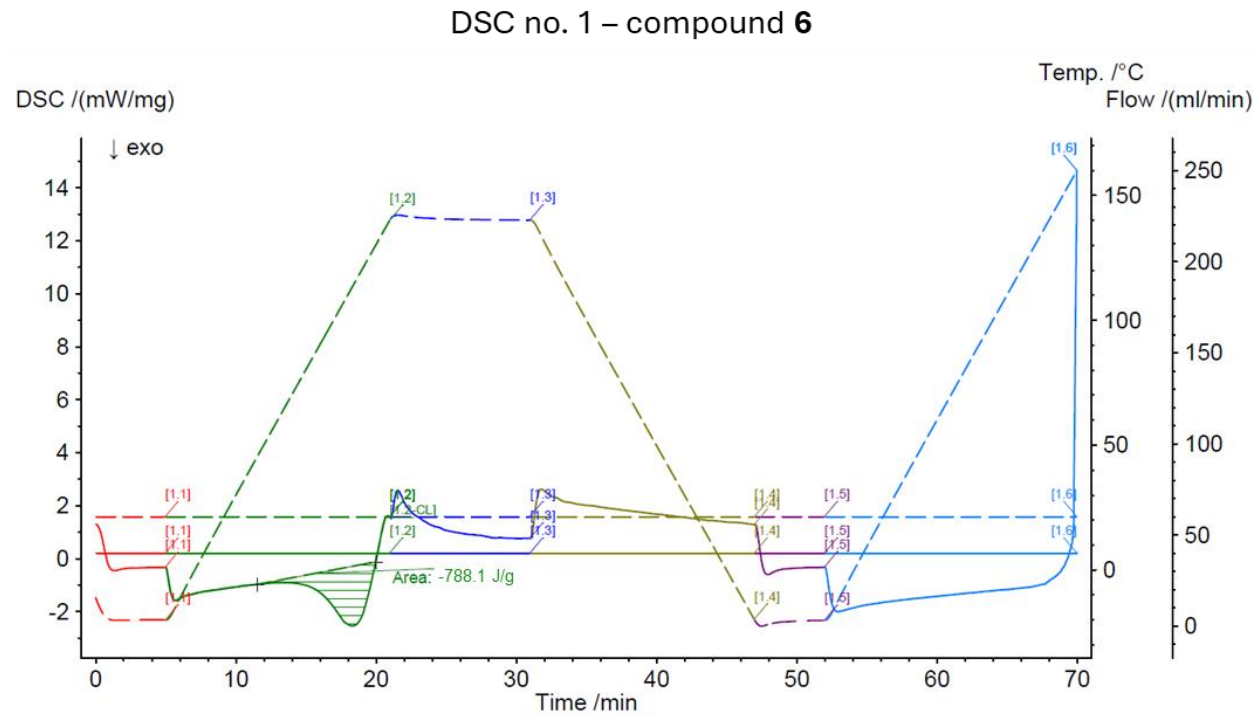
In each measurement a temperature of -20 °C was held for 10 minutes before heating. The isomers **1**, **2** and compound **4** were then heated up to 160 °C with a rate of 1 K/min. This temperature was held for 20 minutes, reduced back to -20 °C (rate: 1 K/min) and held for 10 minutes. To ensure that the energy release is complete each sample was then heated up a second time to 160 °C.

For reference compound **6** the maximum temperature was set to 140 °C due to boiling of the compound at higher temperatures. The results of these experiments are summarized in **Table S5**.

Table S5. Experimental data according to the sample preparation, results of the DSC measurement as well as corrected stored energy with respect to the conversion.

	M	m	V(solvent)	c(solution)	con		m	m	ΔH_{exp}	ΔH_{corr}
	g/mol	mg	mL	g/mL	%		mg	mg	kJ/kg	kcal/mol
6 (*mono*)	293.23	10.63	0.419	0.025	98	1	50.13	0.39	788.1	56.36
						2	50.90	0.26	690.9	49.41
						3	50.50	0.39	676.2	48.36
						4	50.93	0.26	750.5	53.67
										51.95
1 (*ortho*)	508.47	9.10	0.422	0.022	90	1	50.61	0.55	731.7	98.80
						2	50.84	0.61	666.9	90.05
						3	49.75	0.63	715.7	96.64
						4	50.09	0.55	745.6	100.68
										96.54
2 (*meta*)	508.47	8.49	0.430	0.054	90	1	49.99	1.58	804.9	108.69
						2	51.22	1.58	750.8	101.38
						4	50.38	1.36	843.8	113.94
						5[1]	50.05	1.58	745.2	100.62
										106.16
4	723.65	8.42	0.525	0.081	85	1	50.86		1015.0	184.79
						2	51.47		631.9	115.05
						3	50.85		1008.0	183.52
						4	49.94		912.0	166.04
						5	50.10		659.1	119.99
										153.88

[1] Crucible opened during measurement, but after the heat release was completed



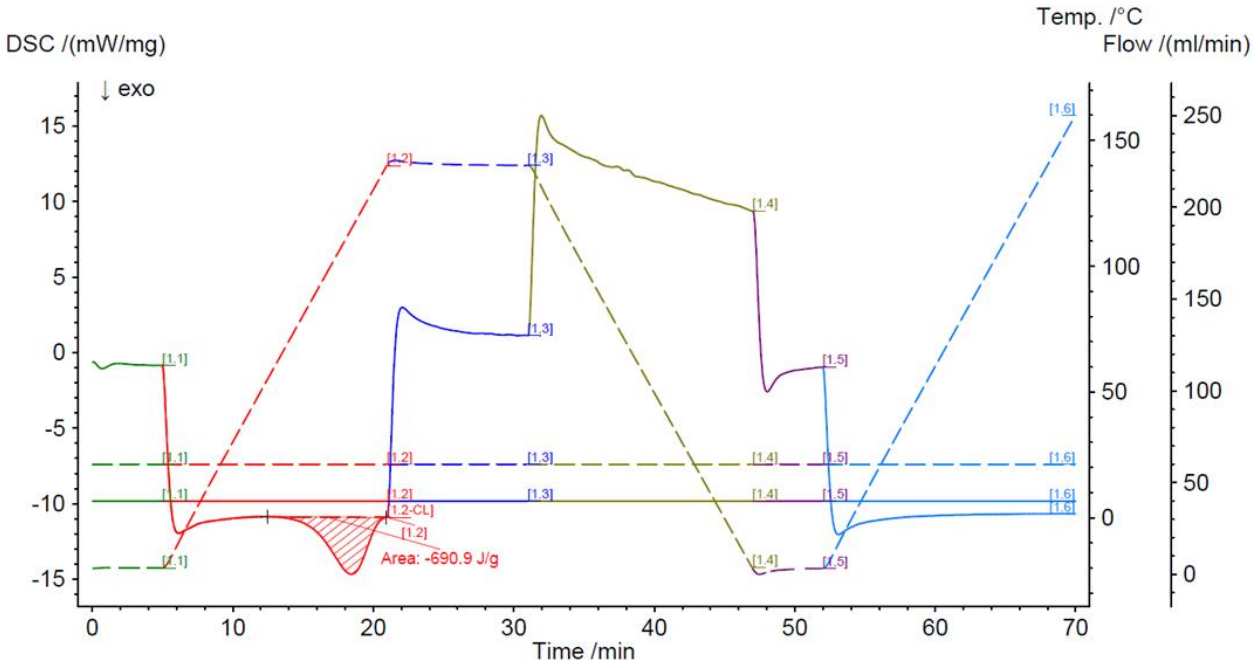
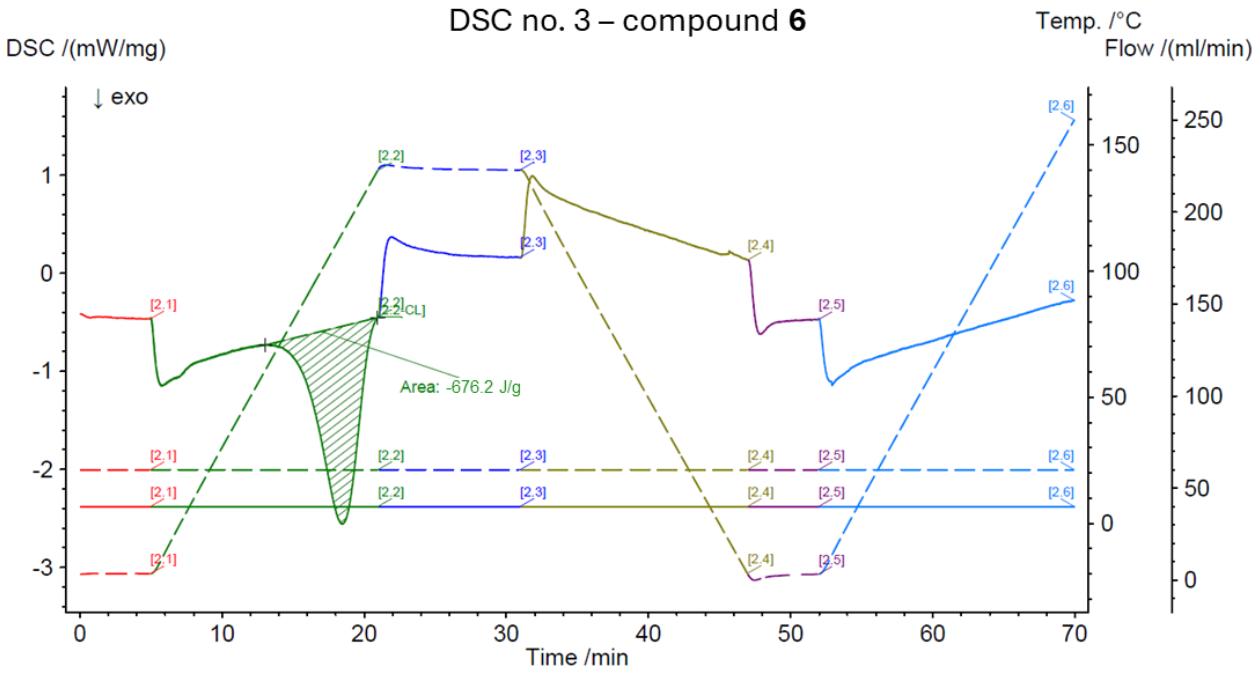
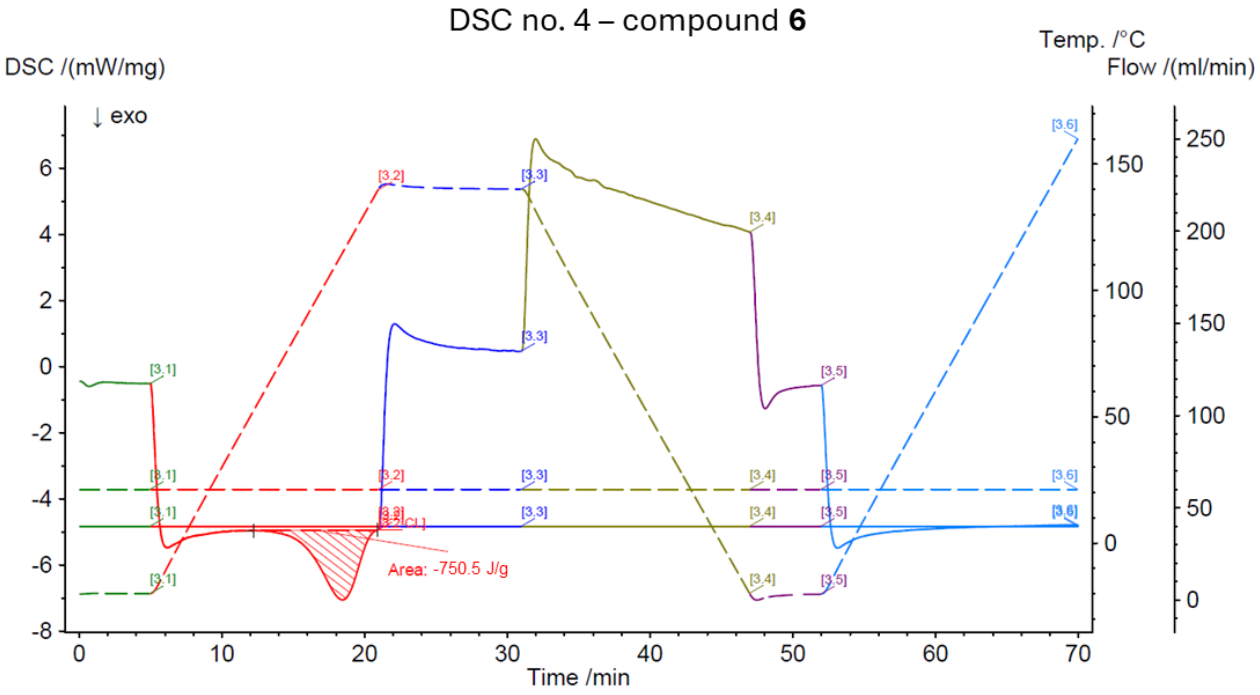


Figure S32. DSC measurements of compound **6**. The area under the exothermal reaction peak corresponds to the released energy.

Figure S32 (continued)





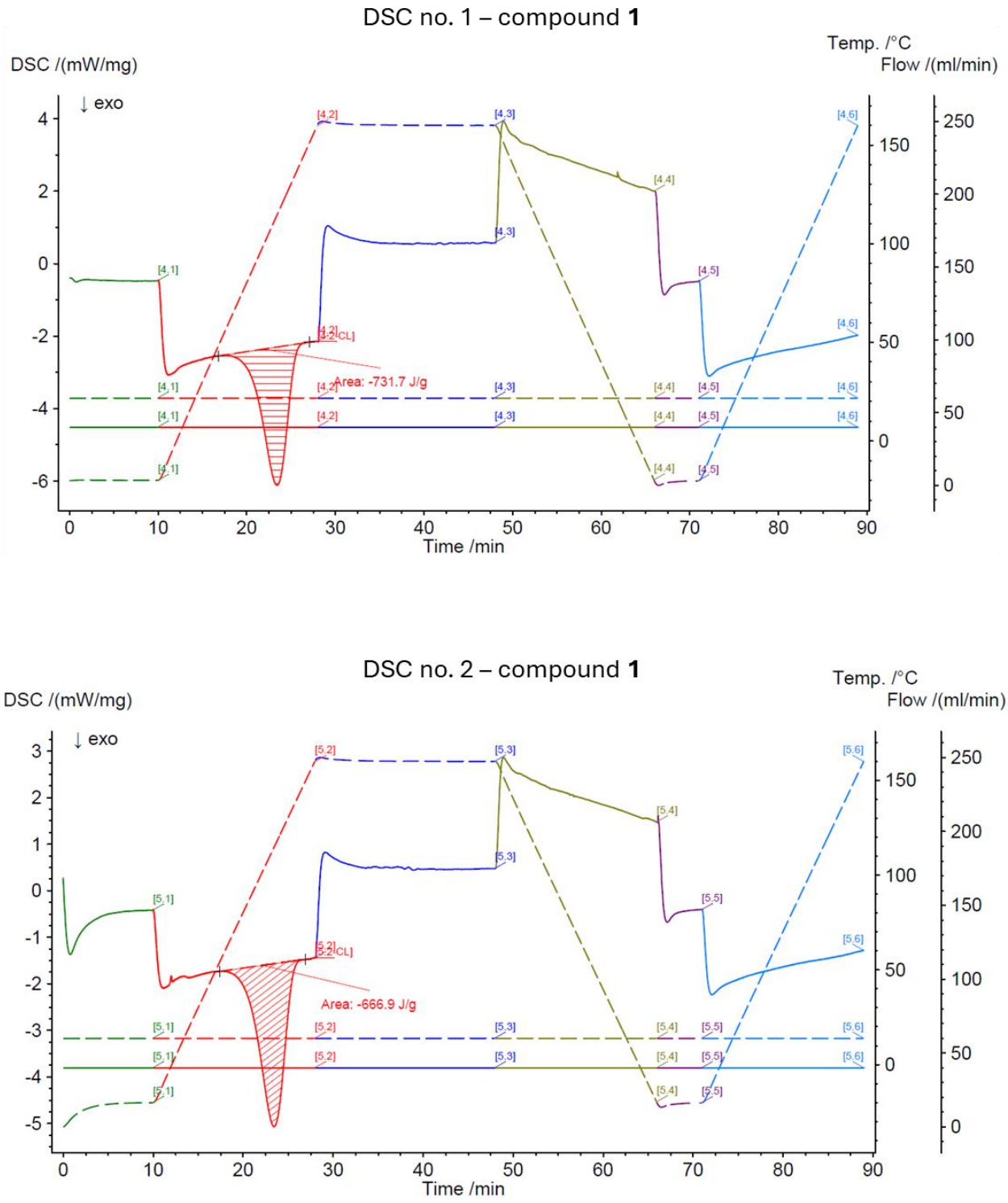
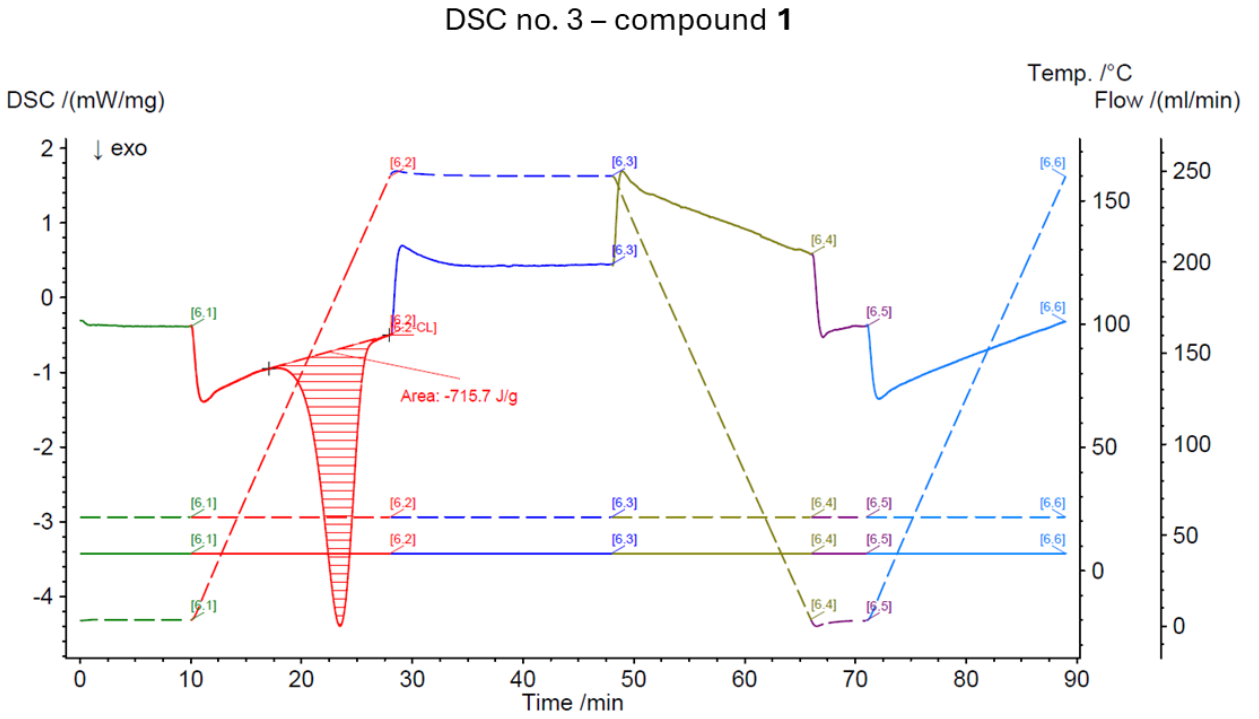
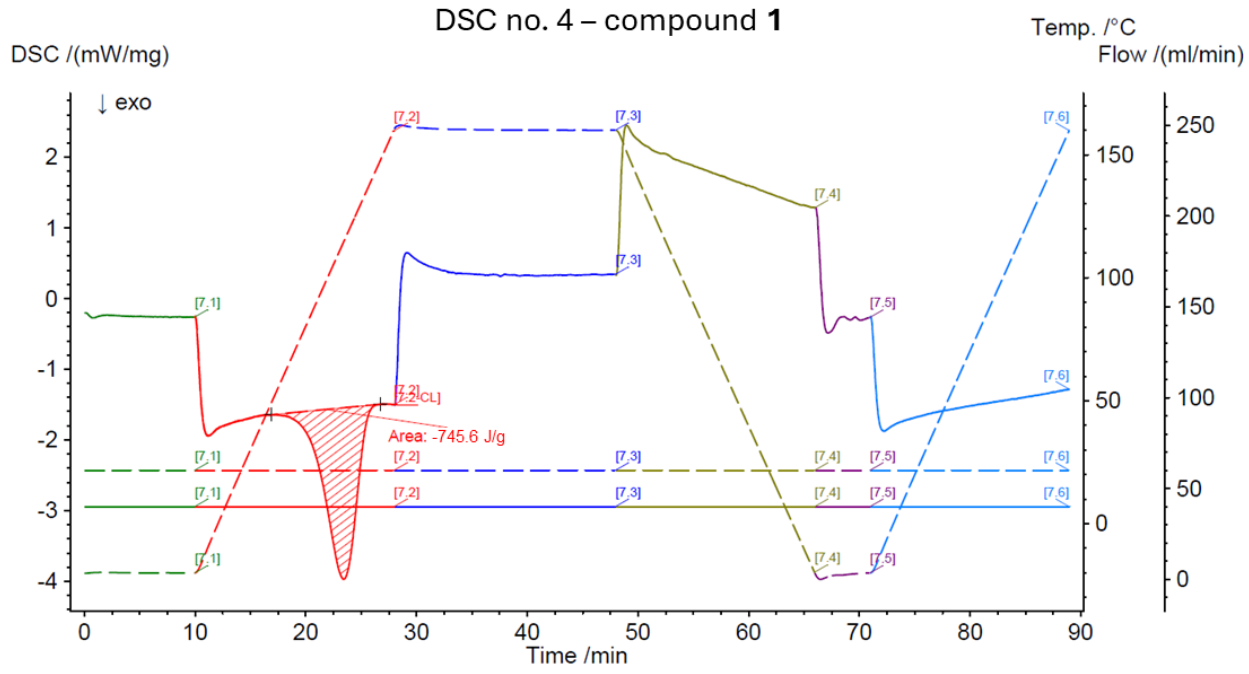


Figure S33. DSC measurements of compound **1**. The area under the exothermal reaction peak corresponds to the released energy.

Figure S33. (continued)





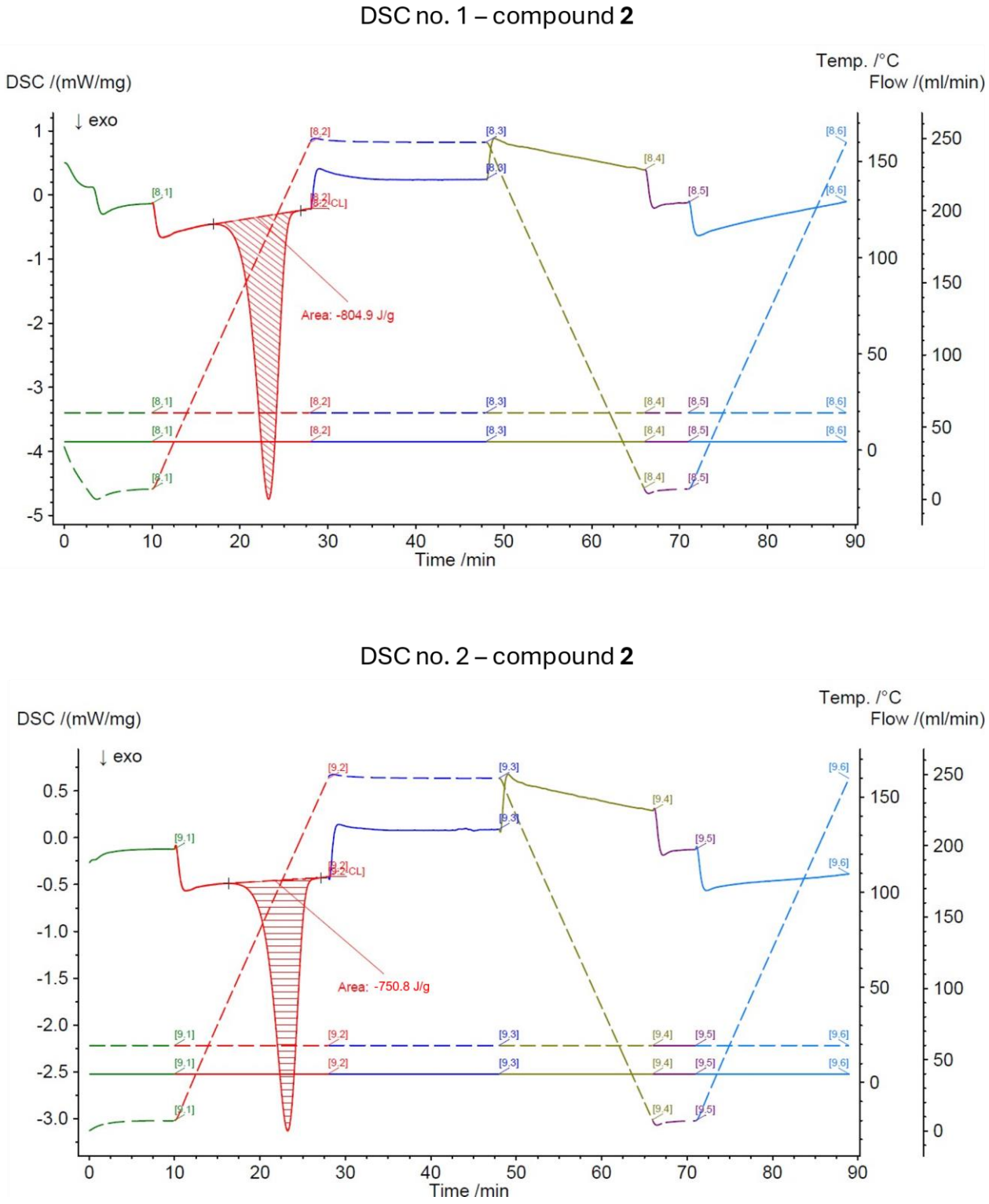
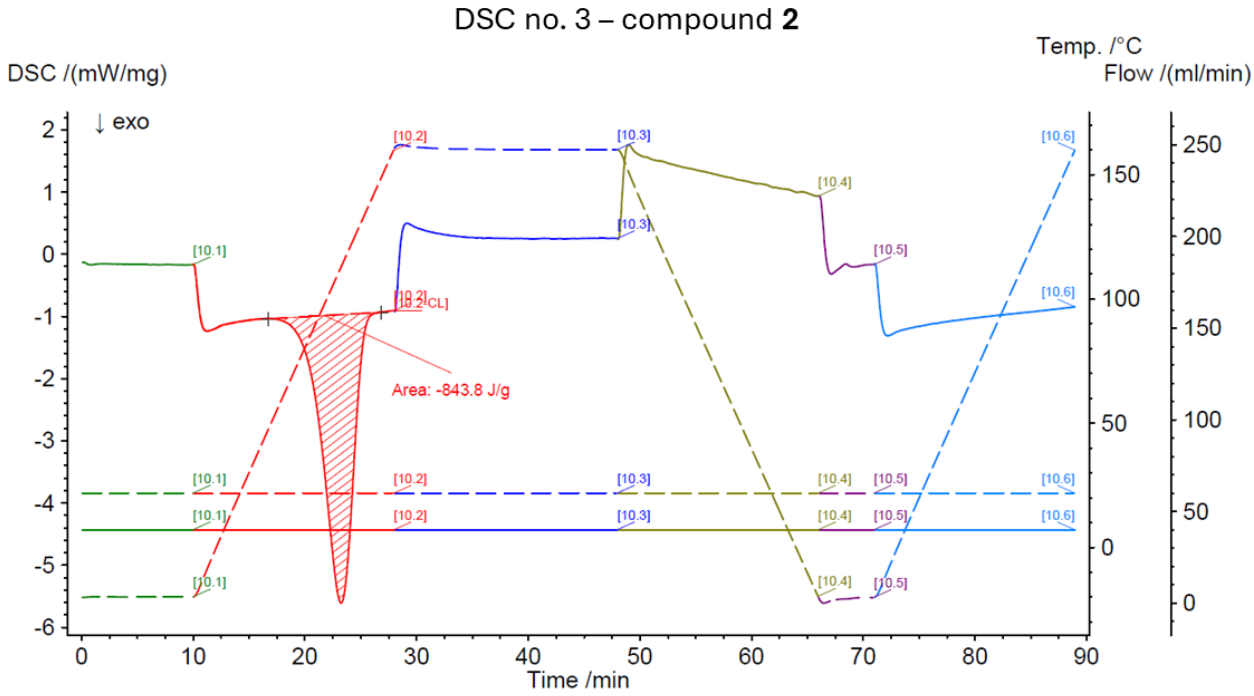
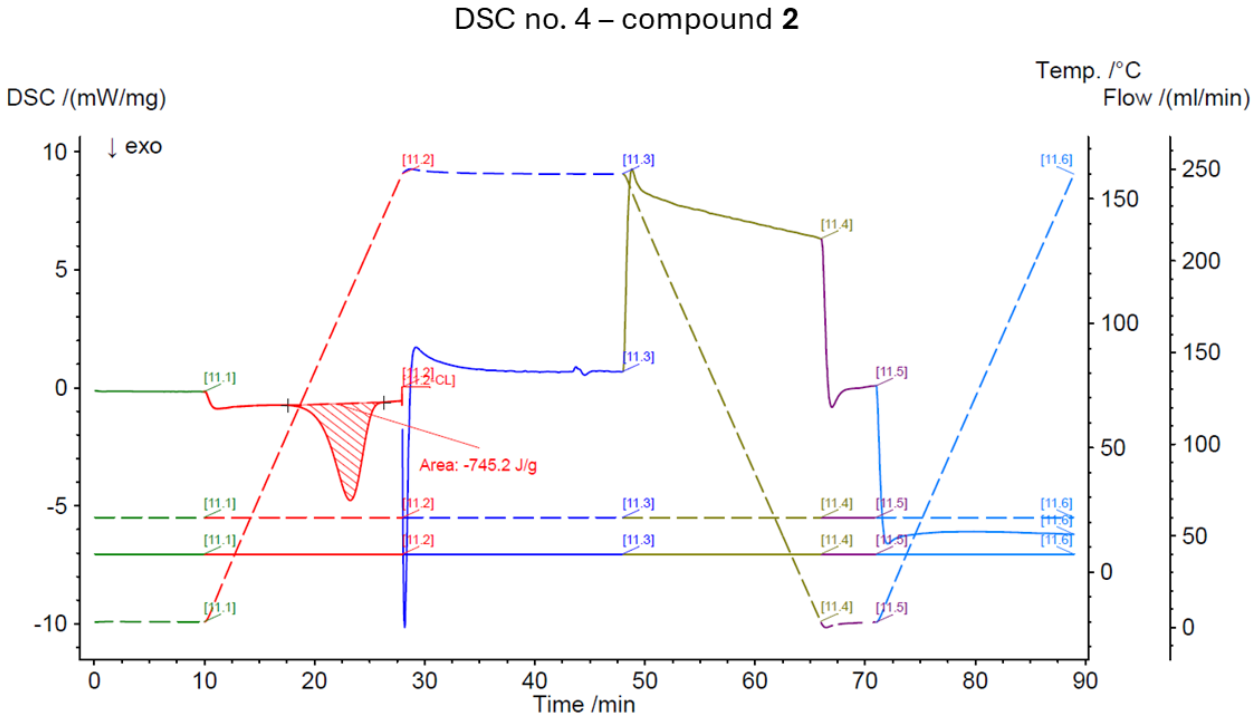


Figure S34. DSC measurements of compound **2**. The area under the exothermal reaction peak corresponds to the released energy.

Figure S34. (continued)





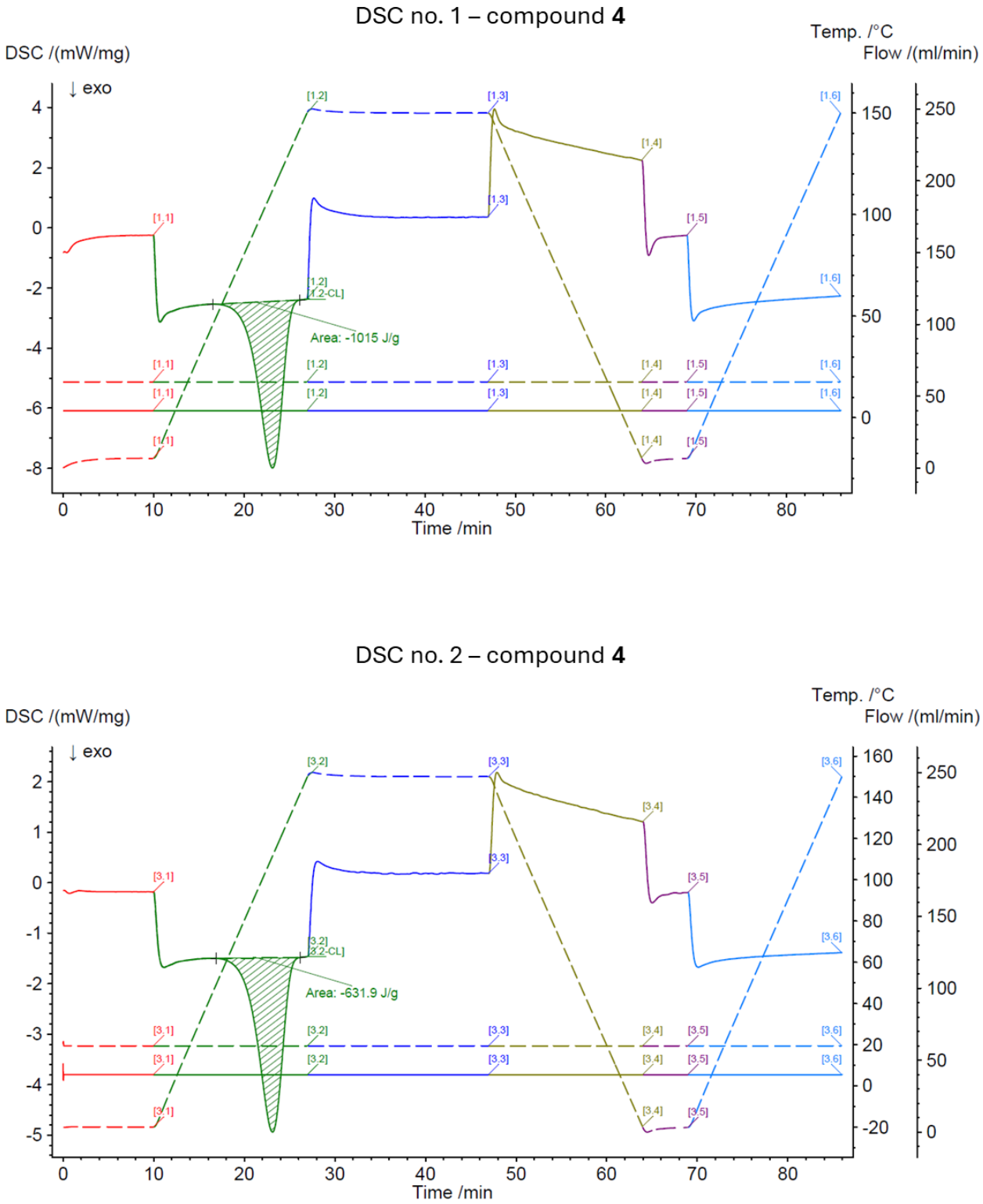
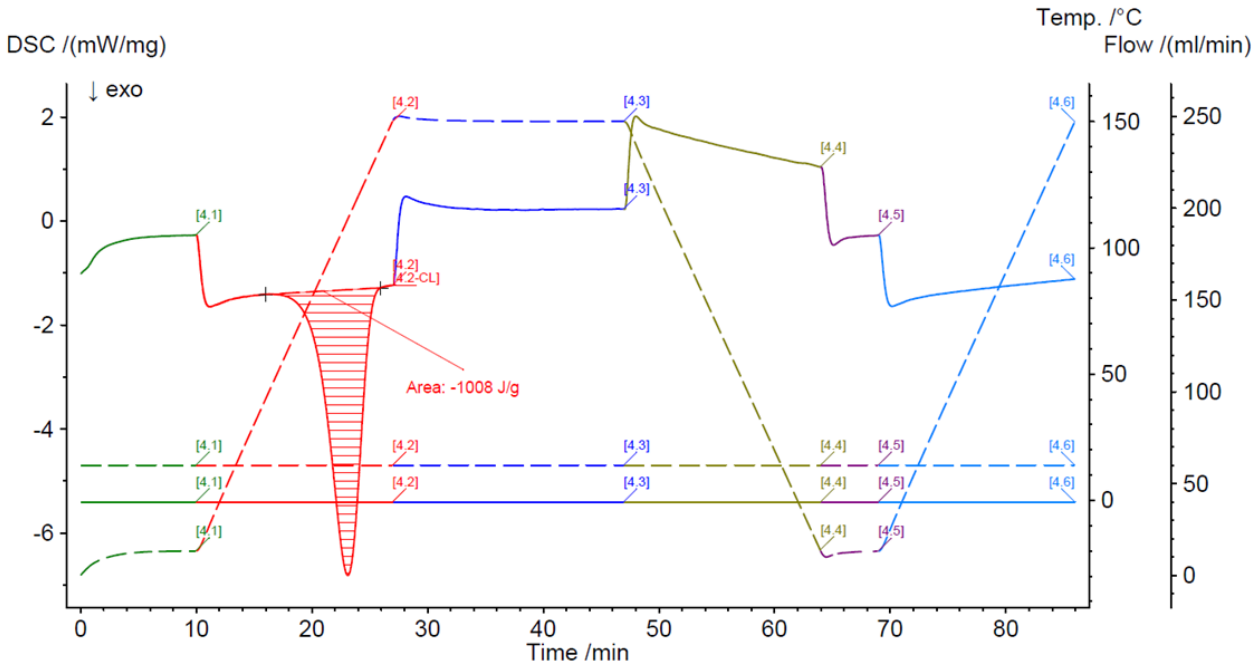


Figure S35. DSC measurements of compound **4**. The area under the exothermal reaction peak corresponds to the released energy.

Figure S35. (continued)

DSC no. 3 – compound **4**



DSC no. 4 – compound **4**

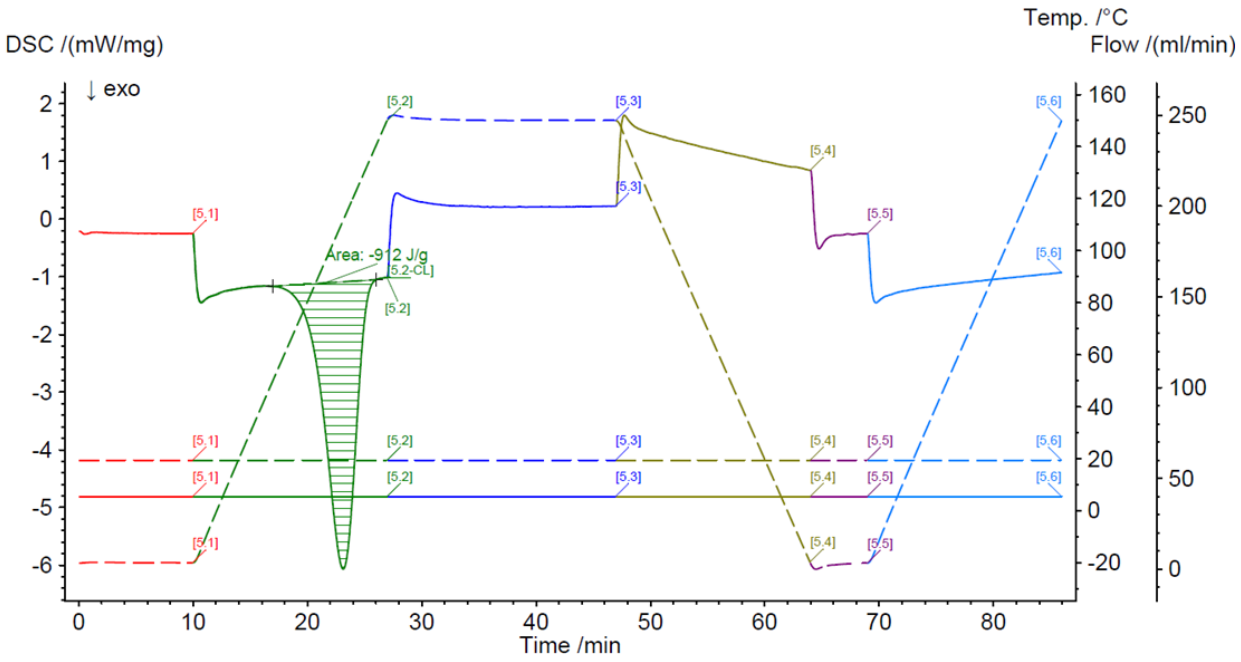
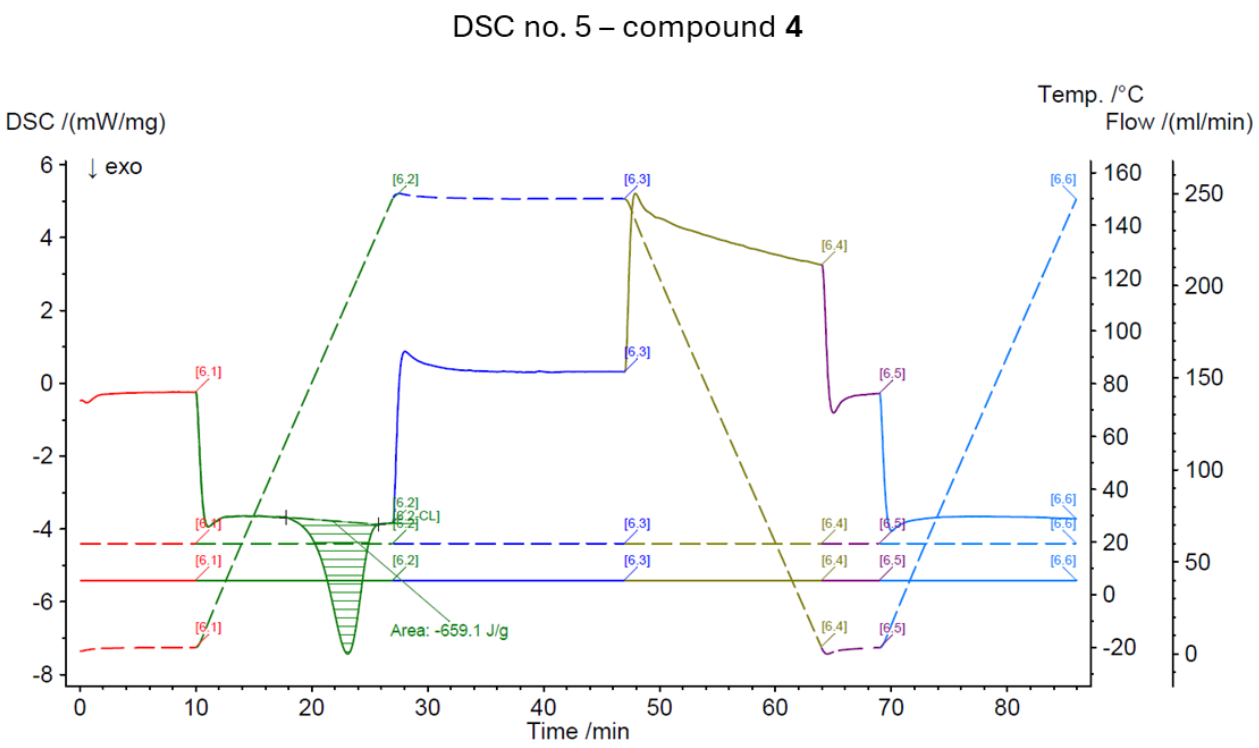


Figure S35. (continued)



9. UV-Vis spectra

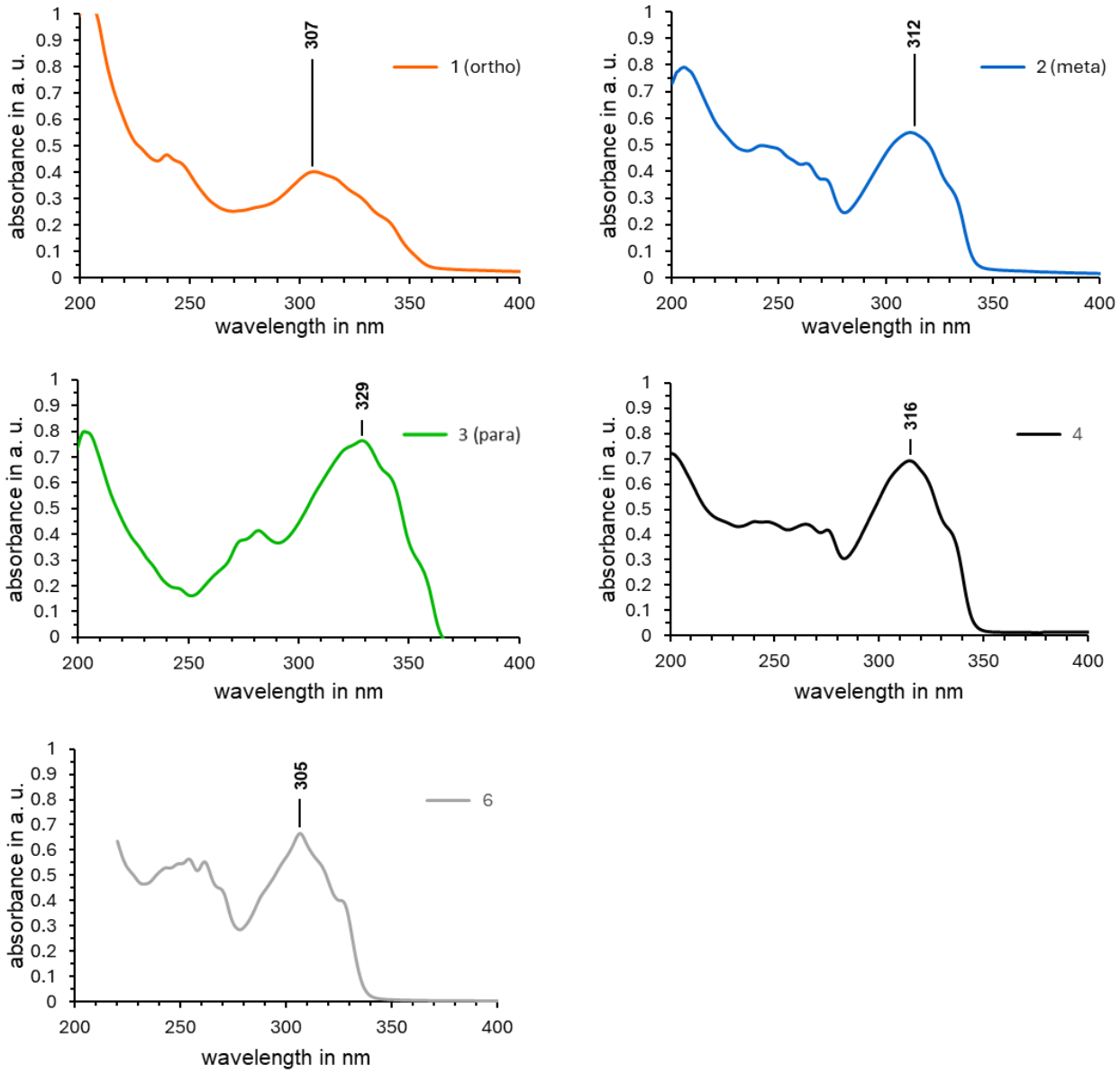


Figure S36. UV-Vis spectra of 1-4 and 6 measured in cyclohexane from 200-400 nm. The absorption maxima are labeled.

10. Crystal structures

Refinement details

The implementation NoSpherA2 for non-spherical atom form factors in Olex2 makes use of tailor made aspherical atomic form factors calculated from a Hirshfeld-partitioned electron density (ED), not from spherical atom form factors.[9] The electron density is calculated from a Gaussian basis set single determinant SCF wavefunction for a fragment of the crystal. This fragment can be embedded in an electrostatic crystal field by employing cluster charges or modelled using implicit solvation models, depending on the software used. This was computed using M062X/6-31G(d,p)[10-13], normal integration accuracy, a charge of 0 and a multiplicity of 1 with Orca 5.0.[14]

Table S6. Parameters and results of the X-ray diffraction measurement of compound 3 and 4.

Parameter	unit	3	4
Molecular formula		$C_{30}H_{42}B_2N_2Si_2$	$C_{42}H_{60}B_3N_3Si_3$
CCDC		2253439	2240655
$D_{calc.}$	g cm^{-3}	1.109	1.040
μ	mm^{-1}	1.194	1.157
Molar weight	g/mol	508.501	723.694
Colour		clear colourless	clear colourless
Shape		block-shaped	block-shaped
Size	mm^3	0.14×0.13×0.05	0.19×0.12×0.10
T/K		176(30)	150.00(10)
Crystal System		orthorhombic	triclinic
Space Group		*Pbca*	*P*-1
a/Å		9.0863(1)	11.9415(1)
b/Å		17.0451(2)	13.5799(1)
c/Å		19.6663(2)	17.4660(2)
α/°		90	67.299(1)
β/°		90	89.713(1)
γ/°		90	64.393(1)
V	Å^3	3045.86(6)	2311.31(5)
Z		4	2
Z'		0.5	1
Wavelength	Å	1.54184	1.54184
Radiation type		Cu K$_a$	Cu K□
Θ_{min}	°	4.50	2.80
Θ_{max}	°	78.69	80.00
Measured Refl's.		84319	102658
Indep't Refl's		3217	9972
Refl's I≥2 σ(I)		3063	9768
R_{int}		0.0230	0.0185
Parameters		352	1000
Restraints		0	0
Largest Peak		0.1055	0.5660
Deepest Hole		-0.0708	-0.2385
GooF		1.1088	1.0861
wR_2 (all data)		0.0382	0.0433
wR_2		0.0377	0.0430
R_1 (all data)		0.0156	0.0195
R_1		0.0144	0.0191

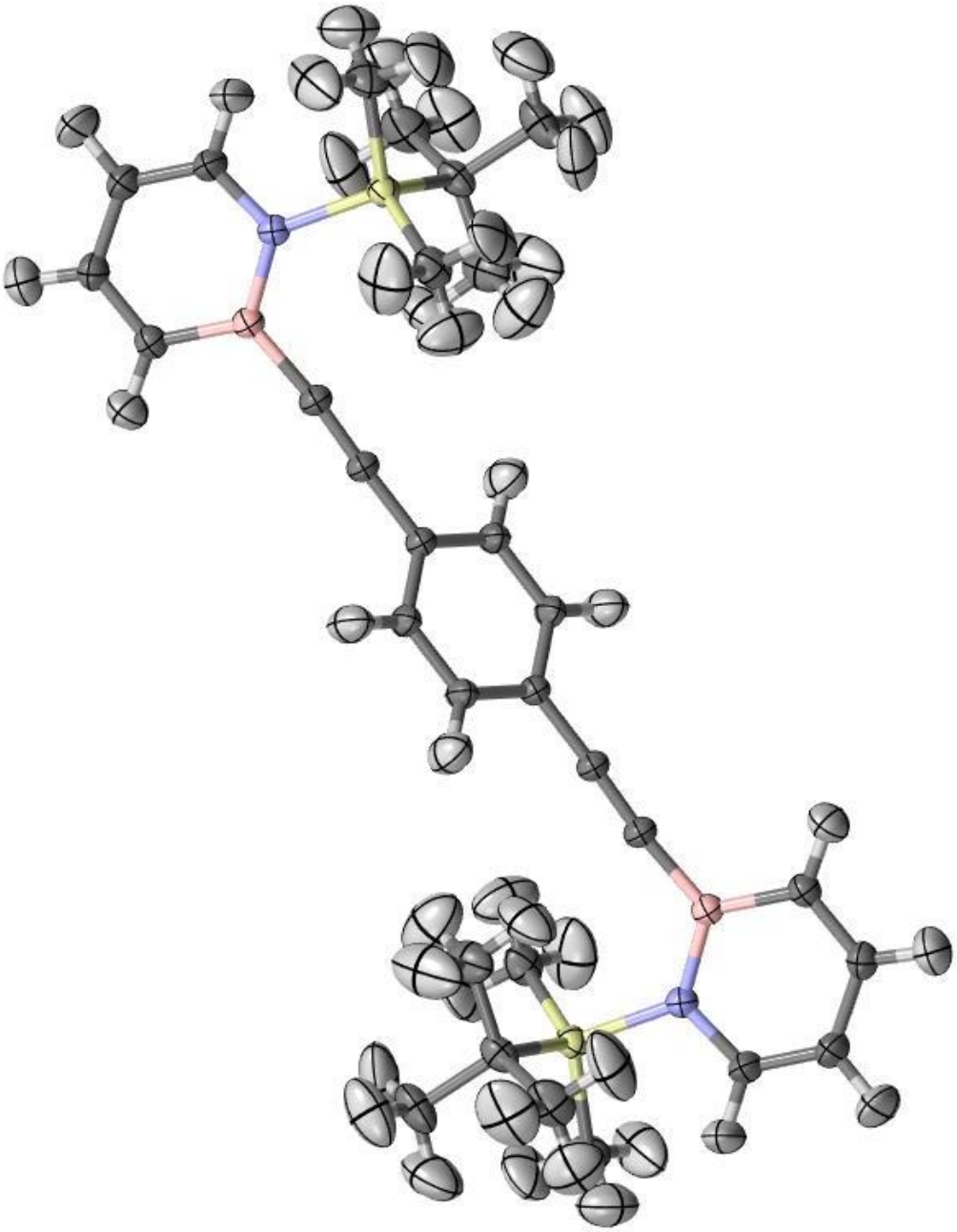


Figure S37. Crystal structure of **3**. Thermal ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

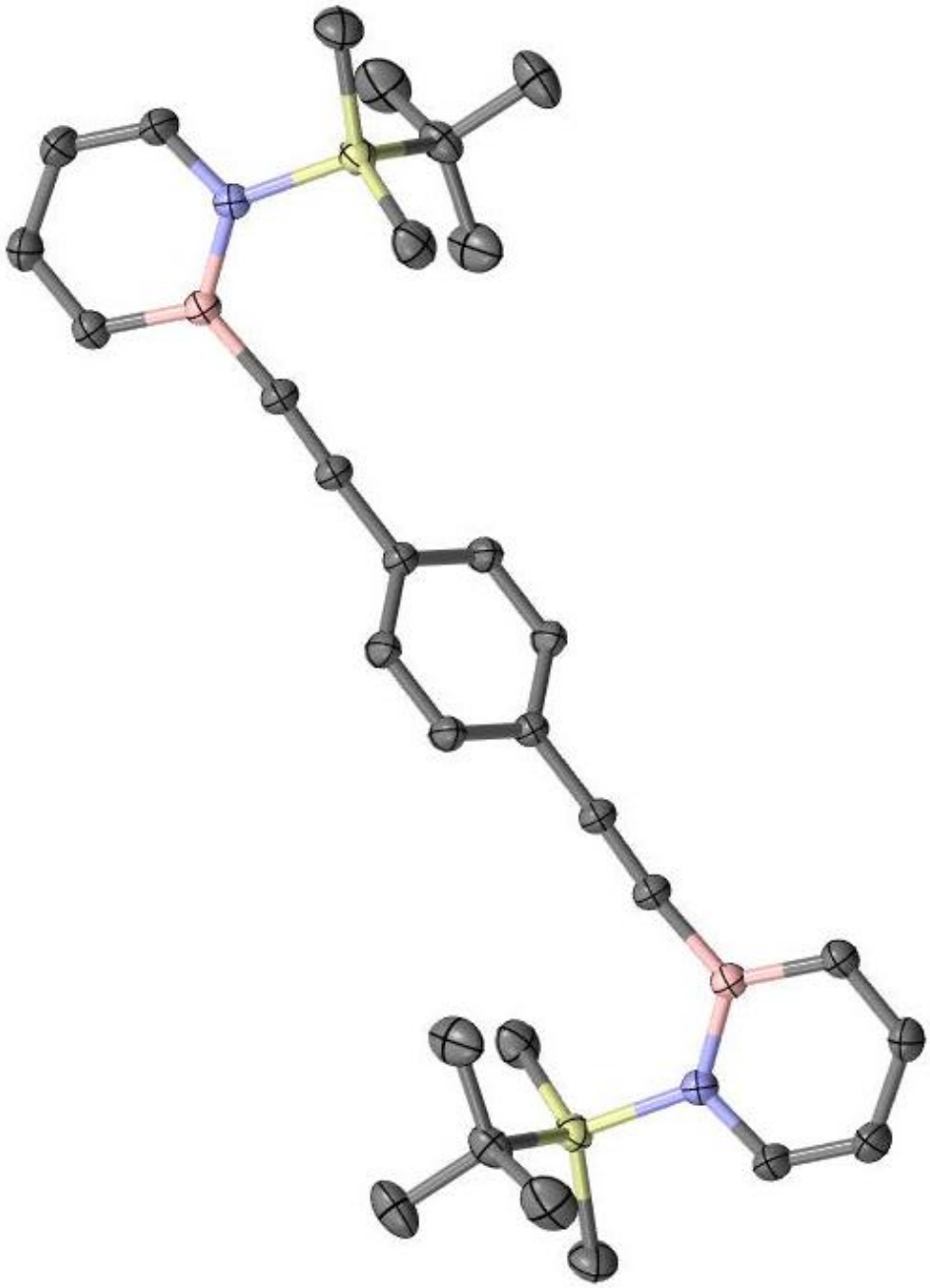


Figure S38. Crystal structure of **3**. Hydrogens are omitted for clarity and thermal ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

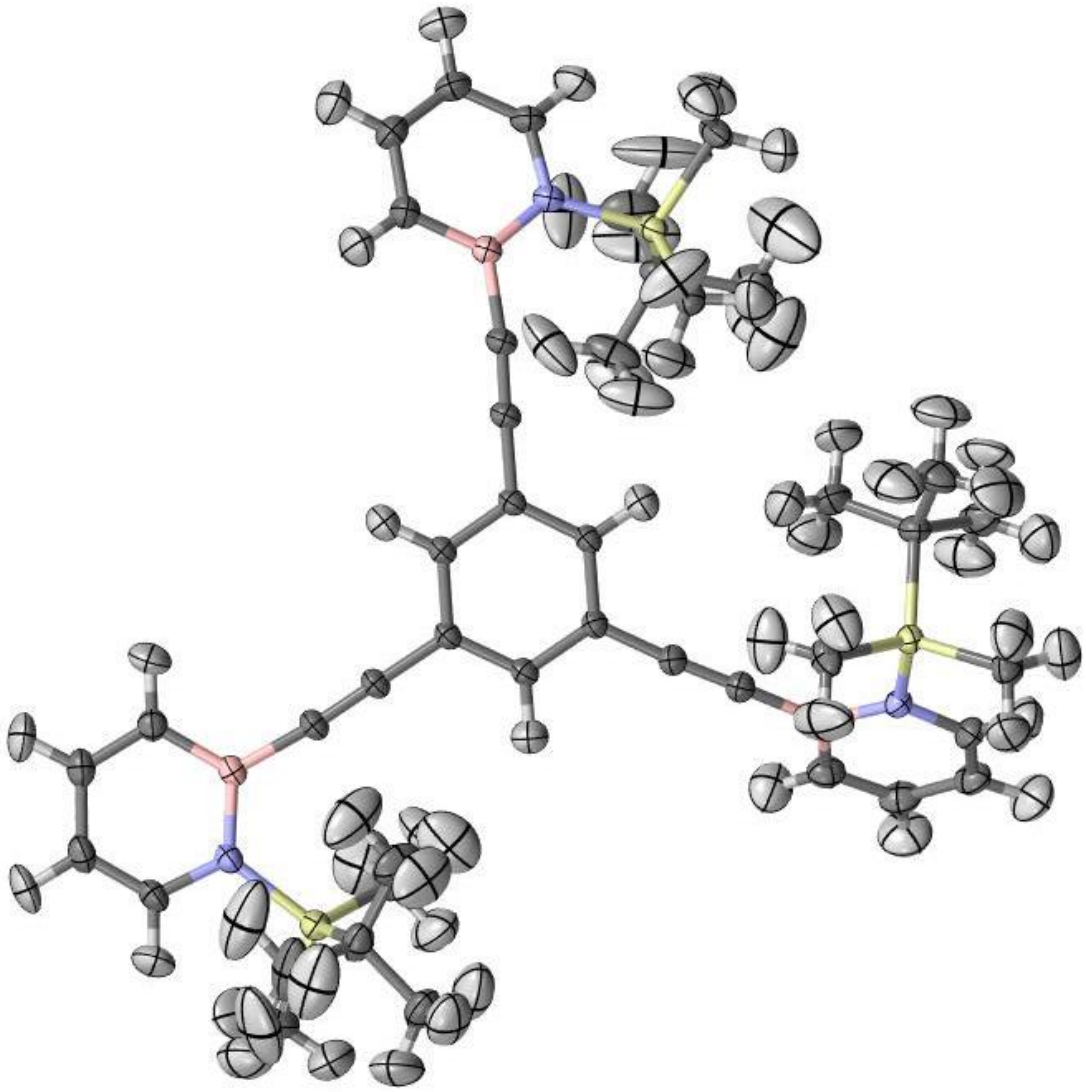


Figure S39. Crystal structure of **4**. Thermal ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

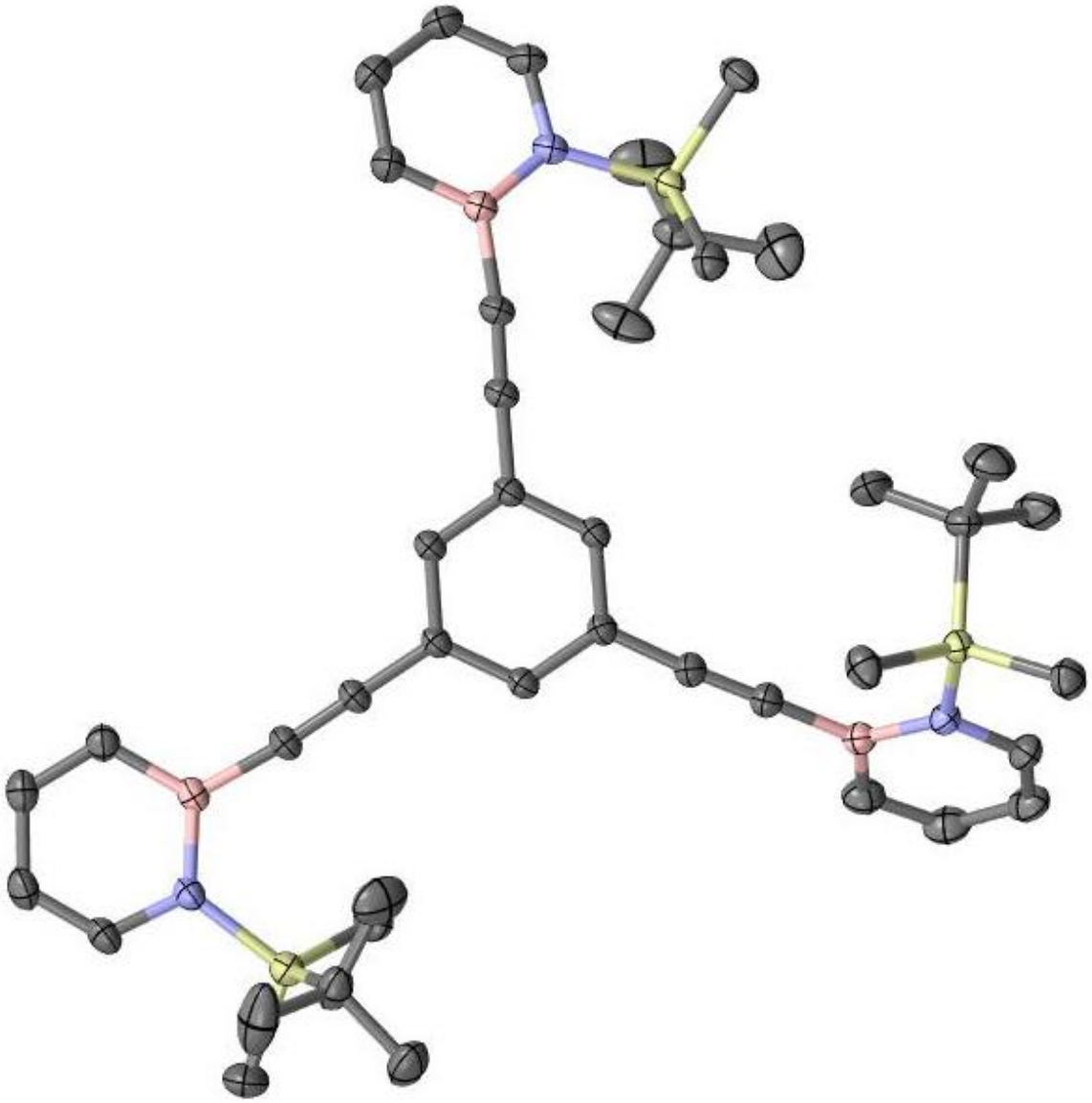


Figure S40. Crystal structure of **4**. Hydrogens are omitted for clarity and thermal ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

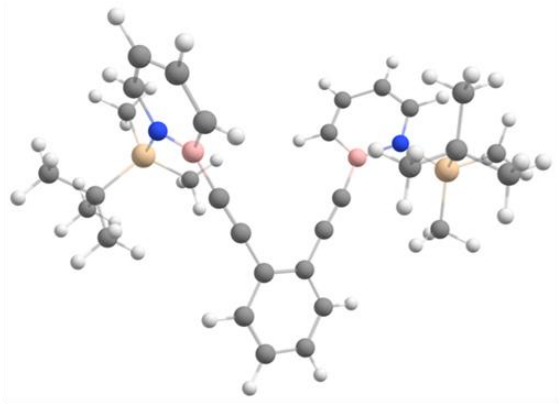
11. Computations

Electronic structure computations: All geometries and harmonic vibrational frequencies were optimized using the Becke-Lee-Yang-Paar functional B3LYP[15, 16] and the 6-311+G(d,p) basis set[17] in Gaussian 16.[18] The following coordinates are given in Å. Verification of the stationary points involved analytical frequency computations, confirming minima with zero imaginary vibrational frequencies and one imaginary vibrational frequency for transition states.

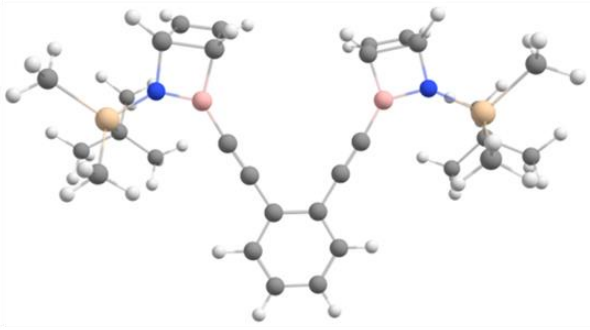
For a verification of the transitions states, intrinsic reaction coordinates were calculated using the local quadratic approximation.REF

Free energies were computed using standard thermochemistry equations implemented in Gaussian. In this section, total energies are given in Hartree and kcal/mol.

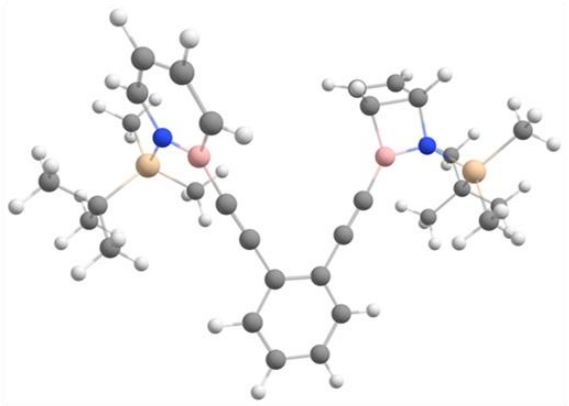
In some images of the molecules given in the following, hydrogen atoms are omitted for clarity.



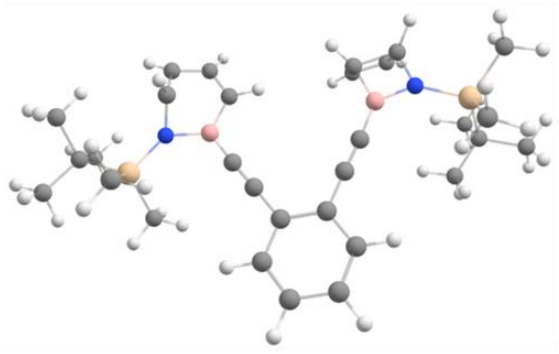
1



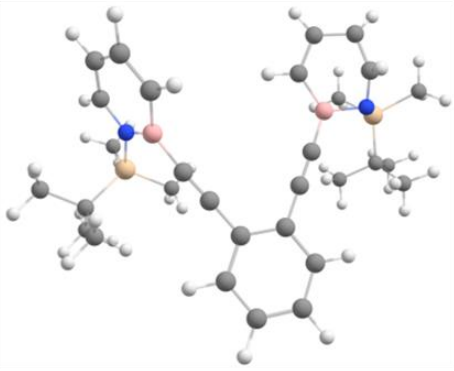
$\mathbf{1}_{Dewar}$



$\mathbf{1}_{IM}$



$\mathbf{1}_{im2}$



$\mathbf{1}_{im1}$

Figure S41. Calculated geometries of the local minima **1**, $\mathbf{1}_{im1}$, $\mathbf{1}_{IM}$, $\mathbf{1}_{im2}$ and $\mathbf{1}_{Dewar}$ (B3LYP/6-311+G(d,p)).

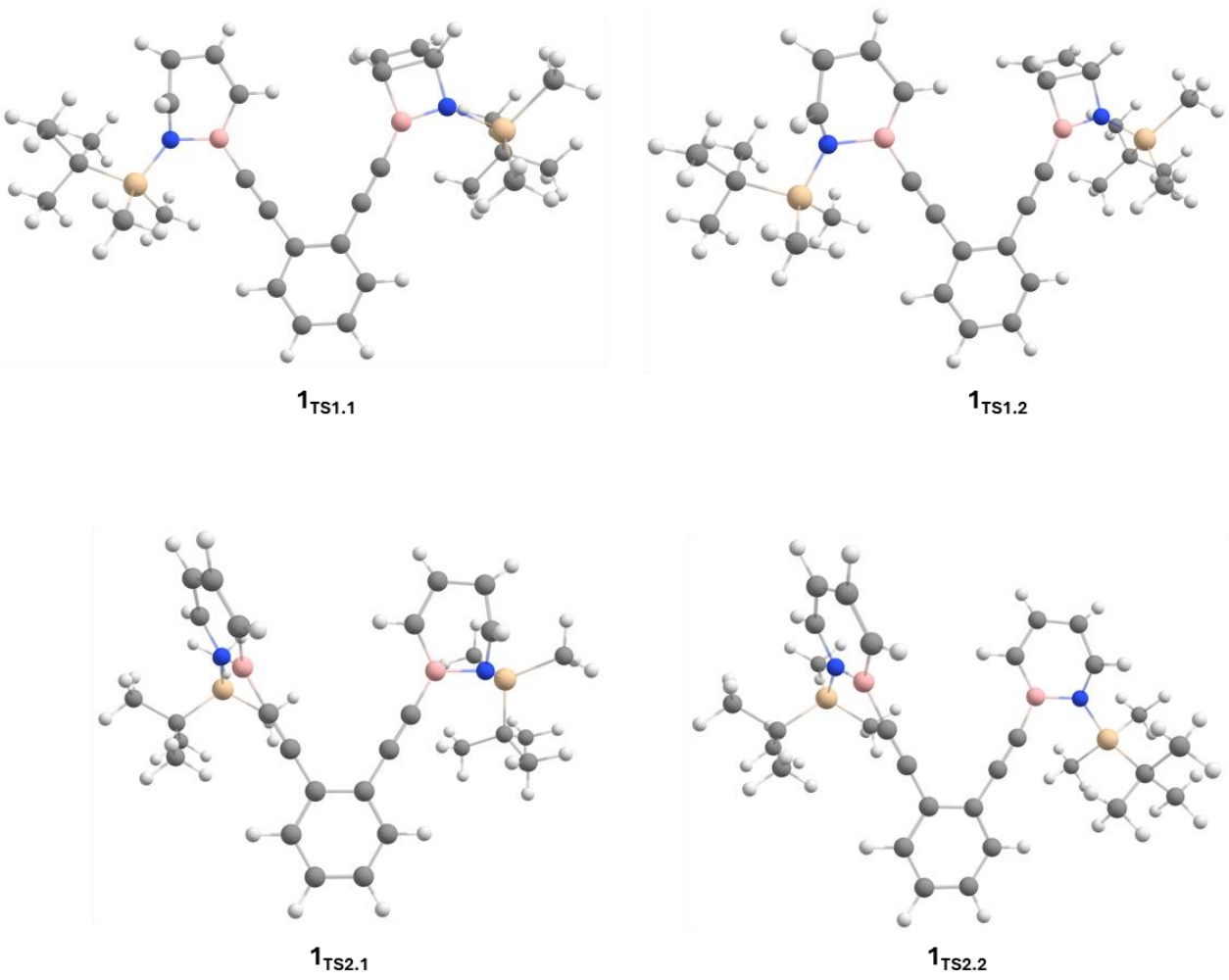


Figure S42. Calculated geometries of the transition states $\mathbf{1}_{TS1.1}$, $\mathbf{1}_{TS1.2}$, $\mathbf{1}_{TS2.1}$ and $\mathbf{1}_{TS2.2}$ (B3LYP/6-311+G(d,p)).

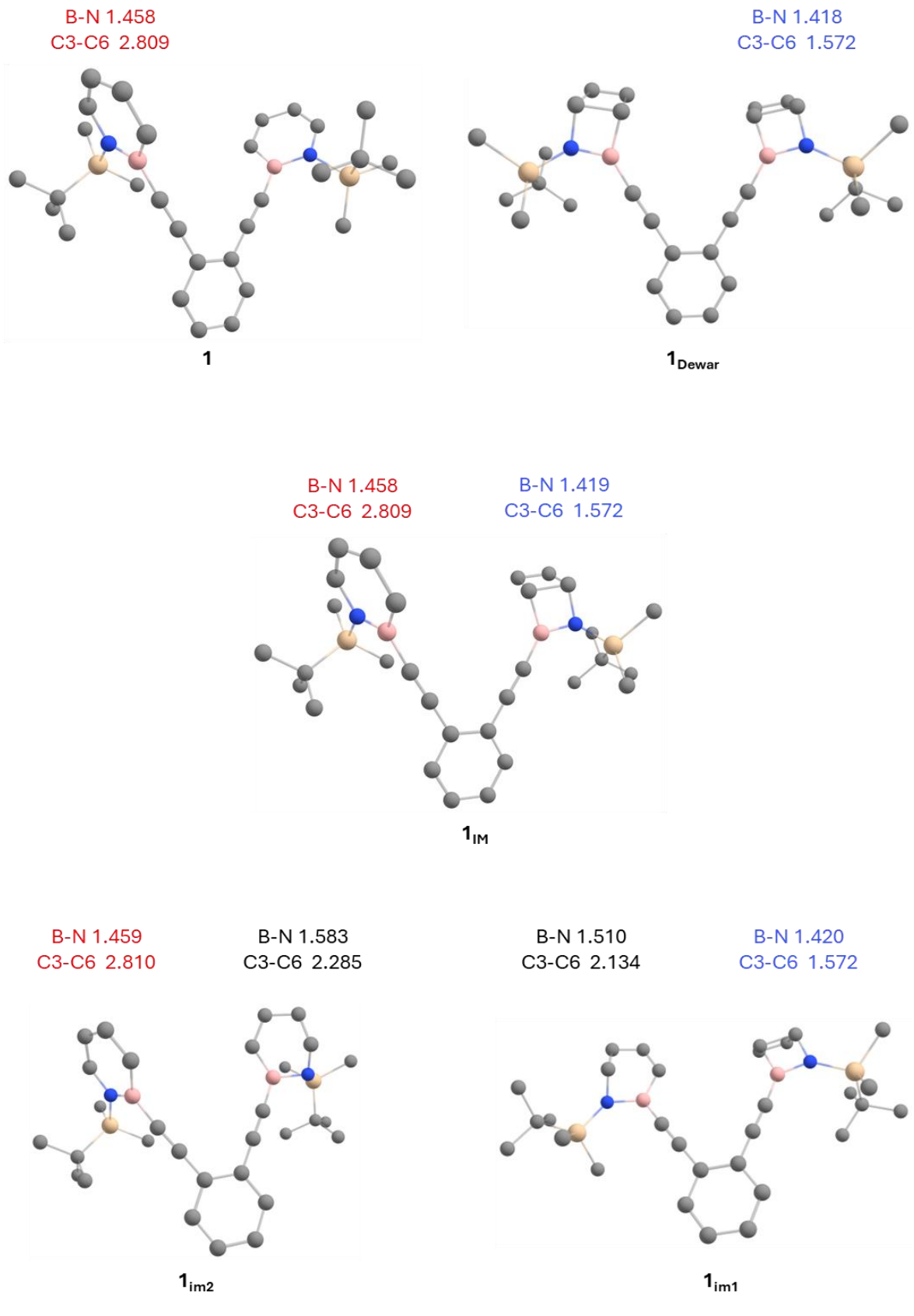


Figure S43. Calculated geometries of the local minima **1**, $\mathbf{1}_{im1}$, $\mathbf{1}_{IM}$, $\mathbf{1}_{im2}$ and $\mathbf{1}_{Dewar}$ (B3LYP/6-311+G(d,p)). Hydrogens omitted for clarity. The B-N and C3-C6 distance is given in Å.

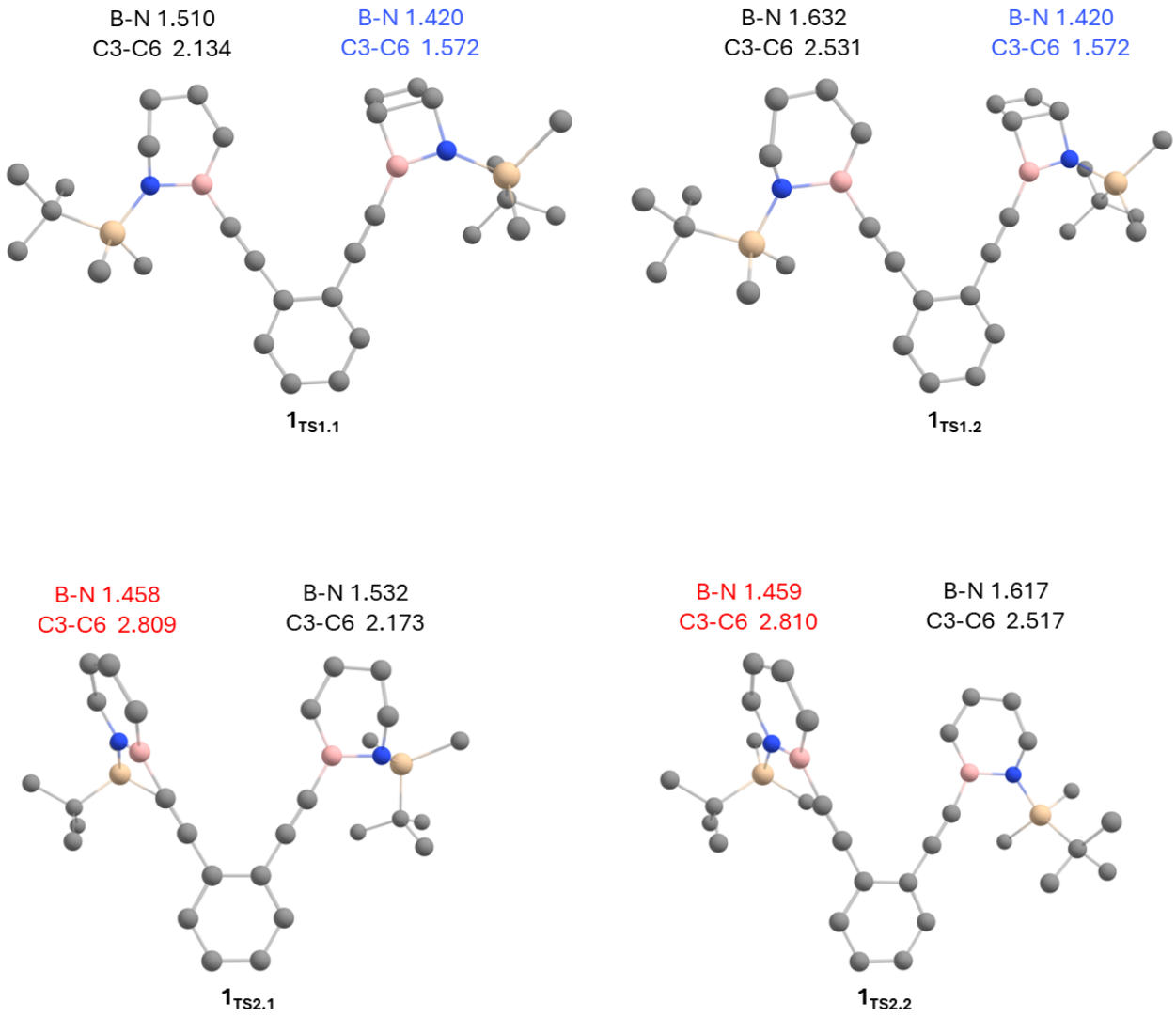
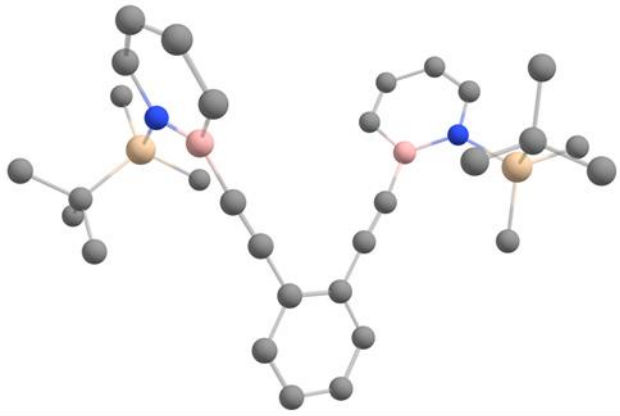


Figure S44. Calculated geometries of the transition states $\mathbf{1}_{TS1.1}$, $\mathbf{1}_{TS1.2}$, $\mathbf{1}_{TS2.1}$ and $\mathbf{1}_{TS2.2}$ (B3LYP/6-311+G(d,p)). Hydrogens omitted for clarity. The B-N and C3-C6 distance is given in Å.

Ortho-aza

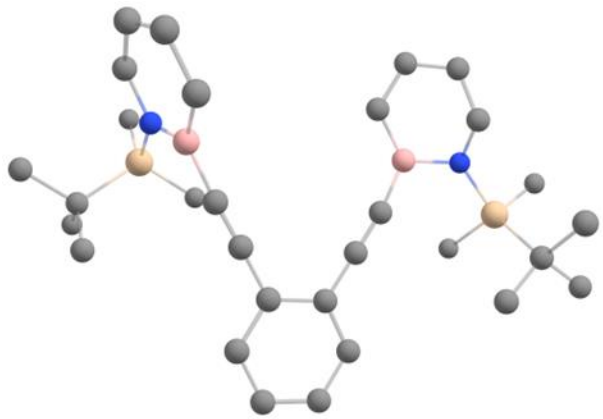


1

C	-0.66704300	5.23988900	-0.36967000
C	-1.25368900	4.01796400	-0.67402300
C	-0.63099400	2.80600100	-0.32678200
C	0.62221900	2.84377400	0.34411800
C	1.19698900	4.09263200	0.64121200
C	0.56213500	5.27754700	0.29142800
H	-1.16663200	6.16076300	-0.64756000
H	-2.20590500	3.98285700	-1.18924500
H	2.14983000	4.11585300	1.15599200
H	1.02409700	6.22785100	0.53285000
C	1.29876100	1.64899000	0.71876000
C	1.91801200	0.65302400	1.03914900
C	-1.25988500	1.57184800	-0.65534100
C	-1.83417600	0.53612200	-0.92914100
C	1.72745800	-1.61086100	2.37888800
C	4.36813800	-2.26383600	1.67909500
C	2.29016200	-2.78648800	2.80491400
H	0.70487600	-1.38592500	2.66574200
C	3.62412200	-3.11497000	2.44868800
H	5.38385700	-2.53767100	1.42466800
H	1.73227600	-3.48885600	3.41999200
H	4.07491300	-4.04194400	2.78102200
C	-1.96107300	-1.40016300	-2.71681700
C	-4.04447200	-2.61292000	-1.27440700
C	-2.54110500	-2.55703100	-3.17039200
H	-1.15594000	-0.95727000	-3.29498100
C	-3.59547100	-3.16640900	-2.44146500
H	-4.84365200	-3.10279700	-0.73333300
H	-2.20830100	-3.03144300	-4.09074000
H	-4.05706700	-4.08077000	-2.79336900
B	2.54411500	-0.65955200	1.52378800
B	-2.45798600	-0.77377700	-1.42698700
N	3.91021100	-1.05583600	1.19994300

N	-3.53661000	-1.45680400	-0.72286300
Si	-4.31849100	-0.88556200	0.83287900
Si	5.06756800	-0.11162700	0.13878300
C	-4.99620400	-2.41817700	1.70703300
H	-5.29753000	-2.13735500	2.72065800
H	-5.86616400	-2.86888800	1.22437800
H	-4.22318800	-3.18685900	1.79937600
C	-3.03998600	-0.12684400	1.98036300
H	-2.14251500	-0.74956900	2.02306600
H	-2.73198000	0.87589700	1.68858000
H	-3.46164700	-0.08082300	2.98969800
C	-5.74902100	0.32725400	0.41353600
C	-5.22660400	1.59528900	-0.29184900
H	-4.75050100	1.36564800	-1.24837800
H	-6.06267800	2.27700100	-0.49352900
H	-4.50000400	2.13694700	0.31939900
C	-6.43788900	0.74079600	1.73461700
H	-5.74992900	1.25320000	2.41392100
H	-7.26218500	1.43304300	1.52315200
H	-6.86214900	-0.11628200	2.26622200
C	-6.78808700	-0.35588800	-0.50070500
H	-7.60815400	0.33993800	-0.71748900
H	-6.35468800	-0.65711400	-1.45867200
H	-7.23064500	-1.24161700	-0.03512700
C	6.81902400	-0.59847400	0.65630400
H	7.52718200	0.08410100	0.17699100
H	6.94936800	-0.49471900	1.73764900
H	7.10903900	-1.61345600	0.37609400
C	4.90545600	1.73349300	0.45752400
H	4.87625400	1.93855000	1.53125900
H	5.78636800	2.23738000	0.04702400
H	4.01593800	2.17178500	0.00789600
C	4.75979400	-0.57386900	-1.69977000
C	5.81343100	0.15297200	-2.56731000
H	5.65736100	-0.09383000	-3.62462800
H	5.74256700	1.24110200	-2.47515000
H	6.83561400	-0.14254200	-2.31230300
C	4.90699600	-2.09668200	-1.90465200
H	4.74932900	-2.34661000	-2.96115100
H	5.90356000	-2.45785600	-1.63254100
H	4.17142600	-2.65992300	-1.32358600
C	3.35273300	-0.14452400	-2.16268100
H	3.19655600	0.93298500	-2.06568500
H	3.21741300	-0.40315700	-3.22046000
H	2.56230200	-0.64460800	-1.59829900

Ortho-TS2.2

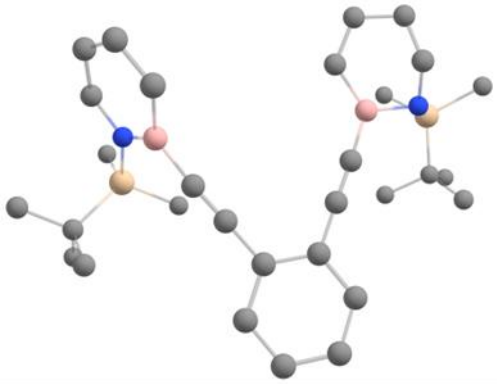


$\mathbf{1}_{TS2.2}$

C	-0.58381300	2.47801200	-0.72120100
C	-1.14238400	3.75358200	-0.91180800
C	-0.37192900	4.90258200	-0.78676000
C	0.79826800	2.37141300	-0.39372900
H	-0.82514500	5.87500700	-0.94147600
C	1.40376600	1.10272800	-0.19293700
C	-2.12734400	0.35188300	-0.94960000
C	-2.61151600	-1.78869900	-2.41416400
C	1.55527700	3.55057200	-0.26757700
H	1.58871700	5.69267000	-0.36153200
C	3.96502900	-2.62370500	-0.31949200
C	-4.43766100	-3.25637700	-1.79989900
H	-2.19315700	3.82553100	-1.16525800
H	2.60510900	3.46789400	-0.01631800
H	0.41983800	-2.47294300	-0.20434800
B	2.35196900	-1.42477400	0.21898800
N	3.91995600	-1.62926500	0.55561500
Si	-4.63661800	-0.45474300	1.12175300
C	-3.19603800	0.26793800	2.08649900
H	4.51877500	-2.53156100	-1.26137700
H	1.45416400	-4.77386900	0.47984000
H	4.05578400	-4.70937700	0.45361700
C	5.95999700	0.56632200	-0.51060600
C	-5.45364600	-1.73719900	2.24691000
H	-5.55309700	-2.77981700	-0.06580900
H	-1.79390100	-1.54733400	-3.08586500
H	-2.39145600	-0.46545900	2.18742500
C	-7.07514000	0.22678300	-0.19696400
H	-3.15314100	-3.55190100	-3.51084200
H	-5.03423200	-4.14048100	-1.98842500

H	-2.77013400	1.16016000	1.63052600
C	6.24683300	-0.34246100	-1.72496500
H	-3.54069200	0.52278000	3.09408300
H	-4.46926700	2.48976900	0.25510500
H	-7.81363800	0.98961300	-0.47343100
C	-5.27661900	1.97285300	-0.27039300
H	-6.72226000	-0.23640800	-1.12250500
H	-5.63773300	-1.28089300	3.22411400
H	-6.41109800	-2.11668700	1.88290800
H	-4.79074700	-2.59234300	2.40890300
C	-1.40183600	1.32233000	-0.85552200
C	1.90720600	0.00729800	-0.02499300
C	1.47240200	-2.59353300	0.02779100
C	0.98207100	4.79996700	-0.46245500
H	-7.60261800	-0.53615500	0.38389400
C	-4.73527100	-2.48604700	-0.71123800
C	-3.36266600	-2.90801500	-2.65972400
H	-4.86353000	1.57217000	-1.19915000
H	-6.03039400	2.72400300	-0.53905600
H	7.32390800	-0.94299400	2.18483800
B	-2.94113900	-0.91857600	-1.21509700
N	-4.04851700	-1.34163100	-0.36483600
Si	5.20253800	-0.42217600	0.96344000
C	4.46605700	0.69520300	2.27602600
H	-5.72573500	2.02038900	2.47261200
H	-7.23519300	2.29493800	1.60269300
H	-7.01079400	0.80347700	2.51717800
C	-5.92275900	0.87503600	0.59900900
C	6.52856700	-1.53284100	1.72133100
H	6.99333900	-2.18850200	0.97818300
H	6.08732300	-2.16687200	2.49488000
H	4.12772400	0.09659500	3.12638500
C	-6.49989100	1.52804900	1.87600100
H	3.60953100	1.25822800	1.90277400
H	5.21402700	1.40425900	2.64365800
H	5.32466400	-0.70121200	-2.19017900
C	7.29913300	1.17182300	-0.02475000
H	8.03735100	0.40391800	0.22094100
H	7.17166100	1.81083600	0.85510100
H	7.72840800	1.79696200	-0.81722300
C	5.04044600	1.71806300	-0.96155900
H	5.51059200	2.26745600	-1.78694600
H	4.86583700	2.43344500	-0.15276900
H	4.06850000	1.36083700	-1.30696600
C	2.04370900	-3.91001700	0.18502400
H	6.79121100	0.22202600	-2.49226600
C	3.38468000	-3.94351400	0.07515700
H	6.86483800	-1.20844800	-1.46601100

Ortho im2

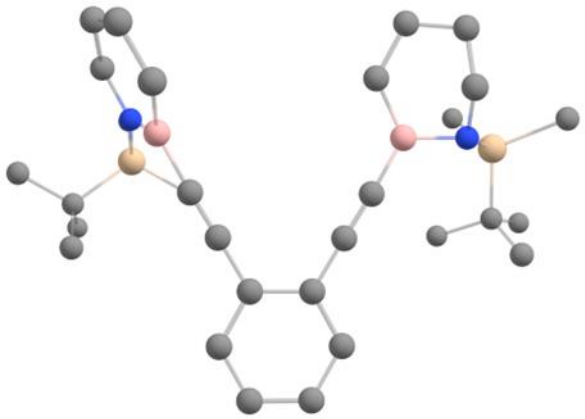


$\mathbf{1}_{\mathbf{im2}}$

C	-0.90479800	2.56284500	-1.24993800
C	-1.61363300	3.77142200	-1.36186900
C	-0.94895800	4.98849700	-1.44236800
C	0.51751900	2.59857500	-1.21875600
H	-1.51721500	5.90731900	-1.53137600
C	1.28083400	1.40561800	-1.10945100
C	-2.23436000	0.29086900	-1.08437900
C	-2.69626100	-1.99437000	-2.31822500
C	1.16738700	3.84332300	-1.29785500
H	0.96976900	5.97188100	-1.47166500
C	4.22783500	-1.75194900	-1.74615800
C	-4.23632100	-3.58370100	-1.33420600
H	-2.69599500	3.73725100	-1.39043100
H	2.25009400	3.86277600	-1.27233400
H	1.02222300	-2.33396000	-1.26224700
B	2.72850800	-0.90871300	-0.90376400
N	4.30307600	-0.82155600	-0.76247400
Si	-4.30136600	-0.59521400	1.40362800
C	-2.81494000	0.32737600	2.08762900
H	4.00558000	-1.41855500	-2.76194700
H	2.49900500	-4.45902900	-0.96685100
H	5.06554500	-3.80760200	-1.24699300
C	5.23947100	0.94726700	1.46411900
C	-4.80380600	-1.86061200	2.71702500
H	-5.12481700	-3.08517500	0.52073400
H	-2.02440200	-1.72403300	-3.12678700
H	-1.93828600	-0.32533400	2.12041200
C	-6.96360100	-0.24576700	0.43587400
H	-3.20194200	-3.88154200	-3.20651700
H	-4.75430100	-4.53413000	-1.37165900
H	-2.54501200	1.20961400	1.50964500
C	5.54565300	1.97923600	0.35913900
H	-3.03531700	0.63772500	3.11427000
H	-4.57364700	2.28351900	0.35729000
H	-7.81094500	0.42108600	0.23359500
C	-5.38906700	1.65468600	-0.00982500

H	-6.70355700	-0.73766100	-0.50547900
H	-4.88219100	-1.35212400	3.68255800
H	-5.76231400	-2.35098400	2.53237700
H	-4.04130500	-2.63811000	2.82222200
C	-1.61167900	1.33094400	-1.17161600
C	1.94492900	0.39143300	-1.01869600
C	2.09702000	-2.26321800	-1.09891200
C	0.44640500	5.02466400	-1.40962200
H	-7.31663000	-1.01244300	1.13244100
C	-4.44999000	-2.76358600	-0.26212500
C	-3.34835300	-3.19835500	-2.37297100
H	-5.07469800	1.23006100	-0.96613500
H	-6.24923000	2.30826100	-0.20332400
H	7.68905900	-1.35592600	1.05677100
B	-2.93510800	-1.06993900	-1.13804300
N	-3.84925300	-1.53340500	-0.09963700
Si	5.26534700	-0.83084300	0.74449000
C	4.62137200	-2.06831900	2.01586900
H	-5.43426800	1.85447900	2.76307200
H	-7.07468000	1.92197600	2.11914000
H	-6.56497900	0.52740700	3.07108900
C	-5.78193500	0.56524500	1.00852900
C	7.00699900	-1.31862800	0.20275900
H	7.41734700	-0.61249900	-0.52414300
H	7.01052400	-2.31093800	-0.25838300
H	4.74274500	-3.09439600	1.65977200
C	-6.23145800	1.24966300	2.31995800
H	3.55957300	-1.91401500	2.22320300
H	5.16492100	-1.97664700	2.96161500
H	4.79656300	1.95035600	-0.43482100
C	6.32085900	1.05400000	2.56383900
H	7.32908100	0.89540400	2.16990900
H	6.15973800	0.33833200	3.37656300
H	6.29978100	2.05639800	3.00900200
C	3.86626400	1.26894900	2.09236900
H	3.87637400	2.28464100	2.50820700
H	3.62197300	0.58637700	2.91191700
H	3.05668800	1.22424800	1.36031700
C	2.89496900	-3.47071100	-1.18621900
H	5.55412300	2.99125300	0.78377500
C	4.19659300	-3.19270600	-1.44557000
H	6.52584700	1.81138400	-0.09873400

Ortho-TS2.1

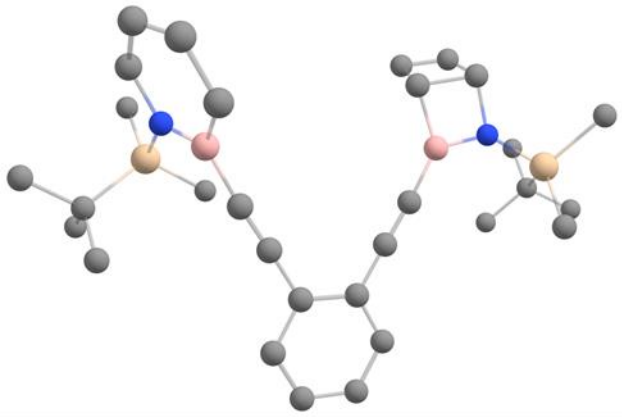


$\mathbf{1}_{TS2.1}$

C	-0.89645700	2.57551200	-1.21266700
C	-1.58092200	3.79668500	-1.34092800
C	-0.89306400	5.00293200	-1.38904000
C	0.52436700	2.58709900	-1.13173300
H	-1.44246600	5.93173900	-1.49079200
C	1.26432800	1.37991900	-1.00438800
C	-2.27178500	0.32668100	-1.10177300
C	-2.80871700	-1.91323400	-2.38721800
C	1.19788100	3.82095500	-1.17962600
H	1.04180700	5.95398300	-1.34397100
C	4.06017400	-1.96451000	-1.60350300
C	-4.36299700	-3.49719100	-1.41656200
H	-2.66205100	3.78223800	-1.40671000
H	2.27922100	3.82292100	-1.11693400
H	0.95729900	-2.28421400	-1.35743100
B	2.67256500	-0.96177800	-0.75927600
N	4.20103700	-0.97495600	-0.65692000
Si	-4.33086000	-0.57873300	1.39860900
C	-2.82830100	0.32944200	2.06612800
H	3.94858100	-1.68837600	-2.65166800
H	2.21115100	-4.50100100	-0.63839900
H	4.85183100	-4.01385600	-0.96149200
C	5.48116800	0.98285900	1.22196600
C	-4.80631200	-1.87104000	2.69333100
H	-5.20816600	-3.02795500	0.46636600
H	-2.14559900	-1.63749000	-3.20144000
H	-1.94640500	-0.31649500	2.04837600
C	-7.02147400	-0.20374700	0.51727600
H	-3.36845700	-3.76737700	-3.31414200
H	-4.90061100	-4.43595300	-1.46806500
H	-2.58494200	1.23553400	1.51355700
C	5.77928900	1.84573000	-0.02135600

H	-3.02106500	0.59999300	3.10937400
H	-4.60547100	2.29757700	0.35858200
H	-7.86718200	0.47315800	0.34353200
C	-5.44196200	1.68003800	0.02090600
H	-6.79829700	-0.69701200	-0.43294700
H	-4.86904400	-1.38078700	3.66940800
H	-5.76602300	-2.36118300	2.51543000
H	-4.03823600	-2.64654700	2.76864900
C	-1.62704900	1.35521300	-1.16629700
C	1.91165600	0.35604100	-0.89773400
C	1.99329800	-2.29261400	-1.01644500
C	0.50091100	5.01546600	-1.30725000
H	-7.35901300	-0.96718100	1.22473500
C	-4.54082200	-2.69956400	-0.31998400
C	-3.48647000	-3.10316800	-2.46103000
H	-5.16949500	1.25173300	-0.94686600
H	-6.29972300	2.34513200	-0.14104100
H	7.71808600	-1.52186600	0.89607800
B	-3.00694700	-1.01637200	-1.17893900
N	-3.91282900	-1.48681500	-0.13742100
Si	5.31599900	-0.86489800	0.72874800
C	4.71065100	-1.88729400	2.19489400
H	-5.39629800	1.88071000	2.79258500
H	-7.05799200	1.95850900	2.20513000
H	-6.52380500	0.56052500	3.13931300
C	-5.81294600	0.59410100	1.05114100
C	6.96179100	-1.54682200	0.10653500
H	7.34384500	-0.97280700	-0.74210500
H	6.86085100	-2.58844700	-0.21239900
H	4.71054000	-2.95219600	1.94704800
C	-6.21232300	1.28137100	2.37743700
H	3.69140800	-1.61361900	2.48033300
H	5.35320300	-1.74706400	3.06982100
H	4.97214800	1.78526700	-0.75483200
C	6.64770500	1.13026500	2.22552600
H	7.60766800	0.83889700	1.78923600
H	6.49399400	0.53453500	3.13093700
H	6.73717500	2.17772700	2.53947800
C	4.18753200	1.49146000	1.89347700
H	4.30378400	2.54611100	2.17480500
H	3.95623900	0.93605100	2.80732500
H	3.32371700	1.42320900	1.22790100
C	2.69144300	-3.57371800	-0.93809900
H	5.89451100	2.89753900	0.27050400
C	4.00087100	-3.38566800	-1.19319600
H	6.70701400	1.54313000	-0.51753700

Ortho-IM

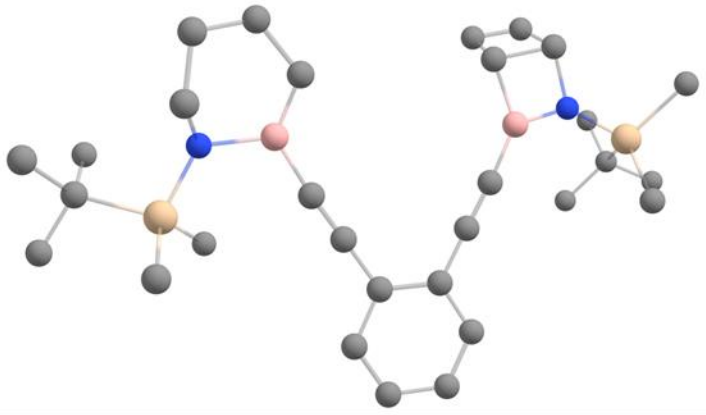


$\mathbf{1}_{IM}$

C	0.45836400	5.13832300	-0.50980400
C	1.15196500	3.93636400	-0.45849700
C	0.48326200	2.70607700	-0.58724000
C	-0.92777300	2.70191400	-0.77113500
C	-1.60862400	3.93076300	-0.82066300
C	-0.92598500	5.13411400	-0.69249700
H	0.99358100	6.07521500	-0.40901600
H	2.22579800	3.93025400	-0.31728400
H	-2.68195900	3.92520100	-0.96571800
H	-1.47289600	6.06893500	-0.73578500
C	-1.65096600	1.48453100	-0.90759800
C	-2.29342600	0.45709700	-1.00352000
C	1.21989100	1.49163900	-0.53060000
C	1.86638900	0.46239100	-0.48023000
C	-2.69943400	-1.63365000	-2.55770500
C	-4.60956900	-2.62408000	-0.75115400
C	-3.36275600	-2.80542000	-2.81786700
H	-1.96445500	-1.27848700	-3.27347100
C	-4.32927500	-3.30228300	-1.90508500
H	-5.34415800	-3.03008500	-0.06769800
H	-3.16381500	-3.37730300	-3.72126700
H	-4.85556900	-4.22772600	-2.10379900
C	2.10112700	-2.40734400	-0.43466000
C	3.65069500	-2.67347100	-0.43307400
C	2.11545600	-3.13970500	0.89788600
H	1.46267300	-2.78552900	-1.23405300
C	3.44133800	-3.34683800	0.91647900
H	4.13405500	-3.23022900	-1.23657800
H	1.31923200	-3.36423000	1.59940400
H	4.12748100	-3.76136200	1.64532900
B	-3.01169200	-0.86857200	-1.28510300
B	2.58281900	-0.87072900	-0.43281900
N	-4.00600100	-1.44044200	-0.38542000
N	3.96272100	-1.20116300	-0.41921000

Si	5.53932700	-0.38508800	-0.44848700
Si	-4.56754800	-0.69878700	1.19345300
C	6.77536300	-1.63299100	-1.13658100
H	7.77144200	-1.18942300	-1.22262500
H	6.86239000	-2.52356800	-0.50789800
H	6.47371200	-1.95867800	-2.13669500
C	5.39400600	1.08828700	-1.61370700
H	5.15990700	0.74535100	-2.62574600
H	4.59812600	1.77001900	-1.30439100
H	6.32875000	1.65480400	-1.65986200
C	6.05902500	0.19084400	1.31244200
C	5.04483700	1.21854100	1.85614600
H	4.03440800	0.80466800	1.91549200
H	5.33285100	1.53272300	2.86763700
H	5.00158200	2.11830100	1.23530900
C	7.45481400	0.84958900	1.25089200
H	7.47002400	1.72408900	0.59322700
H	7.75326500	1.19017400	2.25054800
H	8.22423500	0.15363300	0.90287300
C	6.11630200	-1.01081800	2.27773700
H	6.42320700	-0.67707000	3.27734200
H	5.14135800	-1.49500800	2.37871900
H	6.83818300	-1.76655900	1.95249600
C	-5.13613700	-2.12028700	2.30098900
H	-4.36595800	-2.89474700	2.36443100
H	-5.29261400	-1.73438100	3.31272400
H	-6.06856200	-2.59516000	1.98810000
C	-3.14152700	0.14238900	2.08073000
H	-3.43210800	0.30873800	3.12311400
H	-2.25455900	-0.49683300	2.08196200
H	-2.85936600	1.09916000	1.64424100
C	-6.02785000	0.49900200	0.83935400
C	-6.54668100	1.04783300	2.18859100
H	-7.38319200	1.73543200	2.01315400
H	-6.91236000	0.25278600	2.84529500
H	-5.77622800	1.60560800	2.72959200
C	-5.58233800	1.68438200	-0.04090600
H	-6.43096600	2.35924100	-0.21014000
H	-4.78629900	2.26801600	0.42911200
H	-5.22157000	1.35687900	-1.01917000
C	-7.17730700	-0.24406600	0.12608700
H	-7.56528600	-1.07587100	0.72179500
H	-8.01275200	0.44459900	-0.05100100
H	-6.86828900	-0.63834100	-0.84607500

Ortho-TS1.2

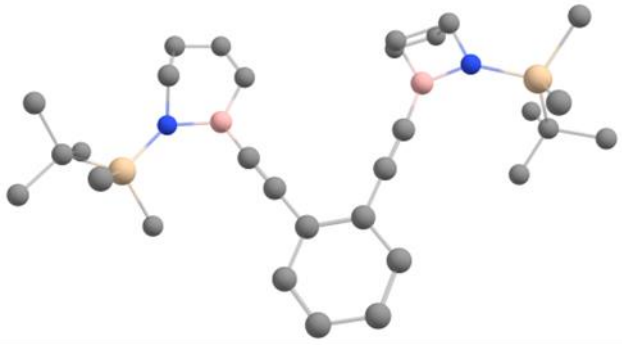


$\mathbf{1}_{TS1.2}$

C	-0.74949200	2.50485800	-0.38028600
C	0.67259100	2.56829400	-0.43610400
C	0.55899600	5.00040000	-0.44373100
C	-0.83521000	4.93943500	-0.38952700
H	1.06419800	5.95888800	-0.46839700
H	-1.42040100	5.85184800	-0.37198600
C	1.46243400	1.38806800	-0.46115000
C	2.15754300	0.39040100	-0.48107700
C	2.53336400	-2.46335000	-0.57861500
C	2.58889100	-3.25024600	0.72115800
H	1.91305100	-2.83850900	-1.39380000
C	4.09388500	-2.65270900	-0.59234900
C	3.92295100	-3.39287300	0.72733400
H	1.80751400	-3.53987900	1.41512300
H	4.60072200	-3.15064800	-1.41993400
H	4.63123000	-3.80363400	1.43684300
B	2.93644000	-0.90583100	-0.50809500
N	4.33225000	-1.16893300	-0.51664800
Si	5.86167800	-0.27185000	-0.50321000
C	7.16913000	-1.43033800	-1.21832300
H	6.89316900	-1.74227900	-2.23018600
H	8.14097200	-0.93277000	-1.28370300
H	7.30050600	-2.33395200	-0.61643000
C	6.33841300	0.27382000	1.27934800
C	5.65055800	1.22851300	-1.62357600
H	4.80534700	1.84588300	-1.31004100
H	6.54685300	1.85576200	-1.63150200
H	5.45823400	0.90681700	-2.65126000
C	7.70929800	0.98485400	1.25600500
H	7.98049100	1.31165100	2.26792400
H	8.50955500	0.32689200	0.90353900
H	7.70208000	1.87576300	0.62040700

C	5.27942900	1.24740500	1.83712800
H	4.28342900	0.79757000	1.86756800
H	5.54058500	1.54102400	2.86199000
H	5.21308800	2.16367800	1.24307600
C	6.42721800	-0.95234400	2.21081600
H	5.46972600	-1.47468400	2.28346300
H	7.18139900	-1.67131700	1.87506200
H	6.70815700	-0.63726800	3.22398800
C	-1.43215000	1.26138400	-0.34979600
C	-2.02637800	0.19939600	-0.32642500
C	-1.97628500	-2.43430300	-0.62313500
C	-2.77627900	-3.62864600	-0.77078300
H	-0.89968200	-2.47309300	-0.74771900
C	-4.40329200	-1.94398200	-1.14589200
C	-4.08352400	-3.39784700	-0.99246000
H	-2.37598300	-4.62693600	-0.61636600
H	-4.82631400	-1.57143700	-2.08908100
H	-4.90218400	-4.09837300	-0.85922200
B	-2.66708400	-1.17725000	-0.30181800
N	-4.28462600	-1.16105200	-0.08791700
Si	-5.29211400	0.29147400	0.28595200
C	-5.35589300	1.45171100	-1.19817400
H	-5.92941000	2.35278800	-0.96054400
H	-4.34559500	1.75793100	-1.47934900
H	-5.82146800	0.98997800	-2.07343100
C	-7.04031400	-0.41121900	0.68443800
C	-4.54628700	1.11040400	1.79827500
H	-3.57558800	1.55270200	1.57149000
H	-5.20428600	1.90156200	2.16999200
H	-4.40179600	0.38646900	2.60417100
C	-7.62423200	-1.18810100	-0.51207900
H	-8.63561600	-1.53921100	-0.27293400
H	-7.70084200	-0.57159500	-1.41281500
H	-7.03581800	-2.07799700	-0.75758300
C	-6.97847100	-1.34800200	1.90965200
H	-6.31270100	-2.19854400	1.74081200
H	-6.63057400	-0.82592900	2.80533300
H	-7.97750000	-1.74410000	2.13064300
C	-7.98031800	0.77418900	1.00474000
H	-8.09556800	1.45220500	0.15377000
H	-8.97921700	0.39964500	1.25935200
H	-7.62876400	1.36069800	1.85861100
C	1.29955500	3.82635000	-0.46552100
H	2.38128800	3.86278200	-0.50666400
C	-1.47739700	3.70916800	-0.35697700
H	-2.55872900	3.66203900	-0.31456400

Ortho-im1

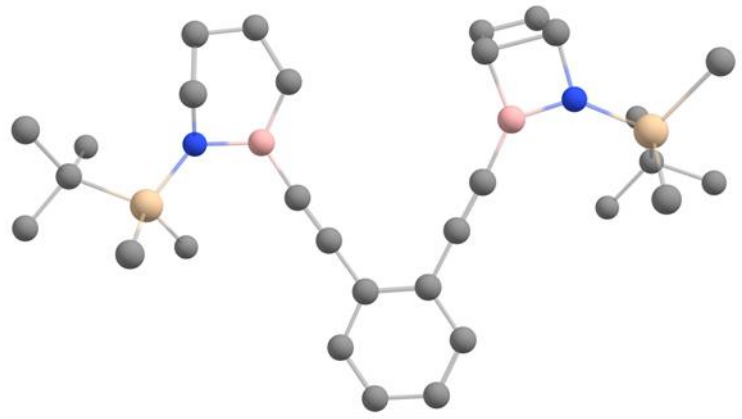


$\mathbf{1}_{\mathbf{im1}}$

C	-0.65647600	2.64053500	-0.02655300
C	0.75887600	2.64734200	-0.17682800
C	0.74063200	5.08088600	-0.15384500
C	-0.64761400	5.07467000	-0.00567300
H	1.28070000	6.01928100	-0.20299700
H	-1.19315100	6.00895800	0.06121500
C	1.49835100	1.43722900	-0.26528500
C	2.15505700	0.41652000	-0.34018300
C	2.43898900	-2.44955000	-0.43904300
C	2.59926200	-3.22774100	0.85785800
H	1.73496300	-2.81626000	-1.18757200
C	3.98526800	-2.68261800	-0.60079100
C	3.92316600	-3.40719900	0.73685400
H	1.88273900	-3.49048500	1.62844100
H	4.39552400	-3.20145200	-1.46803900
H	4.68553800	-3.83157600	1.37894700
B	2.89030600	-0.90302700	-0.42588500
N	4.27035400	-1.20603500	-0.56436100
Si	5.82165400	-0.35551200	-0.70150900
C	7.02590300	-1.56731400	-1.50348700
H	6.65080700	-1.89343200	-2.47829000
H	8.00051800	-1.09931400	-1.66887700
H	7.18795400	-2.46073700	-0.89389000
C	6.46577500	0.20602900	1.02226100
C	5.55619500	1.12983400	-1.83000000
H	4.75496100	1.77432900	-1.46055200
H	6.46372600	1.73363100	-1.92316500
H	5.27264400	0.79557900	-2.83224900
C	7.85951500	0.85392200	0.86945700
H	8.22529600	1.19303100	1.84689300
H	8.59954600	0.15198600	0.47315700
H	7.83935500	1.72834700	0.21157100
C	5.49932500	1.23820500	1.63954800

H	4.49026200	0.83524800	1.76130000
H	5.85572000	1.54079800	2.63253400
H	5.42540200	2.14394600	1.03043200
C	6.57801100	-1.00256800	1.97391800
H	5.60784400	-1.47839300	2.13902800
H	7.26871500	-1.76275600	1.59510000
H	6.95690600	-0.67907300	2.95185600
C	-1.38644400	1.42276000	0.04069000
C	-2.02282900	0.38924800	0.09662400
C	-1.98864600	-2.24937100	0.04009000
C	-2.64453000	-3.54982700	0.08071700
H	-0.93128500	-2.17731800	-0.21565800
C	-3.91602700	-1.96803200	-0.83163100
C	-3.89894000	-3.38150000	-0.37002800
H	-2.19835100	-4.44738300	0.49752700
H	-3.80041300	-1.70332500	-1.88449000
H	-4.78330600	-3.99203800	-0.22900100
B	-2.75823100	-0.94852700	0.21136500
N	-4.26438900	-1.03015700	0.13531600
Si	-5.46650500	0.27511300	0.09851000
C	-5.28739700	1.31457200	-1.46898400
H	-6.00061300	2.14448600	-1.47827300
H	-4.28077200	1.73724200	-1.52678300
H	-5.45424400	0.72942500	-2.37816700
C	-7.20400200	-0.54650100	0.15906500
C	-5.14819800	1.32290400	1.62567900
H	-4.14415100	1.75236500	1.59249700
H	-5.86482000	2.14664500	1.69496400
H	-5.22548500	0.72944200	2.54016300
C	-7.41464700	-1.46594400	-1.06179700
H	-8.41294900	-1.92013000	-1.02501900
H	-7.34214500	-0.92031700	-2.00747200
H	-6.69192800	-2.28709100	-1.09043800
C	-7.35625800	-1.37969500	1.44870200
H	-6.59400000	-2.15977000	1.52107500
H	-7.28141800	-0.75845500	2.34603100
H	-8.33961600	-1.86651900	1.47067000
C	-8.28901400	0.55328100	0.14127200
H	-8.25252800	1.15465000	-0.77209500
H	-9.28631500	0.09863000	0.19109200
H	-8.20071800	1.23206300	0.99507400
C	1.43230700	3.87994400	-0.23807500
H	2.50931000	3.87573700	-0.35222300
C	-1.33444900	3.86932400	0.05651300
H	-2.41141600	3.86064700	0.17132800

Ortho_TS1.1

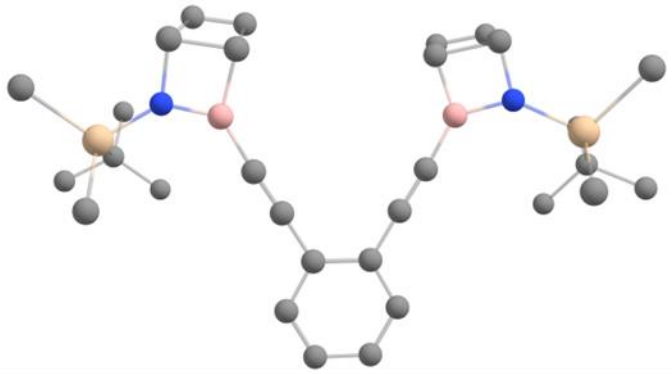


$\mathbf{1}_{TS1.1}$

C	-0.65647600	2.64053500	-0.02655300
C	0.75887600	2.64734200	-0.17682800
C	0.74063200	5.08088600	-0.15384500
C	-0.64761400	5.07467000	-0.00567300
H	1.28070000	6.01928100	-0.20299700
H	-1.19315100	6.00895800	0.06121500
C	1.49835100	1.43722900	-0.26528500
C	2.15505700	0.41652000	-0.34018300
C	2.43898900	-2.44955000	-0.43904300
C	2.59926200	-3.22774100	0.85785800
H	1.73496300	-2.81626000	-1.18757200
C	3.98526800	-2.68261800	-0.60079100
C	3.92316600	-3.40719900	0.73685400
H	1.88273900	-3.49048500	1.62844100
H	4.39552400	-3.20145200	-1.46803900
H	4.68553800	-3.83157600	1.37894700
B	2.89030600	-0.90302700	-0.42588500
N	4.27035400	-1.20603500	-0.56436100
Si	5.82165400	-0.35551200	-0.70150900
C	7.02590300	-1.56731400	-1.50348700
H	6.65080700	-1.89343200	-2.47829000
H	8.00051800	-1.09931400	-1.66887700
H	7.18795400	-2.46073700	-0.89389000
C	6.46577500	0.20602900	1.02226100
C	5.55619500	1.12983400	-1.83000000
H	4.75496100	1.77432900	-1.46055200
H	6.46372600	1.73363100	-1.92316500
H	5.27264400	0.79557900	-2.83224900
C	7.85951500	0.85392200	0.86945700
H	8.22529600	1.19303100	1.84689300
H	8.59954600	0.15198600	0.47315700
H	7.83935500	1.72834700	0.21157100
C	5.49932500	1.23820500	1.63954800
H	4.49026200	0.83524800	1.76130000

H	5.85572000	1.54079800	2.63253400
H	5.42540200	2.14394600	1.03043200
C	6.57801100	-1.00256800	1.97391800
H	5.60784400	-1.47839300	2.13902800
H	7.26871500	-1.76275600	1.59510000
H	6.95690600	-0.67907300	2.95185600
C	-1.38644400	1.42276000	0.04069000
C	-2.02282900	0.38924800	0.09662400
C	-1.98864600	-2.24937100	0.04009000
C	-2.64453000	-3.54982700	0.08071700
H	-0.93128500	-2.17731800	-0.21565800
C	-3.91602700	-1.96803200	-0.83163100
C	-3.89894000	-3.38150000	-0.37002800
H	-2.19835100	-4.44738300	0.49752700
H	-3.80041300	-1.70332500	-1.88449000
H	-4.78330600	-3.99203800	-0.22900100
B	-2.75823100	-0.94852700	0.21136500
N	-4.26438900	-1.03015700	0.13531600
Si	-5.46650500	0.27511300	0.09851000
C	-5.28739700	1.31457200	-1.46898400
H	-6.00061300	2.14448600	-1.47827300
H	-4.28077200	1.73724200	-1.52678300
H	-5.45424400	0.72942500	-2.37816700
C	-7.20400200	-0.54650100	0.15906500
C	-5.14819800	1.32290400	1.62567900
H	-4.14415100	1.75236500	1.59249700
H	-5.86482000	2.14664500	1.69496400
H	-5.22548500	0.72944200	2.54016300
C	-7.41464700	-1.46594400	-1.06179700
H	-8.41294900	-1.92013000	-1.02501900
H	-7.34214500	-0.92031700	-2.00747200
H	-6.69192800	-2.28709100	-1.09043800
C	-7.35625800	-1.37969500	1.44870200
H	-6.59400000	-2.15977000	1.52107500
H	-7.28141800	-0.75845500	2.34603100
H	-8.33961600	-1.86651900	1.47067000
C	-8.28901400	0.55328100	0.14127200
H	-8.25252800	1.15465000	-0.77209500
H	-9.28631500	0.09863000	0.19109200
H	-8.20071800	1.23206300	0.99507400
C	1.43230700	3.87994400	-0.23807500
H	2.50931000	3.87573700	-0.35222300
C	-1.33444900	3.86932400	0.05651300
H	-2.41141600	3.86064700	0.17132800

Ortho-Dewar



1$_{\mathbf{Dewar}}$

C	0.71722000	5.11733600	0.12450300
C	1.39717900	3.90697900	0.07892400
C	0.70588200	2.69279700	-0.07593600
C	-0.71262500	2.71654400	-0.18853400
C	-1.37858300	3.95374300	-0.14201700
C	-0.67442100	5.14095600	0.01269600
H	1.27048100	6.04126800	0.24598700
H	2.47643900	3.88268300	0.16499000
H	-2.45797800	3.96594800	-0.22931500
H	-1.20851100	6.08333400	0.04643600
C	-1.46121100	1.51919000	-0.35073900
C	-2.12757300	0.51141400	-0.49088300
C	1.42950100	1.46995900	-0.11288600
C	2.07347800	0.43855500	-0.13900300
C	-2.43755200	-2.31573400	-0.95507600
C	-3.99368900	-2.53326000	-1.01063100
C	-2.48723100	-3.27177000	0.22675000
H	-1.80243800	-2.56631200	-1.80588600
C	-3.81818100	-3.44087600	0.19914600
H	-4.48323100	-2.92412200	-1.90325600
H	-1.70571600	-3.63866000	0.88316200
H	-4.52377300	-3.95794300	0.83824000
C	2.33144100	-2.42653400	0.02447500
C	3.85521100	-2.69787000	-0.25113400
C	2.60365500	-3.07540200	1.37287800
H	1.55733300	-2.85105000	-0.61612900
C	3.91053400	-3.28594700	1.15220200
H	4.18264100	-3.30413600	-1.09631800
H	1.95740500	-3.25157200	2.22599500
H	4.72571800	-3.65676000	1.76185400
B	-2.87747300	-0.79075400	-0.68449100
B	2.79302200	-0.89472100	-0.15664200
N	-4.26533200	-1.07816000	-0.73788500
N	4.15221200	-1.22840300	-0.38565400

Si	5.69119600	-0.42319100	-0.75884000
Si	-5.82100000	-0.22899500	-0.61624000
C	6.78973000	-1.72380000	-1.57104700
H	7.74879400	-1.29228000	-1.87151400
H	6.99934800	-2.56656700	-0.90636700
H	6.31166700	-2.12010800	-2.47199200
C	5.32418800	0.96449100	-1.97917200
H	4.91299000	0.55170600	-2.90500600
H	4.59252600	1.67097600	-1.57971400
H	6.23040800	1.52168500	-2.23456400
C	6.51652500	0.27263200	0.83365500
C	5.61591000	1.35082800	1.47139200
H	4.63245000	0.95596200	1.74097800
H	6.08030800	1.73439500	2.38894400
H	5.46270900	2.20296000	0.80255400
C	7.87870500	0.90654900	0.47506700
H	7.77618300	1.72899600	-0.23953300
H	8.35027600	1.31707300	1.37694200
H	8.57384100	0.17623400	0.04986400
C	6.74542600	-0.85592300	1.85982300
H	7.22750500	-0.45435600	2.76040000
H	5.80424900	-1.31775600	2.16970100
H	7.39646400	-1.64345500	1.46738900
C	-5.63999000	1.41534200	-1.51838100
H	-5.42082700	1.24155700	-2.57594600
H	-6.55818300	2.00720500	-1.45944200
H	-4.82349700	2.01275700	-1.10565400
C	-7.08989000	-1.31192800	-1.49664500
H	-8.07329500	-0.83326200	-1.50465500
H	-6.79645700	-1.47627300	-2.53787300
H	-7.20204800	-2.29127200	-1.02306600
C	-6.31777000	0.05285800	1.22077600
C	-7.70530500	0.72861200	1.28406200
H	-7.98942600	0.90401600	2.32941400
H	-7.71543500	1.69930000	0.77885300
H	-8.48692600	0.10775200	0.83576800
C	-6.38266700	-1.29238300	1.97268100
H	-6.67759000	-1.12662100	3.01680900
H	-7.11665400	-1.97509500	1.53295500
H	-5.41322400	-1.79749800	1.98177800
C	-5.28561400	0.96375800	1.91746500
H	-5.23720200	1.95474000	1.45654300
H	-5.56001900	1.10619900	2.97057900
H	-4.27966700	0.53557200	1.89516700

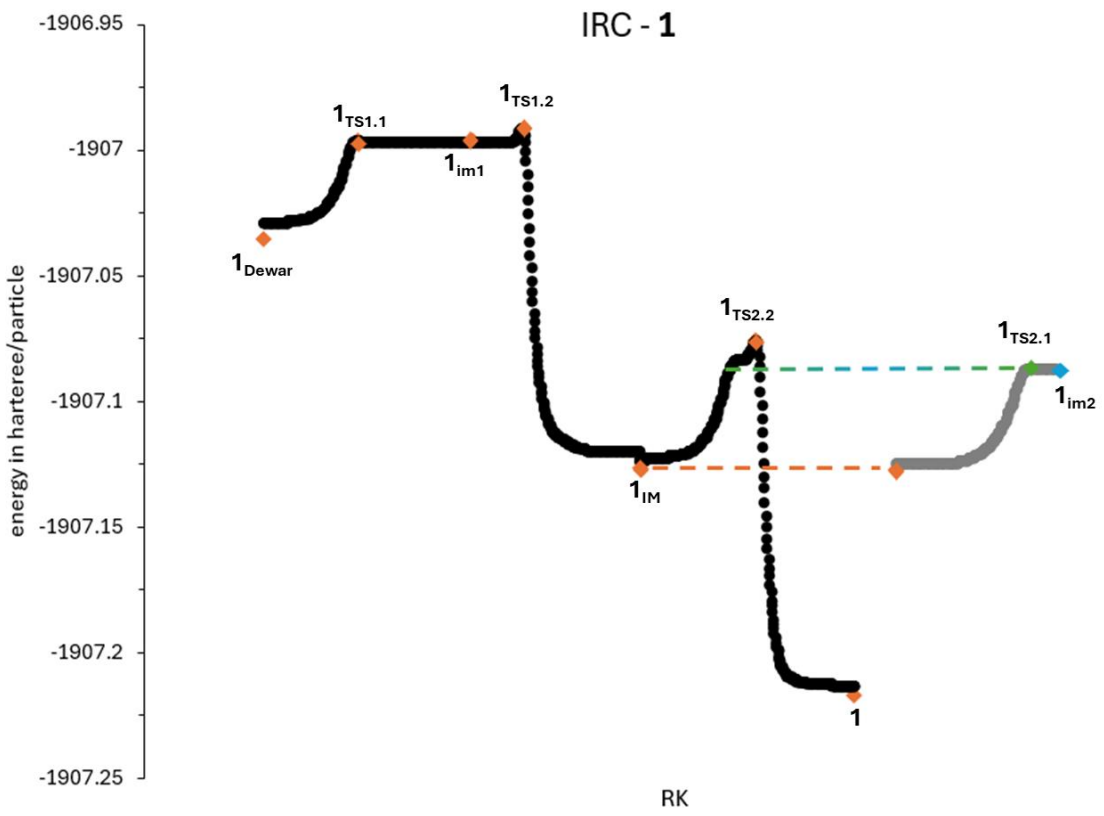
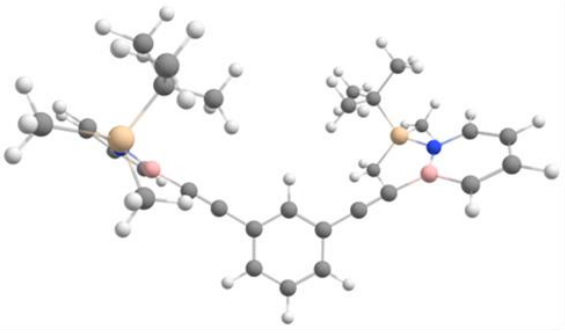
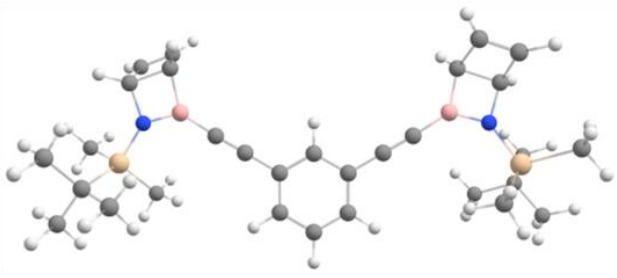


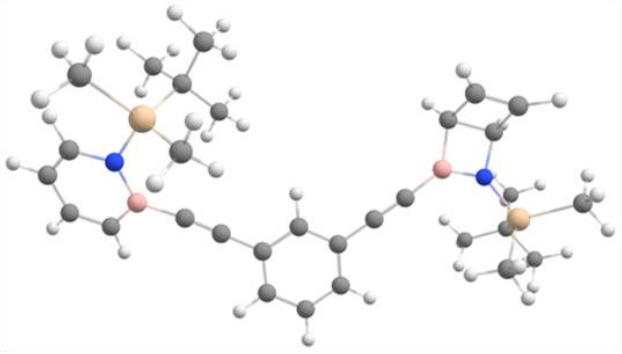
Figure S45. Intrinsic reaction coordinates calculated in both directions from the transition states $\mathbf{1}_{TS1.1}$, $\mathbf{1}_{TS1.2}$, $\mathbf{1}_{TS2.1}$ and $\mathbf{1}_{TS2.2}$. The corresponding calculated geometries of the transition states as well as the local minima are given in orange. The offset of the IRC's at the intermediates $\mathbf{1}_{im1}$ and $\mathbf{1}_{im2}$ are due to different rotamers along the C-C triple bond or the *tert*-butyldimethylsilyl group. Transition state 1TS2.2 relaxes directly to 1IM or 1 respectively. This IRC from TS2.2 to IM shows a shoulder. Based on the geometry at this shoulder also a TS2.1 and im1 structure can be calculated.



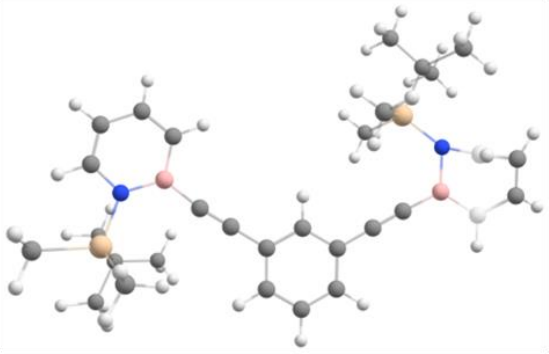
2



2_{Dewar}



2_{IM}



2_{im2}

Figure S46. Calculated geometries of the local minima **2**, **2_{IM}**, **2_{im2}** and **2_{Dewar}** (B3LYP/6-311+G(d,p)).

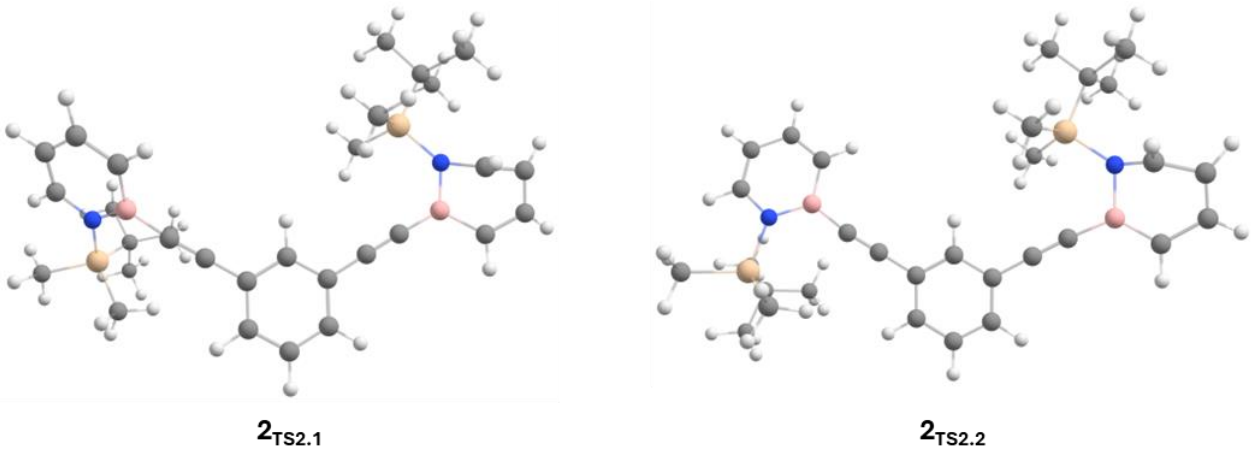


Figure S47. Calculated geometries of the transition states $\mathbf{2}_{TS2.1}$ and $\mathbf{2}_{TS2.2}$ (B3LYP/6-311+G(d,p)).

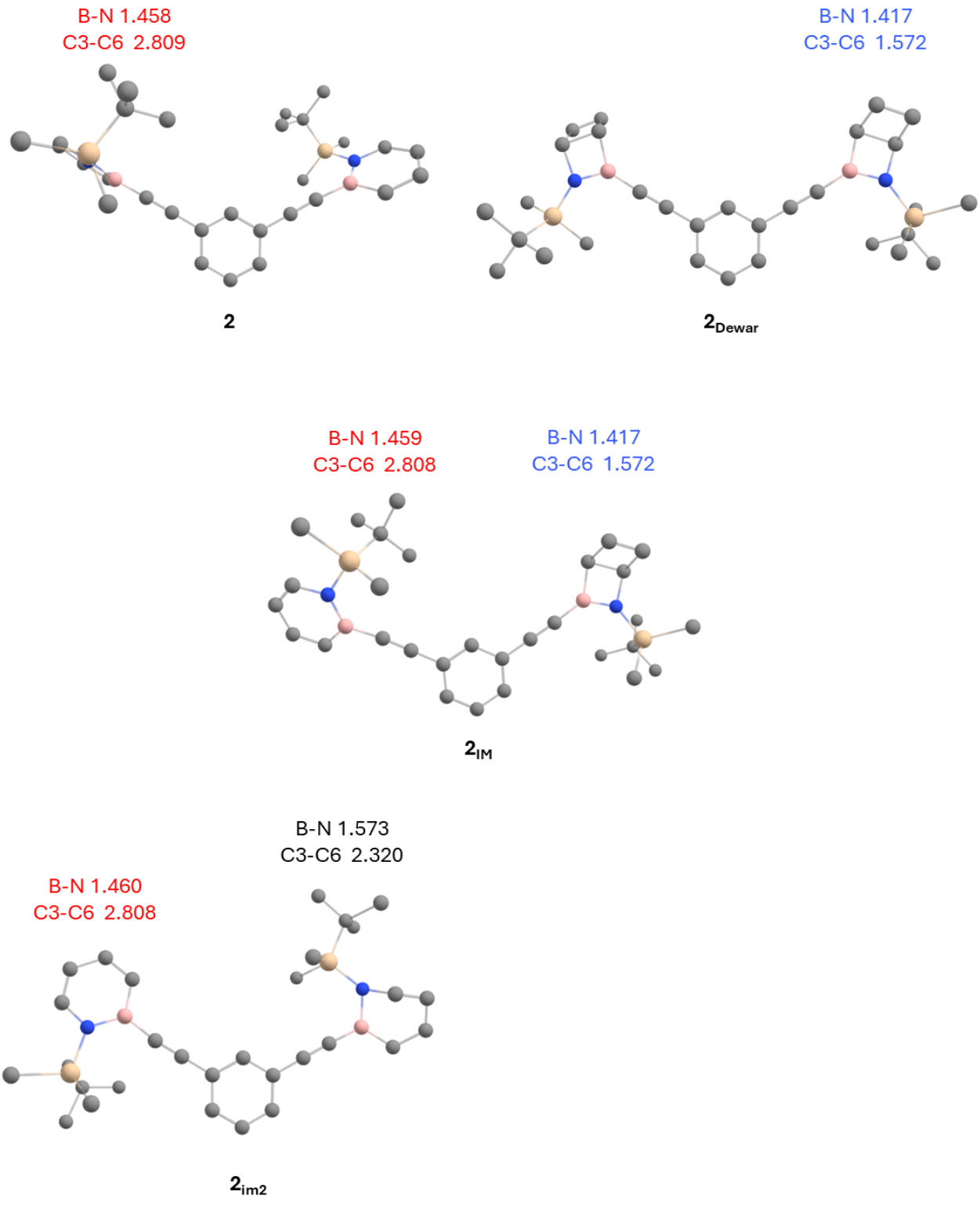


Figure S48. . Calculated geometries of the local minima **2**, $\mathbf{2}_{IM}$, $\mathbf{2}_{im2}$ and $\mathbf{2}_{Dewar}$ (B3LYP/6-311+G(d,p)). Hydrogens omitted for clarity. The B-N and C3-C6 distance is given in Å.

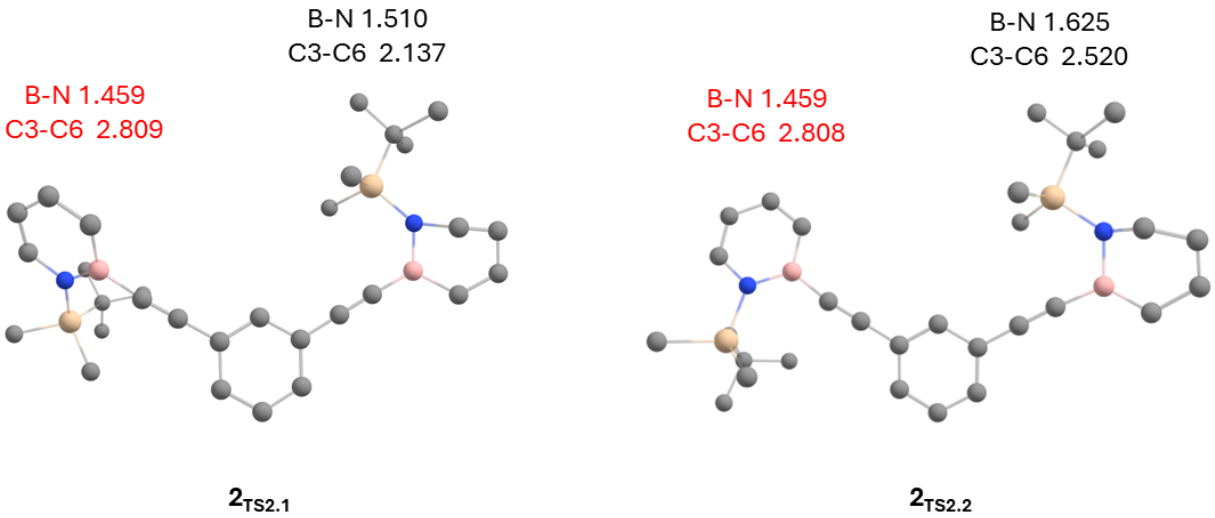
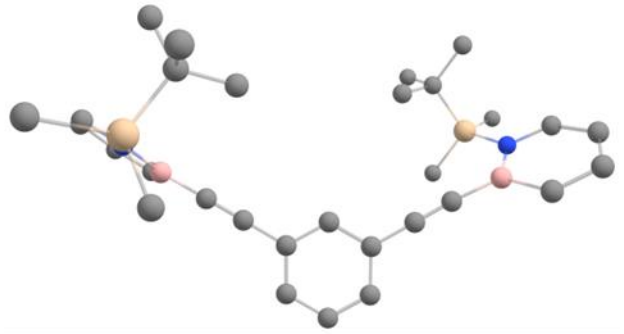


Figure S49. Calculated geometries of the transition states $\mathbf{2}_{TS2.1}$ and $\mathbf{2}_{TS2.2}$ (B3LYP/6-311+G(d,p)). Hydrogens omitted for clarity. The B-N and C3-C6 distance is given in Å.

Meta-Aza

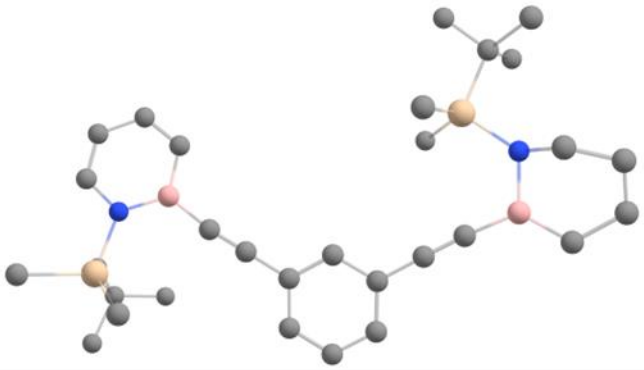


2

C	1.16674500	4.06692100	-0.54153300
C	1.16024500	2.66099700	-0.48488700
C	-0.02876900	1.99823700	-0.14395000
C	-1.19902700	2.71786600	0.14261000
C	-1.16745000	4.12359400	0.08746100
C	0.00882100	4.78278200	-0.25469700
H	2.08060700	4.58350800	-0.80788500
H	-0.04292900	0.91675200	-0.10029200
H	-2.06676100	4.68407700	0.31111700
H	0.02349400	5.86587800	-0.29798900
C	-2.40267400	2.03249100	0.48468700
C	2.34496800	1.91804400	-0.76844200
C	3.36086100	1.28541600	-0.98073300
C	-3.43304300	1.44475500	0.75008200
C	-5.22608500	1.07477200	2.64884700
C	-6.36077500	0.45175800	3.10210000
H	-4.71271300	1.76877400	3.30744400
C	-6.61450500	-0.73151000	1.00598900
C	-7.05859700	-0.46284300	2.27135600
H	-6.74914800	0.64325300	4.09971200
H	-7.17162000	-1.42555000	0.39004800
H	-7.95553400	-0.95798700	2.62239400
C	5.03254500	0.53479800	-2.87972100
C	6.14344300	-0.16889800	-3.26958600
H	4.47103600	1.08239400	-3.63059100
C	6.54214500	-0.90525600	-0.99874100
C	6.90249200	-0.89832400	-2.31805300
H	6.46589300	-0.18356200	-4.30812000
H	7.14373800	-1.46259000	-0.29234600
H	7.78069200	-1.45607400	-2.61899500
B	4.61864500	0.52440500	-1.42005100
B	-4.71881800	0.77435200	1.25075100
N	-5.49089800	-0.16450700	0.44521400
N	5.45026500	-0.23401600	-0.49316200
Si	5.14953200	-0.41229400	1.30664300
Si	-5.07961700	-0.69281900	-1.26158800

C	-6.70098500	-1.19864300	-2.09029700
H	-6.52003200	-1.32348500	-3.16208100
H	-7.12504800	-2.13581800	-1.72309700
H	-7.45775500	-0.41659200	-1.97790200
C	-3.87505200	-2.18776000	-1.19045900
C	-4.39382600	0.74857100	-2.25218300
H	-5.01724200	1.63715700	-2.11906600
H	-3.37237500	1.01511800	-1.98577700
H	-4.41781900	0.48408400	-3.31428000
C	-3.63596600	-2.68827900	-2.63387400
H	-3.18581700	-1.91794500	-3.26740100
H	-2.94699300	-3.54169500	-2.62149300
H	-4.56009100	-3.02367300	-3.11392600
C	-2.51884900	-1.79294800	-0.57161600
H	-2.02326000	-1.00187600	-1.14041900
H	-2.62240600	-1.44658300	0.45964400
H	-1.84905400	-2.66203800	-0.56347900
C	-4.48561700	-3.33465600	-0.35725300
H	-5.43491600	-3.68814500	-0.77100500
H	-3.79975600	-4.19077200	-0.34407300
H	-4.65774600	-3.03868500	0.68143300
C	6.82628600	-0.72772700	2.11896100
H	6.70950500	-0.64328500	3.20352700
H	7.25171200	-1.71283400	1.91550800
H	7.55615300	0.02705800	1.81141900
C	4.49148800	1.19078000	2.03255200
H	5.07484500	2.04414700	1.67581700
H	3.44570700	1.37982100	1.79574300
H	4.59855500	1.14847400	3.12128800
C	3.97211600	-1.90056600	1.60439900
C	2.58520100	-1.65811400	0.97513200
H	2.09816600	-0.76842000	1.38269500
H	2.64172300	-1.53879300	-0.10972500
H	1.93126600	-2.51502300	1.18024300
C	3.80131600	-2.08837200	3.12972400
H	3.13104800	-2.93396300	3.32695300
H	4.75083300	-2.30340900	3.62904300
H	3.36034900	-1.20748700	3.60602100
C	4.56991000	-3.19120700	1.00493400
H	5.54076400	-3.44102700	1.44344000
H	3.89932600	-4.03725500	1.20003000
H	4.69590700	-3.11855600	-0.07906200

Meta-TS1

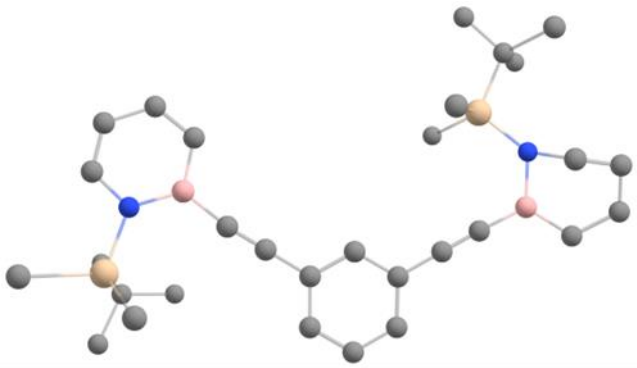


$2_{TS2.2}$

C	1.21720500	-2.53514900	-0.11524300
C	0.76052000	-3.86198000	-0.24093700
C	-0.60281800	-4.13211800	-0.28285700
C	-1.10305000	-1.76777500	-0.06880800
C	0.27418000	-1.49858000	-0.03235900
H	-0.94352600	-5.15643800	-0.38217100
H	0.61058300	-0.47436300	0.06462000
C	-2.04294900	-0.69958800	0.02443200
C	-2.84831200	0.20739500	0.11252200
C	-3.06301200	2.82443500	-0.06718800
C	-3.83441800	3.95777500	-0.03808100
H	-2.00010900	2.92150600	-0.26688000
C	-5.81878500	2.65856700	0.44434000
C	-5.22750300	3.87089300	0.21780400
H	-3.40075600	4.94046200	-0.20836600
H	-6.88168000	2.62276100	0.64513800
H	-5.84371000	4.76113500	0.24287000
B	-3.71051600	1.47248000	0.17320700
N	-5.14486800	1.45685800	0.44226800
Si	-6.15845300	-0.04003500	0.74148600
C	-5.20462400	-1.28036300	1.78115100
H	-5.89886800	-2.04713900	2.13961300
H	-4.39544000	-1.76945300	1.24203300
H	-4.77213500	-0.79030400	2.65806800
C	-6.73576600	-0.75958500	-0.94413700
C	-7.65155500	0.49217900	1.77020100
H	-8.38839000	1.08765200	1.22665200
H	-8.16337000	-0.40505600	2.13095600
H	-7.33682500	1.06160100	2.64974500
C	-7.68460000	-1.94909400	-0.66856800
H	-8.57630300	-1.64712200	-0.11128200
H	-8.02465000	-2.38015800	-1.61818300
H	-7.19066900	-2.74883000	-0.10814200
C	-7.49820200	0.31162700	-1.75271700

H	-8.38267700	0.67905800	-1.22357000
H	-6.86497600	1.17058400	-1.99180100
H	-7.84325800	-0.11495700	-2.70266000
C	-5.54405600	-1.25987000	-1.78504400
H	-4.98231000	-2.04634300	-1.27433800
H	-5.90864000	-1.67741500	-2.73202100
H	-4.84386000	-0.45668800	-2.02661900
H	1.48265200	-4.66647100	-0.30554300
C	2.61284800	-2.25526600	-0.07192000
C	3.80915400	-2.03555400	-0.03268400
C	6.28144800	-2.95991200	0.19789500
C	7.66713700	-2.61357200	0.42384400
H	5.97303500	-4.00011900	0.17458400
C	6.57302000	-0.61152900	1.06392600
C	7.85717900	-1.34393900	0.82809500
H	8.48801300	-3.28472300	0.18637200
H	6.32363200	-0.24507900	2.06846800
H	8.78053000	-0.77472500	0.78513300
B	5.32002600	-1.86102600	0.00575100
N	5.82335700	-0.31697100	0.01354700
Si	4.77817200	1.15164300	-0.17167800
C	3.67749400	1.36951400	1.34086600
H	3.02394500	2.23815300	1.21703900
H	3.04503200	0.48952200	1.47892600
H	4.25145600	1.51939700	2.25954300
C	6.01877800	2.61362100	-0.34084200
C	3.79048500	0.92906700	-1.74914500
H	4.44052800	0.65504900	-2.58395500
H	3.03828500	0.14711500	-1.63953800
H	3.27852100	1.85950900	-2.01174500
C	6.90065900	2.43171800	-1.59431900
H	6.30563100	2.40340600	-2.51137900
H	7.60090000	3.27146200	-1.68490300
H	7.48867900	1.51110000	-1.54970800
C	5.20770200	3.92287000	-0.48212300
H	4.55018000	3.90874000	-1.35620400
H	4.59309200	4.12512600	0.39997800
H	5.89140100	4.77165200	-0.60451300
C	6.92577100	2.73154600	0.89984700
H	7.59035800	3.59800400	0.79550900
H	6.35423800	2.87061300	1.82231700
H	7.57187800	1.85719700	1.02831400
C	-1.53382400	-3.10161900	-0.19700400
H	-2.59409500	-3.31870100	-0.23086100

Meta-im2

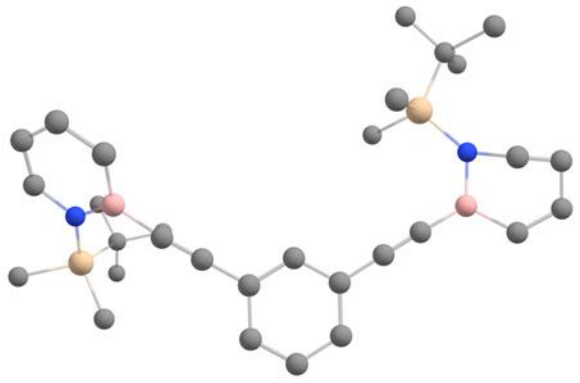


2_{im2}

C	-1.18834800	-2.54562500	-0.01123000
C	-0.73618000	-3.87842700	0.02282000
C	0.62591500	-4.15639000	-0.00411700
C	1.13254400	-1.78553200	-0.10321600
C	-0.24364100	-1.51038300	-0.07312200
H	0.96419100	-5.18603100	0.02401400
H	-0.57768400	-0.48120300	-0.09883500
C	2.07319700	-0.71680400	-0.16818200
C	2.87428300	0.19586900	-0.22735000
C	3.05304700	2.81765000	-0.07469700
C	3.81458500	3.95670000	-0.07394700
H	1.97938100	2.90585000	0.05909600
C	5.83644100	2.67147100	-0.41741500
C	5.22177300	3.87980300	-0.24445900
H	3.36301900	4.93752400	0.05564900
H	6.90991100	2.64237600	-0.55284600
H	5.83014700	4.77580000	-0.24510100
B	3.72498900	1.46854800	-0.25684100
N	5.17351400	1.46288500	-0.43892500
Si	6.20847000	-0.02881900	-0.65232700
C	5.34079400	-1.27918300	-1.75413500
H	6.05763600	-2.05268000	-2.04800000
H	4.48717200	-1.75785000	-1.27808900
H	4.98155600	-0.79731700	-2.66792600
C	6.67028300	-0.73881400	1.07270200
C	7.77325200	0.50110400	-1.57285500
H	8.46979200	1.09655700	-0.97828100
H	8.31010300	-0.39582300	-1.89590400
H	7.52459200	1.07056700	-2.47326600
C	7.65469700	-1.91407300	0.87176100
H	8.58083100	-1.60061000	0.38079800
H	7.93064000	-2.33861500	1.84479000
H	7.21547500	-2.72290100	0.27954100
C	7.35503800	0.34649100	1.93072400

H	8.27050600	0.72636500	1.46675400
H	6.69310800	1.19622300	2.11902900
H	7.63661500	-0.07122500	2.90521800
C	5.42867100	-1.25570400	1.82705000
H	4.91788400	-2.05309800	1.28097200
H	5.73018300	-1.66439100	2.79975700
H	4.69858600	-0.46484000	2.01322600
H	-1.46146400	-4.68122200	0.07128800
C	-2.58368400	-2.25586800	0.01826100
C	-3.77577600	-2.02065300	0.04072300
C	-6.24951700	-2.94819100	0.04038000
C	-7.64959000	-2.67089000	-0.15119000
H	-5.88437900	-3.97402500	0.03483800
C	-6.47878200	-0.86009700	-0.94389200
C	-7.81467900	-1.40793600	-0.60702400
H	-8.44384300	-3.34065100	0.16519500
H	-6.09917800	-0.85438900	-1.96968200
H	-8.68373400	-0.77062200	-0.48284500
B	-5.28623100	-1.79083800	0.12067000
N	-5.81028100	-0.30751100	0.10883900
Si	-4.82532300	1.18206200	0.17206500
C	-3.74349700	1.35594600	-1.36512800
H	-3.11367200	2.24842200	-1.30069700
H	-3.08570000	0.48944300	-1.46742200
H	-4.33313800	1.43792800	-2.28291300
C	-6.08731400	2.63188400	0.26875600
C	-3.78598200	1.07832500	1.73186100
H	-4.41074000	0.90666100	2.61207200
H	-3.06922100	0.25728700	1.66664700
H	-3.22489100	2.00394100	1.89075500
C	-6.94551800	2.51006500	1.54503300
H	-6.33717100	2.56973400	2.45216500
H	-7.67615100	3.32781600	1.58826500
H	-7.49587400	1.56616500	1.57523900
C	-5.31503700	3.96980500	0.30792300
H	-4.64477200	4.03345600	1.17054200
H	-4.71788900	4.12874900	-0.59496000
H	-6.01964000	4.80742000	0.38325500
C	-7.01519200	2.63379700	-0.96322900
H	-7.71508200	3.47706500	-0.90671900
H	-6.45943700	2.73738500	-1.90011900
H	-7.61789700	1.72284000	-1.02695200
C	1.55847600	-3.12619800	-0.06719500
H	2.61818200	-3.34848500	-0.08707900

Meta-TS2.1

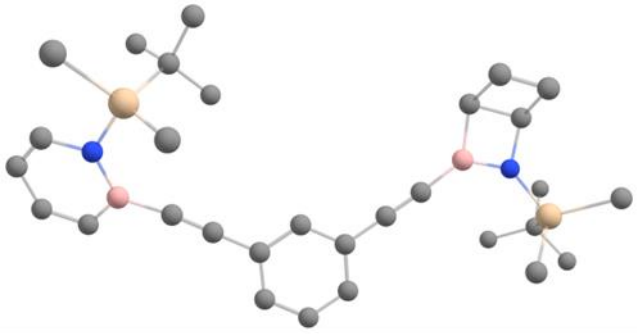


$2_{TS2.1}$

C	1.12210900	2.69142400	-0.46083100
C	0.76849300	4.05231400	-0.52176400
C	-0.55372200	4.42158500	-0.74275500
C	-1.21316000	2.08883800	-0.84694300
C	0.12290600	1.72079300	-0.62703100
H	-0.81705400	5.47216500	-0.79065900
H	0.38417000	0.67125700	-0.58500900
C	-2.21610800	1.08898900	-1.01205000
C	-3.07901600	0.24297000	-1.14155600
C	-3.59956900	-2.06665200	-2.30172200
C	-4.45866100	-3.10918600	-2.53191600
H	-2.61888200	-2.08367300	-2.76685400
C	-6.15608200	-2.09284000	-1.13793100
C	-5.74977900	-3.12052500	-1.94197600
H	-4.17421800	-3.94461500	-3.16743100
H	-7.14692200	-2.12437200	-0.70338000
H	-6.43406400	-3.94063500	-2.12113200
B	-4.03995300	-0.91967100	-1.41085700
N	-5.38034800	-0.99300200	-0.83916000
Si	-6.10575400	0.22296500	0.31774100
C	-5.61599700	1.97461800	-0.15683000
H	-6.29434400	2.67604600	0.33952000
H	-4.59411200	2.22436300	0.12381400
H	-5.71262900	2.12532100	-1.23543800
C	-5.58899900	-0.22516300	2.11290400
C	-7.98466100	0.11916800	0.12972800
H	-8.43165400	-0.79317400	0.53066400
H	-8.43808900	0.96094100	0.66157100
H	-8.27717100	0.20503500	-0.92105700
C	-6.27671200	0.76492700	3.08109600
H	-7.36814600	0.71291500	3.02163900
H	-5.99653900	0.52960800	4.11513300
H	-5.97661800	1.80031000	2.89289200
C	-6.03911500	-1.66008100	2.46057700

H	-7.12416200	-1.78344200	2.38978800
H	-5.57020900	-2.40459300	1.81112300
H	-5.75361000	-1.90054200	3.49212200
C	-4.06145700	-0.12556600	2.30153700
H	-3.68270200	0.87825600	2.09294600
H	-3.80060900	-0.36668900	3.33973400
H	-3.52114800	-0.82212200	1.65606500
H	1.53739500	4.80437500	-0.39518700
C	2.47633000	2.30641700	-0.23615400
C	3.63369300	1.98813500	-0.04727200
C	6.16943000	2.71325100	0.13869500
C	7.58060700	2.42220100	0.35289200
H	5.86322900	3.70418700	-0.19827100
C	6.49042000	0.73795700	-0.61032000
C	7.78959100	1.14668700	-0.01464700
H	8.28170000	3.10635300	0.82077500
H	6.32708400	0.73304100	-1.68988300
H	8.58270000	0.45967900	0.25693900
B	5.09619400	1.63942900	0.24080800
N	5.56699200	0.20466400	0.28187200
Si	4.62068100	-1.29716800	0.20155100
C	3.76215100	-1.46270200	-1.47266400
H	3.14458400	-2.36507800	-1.51367600
H	3.10948000	-0.60339700	-1.64787100
H	4.47329500	-1.51450900	-2.30240800
C	5.84686900	-2.75430500	0.46955700
C	3.35854100	-1.19787900	1.58929600
H	3.84301300	-1.06757600	2.56030200
H	2.68559500	-0.35103000	1.43652400
H	2.75017700	-2.10602400	1.63332100
C	6.53490400	-2.62789500	1.84475000
H	5.81486200	-2.68152400	2.66655200
H	7.25179700	-3.44683700	1.98584400
H	7.07925900	-1.68494700	1.94189000
C	5.07000400	-4.08888500	0.41798300
H	4.29638400	-4.14453100	1.18987300
H	4.58972800	-4.24992700	-0.55182800
H	5.75502200	-4.92956500	0.58488400
C	6.92553200	-2.76945700	-0.63328900
H	7.61108800	-3.61247100	-0.47968700
H	6.49370500	-2.88159500	-1.63238200
H	7.53366700	-1.85970200	-0.62926500
C	-1.54211000	3.45584600	-0.90337300
H	-2.57034900	3.74722700	-1.07927100

Meta-IM

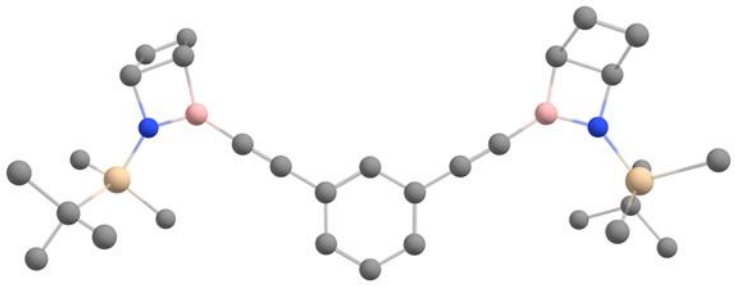


$\mathbf{2}_{\mathbf{IM}}$

C	1.13693000	-3.16322600	0.51050700
C	0.80758300	-1.81495700	0.27866900
C	-0.54281100	-1.45063400	0.16342300
C	-1.56035100	-2.41021800	0.27429900
C	-1.20589400	-3.75390400	0.50214000
C	0.13131600	-4.11814800	0.61935000
H	2.17786000	-3.44779400	0.60072600
H	-0.79960700	-0.41497900	-0.01768300
H	-1.98703200	-4.49933000	0.58654900
H	0.39169400	-5.15529700	0.79634000
C	-2.93073700	-2.03493500	0.15883400
C	1.82915900	-0.82823800	0.16003200
C	2.70394800	0.01104700	0.06060200
C	-4.09969900	-1.71182100	0.07312800
C	-6.48021900	-2.64244900	-0.55713700
C	-7.82399500	-2.43893000	-0.74118700
H	-6.07112600	-3.63015500	-0.74707400
C	-7.61662000	-0.11830300	-0.08514700
C	-8.39503300	-1.16162500	-0.50528800
H	-8.47708400	-3.24443500	-1.06872000
H	-8.08012500	0.84286900	0.09557400
H	-9.45516600	-0.99283000	-0.64843800
C	3.66661800	2.66307100	-0.52738400
C	3.77215700	3.67926700	0.60005400
H	3.20844900	2.96852800	-1.46911100
C	5.22805800	2.55256100	-0.37681300
C	5.10100300	3.56746800	0.75022800
H	3.01137900	4.24793500	1.12392500
H	5.89694600	2.76398200	-1.21186500
H	5.81564700	3.97025200	1.45801800
B	3.73444800	1.10854700	-0.10757500
B	-5.60599800	-1.48834500	-0.10229300
N	-6.25961600	-0.20613900	0.13544200
N	5.14637900	1.10337200	0.01774300
Si	6.45605800	0.01705600	0.52247500
Si	-5.42536500	1.33472100	0.67399800

C	-6.71770900	2.38358300	1.56840300
H	-6.20584200	3.20538800	2.07792900
H	-7.47226300	2.82805000	0.91560600
H	-7.23395800	1.79806400	2.33488700
C	-4.76511900	2.26771000	-0.87025400
C	-4.08235100	0.95004100	1.92983600
H	-4.46911700	0.29168900	2.71291100
H	-3.20394300	0.47311200	1.49868000
H	-3.77153100	1.88469800	2.40766300
C	-4.19544500	3.63005800	-0.41119500
H	-3.36846400	3.51359400	0.29604600
H	-3.80683200	4.18032800	-1.27685000
H	-4.95641300	4.25978900	0.05913300
C	-3.64636000	1.47495800	-1.57569500
H	-2.78953600	1.30334100	-0.91887900
H	-3.99164500	0.50149200	-1.93205500
H	-3.28572900	2.03765600	-2.44588900
C	-5.90802900	2.51694800	-1.87736100
H	-6.71993500	3.10986800	-1.44523500
H	-5.52655600	3.07307700	-2.74258800
H	-6.33358800	1.58191300	-2.25216500
C	7.79147000	1.09585100	1.30435700
H	8.62899500	0.48749500	1.65765800
H	8.19133200	1.83583300	0.60534900
H	7.38821700	1.63446900	2.16688300
C	5.75982100	-1.17966300	1.79816200
H	5.43190800	-0.63385800	2.68756800
H	4.89841500	-1.72861600	1.41092800
H	6.51445700	-1.90729400	2.11130800
C	7.14609400	-0.92563200	-1.00570000
C	6.05283000	-1.83782400	-1.59972800
H	5.73079300	-2.60535000	-0.88981500
H	5.16812300	-1.27070500	-1.90308400
H	6.43487100	-2.35480000	-2.48929400
C	8.35143900	-1.79421500	-0.58464400
H	8.73789800	-2.34687200	-1.45036200
H	9.17526000	-1.19148700	-0.19052200
H	8.08138600	-2.53295400	0.17639900
C	7.60354600	0.07389400	-2.08863400
H	8.39350400	0.74014600	-1.72817300
H	8.00452400	-0.46630100	-2.95576500
H	6.77493100	0.69255400	-2.44523600

Meta-Dewar



2$_{\mathbf{Dewar}}$

C	1.20695100	-2.22735500	0.03803700
C	1.21925700	-0.81988900	0.03756000
C	0.00000300	-0.12665900	-0.00002900
C	-1.21924600	-0.81989800	-0.03760600
C	-1.20693000	-2.22736500	-0.03806500
C	0.00001300	-2.91758200	-0.00000900
H	2.14623300	-2.76552700	0.06760400
H	-0.00000100	0.95570700	-0.00003500
H	-2.14620700	-2.76554400	-0.06762400
H	0.00001800	-4.00135200	-0.00000100
C	-2.45169800	-0.10517600	-0.07435200
C	2.45170400	-0.10515800	0.07429900
C	3.50608200	0.49997500	0.10832800
C	-3.50608000	0.49994900	-0.10839300
C	-5.09956700	2.89866100	0.01040900
C	-5.40766900	3.64364000	-1.28000700
H	-4.76106100	3.46721000	0.87768600
C	-6.58223200	2.38702300	-0.10302500
C	-6.66428300	3.18707100	-1.39514700
H	-4.78853100	4.27898600	-1.90410300
H	-7.31089200	2.57324900	0.68670300
H	-7.43008700	3.27301800	-2.15674300
C	5.09958900	2.89867800	-0.01041300
C	5.40767200	3.64363900	1.28001500
H	4.76110100	3.46723600	-0.87769200
C	6.58224800	2.38702500	0.10304100
C	6.66428700	3.18707400	1.39516400
H	4.78852600	4.27898200	1.90410800
H	7.31091900	2.57324800	-0.68667700
H	7.43008200	3.27301700	2.15676900
B	4.77642700	1.32602700	0.12420400
B	-4.77642000	1.32600900	-0.12422700
N	-6.13994900	0.95480500	-0.23161700
N	6.13995000	0.95481100	0.23161900
Si	7.13062300	-0.48962100	0.51898600
Si	-7.13064400	-0.48961400	-0.51897100
C	-8.64787200	0.06896200	-1.49054300
H	-9.29964000	-0.77906900	-1.71953800

H	-9.24334700	0.80656000	-0.94521700
H	-8.34651400	0.51931400	-2.44082100
C	-7.64501000	-1.27135300	1.16159600
C	-6.11307000	-1.69747300	-1.54355600
H	-5.87949600	-1.26100400	-2.51893000
H	-5.16688600	-1.94530300	-1.05714600
H	-6.66131500	-2.62840600	-1.71607400
C	-8.59046800	-2.46732800	0.91562100
H	-8.12051800	-3.24608500	0.30688500
H	-8.87103000	-2.92792700	1.87134300
H	-9.51640000	-2.16442200	0.41745800
C	-6.39437800	-1.76745400	1.91678600
H	-5.86885300	-2.55299100	1.36580400
H	-5.68316600	-0.95808000	2.10524500
H	-6.68251000	-2.18696900	2.88916600
C	-8.37349700	-0.22926700	2.03591900
H	-9.28122800	0.15003000	1.55637700
H	-8.67425200	-0.68101500	2.98983400
H	-7.73096100	0.62481000	2.26862300
C	8.64783400	0.06892600	1.49059900
H	9.29958200	-0.77911800	1.71960300
H	9.24333500	0.80651800	0.94529400
H	8.34646000	0.51927500	2.44087300
C	6.11300700	-1.69747400	1.54353600
H	5.87942500	-1.26101400	2.51891200
H	5.16682600	-1.94527700	1.05710600
H	6.66122900	-2.62842200	1.71605100
C	7.64501900	-1.27135300	-1.16157500
C	6.39439600	-1.76743400	-1.91679400
H	5.86885200	-2.55296900	-1.36582900
H	5.68319700	-0.95805100	-2.10526200
H	6.68254300	-2.18694500	-2.88917200
C	8.59045900	-2.46734000	-0.91559000
H	8.87103100	-2.92793800	-1.87130900
H	9.51638600	-2.16444500	-0.41741200
H	8.12049200	-3.24609400	-0.30686400
C	8.37353600	-0.22926900	-2.03587500
H	9.28126000	0.15001500	-1.55631000
H	8.67430800	-0.68101300	-2.98978600
H	7.73101500	0.62481800	-2.26858800

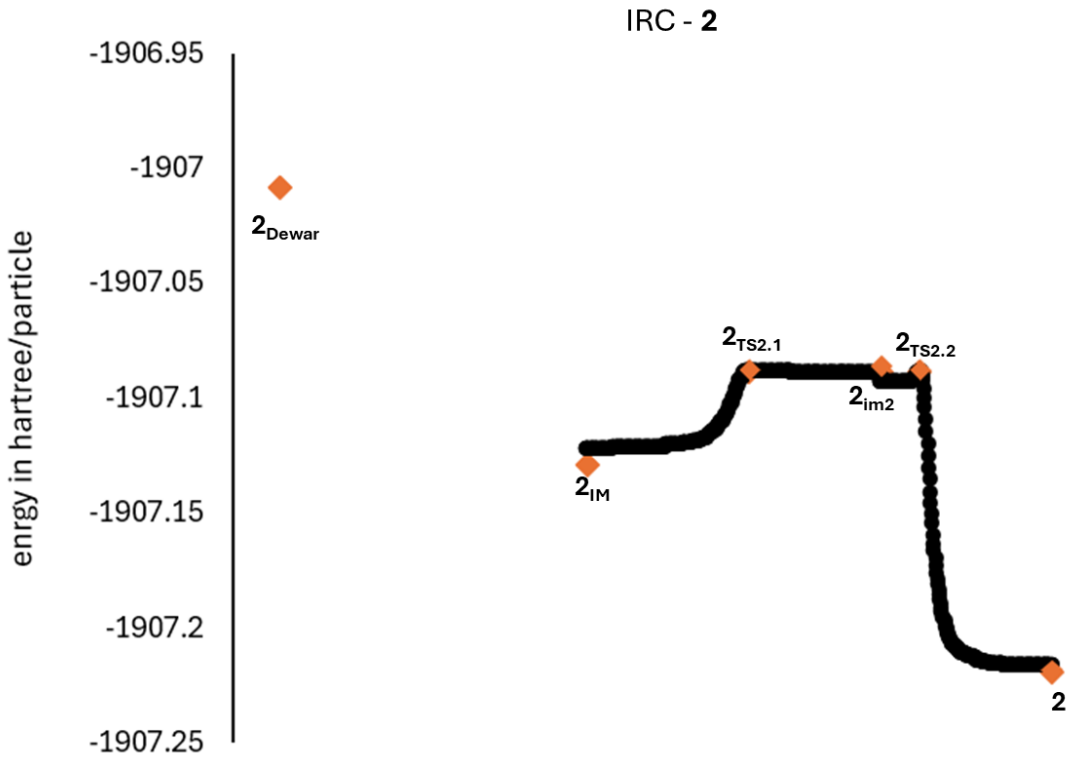


Figure S50. Intrinsic reaction coordinates calculated in both directions from the transition states $\mathbf{2}_{TS2.1}$ and $\mathbf{2}_{TS2.2}$. The corresponding calculated geometries of the transition states as well as the local minima are given in orange. The offset of the IRC's at the intermediate $\mathbf{1}_{im2}$ is due to different rotamers along the C-C triple bond or the *tert*-butyldimethylsilyl group.

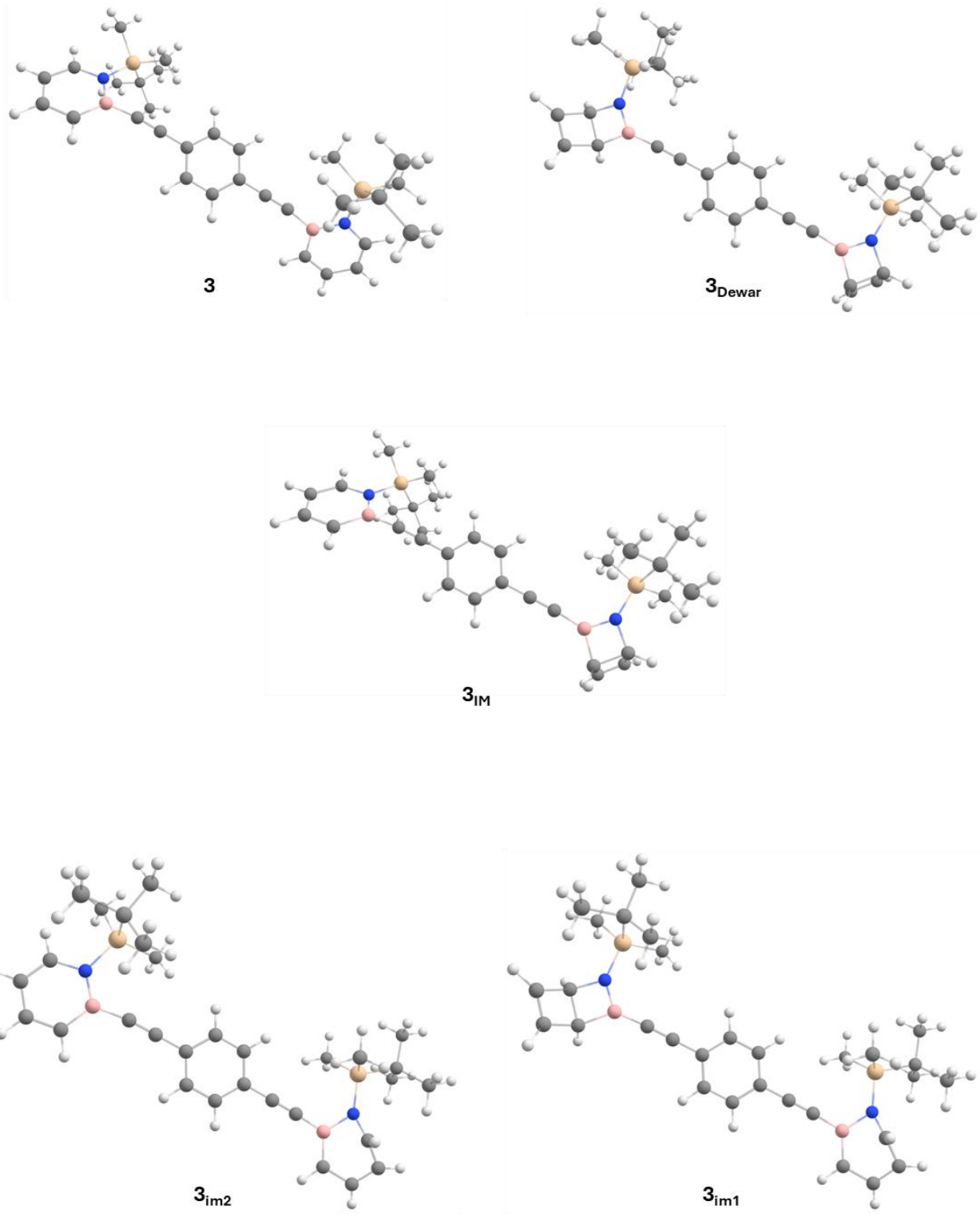


Figure S51. Calculated geometries of the local minima **3**, $\mathbf{3}_{im1}$, $\mathbf{3}_{IM}$, $\mathbf{3}_{im2}$ and $\mathbf{3}_{Dewar}$ (B3LYP/6-311+G(d,p)).

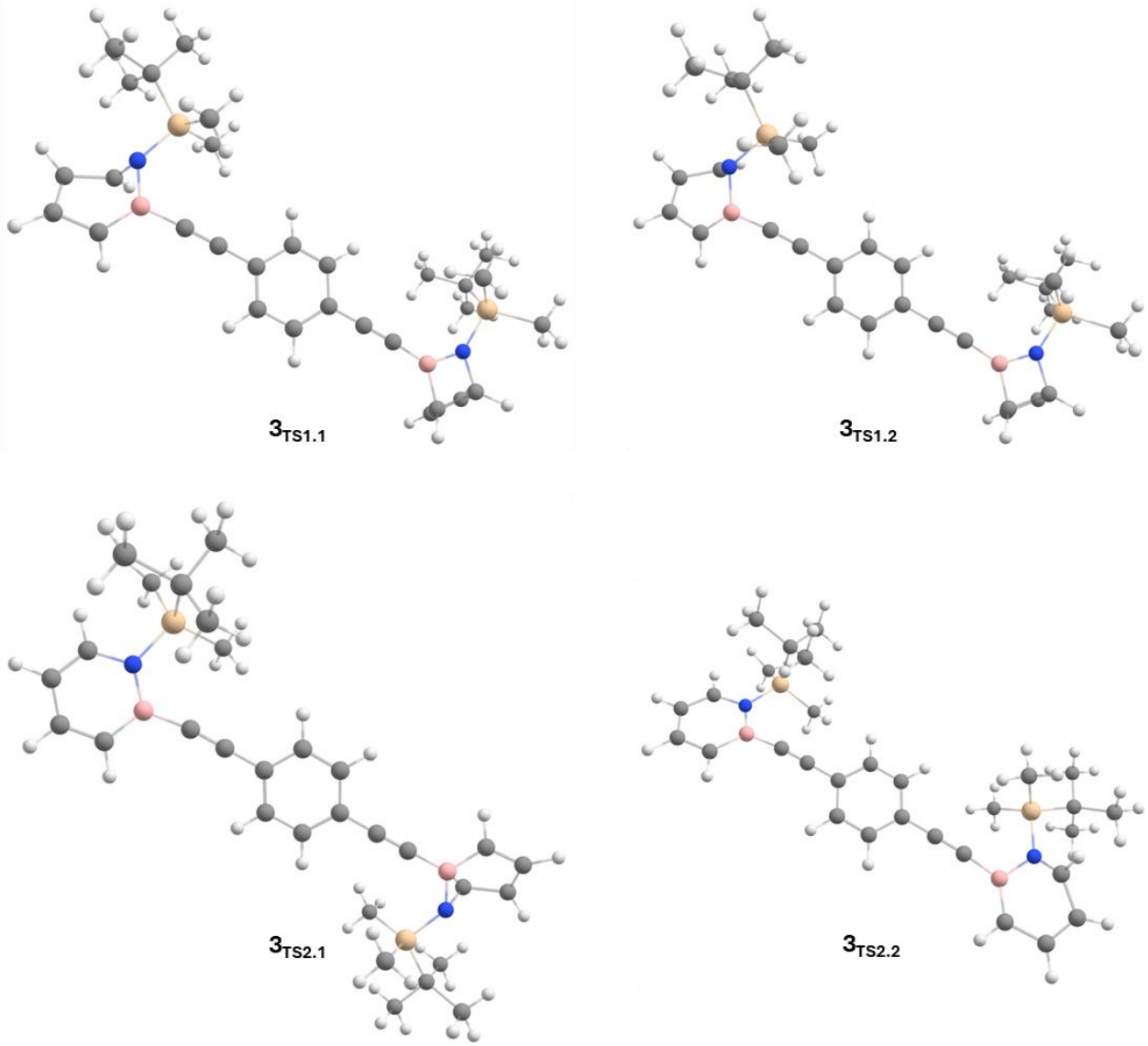


Figure S52. Calculated geometries of the transition states $\mathbf{3}_{TS1.1}$, $\mathbf{3}_{TS1.2}$, $\mathbf{3}_{TS2.1}$ and $\mathbf{3}_{TS2.2}$ (B3LYP/6-311+G(d,p)).

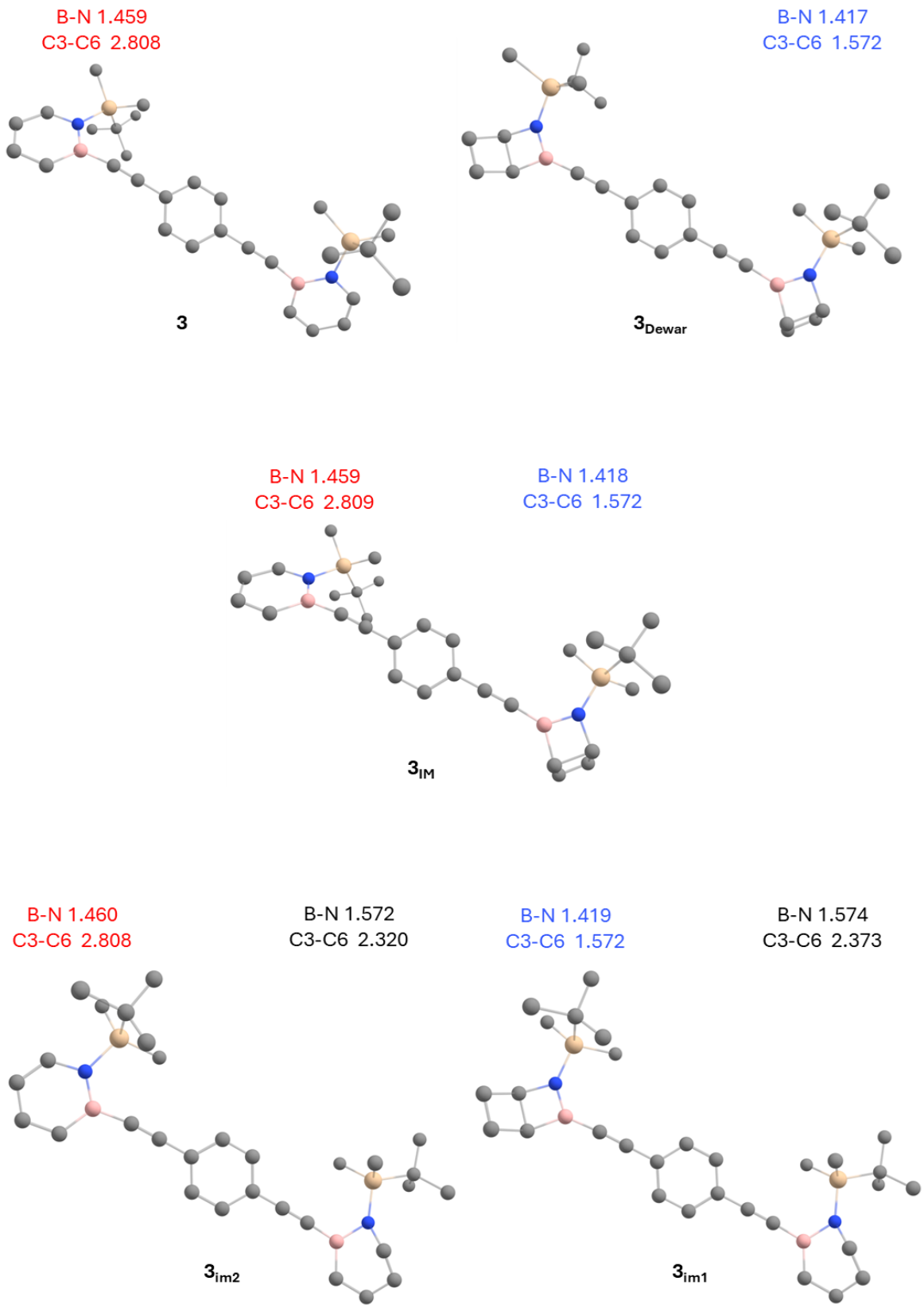


Figure S53. Calculated geometries of the local minima **3**, $\mathbf{3}_{im1}$, $\mathbf{3}_{IM}$, $\mathbf{3}_{im2}$ and $\mathbf{3}_{Dewar}$ (B3LYP/6-311+G(d,p)). Hydrogens omitted for clarity. The B-N and C3-C6 distance is given in Å.

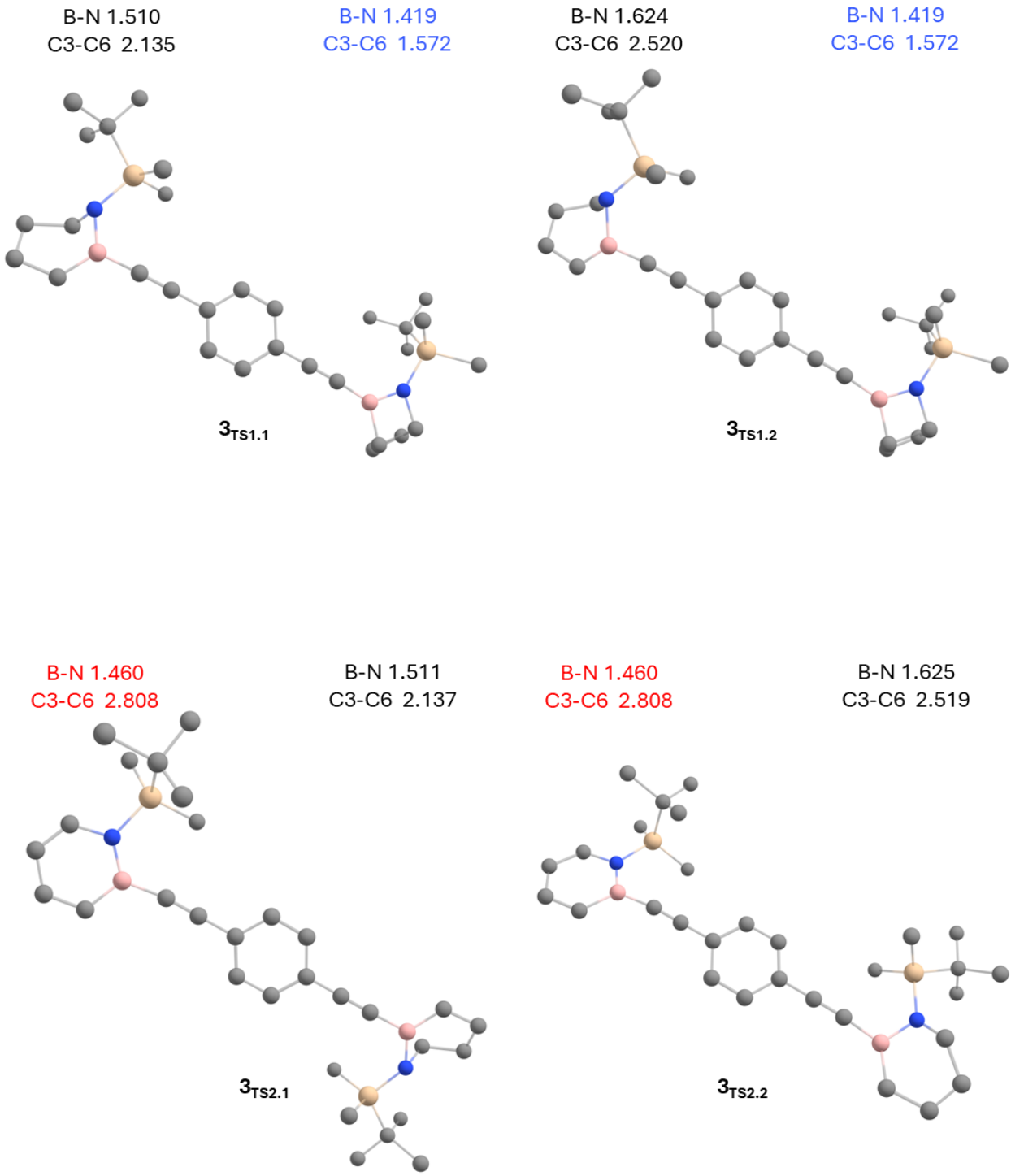
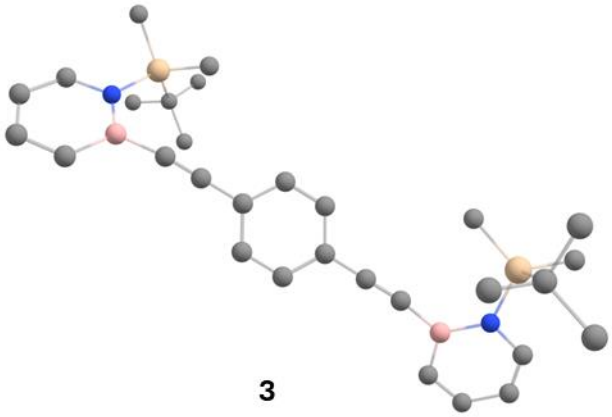


Figure S54. Calculated geometries of the transition states $\mathbf{3}_{TS1.1}$, $\mathbf{3}_{TS1.2}$, $\mathbf{3}_{TS2.1}$ and $\mathbf{3}_{TS2.2}$ (B3LYP/6-311+G(d,p)). Hydrogens omitted for clarity. The B-N and C3-C6 distance is given in Å.

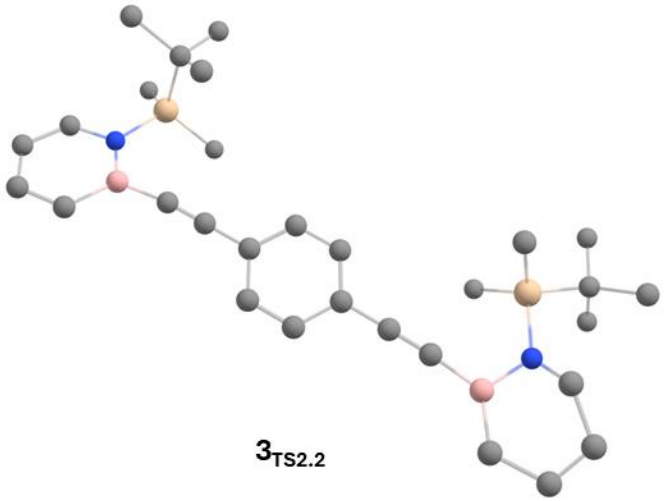
Para-Aza



C	1.38794600	-0.99308600	-0.27521300
C	0.67916500	-2.20269400	-0.13682400
C	-0.67916500	-2.20269400	0.13682400
C	-1.38794600	-0.99308600	0.27521100
C	-0.68011000	0.21603700	0.13347200
C	0.68011000	0.21603700	-0.13347400
H	-1.20994700	-3.14085000	0.24409700
H	-1.20781200	1.15595800	0.24037700
H	1.20781100	1.15595900	-0.24038000
C	-2.78365000	-1.00032900	0.55274300
C	-3.97816600	-1.00559300	0.78375200
C	-5.87651900	-2.46395300	1.87847900
C	-7.19637200	-2.64524200	2.20361700
H	-5.16131900	-3.23414300	2.15101500
C	-7.78834200	-0.51801100	1.21200000
C	-8.16062400	-1.66070800	1.86493500
H	-7.53163000	-3.53914600	2.72437800
H	-8.54405000	0.21771200	0.96900400
H	-9.20460000	-1.79594900	2.11929900
B	-5.45224100	-1.19924800	1.15394500
N	-6.49418700	-0.22743500	0.83909400
Si	-6.25163600	1.33375100	-0.08774100
C	-7.62360800	2.51854800	0.44563400
H	-7.39047100	3.51679700	0.06330100
H	-8.61816800	2.25627900	0.07830200
H	-7.67311900	2.59208600	1.53610900
C	-6.37155700	0.97158000	-1.97054400
C	-4.62306900	2.14149400	0.38820700
H	-4.48962900	2.13647600	1.47338300
H	-3.75813200	1.65324200	-0.05744300
H	-4.64133000	3.18549300	0.05946200
C	-6.25730300	2.31211200	-2.73282400
H	-5.30223000	2.81215800	-2.54493400
H	-6.32229100	2.13178900	-3.81282000
H	-7.06045500	3.00746800	-2.47091000
C	-5.23900000	0.03533300	-2.43899700

H	-4.24870100	0.45839200	-2.25129900
H	-5.28133700	-0.93944500	-1.94697100
H	-5.32432300	-0.13594500	-3.51946900
C	-7.72798600	0.31712500	-2.30861600
H	-8.57527400	0.95338700	-2.03551400
H	-7.79447200	0.13533300	-3.38841100
H	-7.85273300	-0.64698800	-1.80765900
H	1.20994700	-3.14085000	-0.24409700
C	2.78365000	-1.00032900	-0.55274400
C	3.97816600	-1.00559200	-0.78375400
C	5.87651900	-2.46395100	-1.87848300
C	7.19637200	-2.64523800	-2.20362100
H	5.16131900	-3.23414000	-2.15101900
C	7.78834200	-0.51800800	-1.21200100
C	8.16062400	-1.66070400	-1.86493800
H	7.53163100	-3.53914100	-2.72438300
H	8.54404900	0.21771500	-0.96900500
H	9.20460000	-1.79594500	-2.11930200
B	5.45224100	-1.19924700	-1.15394700
N	6.49418700	-0.22743400	-0.83909400
Si	6.25163500	1.33375000	0.08774300
C	4.62306800	2.14149400	-0.38820300
H	4.48962700	2.13647700	-1.47337800
H	3.75813200	1.65324100	0.05744700
H	4.64132800	3.18549300	-0.05945600
C	6.37155700	0.97157700	1.97054500
C	7.62360600	2.51854900	-0.44563100
H	7.67311700	2.59208900	-1.53610600
H	7.39046900	3.51679700	-0.06329700
H	8.61816700	2.25628000	-0.07830000
C	6.25730300	2.31210700	2.73282800
H	5.30222900	2.81215300	2.54493900
H	6.32229100	2.13178300	3.81282300
H	7.06045400	3.00746500	2.47091500
C	5.23900200	0.03532800	2.43899800
H	4.24870200	0.45838700	2.25130000
H	5.28133900	-0.93944900	1.94697000
H	5.32432500	-0.13595100	3.51946900
C	7.72798700	0.31712300	2.30861600
H	8.57527400	0.95338600	2.03551500
H	7.79447400	0.13532900	3.38841000
H	7.85273500	-0.64698900	1.80765700

Para-TS2.2

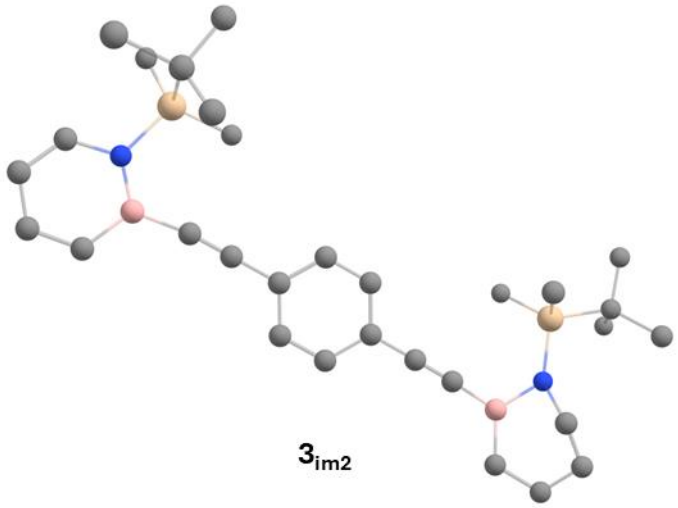


$3_{TS2.2}$

C	0.92499994	0.54999999	0.00000000
C	1.60166194	-0.68410801	0.06856000
C	2.98623094	-0.73759501	0.04613100
C	3.75424294	0.43953499	-0.04596400
C	3.07729594	1.67386699	-0.11189400
C	1.69349994	1.72857399	-0.08942300
H	3.48834794	-1.69579901	0.10169200
H	3.65370894	2.58836999	-0.18166600
H	1.18811694	2.68521999	-0.14142000
C	5.17542394	0.39226199	-0.07311200
C	6.39134094	0.35234699	-0.10461900
C	8.52304094	1.87716899	0.12643700
C	9.88688194	2.01495999	0.16012900
H	7.90580194	2.75964299	0.26530200
C	10.18924494	-0.35521201	-0.22765200
C	10.72668894	0.88446599	-0.01580600
H	10.35246694	2.98461999	0.32031400
H	10.85352394	-1.19813301	-0.36761700
H	11.80473994	0.98486499	0.00924300
B	7.91503294	0.50393799	-0.09732500
N	8.83682194	-0.61246801	-0.28416900
Si	8.35516294	-2.35885701	-0.55311600
C	6.84802994	-2.45860701	-1.67029800
H	6.72326394	-3.49455101	-2.00161200
H	5.92722694	-2.13414901	-1.18901800
H	6.99283394	-1.84166001	-2.56171300
C	8.08572794	-3.21218001	1.14776800
C	9.77314494	-3.19271101	-1.48322000
H	10.67040494	-3.36308801	-0.88409500
H	9.43032294	-4.16936501	-1.83765100
H	10.05858894	-2.61004301	-2.36403600
C	7.80353294	-4.71246101	0.90186400
H	8.63803994	-5.21483401	0.40372200
H	7.64199094	-5.22181201	1.85984500

H	6.90533594	-4.86835601	0.29633200
C	9.35054594	-3.07720701	2.02219300
H	10.22919794	-3.53107001	1.55390500
H	9.58544894	-2.03197801	2.24178400
H	9.19582394	-3.58640401	2.98149800
C	6.89130994	-2.60049701	1.90729500
H	5.95654394	-2.69565001	1.34856500
H	6.75695394	-3.11925401	2.86488200
H	7.04012294	-1.54014701	2.12456200
H	1.02844594	-1.60050801	0.14011600
C	-0.49415106	0.61323599	0.01910700
C	-1.70964906	0.68748599	0.03314500
C	-3.88823906	2.18782299	0.16713200
C	-5.32215606	2.19468099	0.35301100
H	-3.33565206	3.12109599	0.13073200
C	-4.76623706	0.00719699	1.07319800
C	-5.82655706	1.02100099	0.77691600
H	-5.94788006	3.03801499	0.07404400
H	-4.64066306	-0.37653201	2.09410900
H	-6.85906106	0.69153299	0.71580400
B	-3.21715006	0.88373299	0.03043500
N	-4.08150106	-0.49191101	0.05621200
Si	-3.42023006	-2.17421501	-0.05814400
C	-2.43886806	-2.60274401	1.49161800
H	-2.01563806	-3.60849201	1.41068200
H	-1.61369906	-1.89900401	1.62362100
H	-3.05178806	-2.57713501	2.39690500
C	-4.97244106	-3.29989401	-0.22617500
C	-2.37033006	-2.25016601	-1.60933600
H	-2.92031606	-1.87288401	-2.47513700
H	-1.46307206	-1.65434901	-1.50345600
H	-2.07740606	-3.28304901	-1.81988300
C	-5.75658506	-2.95312901	-1.50959600
H	-5.15194006	-3.09776101	-2.40922300
H	-6.63542506	-3.60379401	-1.59854400
H	-6.10788906	-1.91785501	-1.50691900
C	-4.49867306	-4.76998101	-0.30899500
H	-3.83969106	-4.94375001	-1.16470800
H	-3.96940806	-5.08539001	0.59503600
H	-5.36456206	-5.43257601	-0.42734800
C	-5.90888106	-3.15538601	0.98973200
H	-6.75945306	-3.84069701	0.88927500
H	-5.40856806	-3.39561001	1.93261200
H	-6.32909206	-2.14798601	1.07434900

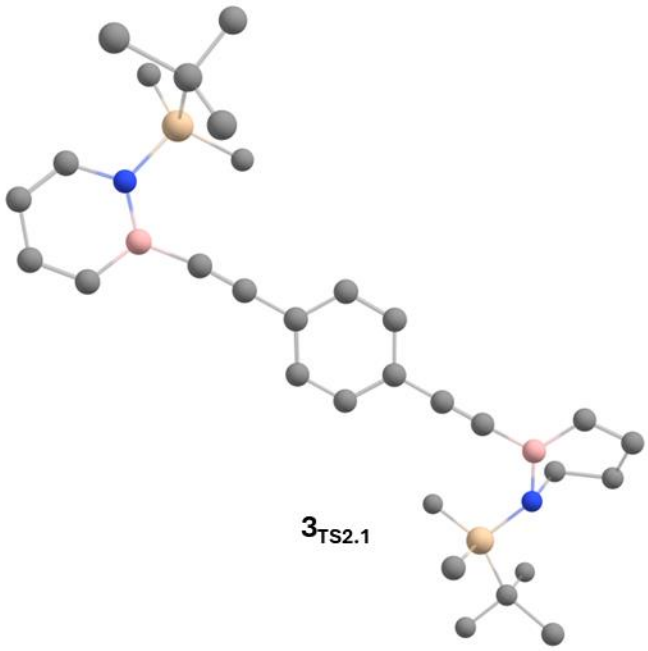
Para-im2



C	1.27230400	-1.57609800	-0.05278300
C	0.60057400	-0.33866900	-0.06564100
C	-0.78336400	-0.28172000	-0.10722900
C	-1.55492100	-1.45911700	-0.13874100
C	-0.88235500	-2.69700400	-0.12464500
C	0.50089600	-2.75443200	-0.08217300
H	-1.28262800	0.67955500	-0.11560700
H	-1.46318900	-3.61101600	-0.14819400
H	1.00441600	-3.71345700	-0.07226400
C	-2.97528600	-1.41011800	-0.18550900
C	-4.19045500	-1.37411300	-0.23147500
C	-6.31659800	-2.91909200	-0.10519100
C	-7.67901400	-3.06450700	-0.09923400
H	-5.69553400	-3.80331800	-0.00100100
C	-7.98996500	-0.67980300	-0.37285300
C	-8.52262900	-1.93054000	-0.23194600
H	-8.14174600	-4.04304000	0.00574800
H	-8.65652400	0.16630500	-0.47935800
H	-9.60034000	-2.03764000	-0.22849600
B	-5.71243400	-1.53409000	-0.25283900
N	-6.63756000	-0.41345500	-0.39610600
Si	-6.15739200	1.34273100	-0.55923900
C	-4.64962700	1.51248200	-1.66735000
H	-4.51226600	2.56808000	-1.92302800
H	-3.73325900	1.14176200	-1.21211700
H	-4.79971300	0.96332500	-2.60128100
C	-5.89571600	2.09752400	1.18877600
C	-7.57372200	2.23227000	-1.44215900
H	-8.47212500	2.36824000	-0.83579000
H	-7.23100900	3.22812500	-1.73861700
H	-7.85939400	1.70352100	-2.35630000
C	-5.63839400	3.61441300	1.03552800

H	-6.48196300	4.13356100	0.57091100
H	-5.48248900	4.06675400	2.02259100
H	-4.74400800	3.82290400	0.44012800
C	-7.15701200	1.88908700	2.05390300
H	-8.04375100	2.35617200	1.61430800
H	-7.37494300	0.82899000	2.20960100
H	-7.01035700	2.34191800	3.04226800
C	-4.69006500	1.46024100	1.90842500
H	-3.75770600	1.60681700	1.35685700
H	-4.56314900	1.92007000	2.89664800
H	-4.81809500	0.38583900	2.05800500
H	1.17839000	0.57739600	-0.04302000
C	2.69255400	-1.64042900	-0.01345900
C	3.90632800	-1.70697800	0.02146500
C	6.06477300	-3.21938100	0.19899500
C	7.48049700	-3.28862000	0.45232000
H	5.45345400	-4.11980400	0.23290900
C	6.77282800	-1.19901500	1.09374700
C	7.93987200	-2.08159500	0.85534200
H	8.09254000	-4.15297800	0.21202300
H	6.36560000	-1.03870100	2.09613300
H	8.94570900	-1.68974500	0.74759300
B	5.42725700	-1.86529500	0.01282600
N	6.30755900	-0.56106900	-0.01859000
Si	5.73419700	1.11933200	-0.20946600
C	4.66934600	1.65392000	1.25545100
H	4.28955400	2.67013500	1.11199700
H	3.81057800	0.98701600	1.36451800
H	5.22288200	1.64254100	2.19893000
C	7.32261200	2.20126200	-0.30930500
C	4.76411800	1.18176600	-1.81568600
H	5.35814200	0.80188200	-2.65074100
H	3.86015900	0.57327900	-1.74625100
H	4.46455600	2.20692900	-2.05288200
C	8.17374700	1.79107500	-1.52902100
H	7.63761600	1.94417600	-2.47013100
H	9.08772300	2.39697000	-1.57243200
H	8.46979100	0.73994900	-1.48216200
C	6.91394000	3.68414500	-0.45731900
H	6.31632400	3.85871700	-1.35724300
H	6.34051000	4.04256700	0.40281200
H	7.80893100	4.31376400	-0.53628100
C	8.17036500	2.04817800	0.97000300
H	9.06195800	2.68500200	0.90990600
H	7.62138600	2.34491000	1.86885000
H	8.52080400	1.02144300	1.11186300

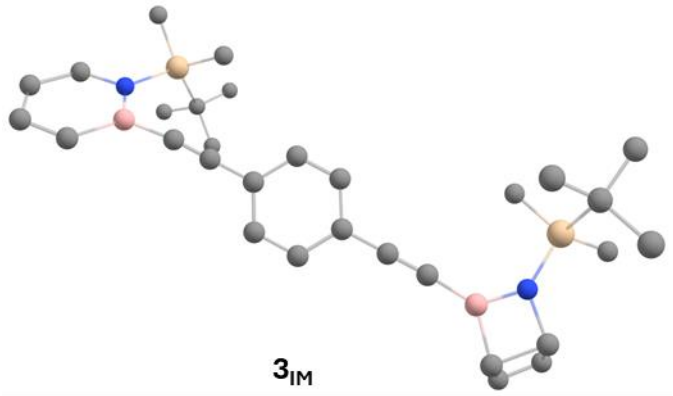
Para-TS2.1



C	1.19103500	-0.47432400	-0.10386400
C	0.84897500	0.89167400	-0.10410900
C	-0.47686900	1.29187000	-0.07120000
C	-1.51708600	0.34278800	-0.03390800
C	-1.17421400	-1.02306900	-0.03471800
C	0.15173400	-1.42360100	-0.07022600
H	-0.72653000	2.34588200	-0.07215900
H	-1.96127200	-1.76687500	-0.01061900
H	0.40110000	-2.47773000	-0.07236700
C	-2.87515900	0.76263300	0.00537400
C	-4.03495000	1.12717800	0.04735100
C	-5.55955500	3.24344600	-0.30205700
C	-6.80360000	3.81689500	-0.33584000
H	-4.69346600	3.85887400	-0.52469400
C	-7.84802000	1.71766800	0.26464900
C	-7.95892100	3.04268800	-0.05177700
H	-6.93367400	4.86904700	-0.57815100
H	-8.74490000	1.15316100	0.48492300
H	-8.94536600	3.48907900	-0.07595300
B	-5.42412800	1.77030700	0.03855900
N	-6.65154800	1.03630300	0.33155000
Si	-6.75167200	-0.74226100	0.74338100
C	-5.32479000	-1.24299300	1.85831600
H	-5.52868500	-2.23606500	2.27157200
H	-4.36344200	-1.26894800	1.34878700
H	-5.23442000	-0.54811600	2.69807200
C	-6.83301600	-1.76860500	-0.87948300
C	-8.33284200	-0.99548200	1.74960500

H	-9.25614600	-0.91535300	1.17137900
H	-8.31268800	-1.99785300	2.18764000
H	-8.38912600	-0.28225600	2.57724700
C	-7.06177400	-3.25243900	-0.51032000
H	-8.00147300	-3.40555500	0.02868100
H	-7.10770700	-3.86008600	-1.42235200
H	-6.25035100	-3.65400800	0.10462400
C	-8.00535200	-1.28496800	-1.75937200
H	-8.97069500	-1.37783600	-1.25227700
H	-7.88302100	-0.24259100	-2.06608800
H	-8.06098500	-1.89048500	-2.67241900
C	-5.52569200	-1.65426700	-1.68915600
H	-4.66144800	-2.01808500	-1.12721000
H	-5.60132600	-2.25756000	-2.60259600
H	-5.31384200	-0.62555500	-1.98946200
H	1.63733000	1.63415200	-0.13091700
C	2.55154300	-0.88867900	-0.13653800
C	3.71235200	-1.24963500	-0.16061200
C	5.45738700	-3.23464700	-0.09254800
C	6.81731200	-3.75577900	-0.11520200
H	4.62304000	-3.90029800	0.13105300
C	6.68201900	-1.74587200	0.83077100
C	7.62556500	-2.79580400	0.36561300
H	7.09805900	-4.71265100	-0.54424200
H	6.39744300	-1.65001900	1.88051500
H	8.69210600	-2.64936200	0.23987400
B	5.15576000	-1.75079500	-0.24414900
N	6.32451600	-0.80047100	-0.12389000
Si	6.33148100	0.97436300	-0.04613600
C	5.46185000	1.58287300	1.51654600
H	5.42817800	2.67608000	1.55122200
H	4.43255100	1.21541100	1.54175500
H	5.95892500	1.24169500	2.42947300
C	8.17035200	1.53676700	-0.04829700
C	5.42936700	1.57062500	-1.58254300
H	5.90777400	1.20301600	-2.49385600
H	4.39628000	1.21550100	-1.58287900
H	5.40952800	2.66351700	-1.62788600
C	8.87603400	1.05284600	-1.33217300
H	8.42493000	1.48248900	-2.23137200
H	9.93101500	1.35504200	-1.32076800
H	8.83978200	-0.03520000	-1.43065500
C	8.23021700	3.07971100	0.00623700
H	7.72871700	3.54129900	-0.84984500
H	7.77545000	3.47853500	0.91798900
H	9.27429600	3.41643600	-0.01004300
C	8.91507800	0.97137500	1.17888300
H	9.95935100	1.30856100	1.17549400
H	8.47069600	1.30446400	2.12165600
H	8.93385900	-0.12278900	1.18333200

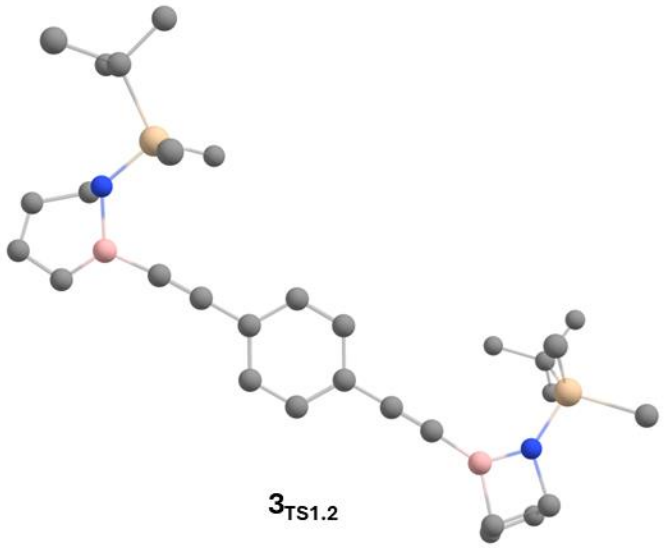
Para-IM



C	1.59899100	-1.15750700	-0.45157100
C	0.95372000	-2.36741000	-0.12841200
C	-0.41762900	-2.40961700	0.06495600
C	-1.19868000	-1.24459800	-0.06226000
C	-0.55488900	-0.03588000	-0.38932800
C	0.81729400	0.00726300	-0.57858400
H	-0.90147100	-3.34585900	0.31525600
H	-1.14448000	0.86684200	-0.49276200
H	1.29787400	0.94401600	-0.83285300
C	-2.60650300	-1.29044900	0.13414400
C	-3.81101400	-1.32826100	0.30457200
C	-6.28134300	-2.69338900	0.88306800
C	-6.74998100	-2.78555600	2.32761700
H	-6.30607000	-3.59131200	0.26403100
C	-7.38300200	-1.57927100	0.75022000
C	-7.67203000	-1.81585400	2.22572700
H	-6.40424500	-3.39713000	3.15407100
H	-8.19542200	-1.66499500	0.02771100
H	-8.32149200	-1.31646200	2.93476000
B	-5.30369100	-1.46478600	0.51923800
N	-6.36033400	-0.52327100	0.43159700
Si	-6.60550800	1.21658100	0.18320000
C	-8.11480100	1.70935900	1.20216900
H	-8.31652000	2.78046300	1.11017500
H	-9.01791200	1.17481900	0.89434200
H	-7.94465900	1.49559600	2.26143900
C	-6.89574600	1.57391600	-1.68459300
C	-5.07643700	2.11566600	0.81420600
H	-4.95482900	1.94505900	1.88777400
H	-4.16762800	1.76677900	0.31861000
H	-5.15867800	3.19482000	0.65395500
C	-7.20713500	3.07248400	-1.88931900
H	-6.39079200	3.71410900	-1.54335300
H	-7.35581200	3.28369600	-2.95588300
H	-8.11923900	3.37839300	-1.36800800
C	-5.63370300	1.20834400	-2.49334800
H	-4.77046600	1.81303700	-2.20021600

H	-5.36132700	0.15602800	-2.37168300
H	-5.80719400	1.38310300	-3.56288800
C	-8.08273700	0.73998000	-2.21065900
H	-9.01381900	0.96783800	-1.68245300
H	-8.25169800	0.95284900	-3.27397200
H	-7.89551200	-0.33384100	-2.11960400
H	1.54321300	-3.27071200	-0.02997200
C	3.00806000	-1.11875800	-0.64617800
C	4.21355900	-1.07832700	-0.80365400
C	6.25054200	-2.49137000	-1.69083400
C	7.59574200	-2.61491700	-1.92840400
H	5.59577400	-3.31606300	-1.95556500
C	8.01101400	-0.40282600	-1.03782300
C	8.48299200	-1.55845900	-1.59712200
H	8.00959800	-3.51707500	-2.37271700
H	8.70984500	0.38805300	-0.79791100
H	9.54613600	-1.64805500	-1.78294600
B	5.71675200	-1.21254000	-1.07266200
N	6.68297800	-0.16608600	-0.75824200
Si	6.29998900	1.42849400	0.05920200
C	4.65840600	2.11000400	-0.55088600
H	4.58103700	2.02359600	-1.63802200
H	3.79744600	1.60789100	-0.11265400
H	4.60674100	3.17341200	-0.29641600
C	6.32973200	1.17974300	1.96363800
C	7.63171800	2.66019300	-0.46866000
H	7.73536900	2.67939800	-1.55764000
H	7.32424600	3.66198200	-0.15411100
H	8.61793200	2.47500000	-0.03761300
C	6.07316200	2.54818100	2.63645400
H	5.09719900	2.96283400	2.36632000
H	6.08687800	2.43399100	3.72727100
H	6.83788100	3.28678000	2.37779800
C	5.23983600	0.18869100	2.42044800
H	4.23563400	0.52391100	2.14832900
H	5.38432900	-0.80656200	1.99285400
H	5.26799000	0.08605500	3.51253200
C	7.70573600	0.64816500	2.41810500
H	8.52035600	1.33141300	2.15963500
H	7.71685000	0.52914400	3.50857300
H	7.93113600	-0.32901500	1.98168000

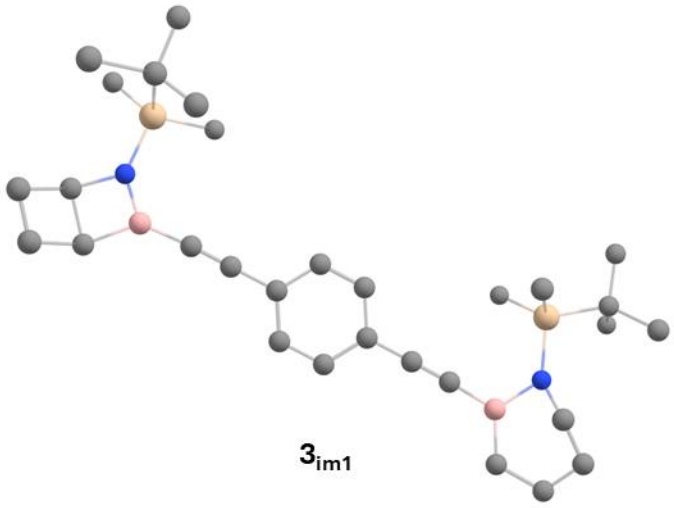
Para-TS1.2



C	0.52499997	-0.17500000	0.00000000
C	1.28537997	1.00964700	-0.08145900
C	2.66556497	0.96050500	-0.18468500
C	3.34380797	-0.27414900	-0.20638200
C	2.58540397	-1.45788800	-0.12311100
C	1.20433097	-1.40973600	-0.02403400
H	3.23708297	1.87851100	-0.24806700
H	3.09385597	-2.41423400	-0.13821300
H	0.63620697	-2.32981600	0.03812900
C	4.76085497	-0.32025400	-0.31023500
C	5.97453197	-0.35606900	-0.39825400
C	8.55444297	0.86909000	-0.76667400
C	9.34089497	1.34751000	0.44411300
H	8.46878597	1.53014600	-1.63042200
C	9.56358897	-0.33658600	-0.76463400
C	10.18844997	0.30729800	0.46556800
H	9.21184297	2.21284600	1.08527800
H	10.19249697	-0.55418900	-1.62858500
H	10.97227297	-0.00992600	1.14282700
B	7.48186297	-0.30938600	-0.52804800
N	8.46276397	-1.33461400	-0.52781600
Si	8.55925897	-3.10240800	-0.38764200
C	7.10150397	-3.82560400	-1.33737400
H	7.17195897	-3.55657000	-2.39536800
H	7.08254797	-4.91734100	-1.26993900
H	6.14814797	-3.44524900	-0.96282100
C	8.51660997	-3.66008200	1.45333300
C	10.18011897	-3.61469500	-1.20533600
H	11.05332697	-3.18979400	-0.70236800
H	10.29238897	-4.70266900	-1.20132500
H	10.20314897	-3.28629000	-2.24882800
C	8.66780697	-5.19527300	1.53205500

H	8.63198997	-5.52232000	2.57897900
H	7.86473597	-5.71693700	1.00243300
H	9.62131897	-5.53730300	1.11825100
C	9.66869497	-3.00357100	2.24121700
H	9.58824097	-1.91334000	2.24100500
H	9.64705797	-3.33528900	3.28724500
H	10.64973797	-3.27135000	1.83632500
C	7.17615697	-3.25550500	2.10133900
H	7.01525897	-2.17439700	2.06863200
H	6.32340597	-3.73513400	1.61187000
H	7.16130397	-3.55944600	3.15590300
H	0.77648497	1.96556100	-0.06363200
C	-0.89019803	-0.11592100	0.10516900
C	-2.10219403	-0.04222100	0.19846700
C	-4.24893203	1.44529000	0.62584800
C	-5.66678003	1.43926300	0.91062000
H	-3.68836903	2.37411400	0.65188100
C	-5.08848603	-0.81621400	1.35423000
C	-6.15408003	0.22960600	1.24244800
H	-6.30008003	2.31024700	0.76664100
H	-4.89923203	-1.30960800	2.31658400
H	-7.19256203	-0.08582300	1.22216000
B	-3.60533503	0.15893900	0.30921900
N	-4.48230603	-1.20604300	0.24394400
Si	-3.85346303	-2.86840600	-0.10513300
C	-2.77574003	-3.47786900	1.31458800
H	-2.35497803	-4.46017900	1.07948400
H	-1.94618103	-2.78751100	1.48410200
H	-3.33063703	-3.57514800	2.25178200
C	-5.42878703	-3.95767100	-0.29285300
C	-2.91076503	-2.76917200	-1.72229000
H	-3.50834403	-2.28073200	-2.49608600
H	-1.98457003	-2.20465600	-1.60811500
H	-2.65657803	-3.77269500	-2.07610300
C	-6.28269903	-3.94101600	0.99041700
H	-7.14790603	-4.60464900	0.87146900
H	-5.72615503	-4.28798400	1.86609500
H	-6.68169203	-2.94617100	1.21286500
C	-6.28853203	-3.46716200	-1.47712200
H	-6.62471103	-2.43603300	-1.33903100
H	-5.74457303	-3.51673000	-2.42450900
H	-7.18019403	-4.09814500	-1.57907600
C	-4.98149203	-5.41307000	-0.56529000
H	-4.39896303	-5.82806000	0.26253500
H	-5.86224303	-6.05317200	-0.69694300
H	-4.38202803	-5.49735400	-1.47646300

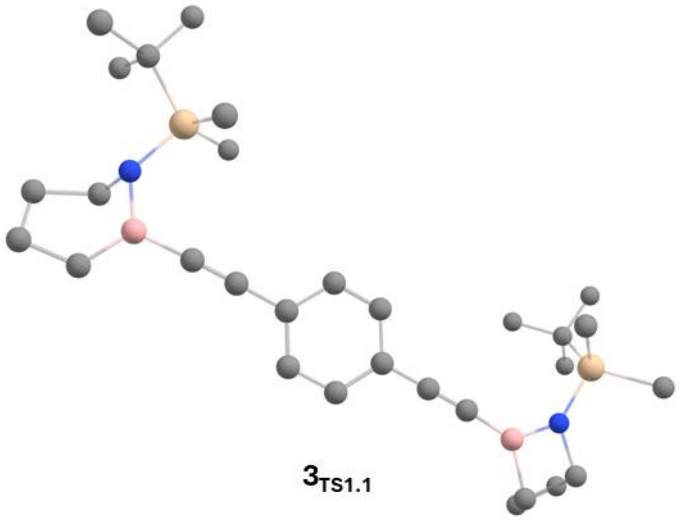
Para-im1



C	1.44758600	-1.58846500	-0.14656300
C	0.69410700	-2.77604700	-0.22716000
C	-0.68908400	-2.73563900	-0.28857700
C	-1.37562100	-1.50616700	-0.27135600
C	-0.62335800	-0.31902400	-0.18998000
C	0.76019100	-0.35935800	-0.12901400
H	-1.25770900	-3.65552500	-0.35041500
H	-1.13969700	0.63303700	-0.17504700
H	1.32565100	0.56247000	-0.06731000
C	-2.79523400	-1.46803100	-0.33428600
C	-4.01054400	-1.43870400	-0.38615400
C	-6.61157200	-2.67441800	-0.47935400
C	-7.34216600	-2.97462800	0.82024700
H	-6.57096500	-3.44742400	-1.24816500
C	-7.61248500	-1.46751900	-0.59423700
C	-8.18135900	-1.93111100	0.73978400
H	-7.18787500	-3.74638400	1.56650400
H	-8.28132700	-1.36164700	-1.44923100
H	-8.93025600	-1.51619800	1.40355000
B	-5.52131000	-1.48876000	-0.45019100
N	-6.49558400	-0.46082900	-0.54687600
Si	-6.56985400	1.30957600	-0.64313100
C	-5.17452400	1.87526400	-1.77576500
H	-5.32419200	1.47884900	-2.78427700
H	-5.13088900	2.96596500	-1.84875900
H	-4.20328700	1.51867200	-1.42446600
C	-6.40192800	2.11126900	1.09762600
C	-8.23935600	1.73299400	-1.41444100
H	-9.07995000	1.38953400	-0.80493600
H	-8.34720200	2.81335200	-1.54667500
H	-8.33466200	1.27214400	-2.40227500
C	-6.55462700	3.64370400	0.97992800
H	-6.44479800	4.10922200	1.96756300

H	-5.79443600	4.08587400	0.32855000
H	-7.53715300	3.93225400	0.59412100
C	-7.49269900	1.57139100	2.04524600
H	-7.40903100	0.49021000	2.18328300
H	-7.39824400	2.03793400	3.03418200
H	-8.50129400	1.78982900	1.67998600
C	-5.01742600	1.79158900	1.69884500
H	-4.85051700	0.71550800	1.79675400
H	-4.20401600	2.20138600	1.09280200
H	-4.93151700	2.23136100	2.70076900
H	1.21121500	-3.72766200	-0.24118700
C	2.86766100	-1.63509600	-0.08606900
C	4.08140800	-1.68567300	-0.03218200
C	6.25826500	-3.17136800	0.13684500
C	7.66950700	-3.22631200	0.41764200
H	5.66104800	-4.08176200	0.13009700
C	6.91665100	-1.16560900	1.10565300
C	8.10113000	-2.02538400	0.86627000
H	8.30023900	-4.07335000	0.16461200
H	6.48941600	-1.03649100	2.10422900
H	9.10349300	-1.61675600	0.79480100
B	5.60495100	-1.82162200	-0.01875600
N	6.46564100	-0.50347700	0.00215500
Si	5.87114300	1.17378100	-0.15378800
C	4.77380000	1.65281900	1.30621200
H	4.38145600	2.66693200	1.18320300
H	3.92312600	0.97123400	1.38298700
H	5.31129500	1.62431800	2.25853700
C	7.44526200	2.27955900	-0.19632000
C	4.92805700	1.26550800	-1.77455100
H	5.54235300	0.91833200	-2.60917300
H	4.03254000	0.64184200	-1.73829400
H	4.61652500	2.29218500	-1.98860600
C	8.27297000	2.10362100	1.09316200
H	9.15575000	2.75476200	1.06617100
H	7.70424600	2.36754100	1.98997400
H	8.63641800	1.07859700	1.21302700
C	8.32323000	1.91496600	-1.41152800
H	8.63372500	0.86722400	-1.38806000
H	7.80134300	2.08636700	-2.35746900
H	9.22884400	2.53465100	-1.42219300
C	7.01748700	3.76004900	-0.31132700
H	6.42475400	4.08696200	0.54824900
H	7.90445900	4.40400700	-0.35808400
H	6.43248800	3.95062700	-1.21626500

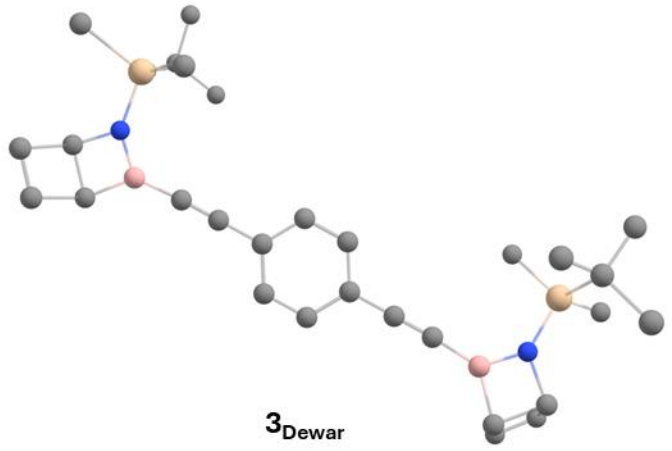
Para-TS1.1



C	1.39500100	-1.55511300	-0.18260900
C	0.64393300	-2.74490100	-0.12034200
C	-0.74035600	-2.71193600	-0.15895600
C	-1.42884400	-1.48783000	-0.26194600
C	-0.67849100	-0.29833800	-0.32417400
C	0.70610200	-0.33137700	-0.28492500
H	-1.30807500	-3.63314100	-0.11060900
H	-1.19684700	0.64940800	-0.40321000
H	1.27132100	0.59134900	-0.33370100
C	-2.84962600	-1.45789300	-0.30277000
C	-4.06563200	-1.43693900	-0.33650200
C	-6.65820800	-2.69345200	-0.34249600
C	-7.37392500	-2.94033300	0.97648100
H	-6.61937800	-3.49987400	-1.07626900
C	-7.66941500	-1.50017000	-0.50126000
C	-8.22193600	-1.90768500	0.85768700
H	-7.20673100	-3.67690400	1.75481600
H	-8.34715200	-1.43757200	-1.35349400
H	-8.96804500	-1.46922700	1.50930000
B	-5.57709700	-1.49980300	-0.37868400
N	-6.55970500	-0.48425400	-0.51059400
Si	-6.64815300	1.27974300	-0.68535000
C	-5.25389500	1.80556300	-1.83818900
H	-5.39690100	1.36331400	-2.82842700
H	-5.21950400	2.89226700	-1.95952200
H	-4.28083800	1.47356800	-1.46844300
C	-6.49182200	2.15917600	1.01850500
C	-8.31836600	1.65428400	-1.48014400
H	-9.15862500	1.33660200	-0.85635900
H	-8.43227200	2.72600600	-1.66639800
H	-8.40817900	1.14422500	-2.44402200
C	-6.65633000	3.68349400	0.83190100

H	-6.55473900	4.19352400	1.79817700
H	-5.89698800	4.10266900	0.16453000
H	-7.63951600	3.94599800	0.42959200
C	-7.58095500	1.65363900	1.98666700
H	-7.48772300	0.58085900	2.17482100
H	-7.49406800	2.16617900	2.95325900
H	-8.59024900	1.84561500	1.60873000
C	-5.10660300	1.87716000	1.63668200
H	-4.93212900	0.80767300	1.78255200
H	-4.29445500	2.26584500	1.01528700
H	-5.02671500	2.36127400	2.61844300
H	1.16335100	-3.69215000	-0.04238100
C	2.81652700	-1.59379200	-0.14388200
C	4.03095900	-1.63737400	-0.10879100
C	6.22239500	-3.09225600	0.14855000
C	7.67052300	-3.24531900	0.19636000
H	5.57762900	-3.93409200	0.40307800
C	6.98275900	-1.28394000	0.99051000
C	8.18405400	-2.08107200	0.62750500
H	8.20452300	-4.12245000	-0.15548500
H	6.63899600	-1.19624700	2.02307500
H	9.18263600	-1.67296700	0.52290600
B	5.55769200	-1.75004200	-0.11931900
N	6.43708700	-0.52537200	-0.03961500
Si	5.99196800	1.19350600	-0.09468200
C	4.93643700	1.66252000	1.40012200
H	4.62750500	2.71125300	1.35358700
H	4.03239000	1.04848500	1.43066600
H	5.46706200	1.51948500	2.34608300
C	7.62686800	2.20526700	-0.10148200
C	5.02792100	1.43524000	-1.68912600
H	5.61680900	1.13787400	-2.56046000
H	4.11693600	0.83234900	-1.68231600
H	4.73751200	2.48207400	-1.81824500
C	8.44433100	1.93000500	1.17769300
H	9.36821600	2.52204500	1.17019900
H	7.89529200	2.19901400	2.08513200
H	8.73999500	0.87975400	1.26158700
C	8.47934400	1.83506400	-1.33309600
H	8.72327500	0.76974300	-1.35367800
H	7.96815200	2.07658200	-2.26958900
H	9.42237000	2.39627100	-1.32277300
C	7.29219500	3.71268300	-0.15781800
H	6.71829900	4.04132400	0.71386000
H	8.21701800	4.30257500	-0.17884400
H	6.72208100	3.97429700	-1.05446700

Para-Dewar



C	-1.41082200	-1.42494800	0.03038800
C	-0.69260600	-2.63633100	0.01435800
C	0.69260600	-2.63633100	-0.01435900
C	1.41082200	-1.42494800	-0.03038900
C	0.69263700	-0.21382200	-0.01546300
C	-0.69263700	-0.21382200	0.01546300
H	1.23557200	-3.57339900	-0.02555500
H	1.23475400	0.72366700	-0.02736500
H	-1.23475400	0.72366700	0.02736500
C	2.83287800	-1.42711600	-0.06064100
C	4.04934000	-1.42811900	-0.08969400
C	6.62065000	-2.72607000	0.00533300
C	7.26259000	-3.18642100	-1.29516000
H	6.60476800	-3.41046200	0.85467700
C	7.65603600	-1.54509300	-0.07243600
C	8.12895600	-2.16512200	-1.37942900
H	7.04192500	-4.02800200	-1.94289500
H	8.37802300	-1.36710100	0.72531500
H	8.84036900	-1.84067300	-2.12940100
B	5.56195600	-1.51611400	-0.10150300
N	6.56344800	-0.51638700	-0.17848400
Si	6.71254400	1.23625500	-0.41822100
C	8.31592400	1.52428100	-1.36916300
H	8.46681900	2.58909400	-1.56858800
H	9.19292700	1.16177500	-0.82551900
H	8.28409300	1.00935900	-2.33377800
C	6.76065800	2.12419700	1.28740500
C	5.23946400	1.81093600	-1.43982100
H	5.25637500	1.33761500	-2.42577300
H	4.29045600	1.55207900	-0.96476700
H	5.26097200	2.89464200	-1.58858300
C	6.99284400	3.63726600	1.08380200
H	6.20311800	4.09828100	0.48247600
H	7.00309300	4.15029200	2.05381400
H	7.95054900	3.84490000	0.59706100

C	5.42293300	1.91673200	2.02758300
H	4.58176600	2.35486300	1.48236700
H	5.20350000	0.85682000	2.18529100
H	5.45889600	2.39684100	3.01385000
C	7.90302600	1.55485200	2.15458500
H	8.88283200	1.68641500	1.68503300
H	7.93474500	2.07038500	3.12292700
H	7.76499800	0.48898200	2.35783700
H	-1.23557200	-3.57339900	0.02555400
C	-2.83287800	-1.42711600	0.06064100
C	-4.04934000	-1.42811900	0.08969300
C	-6.62065000	-2.72607000	-0.00533200
C	-7.26259000	-3.18642100	1.29516000
H	-6.60476900	-3.41046200	-0.85467600
C	-7.65603600	-1.54509300	0.07243700
C	-8.12895600	-2.16512200	1.37943000
H	-7.04192400	-4.02800200	1.94289600
H	-8.37802300	-1.36710100	-0.72531400
H	-8.84036800	-1.84067300	2.12940200
B	-5.56195600	-1.51611400	0.10150300
N	-6.56344700	-0.51638700	0.17848400
Si	-6.71254400	1.23625500	0.41822100
C	-5.23946300	1.81093600	1.43982100
H	-5.25637500	1.33761600	2.42577300
H	-4.29045500	1.55207900	0.96476600
H	-5.26097200	2.89464200	1.58858300
C	-6.76065800	2.12419600	-1.28740500
C	-8.31592400	1.52428100	1.36916300
H	-8.28409200	1.00935900	2.33377800
H	-8.46681900	2.58909400	1.56858800
H	-9.19292700	1.16177500	0.82552000
C	-6.99284400	3.63726600	-1.08380200
H	-6.20311800	4.09828100	-0.48247700
H	-7.00309400	4.15029100	-2.05381500
H	-7.95054900	3.84490000	-0.59706100
C	-5.42293300	1.91673200	-2.02758400
H	-4.58176600	2.35486300	-1.48236700
H	-5.20350000	0.85682000	-2.18529100
H	-5.45889700	2.39684100	-3.01385000
C	-7.90302600	1.55485200	-2.15458500
H	-8.88283200	1.68641500	-1.68503300
H	-7.93474500	2.07038500	-3.12292700
H	-7.76499800	0.48898100	-2.35783700

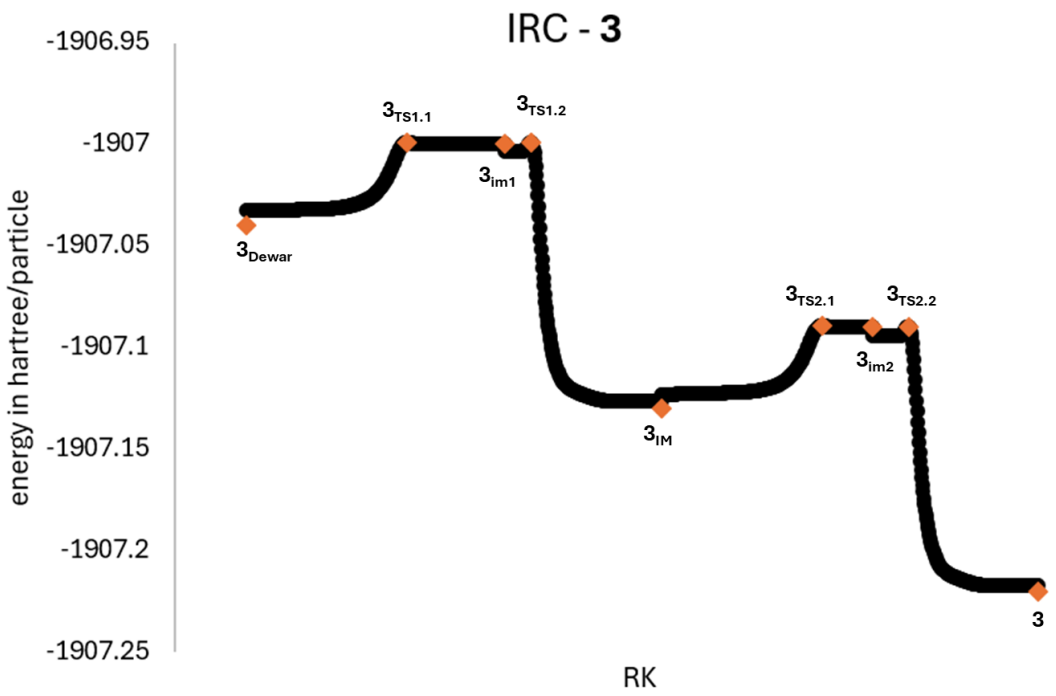


Figure S55. Intrinsic reaction coordinates calculated in both directions from the transition states $\mathbf{3}_{TS1.1}$, $\mathbf{3}_{TS1.2}$, $\mathbf{3}_{TS2.1}$ and $\mathbf{3}_{TS2.2}$. The corresponding calculated geometries of the transition states as well as the local minima are given in orange. The offset of the IRC's at the intermediates $\mathbf{3}_{im1}$ and $\mathbf{3}_{im2}$ are due to different rotamers along the C-C triple bond or the *tert*-butyldimethylsilyl group.

Rotamers

As previously computed, a rotation of the tert-butyldimethylsilyl group on nitrogen can cause a change up to 4 kcal/mol in the total energy.[6] The compounds under consideration also allow for rotation around the C-C triple bonds. Using scan calculations (M062X/6-311+G(d,p)), we were able to estimate the energy differences associated with this rotation as significantly lower (< 1 kcal/mol). An exception is the ortho isomer **1**. Due to the proximity of the two dihydroazaborinin units, strong repulsive interactions are expected for some conformers. This is reflected in the significantly higher energy of these rotamers.

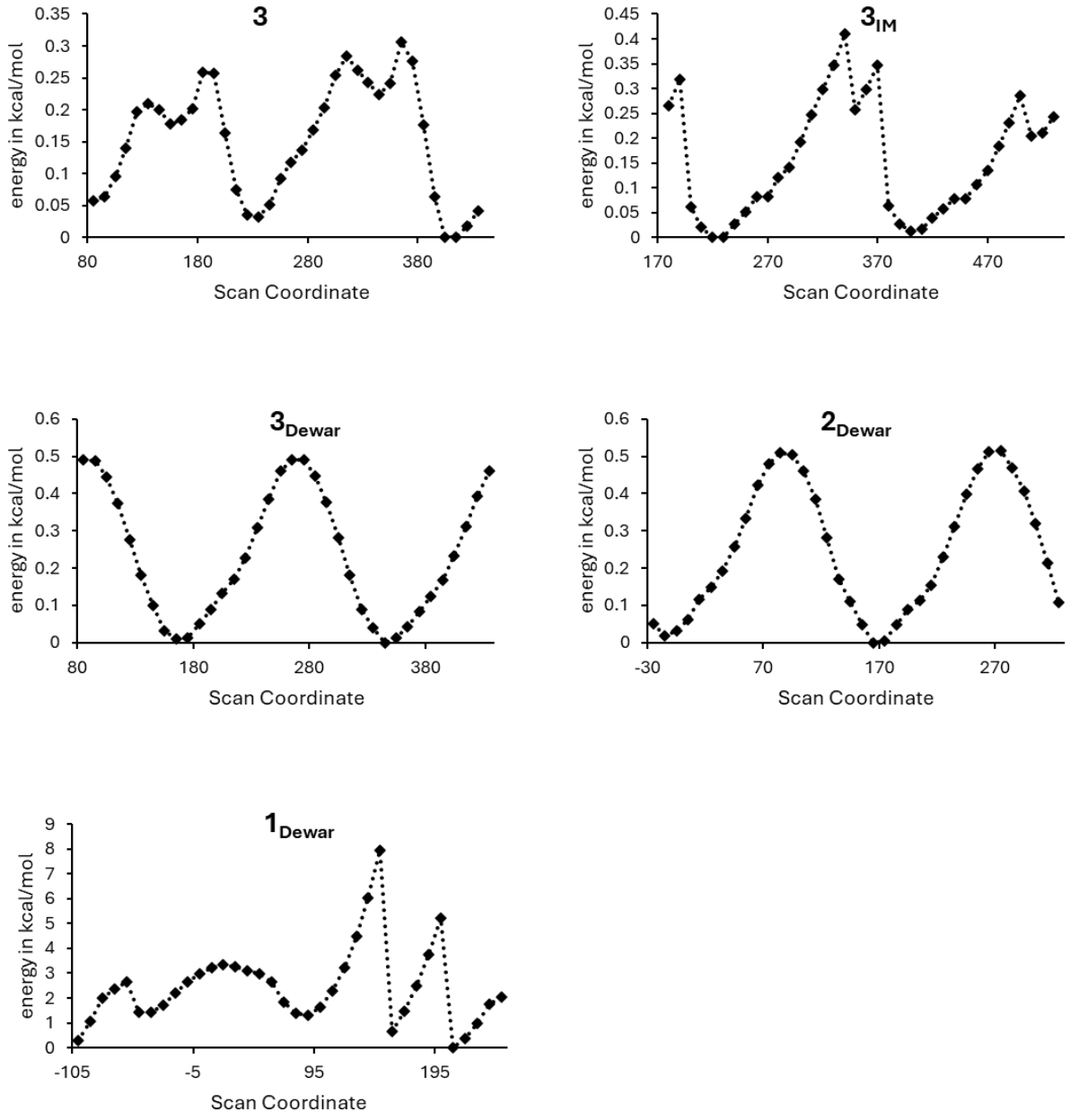


Figure S56. Scan of the rotation along a C-C triple bond of the molecules. The dihedral angle was scanned in 10 ° steps.

References

1. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 2008, **2008**, 112-122.
2. C. B. H. G. M. S. B. Dittrich, ShelXle: a Qt graphical user interface for SHELXL, *J. Appl. Crystallogr.*, 2011, **44**.
3. G. Sheldrick, Crystal structure refinement with SHELXL, *Acta Crystallographica Section C*, 2015, **71**, 3-8.
4. O. Dolomanov, L. Bourhis, R. Gildea, J. Howard and H. Puschmann, OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program, *J. Appl. Cryst. J. Appl. Cryst*, 2009, **42**, 339-341.
5. L. J. Bourhis, O. V. Dolomanov, R. J. Gildea, J. A. Howard and H. Puschmann, The anatomy of a comprehensive constrained, restrained refinement program for the modern computing environment - Olex2 dissected, *Acta Crystallogr A Found Adv*, 2015, **71**, 59-75.
6. R. C. Richter, S. M. Biebl, R. Einholz, J. Walz, C. Maichle-Mössmer, M. Ströbele, H. F. Bettinger and I. Fleischer, Inside Cover: Facile Energy Release from Substituted Dewar Isomers of 1,2-Dihydro-1,2-Azaborinines Catalyzed by Coinage Metal Lewis Acids (Angew. Chem. Int. Ed. 30/2024), *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2024, **63**, e202411078.
7. A. J. V. Marwitz, A. N. Lamm, L. N. Zakharov, M. Vasiliu, D. A. Dixon and S.-Y. Liu, BN-substituted diphenylacetylene: a basic model for conjugated π-systems containing the BN bond pair, *Chem. Sci.*, 2012, **3**, 825-829.
8. K. Edel, X. Yang, J. S. A. Ishibashi, A. N. Lamm, C. Maichle-Mössmer, Z. X. Giustra, S.-Y. Liu and H. F. Bettinger, The Dewar Isomer of 1,2-Dihydro-1,2-azaborinines: Isolation, Fragmentation, and Energy Storage, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, **57**, 5296-5300.
9. F. Kleemiss, O. V. Dolomanov, M. Bodensteiner, N. Peyerimhoff, L. Midgley, L. J. Bourhis, A. Genoni, L. A. Malaspina, D. Jayatilaka, J. L. Spencer, F. White, B. Grundkötter-Stock, S. Steinhauer, D. Lentz, H. Puschmann and S. Grabowsky, Accurate crystal structures and chemical properties from NoSpherA2, *Chem. Sci.*, 2021, **12**, 1675-1692.
10. Y. Zhao and D. G. 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, *Theor. Chem. Acc.*, 2008, **120**, 215-241.
11. R. Ditchfield, W. J. Hehre and J. A. Pople, Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. IX. An Extended Gaussian-Type Basis for Molecular-Orbital Studies of Organic Molecules, *The Journal of Chemical Physics*, 1971, **54**, 724-728.
12. W. J. Hehre, R. Ditchfield and J. A. Pople, Self—Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian—Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules, *The Journal of Chemical Physics*, 1972, **56**, 2257-2261.
13. M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees and J. A. Pople, Self-consistent molecular orbital methods. XXIII. A polarization-type basis set for second-row elements, *The Journal of Chemical Physics*, 1982, **77**, 3654-3665.
14. F. Neese, The ORCA program system, *WIREs Computational Molecular Science*, 2012, **2**, 73-78.
15. A. D. Becke, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *The Journal of Chemical Physics*, 1993, **98**, 5648-5652.
16. C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Physical Review B*, 1988, **37**, 785-789.
17. A. D. McLean and G. S. Chandler, Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms, Z=11–18, *The Journal of Chemical Physics*, 1980, **72**, 5639-5648.
18. 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.*Journal*, 2016.

JACS Au
AN OPEN ACCESS JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY

Open Access
This article is licensed under CC-BY 4.0

pubs.acs.org/jacsau
Article

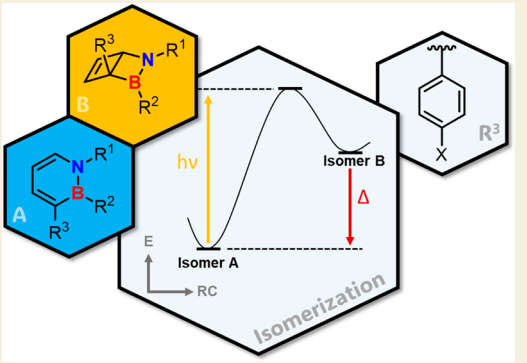
Mechanistic Insight into the Thermal Ring Opening of the Dewar Isomer of 1,2-Dihydro-1,2-azaborinines

Sonja M. Biebl, Paul Ziemann, Markus Ströbele, and Holger F. Bettinger*

Cite This: JACS Au 2025, 5, 5006−5016
Read Online

ACCESS | Metrics & More | Article Recommendations | Supporting Information

ABSTRACT: In contrast to the multichannel photochemistry of benzene, 1,2-dihydro-1,2-azaborinines generally undergo a selective electrocyclic ring-closure reaction, yielding the corresponding Dewar (2-aza-3-borabicyclo[2.2.0]hex-5-ene) isomers. The Dewar isomers react back to the dihydroazaborinines in unimolecular reactions with long half-lives at room temperature, making this isomer pair of relevance as a molecular solar thermal (MOST) energy storage system. A systematic investigation of the influence of C-backbone functionalization on the photoisomerization or the thermal ring opening has not yet been conducted. We report here a study of the late-stage C3 functionalization of 1,2-dihydroazaborinines by cross-coupling and discuss the electronic impact of aryl substitution at C3 on the properties of 1,2-dihydro-1,2-azaborinines itself, as well as on the photoreaction and the thermal back reaction employing a Hammett analysis for the latter. 3-Aryl-substituted dihydroazaborinines react selectively and reversibly in almost quantitative fashion to the Dewar isomer. The Woodward−Hoffmann forbidden thermal ring-opening reaction proceeds by interaction with the adjacent boron center involving a three-center−two-electron interaction and is accelerated by both electron-withdrawing and electron-donating groups. Through the targeted selection of C3 substituents, both the electronic absorption characteristics of the dihydroazaborinine and the half-life of its Dewar isomer can be addressed.



KEYWORDS: *1,2-dihydro-1,2-azaborinine, molecular solar thermal energy storage, MOST, photoisomerization, Dewar isomer, thermal ring opening, Hammett analysis*

Downloaded via 92.208.222.104 on December 3, 2025 at 21:14:17 (UTC).
See https://pubs.acs.org/sharingguidelines for options on how to legitimately share published articles.

INTRODUCTION

The replacement of selected CC units with their isoelectronic and isosteric BN units in π-conjugated organic compounds, particularly in polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), has proven to be a successful strategy for the synthesis of novel organic−inorganic hybrid materials.[1−7] Already for one of the simplest monocyclic BN-containing heterocycles, 1,2-dihydro-1,2-azaborinines, outstanding properties are evident.[8,9] Upon exposure to light, representatives of this substance class undergo a selective electrocyclic photoisomerization to the corresponding Dewar species.[10−13] More recently, Ozaki et al. demonstrated a selective photoisomerization to the benzvalene isomer through aryl substitution at the C5 position of the dihydroazaborinine backbone.[14] While the parent Dewar isomer requires stabilization employing cryogenic conditions, sterically demanding substituents allowed for kinetic stabilization.[11] Furthermore, it has been demonstrated that electrocyclic ring opening of the Dewar isomer to the dihydroazaborinine can proceed both thermally in a first-order reaction with a high activation energy of 27 ± 1.2 kcal/mol and catalytically.[11,12] These examples already illustrate a clear dependence of photoisomerization,[15,16] as well as thermal[11] and catalytic[12] ring-opening behavior, on the substituents of the heterocycle. Similar molecular photoswitches, which are capable of isomerizing between two states upon irradiation, have found applications in various fields such as molecular electronics, photopharmacology and, when the two isomers differ significantly in energy, molecular solar thermal (MOST) systems.[17] A deeper understanding of the effects of substituents on dihydroazaborinines and their deliberate application could open up a wide range of potential applications for this substance class.

To enable a targeted application of dihydroazaborinines, insights into the structure−property relationship of photoisomerization and thermal ring-opening processes are essential. However, the corresponding studies are rare, and available insights were derived mainly from theoretical investigations. The available computational data of the photoreaction point toward a highly efficient process,[18−20] in agreement with the

Received: July 24, 2025
Revised: August 29, 2025
Accepted: September 3, 2025
Published: September 19, 2025



ACS Publications
© 2025 The Authors. Published by American Chemical Society

https://doi.org/10.1021/jacsau.5c00923
JACS Au 2025, 5, 5006−5016

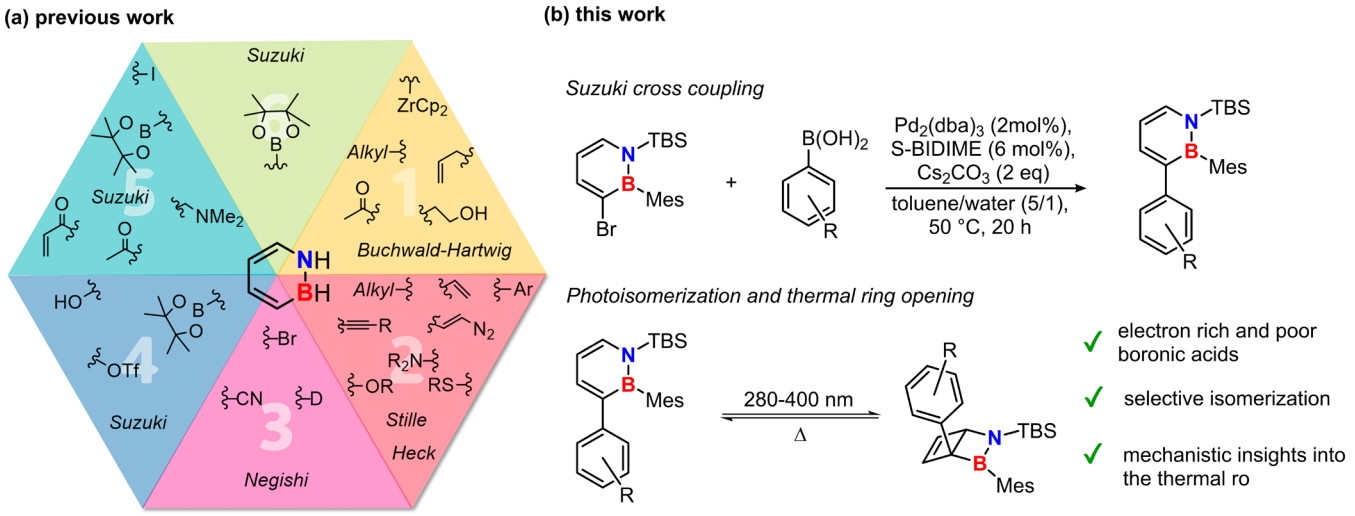
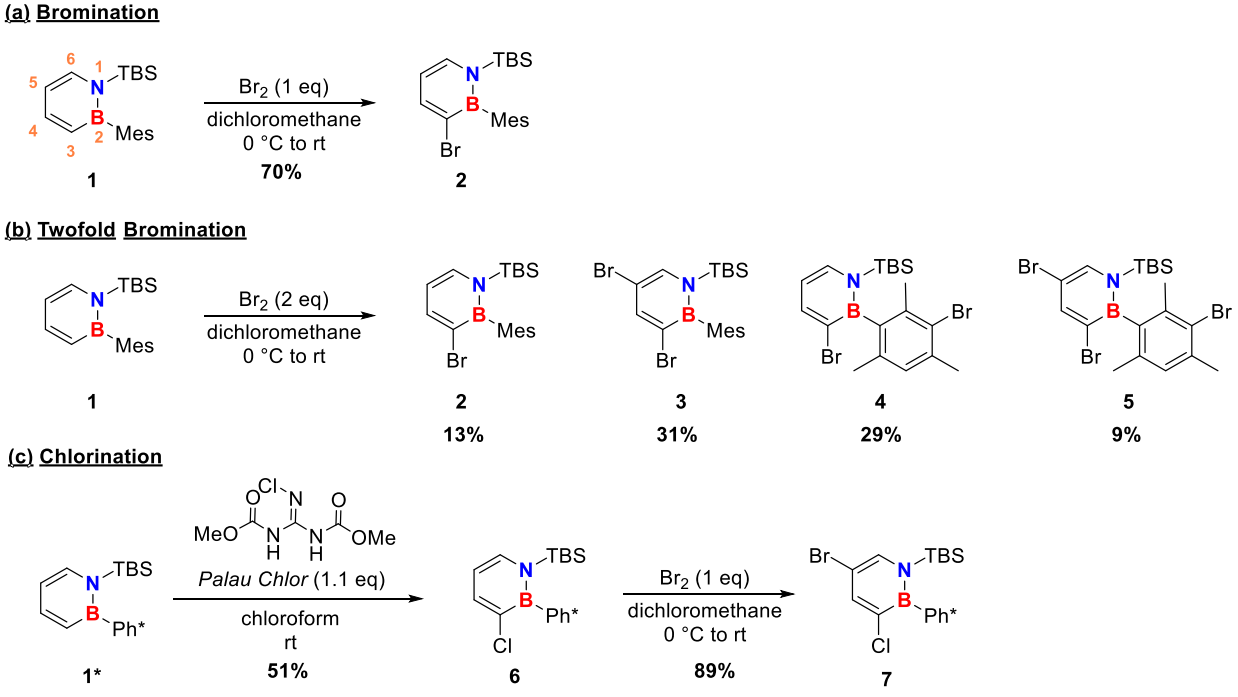


Figure 1. a) Examples for previously published synthetic methods which allow for a late-stage functionalization of different positions of the dihydroazaborinine framework. (b) Our investigations on C3 aryl-substituted dihydroazaborinines.

Scheme 1. Synthesis of the Brominated Dihydroazaborinines 2−4 and the Chlorinated Species 6 Starting from the Literature-Known Compound 1. Ph*: Pentamethylphenyl



finding that the isomerization also readily proceeds at 4 K in solid Ne.[10] The work of Ozaki et al. indicates that additional aryl groups on C5 can result in a follow-up photoreaction of the Dewar into the benzvalene isomer.[14] For the thermal back reaction of the parent 1,2-dihydro-1,2-azaborinine, Bettinger and Hauler identified a stepwise process using multiconfiguration SCF (CASSCF) and coupled cluster theory at the CCSD(T) level.[21] This mechanism is more favorable compared to the conventional con- or disrotatory pathways.[21] In contrast, bulky substituents at the boron and the nitrogen heteroatoms lead to a concerted mechanism of the thermal cycloreversion.[11,22]

For the investigation of structure−property relationships of dihydroazaborinines in the context of MOST, efficient late-stage functionalization is deemed important for the introduction of substituents of variable electronic character. Existing literature protocols for the late-stage functionalization of the dihydroazaborinine backbone predominately focus on the reactive boron atom, where, C-,[11,23−26] O-,[27] S-,[28] and N-nucleophiles[28] can be introduced readily (Figure 1a). Additionally, a broad scope of aryl and alkenyl groups can be implemented via Stille[29] or Heck[30] couplings. For the electron-rich counterpart, nitrogen, reactions with different organic[31] or inorganic[32] electrophiles after deprotonation are established. Additionally, Liu et al. successfully performed Buchwald−Hartwig coupling on four substrates.[31] The C3 position has the highest electron density in the carbon backbone and can be functionalized by simple electrophilic aromatic substitution reactions, e.g., bromination,[33,34] while Friedel−Crafts acylation is selective toward C5.[33,35] Further utilization of the

https://doi.org/10.1021/jacsau.5c00923
JACS Au 2025, 5, 5006−5016

brominated compound was introduced by Brown and Liu through Negishi coupling.[36,37] Except for the already mentioned Friedel–Crafts acylation, modifications at other positions of the carbon backbone (C4–C6) have thus far been achieved exclusively by direct electrophilic C–H borylation (see Figure 1a).[14,38,39] Here, high regioselectivity for the C5 position across a broad range of dihydroazaborinines and aryl halides is evident.[14] The protocol by Liu et al. targeting C6 demonstrates regioselectivity in the presence of an unsubstituted nitrogen,[38] whereas regioselective late-stage functionalization of the C4 position has not yet been achieved.[39] Multifunctionalized dihydroazaborinines are accessible, e.g., using protocols developed by Braunschweig,[40] Dong,[41] or Liu et al.[42]

In the present work, we determine the influence of substitution at the C3-position (see Figure 1b) as this is one site at which the C–C bond undergoes cleavage during the thermal ring opening. In terms of the catalytic ring opening, Richter et al. identified this rehybridization at C3 as part of the rate-determining step by measuring a secondary kinetic isotope effect of 1.10 ± 0.02.[12] We examined a series of C3 aryl-substituted compounds and found that the nature of the substituent affects the UV–Vis absorption of dihydroazaborinines as well as the rate and course of thermal ring opening (see Figure 1b). This provides the first mechanistic study of this orbital symmetric forbidden thermal reaction. Such investigations are essential for advancing the mechanistic understanding of the isomerization process, thus improving property predictions. Ultimately, this could facilitate a rational design of dihydroazaborinines that are ideally suited for applications in MOST systems.

RESULTS AND DISCUSSION

Synthesis

Dihydroazaborinine **1** was synthesized based on previously published literature procedures (for details, see Supporting Information).[11,43] The bromination of the C3 position is achieved with elemental bromine and was reported earlier for three different dihydroazaborinine derivatives (Scheme 1a).[34,36,44] Furthermore, we successfully expanded the halogenation to additional carbon positions and to chlorination. These species themselves represent valuable synthons for the functionalization of dihydroazaborinines. In this study, however, we limit their application to competition experiments designed to probe the selectivity of the catalytic system developed herein. The two- and trifold bromination can be achieved with elemental bromine as well and leads to a mixture of four different brominated dihydroazaborinines **2**–**5**, that could be separated by column and size exclusion chromatography (Scheme 1b).

The brominated carbon positions could be identified by NMR and proven via single-crystal diffraction (Figure 2). The C–Br bond length of **2**–**5** ranges from 1.884(3) to 1.912(2) Å, without showing any trend that extends over the four dihydroazaborinines. Molecular packing in the solid state is characterized by intermolecular interactions between the silyl protection group on nitrogen and the mesityl fragment shielding the boron atom for all products **2**–**5**. This interplay is not affected by bromination of the mesityl ring.

For the chlorination of the C3 position, previously published variations using *N*-chlorosuccinimide were not successful with the employed dihydroazaborinine **1*** (the pentamethylphenyl ring was used instead of mesityl to avoid its bromination in the synthesis of compound **7**).[34] This applies to various experiments using different solvents, reaction temperatures, and times. Ultimately, the reaction was successfully carried out with guanidine-based Palau Chlor.[45]

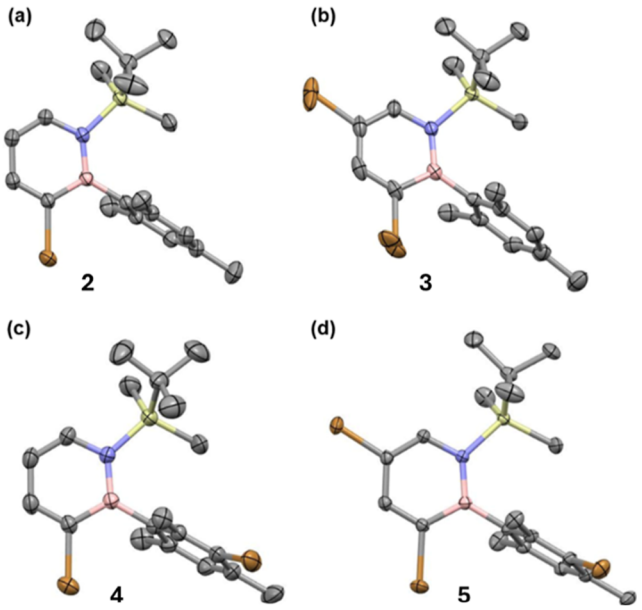


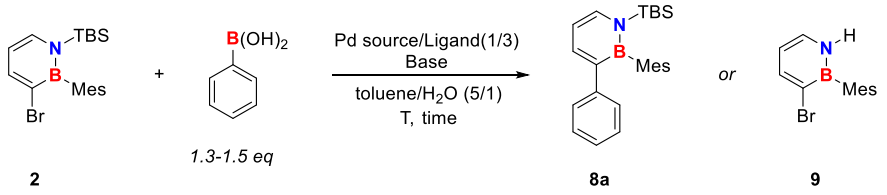
Figure 2. Molecular structures in the solid state of the different brominated dihydroazaborinines synthesized. Hydrogen atoms are omitted for clarity. Thermal ellipsoids are drawn at the 50% probability level. Lengths of C–Br and B–N bonds in Å: **2** (CCDC 2290772): Br1–C3 1.909(1), N1–B1 1.444(2); **3** (CCDC 2341277): Br1–C5 1.958(4), Br2–C3 1.965(3), N1–B1 1.448(2); **4** (CCDC 2350121): Br1–C3 1.912(2), Br2–C14 1.903(2), N1–B1 1.447(3); **5** (CCDC 2348307): Br1–C5 1.891(1), Br2–C3 1.902(1), Br3–C14 1.908(1), N1–B1 1.446(2).

With these halogenated compounds in hand, our objective was to establish a Suzuki cross coupling protocol in which these species were used as reactants. Given the widespread commercial availability of boronic acids, their increased tolerance toward functional groups, and their enhanced stability and diminished toxicity compared to organozinc compounds, we preferred the Suzuki approach over the literature-known Negishi coupling.[37] For the optimization of the catalytic system, dihydroazaborinine **2** (1 equiv) and phenyl boronic acid (1.3 equiv) were chosen as the model reaction. As given in Table 1, catalytic systems commonly employed for all-carbon analogues proved ineffective under the applied conditions (entry 1; for more information, see Supporting Information).[46] The same is true for a variety of catalytic systems published for N-heterocyclic aryl halides (entry 2; for more information, see Supporting Information).[47,48] Selected coupling strategies designed for sterically hindered substrates were likewise unsuccessful (entry 3).[49] However, the Suzuki cross coupling protocol for 2,1-BN-naphthalene by Song and co-workers was applicable with minor modifications.[50] The dihydroazaborinine system appeared to be more sensitive with respect to the base. Also, the slight variations of the ligand described by Song et al.[50] were not possible in our case.

When diphenylphosphinoalkyl ligands in combination with palladium(II)acetate as a palladium source and potassium phosphate as a base are used, the cleavage of the silyl

https://doi.org/10.1021/jacsau.5c00923
JACS Au 2025, 5, 5006–5016

Table 1. Screening and Optimization of the Catalytic System for the Suzuki Cross Coupling of C3 Brominated Dihydroazaborinines



2 **8a** **9**

Entry	Pd source	Ligand	Base	T/°C	t/h	**2**/**8a**/**9**
standard	$Pd_2(dba)_3$ *3 mol%*	BIDIME	Cs_2CO_3 *2 eq*	50	20	0/quant/0
1[a, c]	$Pd(PPh_3)_2Cl_2$ *1 mol%*	-	K_2CO_3	80	16	quant/0/0
2[b, c]	$Pd(OAc)_2$ *1 mol%*	XPhos	-	60	18	0/0/0
3[a, c]	$Pd(OAc)_2$ 1 *mol%*	SPhos	K_3PO_4	105	16	0/0/quant
4[a, c]	$Pd(OAc)_2$ *1 mol%*	dppe *or* dppp	K_3PO_4 *3 eq*	105	16	0/0/quant
5[a, c]	$Pd(OAc)_2$ *1 mol%*	AntPhos	K_3PO_4 *3 eq*	105	16	0/traces/0
6[c]	$Pd_2(dba)_3$	AntPhos	Cs_2CO_3	40	20	0/5/0
7[a]	$Pd(OAc)_2$ *1 mol%*	S-BIDIME	K_3PO_4 *3 eq*	40	16	0/2/0
8	$Pd_2(dba)_3$	S-BIDIME	$NaHCO_3$	40	20	0/40/0
9	$Pd_2(dba)_3$	S-BIDIME	Cs_2CO_3	40	20	0/85/0
10	$Pd_2(dba)_3$	S-BIDIME	Cs_2CO_3	70	20	0/50/0

[a]Toluene was used as the solvent. [b]MeCN/H_2O (3/2) was used as the solvent. [c]A 1/2 ratio of the catalyst/ligand was used.

protection group is observed in a catalytic fashion (Table 1, entry 4).

Having identified a suitable catalytic system, we optimized other reaction parameters. A 1/3 ratio between the catalyst and ligand proved to be optimal, analogous to the protocol by Song et al.[50] Increasing the temperature slightly (50 °C) offered reduced reaction times. However, further increases led to diminished yields (entry 10). A black precipitate in these screening attempts points to a faster decomposition of the catalytically active species at these higher temperatures.

Substrate Scope—Boronic Acid

With these optimized conditions given, the substrate scope and functional group tolerance with respect to the boronic acid was investigated (Scheme 2). The system was compatible with boronic acids bearing electron-donating groups, including tertiary amines, alkoxy, and methylthiol, yielding the corresponding cross coupling products in high GC-FID yields (Scheme 2). Boronic acids with electron-withdrawing substituents were also tolerated. However, increased reaction time was required to reach a clean, reliable, and maximal conversion with the strongly electron-withdrawing trifluoromethyl substituent. Substrates with even stronger electron-withdrawing groups, e.g., nitroso, cyano, or methylsulfoxide (**8k**), were not converted successfully with the described catalytic system. The latter (**8k**) could still be obtained via oxidation of the corresponding thioether **8d** (Scheme 3).

Even boronic acids bearing heteroaromatic components (**8i**) or sterically demanding groups (**8h**) were tolerated in good to excellent yields. Upscaling experiments for **8c** also provided high isolated yields (for more information, see Supporting Information).

Competition Experiments

Aiming for a better understanding of the reactivity of the dihydroazaborinine system in the cross-coupling reaction, competition experiments were conducted. In terms of regioselectivity, the more electrophilic C3 position is preferred for the two-fold brominated species **3** and **4**, despite the sterically demanding mesityl substituent at the adjacent boron position. In case of the C3 chlorinated compound **6**, the reagents were recovered in approximately quantitative yield demonstrating a high chemoselectivity of the catalytic system (Scheme 2). If the chlorine at C3 is accompanied by a bromine atom on C5 (**7**), a coupling to C5 can be achieved with high chemoselectivity. To improve the reaction efficiency and increase yields, a reoptimization of the catalytic system was necessary (for more information, see Supporting Information).

UV–Vis Absorption

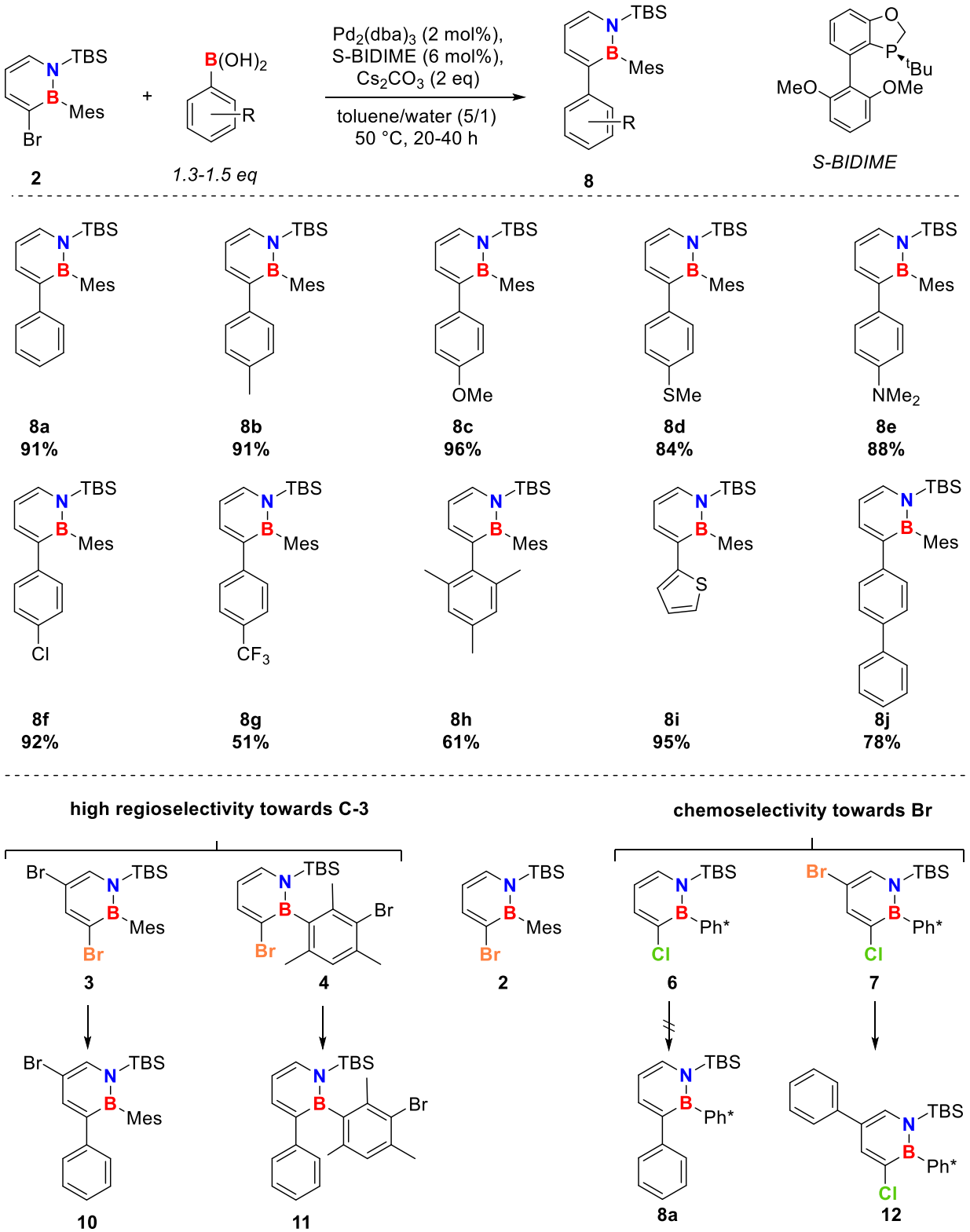
Considering electronic effects of the *para* substituent of the attached aryl ring on the absorption spectra (Figure 3), the absorption onset as well as the maximum absorption wavelength shift bathochromically as the electronic effect of the substituent becomes stronger (Table 2).

In all examples studied, this appeared to be independent of whether the effect is electron donating or withdrawing. In most cases, the absorption spectrum changes just slightly, only for the most electron-donating (NMe_2, **8e**) example a more significant shift occurs.

TD-B3LYP(6-311+G(d,p)) UV–Vis spectra are in good agreement with the experimental data, both qualitatively and quantitatively (see Supporting Information for $\lambda_{max,calc}$). An analysis of the frontier orbitals of the investigated dihydroazaborinines reveals that, in particular, for compound **8e**, the HOMO–LUMO transition, which represents the longest-wavelength transition, involves charge transfer from the C3 substituents to the dihydroazaborinine core. In contrast, no such transition is observed for **8a**, and it is less pronounced for other derivatives (for the frontier orbitals of **8a**, **8c**, **8e**, and **8k**, see Supporting Information).

https://doi.org/10.1021/jacsau.5c00923
JACS Au 2025, 5, 5006–5016

Scheme 2. Substrate Scope with Respect to the Boronic Acid, GC-FID Conversion, and Yield for the Optimized Reaction Conditions. A Crystal Structure of 8j Can Be Found in the Supporting Information (CCDC 2336783). Regio- and Chemoselectivity of the Catalytic System toward Different Brominated and Chlorinated Dihydroazaborinines (Bottom)



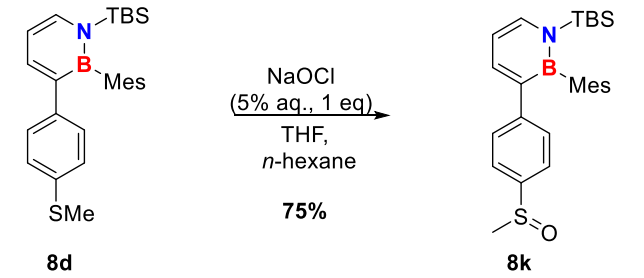
Isomerization

Irradiations (280−400 nm) of 0.05 to 0.1 M solutions of the different dihydroazaborinines **8** in cyclohexane led to the exclusive formation of the corresponding Dewar isomers (for details, see Supporting Information). Notably, full conversion was achieved within remarkably short irradiation times of only 1−2 min.

The recorded NMR spectra of the photoproducts are in excellent agreement with those of previously reported Dewar isomers of dihydroazaborinines.[11,12] Neither during the

https://doi.org/10.1021/jacsau.5c00923
JACS Au 2025, 5, 5006−5016

Scheme 3. Synthesis of Dihydroazaborinine 8k via Selective Oxidation of 8d



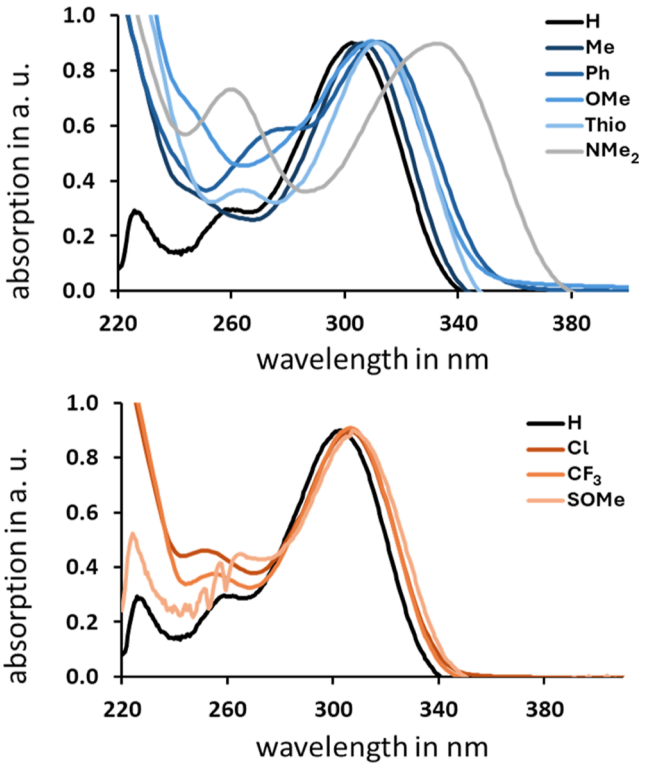


Figure 3. UV−Vis absorption spectra for the C3 arylated dihydroazaborinines synthesized using the Suzuki cross coupling protocol described in Scheme 2. The legend gives the *para* substituent of the aryl ring attached to C3, except for the thiophene substituent, which is directly linked to the dihydroazaborinine C3. The absorption maxima are normalized to 0.9 au.

photoisomerization to the Dewar isomer nor upon continued irradiation do any additional signals appear in the NMR spectra beyond those attributable to the dihydroazaborinine and its Dewar isomer. Computations on the photoisomerization of the parent compound as well as substituted derivatives conclude that these processes occur through S_1 states.[16,18−20] In view of the analogous photochemistry of the dihydroazaborinines **8**, they likely follow the same mechanism.

Subsequent heating of the Dewar isomer recovered the dihydroazaborinines. Kinetic studies conducted by monitoring the thermal back-reaction via proton NMR spectroscopy at four different temperatures at least two times demonstrated first-order kinetics in all cases (Figure 4). These findings are consistent with previously published data on related dihydroazaborinines.[11,22]

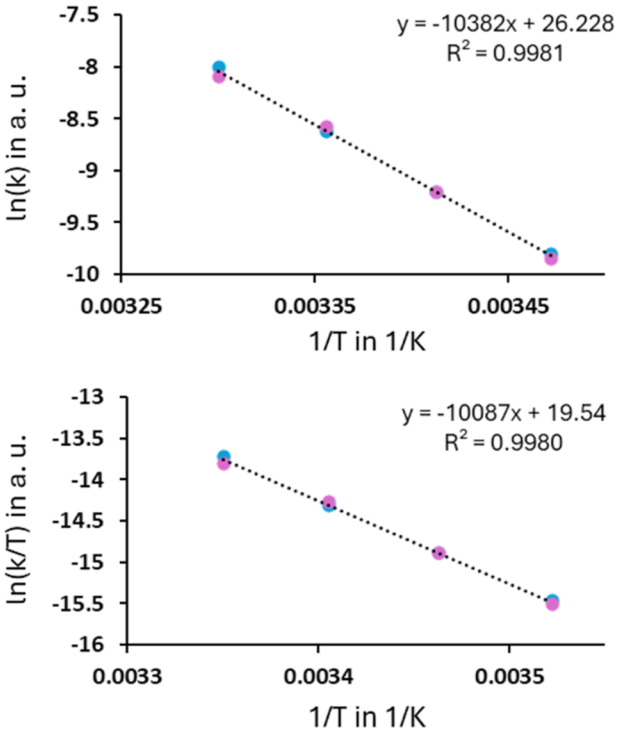


Figure 4. Arrhenius (top) and Eyring plot (bottom) for ring opening of the Dewar isomer of**8e**. The kinetics of the thermal ring opening were monitored by NMR spectroscopy at 288 K, 293 K, 298 K, and 303 K. Each temperature was measured twice. The unit of the rate constants used is s^{-1}, as the reaction is first order.

Depending on the electronic effect of the substituent on C3, the lifetimes of the Dewar isomers change significantly, ranging from two days to a few hours at room temperature (Table 3). In comparison, the lifetime of the unsubstituted C3 analog is slightly below half a year at room temperature.[11,12] A plausible explanation for this drastic decrease in lifetime could be a destabilization of the Dewar isomer due to substituent effects at C3 as discussed below. The activation barriers and lifetimes were derived via Arrhenius as well as Eyring treatments (Table 3).

To gain more insights into the mechanism of the cycloreversion based on this trend, a Hammett analysis was carried out. Very good correlations were obtained for the electron-donating substituents using σ^+ and for the electron-withdrawing substituents against σ^-, although only a limited amount of data points is available for the latter (Figure 5).

Table 2. Absorption Maximum λ_{max} (in nm) of the Different C3 *p*-X-C_6H_4-Substituted Dihydroazaborinines in Cyclohexane Solution. The First Row Gives the *Para* Substituent of the Aryl Ring Attached to C3, except for Thiophene (8i), Which Is Directly Linked to the Dihydroazaborinine C3

X	**8a** H	**8b** Me	**8c** OMe	**8j** Ph	**8i**	**8e** NMe_2	**8f** Cl	**8g** CF_3	**8k** SOMe
λ_{max}	302	306	310	312	312	333	306	310	309

https://doi.org/10.1021/jacsau.5c00923
JACS Au 2025, 5, 5006−5016

Table 3. Arrhenius Activation Energy (E_A) in kcal/mol, Reaction Rate (Extrapolated to 25 °C) in s^{-1} 10^{-6}, and Lifetime (at 25 °C) in *d* of the Considered Dihydroazaborinines Were Calculated Based on the Arrhenius Plot. An Itemization into Enthalpy and Entropy Renders Possible via an Eyring Treatment of the Data. $\Delta H^{\ddagger}$ and $\Delta G^{\ddagger}$ Are Given in kcal/mol, $\Delta S^{\ddagger}$ Is Given in kcal/(mol K)

		8a H	8b Me	8c OMe	8j Ph	8i	8e NMe_2	8f Cl	8g CF_3	8k SOMe
Arrhenius	E_A	22.93	22.10	22.65	23.47	21.60	20.63	21.06	22.40	21.32
	k25 °C	2.08	4.31	12.01	4.63	71.86	126.23	3.73	2.74	6.73
	$t_{1/2,\ 25\ °C}$	3.9	1.9	0.7	1.7	0.1	0.06	2.2	2.9	1.19
Eyring	$\Delta H^{\ddagger}$	22.27	21.46	22.03	22.85	21.00	20.04	20.43	21.76	20.73
	$\Delta S^{\ddagger}$	−0.009	−0.010	−0.006	−0.006	−0.006	−0.008	−0.014	−0.010	−0.006
	$\Delta G^{\ddagger}$	24.97	24.54	23.94	24.50	22.88	22.54	24.63	24.81	22.45

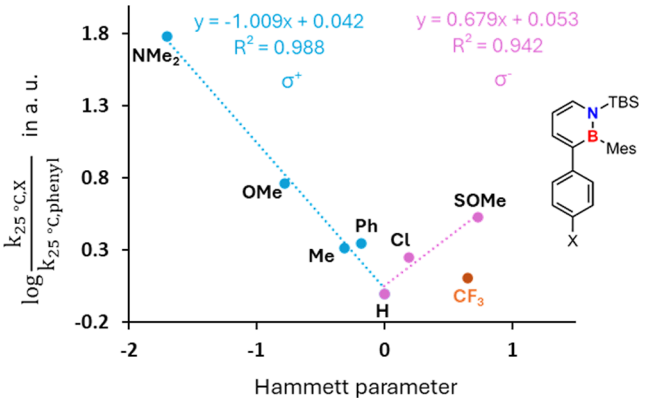


Figure 5. Hammett plot for the electron-rich dihydroazaborinines against σ^+ and the electron-poor coupling products toward σ^-. The annotation at the individual points refers to the position marked with an X in the dihydroazaborinine on the right.

For the latter, the trifluoromethyl derivative does not fit the slope and appears to have a significantly lower electron-withdrawing character than expected. This result was highly reproducible, as every temperature of the kinetic analysis was measured three times. As the Hammett reference systems (σ^+ and σ^-) consider structures with direct resonance between the reaction site and the substituent, the deviation of the CF_3 system seems to be a consequence of the inductive nature of its electronic effect. All other examples we considered rather have a mesomeric effect or a weaker inductive effect than the CF_3 group.[51] Due to the pronounced inductive effect of the CF_3 group, which appears not to be sufficiently transmitted across the π-system to the reaction center, its influence is overestimated by approximately a factor of 2.

The Hammett analysis evidently shows a change in slope between electron-rich and electron-poor species. Frequently found explanations for such behavior are a change in the rate-determining step,[52,53] a change in mechanism,[54] or changing overall contributions.[55,56] A reasonable correlation can also be obtained using Creary parameters, as pointed out by a reviewer. However, computations did not provide evidence of the involvement of diradical intermediates (see Supporting Information for details).

We performed explorative computations using the B3LYP/6-311+G(d,p) method (see Supporting Information for details) and identified a thermal ring-opening mechanism that occurs stepwise through two transition states and involves a shallow intermediate. This finding parallels the ring opening of parent dihydroazaborinine studied by Bettinger and Hauler,[21] while for 1-(*tert*-butyldimethylsilyl)-2-mesityl-1,2-dihydro-1,2-azaborinine **1**, the C3 unsubstituted analog of the compounds **8a**−**k**, a concerted mechanism was found.[11] In these studies, the B3LYP functional was demonstrated to be suitable for calculations of dihydroazaborinines, exhibiting only marginal deviations from CCSD(T) calculations and experimental data.[10,11,21] Toward the transition state, the C3 atom rotates significantly outward. The opposite C6 atom, however, does not move in the orbitally allowed conrotatory motion toward the center of the molecule. Instead, it only undergoes a very slight outward movement.[11]

The ring opening of **8a** can be described by a similar motion. Approaching the first transition state ($\mathbf{8a_{TS1}}$) and the intermediate state ($\mathbf{8a_{IM}}$), the central C3−C6 bond of the Dewar isomer breaks. This is accompanied by planarization of C3 into the plane of the prospective dihydroazaborinine ring, resulting in a B−C6−C5−C4 dihedral angle of 18.6° and a C3−C6 distance of 2.409 Å in $\mathbf{8a_{IM}}$. The C6−B distance is reduced by 0.194 Å ($\mathbf{8a_{TS1}}$) or 0.327 Å ($\mathbf{8a_{IM}}$) relative to that of the Dewar isomer ($\mathbf{8a_{Dewar}}$) (see Figure 6), leaving room for an interpretation as a B−C3−C6 three-center-two-electron (3c2e) bond. Such coordination is supported by natural bond orbital (NBO) analysis for $\mathbf{8a_{IM}}$ that identifies a three-center bond orbital among these atoms.

In contrast, the NBO analysis describes a direct π bond between C3 and C6 in $\mathbf{8a_{TS1}}$ and a lone vacancy (LV) located at the boron (see Table 4). In the second transition state $\mathbf{8a_{TS2}}$, the C6 atom is slightly rotated outward leading to an increased C3−C6 distance of 2.575 Å and a C3−C4−C5-C6 dihedral reduced by 3.6° compared to the intermediate (C3−C4−C5-C6 dihedral: 4.1°). Additionally, the B−C3 bond is shortened to 1.324 Å. Taking into consideration electron-donating (*p*-NMe_2, **8e**) or -withdrawing (*p*-SOMe, **8k**) substituents in the *para* position of the C3 aryl substituent provided a similar picture (see Figure 6).

The *p*-NMe_2 substituent results in a lowering of the energy of $\mathbf{8e_{TS1}}$ by 4.4 kcal/mol and of $\mathbf{8e_{IM}}$ by 5.18 kcal/mol compared to that of **8a** (Figure 7). For the *p*-SOMe electron-withdrawing group (**8k**), a negligible change (0.5 kcal/mol) in the relative energy levels of $\mathbf{8k_{TS1}}$ and $\mathbf{8k_{IM}}$ is computed in relation to **8a**. Independent of the additional *para* electron-donating or -withdrawing group, the second transition state remains highest in energy (see Figure 7). The energy levels of these transition states are 27.3 kcal/mol ($\mathbf{8a_{TS2}}$), 24.9 kcal/mol ($\mathbf{8e_{TS2}}$), and 25.7 kcal/mol ($\mathbf{8k_{TS2}}$). This trend is in good agreement with the experimentally determined Gibbs free energies of activation, and the absolute $\Delta G^{\ddagger}$ values differ from the experimental ones by approximately 1.4−2.4 kcal/mol (see Table 3).

Following Kozuch et al., we identified the intermediate as part of the rate-determining zone in the transformation of the Dewar isomers to the dihydroazaborinines.[57−59] This is

https://doi.org/10.1021/jacsau.5c00923
JACS Au 2025, 5, 5006−5016

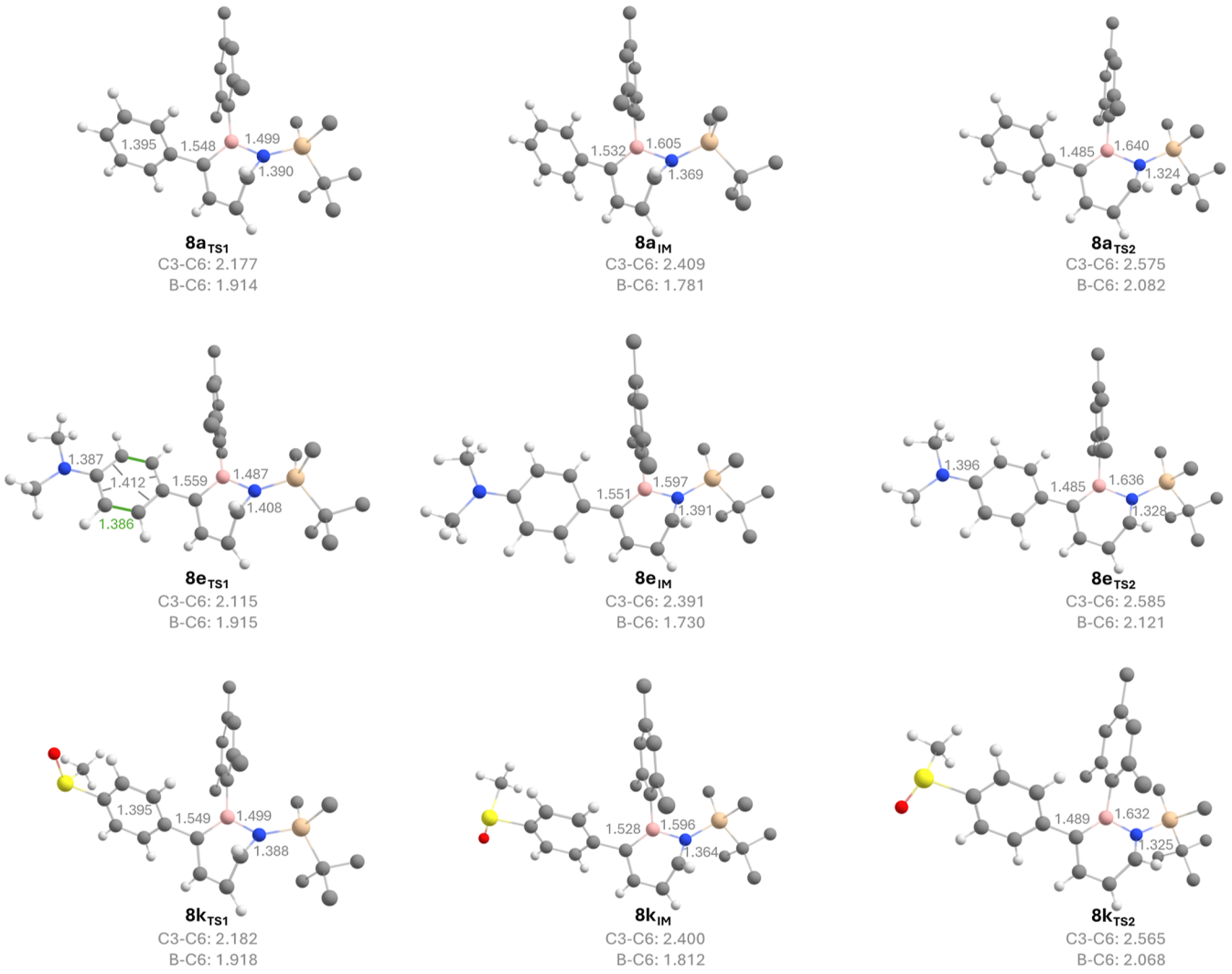


Figure 6. Geometries of IM, TS1, and TS2 computed at the B3LYP/6-311+G(d,p) level of theory. C3−B, B−N, N−C6, C3−C6, and B−C6 distances are given in Å. For geometries of the dihydroazaborinines **8a**, **8e**, and **8k** as well as their Dewar isomers, see Supporting Information.

Table 4. APT Charges at C3 in the Course of the Thermal Ring Opening for the Dewar Isomers of 8a, 8e, and 8k (Left). Occupancy of the B−C3−C6 3c2e Bond and Main Contributor to this Bond with Contribution in Percentage

		Dewar	TS1	IM	TS2	Aza			B−C3−C6 bonds		B−C3−C6 LV	
APT charge	NMe_2	−0.2	0.1	0.7	−0.2	−0.2	occupancy	TS1	1.578	C3−C6 π	0.396	B
								IM	1.544	C6−B π	0.854	C3
	H	−0.3	−0.2	0.1	−0.4	−0.3		TS1	1.535	C3−C6 π	0.426	B
								IM	1.825	2e3c		
	SOMe	−0.3	−0.3	−0.01	−0.4	−0.3		TS1	1.532	C3−C6 π	0.424	B
								IM	1.818	2e3c		

because its formation is the elementary step with the highest energy barrier to be crossed.[57] Hence, we focus on the variation of computed atomic polar tensor (APT) charges toward the formation of the intermediate. In the case of the electron-donating *p*-NMe_2 substituent (**8e**), positive charge is built up at the C3 position toward the intermediate. This charge accumulation is contrary to the inherent polarity of the molecule that is induced by the B−N bond. Instead of the B−C3−C6 3c2e bond, a π C6−B bond with an occupancy of 0.854 e^- is formed in **8e**$_{IM}$. In the intermediate (**8e**$_{IM}$), this leads to a lone vacancy at C3 with an occupancy of 0.854 e^-, which is not observed in the case of the 3c2e interaction in **8a**$_{IM}$ and **8k**$_{IM}$ (see Table 4). The distinctly pronounced positive charge at C3 appears to be efficiently stabilized by the EDG at this position.

In contrast, the electron-withdrawing substituent *p*-SOMe (**8k**) preserves an approximately constant negative charge at C3 during the initial step of the thermal ring opening to the first transition state (see Table 4) in accordance with the small sensitivity parameter ρ = 0.679.

The C3−C6 π coordination and B−C3−C6 3c2e coordination are present in **8k**$_{TS1}$ and **8k**$_{IM}$, respectively. In the second transition state, all molecules have a negatively polarized C3 and the NBO analysis points to a partial B−C3

https://doi.org/10.1021/jacsau.5c00923
JACS Au 2025, 5, 5006−5016

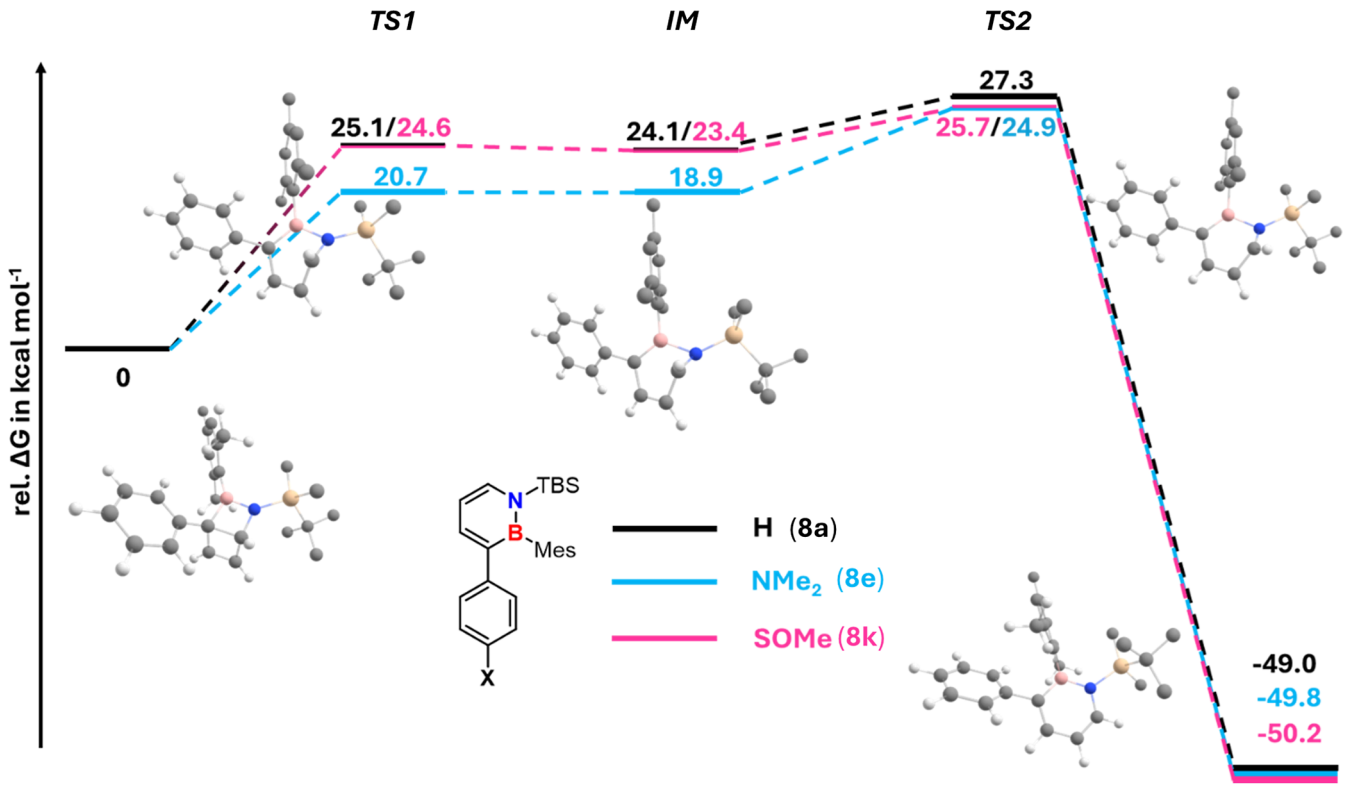
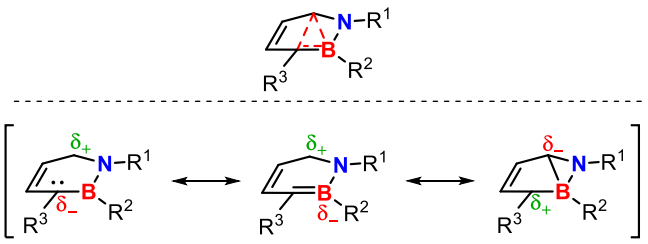


Figure 7. Gibbs energy (at 298 K) diagram for the thermal ring-opening reaction calculated for **8a** (black), **8e** (blue), and **8k** (pink) at the B3LYP/6-311+G(d,p) level of theory. Energies are given in kcal/mol relative to the corresponding Dewar isomer.

double bond. This π-bond has the highest occupancy for the EDG ($\mathbf{8e}_{TS2}$: 1.595 e$^-$), followed by $\mathbf{8a}_{TS2}$ (1.569 e$^-$) and the EWG ($\mathbf{8k}_{TS2}$: 1.554 e$^-$). Based on the Lewis structures derived from the NBO analysis and the APT charges at different stages of the reaction, we suggest a change in the electronic structure of the intermediate as illustrated in Scheme 4. EDG stabilizes

Scheme 4. Different Mesomeric Representations of the 3c2e Bond That Evolves toward the Intermediate of the Thermal Ring-Opening Reaction



the resonance form with positive charge on C3 in agreement with a dominant C6−B coordination and the lone vacancy at C3 in the NBO. In contrast, EWG stabilizes the negative charge on C3. In this way, both EDG and EWG accelerate the ring opening, in agreement with the Hammett analysis (Figure 4).

As the Hammett plot already indicated a correlation using reference systems where a positive (σ^+) or negative (σ^-) charge is built up, we suppose that the Hammett analysis reveals how the opposed charges at C3 become pronounced, depending on the electronic effect of the substituent, and thus change the electronic mechanism of the reaction.

CONCLUSION

We developed a Suzuki cross coupling protocol for brominated dihydroazaborinines, which tolerates electron rich and poor, as well as sterically demanding boronic acids adjacent to the sterically demanding boron-bound mesityl group. GC-FID and upscaling experiments prove very good yields of the reactions. Depending on the electronic nature of the *p*-X-aryl substituent, a bathochromic shift of the absorption spectrum occurs in line with an increasing electronic effect of *p*-X-aryl. The absorption maxima and onsets of all investigated dihydroazaborinines remain in the UV range. All 11 synthesized dihydroazaborinines isomerize exclusively to the Dewar isomer upon UV-irradiation. Moreover, they cleanly undergo a thermal back reaction. NMR kinetic experiments revealed a relation between the activation barrier of this electrocyclic ring opening and the electronic effect of the C3 *p*-X-Ar substituent. The reaction is accelerated by EDGs and EWGs. Through a Hammett analysis and quantum chemical calculations, this behavior can be attributed to the switching of polarity of C3 in the rate-determining state, the intermediate, and a resulting change in the electronic mechanism of the reaction. In the broader context, the work shows that the storage time of the dihydroazaborinine MOST system can be addressed by judicious choice of the electronic effect of the C3 substituent.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacsau.5c00923.

Experimental details, NMR, MS and UV−vis spectral data, kinetic analysis data for the thermal ring opening, substituent parameters, computational details, Cartesian

https://doi.org/10.1021/jacsau.5c00923
JACS Au 2025, 5, 5006−5016

coordinates, GC-FID calibrations, and crystal structure data (PDF)

Accession Codes

Deposition numbers 2290772, 2336783, 2341277, 2348307, and 2350121 contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge via the joint Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) and Fachinformationszentrum Karlsruhe Access Structures service.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

Holger F. Bettinger − *Institut Für Organische Chemie, Eberhard Karls Universität Tübingen, 72076 Tübingen, Germany;* orcid.org/0000-0001-5223-662X; Email: holger.bettinger@uni-tuebingen.de

Authors

Sonja M. Biebl − *Institut Für Organische Chemie, Eberhard Karls Universität Tübingen, 72076 Tübingen, Germany;* orcid.org/0000-0001-5489-4570

Paul Ziemann − *Institut Für Organische Chemie, Eberhard Karls Universität Tübingen, 72076 Tübingen, Germany;* orcid.org/0009-0004-4955-5928

Markus Ströbele − *Institut Für Anorganische Chemie, Eberhard Karls Universität Tübingen, 72076 Tübingen, Germany;* orcid.org/0000-0002-5147-5677

Complete contact information is available at: https://pubs.acs.org/10.1021/jacsau.5c00923

Author Contributions

H. F. Bettinger and S. M. Biebl conceptualized the study. H. F. Bettinger acquired funding and performed initial DFT calculations on the thermal ring opening of the C3-substituted dihydroazaborinine **8a**. S. M. Biebl performed the syntheses, crystallizations, spectroscopy, kinetic analysis, and DFT computations and wrote the manuscript together with H. F. Bettinger. P. Ziemann synthesized the dihydroazaborinines **6** and **7b** and carried out initial optimizations on their Suzuki cross coupling. M. Ströbele measured and solved the single-crystal structures.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

We are grateful for financial support of this work by the German Research Foundation (DFG) within the Research Unit FOR 5499 "Molecular Solar Energy Management—Chemistry of MOST Systems" (project 496207555) and Fonds der Chemischen Industrie (scholarship S.M.B.). 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.

ABBREVIATIONS

EWG electron-withdrawing group
EDG electron-donating group
APT atomic polar tensor
IM intermediate
TS1 first transition state
TS2 second transition state.

REFERENCES

(1) Helten, H. B=N Units as Part of Extended π-Conjugated Oligomers and Polymers. *Chem.—Eur. J.* **2016**, *22*, 12972−12982.
(2) Lin, H.; Yang, X.; Liu, S.-Y.; Jäkle, F. *ACS Macro Lett.* **2024**, *13*, 21−27.
(3) Bosdet, M. J. D.; Piers, W. E. *Can. J. Chem.* **2009**, *87*, 8−29.
(4) Huang, J.; Li, Y. BN Embedded Polycyclic π-Conjugated Systems: Synthesis, Optoelectronic Properties, and Photovoltaic Applications. *Front. Chem.* **2018**, *6*, 341.
(5) Feng, Q.; Zhou, Y.; Xu, H.; Liu, J.; Wan, Z.; Wang, Y.; Yang, P.; Ye, S.; Zhang, Y.; Cao, X.; et al. *Chem. Soc. Rev.* **2025**, *54*, 5995−6061.
(6) Wang, J.-Y.; Pei, J. *Chin. Chem. Lett.* **2016**, *27*, 1139−1146.
(7) Wang, B. J.; Groziak, M. P. Recent Developments in the Chemistry of Boron Heterocycles. In *Advances Heterocyclic Chemistry*; Scriven, E. F. V., Ramsden, C. A., Eds.; Elsevier, 2016; *118*, pp 47−90.
(8) Campbell, P. G.; Marwitz, A. J. V.; Liu, S.-Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 6074−6092.
(9) Giustra, Z. X.; Liu, S.-Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 1184−1194.
(10) Brough, S. A.; Lamm, A. N.; Liu, S.-Y.; Bettinger, H. F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 10880−10883.
(11) Edel, K.; Yang, X.; Ishibashi, J. S. A.; Lamm, A. N.; Maichle-Mössmer, C.; Giustra, Z. X.; Liu, S.-Y.; Bettinger, H. F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 5296−5300.
(12) Richter, R. C.; Biebl, S. M.; Einholz, R.; Walz, J.; Maichle-Mössmer, C.; Ströbele, M.; Bettinger, H. F.; Fleischer, I. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2024**, *63*, No. e202411078.
(13) Giustra, Z. X.; Yang, X.; Chen, M.; Bettinger, H. F.; Liu, S.-Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 18918−18922.
(14) Ozaki, T.; Bentley, S. K.; Rybansky, N.; Li, B.; Liu, S.-Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 24748−24753.
(15) Ozaki, T.; Liu, S.-Y. *Chem.—Eur. J.* **2024**, *30*, No. e202402544.
(16) Arpa, E. M.; Stafström, S.; Durbeej, B. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2024**, *26*, 11295−11305.
(17) Pianowski, Z. L. *Molecular Photoswitches*; Wiley, 2022.
(18) Su, M.-D. Mechanistic Investigations on the Photoisomerization Reactions of 1,2-Dihydro-1,2-Azaborine. *Chem.—Eur. J.* **2013**, *19*, 9663−9667.
(19) Kim, J.; Moon, J.; Lim, J. S. *ChemPhysChem* **2015**, *16*, 1670−1675.
(20) Jeong, S.; Park, E.; Kim, J.; Kim, K. H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2023**, *25*, 17230−17237.
(21) Bettinger, H. F.; Hauler, O. *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 761−766.
(22) Biebl, S. M.; Richter, R. C.; Ströbele, M.; Fleischer, I.; Bettinger, H. F. *Chem. Sci.* **2025**, *16*, 15231−15238.
(23) Marwitz, A. J. V.; Lamm, A. N.; Zakharov, L. N.; Vasiliu, M.; Dixon, D. A.; Liu, S.-Y. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 825−829.
(24) Abbey, E. R.; Lamm, A. N.; Baggett, A. W.; Zakharov, L. N.; Liu, S.-Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12908−12913.
(25) Thiedemann, B.; Gliese, P. J.; Hoffmann, J.; Lawrence, P. G.; Sönnichsen, F. D.; Staubitz, A. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 7258−7261.
(26) Liu, Y.; Puig de la Bellacasa, R.; Li, B.; Cuenca, A. B.; Liu, S.-Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 14059−14064.
(27) Baggett, A. W.; Liu, S.-Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 15259−15264.
(28) Marwitz, A. J. V.; Abbey, E. R.; Jenkins, J. T.; Zakharov, L. N.; Liu, S.-Y. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4905−4908.
(29) Rudebusch, G. E.; Zakharov, L. N.; Liu, S.-Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 9316−9319.
(30) Brown, A. N.; Zakharov, L. N.; Mikulas, T.; Dixon, D. A.; Liu, S.-Y. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 3340−3343.
(31) Lee, H.; Alvarado, M.; Ingram, S.; Li, B.; Liu, S.-Y. *Synlett* **2023**, *34*, 2169−2174.
(32) Pan, J.; Kampf, J. W.; Ashe Iii, A. J. *Organomet.* **2008**, *27*, 1345−1347.

(33) Pan, J.; Kampf, J. W.; Ashe, A. J. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 679−681.
(34) Lamm, A. N.; Liu, S.-Y. *Mol. Biosyst.* **2009**, *5*, 1303−1305.
(35) Zhang, Y.; Sun, F.; Dan, W.; Fang, X. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 12877−12887.
(36) Brown, A. N.; Li, B.; Liu, S.-Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8932−8935.
(37) Brown, A. N.; Li, B.; Liu, S.-Y. *Tetrahedron* **2019**, *75*, 580−583.
(38) Baggett, A. W.; Vasiliu, M.; Li, B.; Dixon, D. A.; Liu, S.-Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 5536−5541.
(39) McConnell, C. R.; Haeffner, F.; Baggett, A. W.; Liu, S.-Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 9072−9078.
(40) Heß, M.; Krummenacher, I.; Dellermann, T.; Braunschweig, H. *Chem.—Eur. J.* **2021**, *27*, 9503−9507.
(41) Choi, S.; Dong, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 9512−9518.
(42) Alvarado, M.; Tran, L.; Tönshoff, C.; Li, B.; Darrigan, C.; Preud'homme, H.; Chrostowska, A.; Bettinger, H. F.; Liu, S.-Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2025**, *147*, 19465−19471.
(43) Marwitz, A. J. V.; Matus, M. H.; Zakharov, L. N.; Dixon, D. A.; Liu, S.-Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 973−977.
(44) Valencia, I.; García-García, P.; Sucunza, D.; Mendicuti, F.; Vaquero, J. J. *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 16259−16267.
(45) Rodriguez, R. A.; Pan, C.-M.; Yabe, Y.; Kawamata, Y.; Eastgate, M. D.; Baran, P. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6908−6911.
(46) Miyaura, N.; Ishiyama, T.; Sasaki, H.; Ishikawa, M.; Sato, M.; Suzuki, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 314−321.
(47) Kudo, N.; Perseghini, M.; Fu, G. C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 1282−1284.
(48) Billingsley, K. L.; Anderson, K. W.; Buchwald, S. L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 3484−3488.
(49) Li, C.; Xiao, G.; Zhao, Q.; Liu, H.; Wang, T.; Tang, W. *Org. Chem. Front.* **2014**, *1*, 225−229.
(50) Yang, K.; Mao, Y.; Zhang, Z.; Xu, J.; Wang, H.; He, Y.; Yu, P.; Song, Q. *Nat. Commun.* **2023**, *14*, 4438.
(51) Hansch, C.; Leo, A.; Taft, R. W. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165−195.
(52) Lowry, T. H. E.; Richardson, K. S. *Mechanism and Theory in Organic Chemistry*; Harper Colins: New York, 1987.
(53) Carroll, F. A. *Perspectives on Structure and Mechanism in Organic Chemistry*; Brooks/Cole: New York, 1998.
(54) Swansburg, S.; Buncel, E.; Lemieux, R. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6594−6600.
(55) Osman, R.; Weinstein, H.; Green, J. P. *Computer-Assisted Drug Design*; CRC Press: 1979; Vol. *112*, pp 21−77.
(56) Sandford, C.; Fries, L. R.; Ball, T. E.; Minteer, S. D.; Sigman, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 18877−18889.
(57) Kozuch, S.; Martin, J. M. L. *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 1413−1418.
(58) Kozuch, S. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput.* **2012**, *2*, 795−815.
(59) Kozuch, S. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 5242−5255.



https://doi.org/10.1021/jacsau.5c00923
JACS Au 2025, 5, 5006−5016

Supporting Information

Mechanistic insights into the thermal ring opening of the Dewar isomer of 1,2-Dihydro-1,2-azaborinines

Sonja M. Biebl,[a] Paul Ziemann,[a] Markus Ströbele,[b] Holger F. Bettinger[a,*]

[a] Institut für Organische Chemie, Eberhard Karls Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen, Germany, E-Mail: holger.bettinger@uni-tuebingen.de

[b] Institut für Anorganische Chemie, Eberhard Karls Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen, Germany

Table of Contents

1. Methods 4

2. Analytics 4

3. Synthesis 6

3-Bromo-1-(*tert*-butyldimethylsilyl)-2-mesityl-1,2-dihydro-1,2-azaborinine 6

Optimization of the catalytic system 11

Substratescope (boronic acid) 12

100 µmol experiment (8a-8j) 13

Upsacaling experiment: 1-(*tert*-Butyldimethylsilyl)-2-mesityl-3-(4-methoxyphenyl)-1,2-dihydro-1,2-azaborinine (8c) 54

Synthesis of two and trifold brominated dihydroazaborinines 2-5 55

Oxidation of 1-(*tert*-Butyldimethylsilyl)-2-mesityl-3-(4-methylthiophenyl)-1,2-dihydro-1,2-azaborinine (8d) to 1-(*tert*-Butyldimethylsilyl)-2-mesityl-3-(4-methlsulfoxidphenyl)-1,2-dihydro-1,2-azaborinine (8k) 68

Synthesis of pentamethylphenyl lithium (14) 72

Synthesis of 1-(*tert*-butyldimethylsilyl)-2-pentamethylphenyl-1,2-dihydro-1,2-azaborinine (11) 74

Synthesis of 3-Chloro-1-(*tert*-butyldimethylsilyl)-2-pentamethylphenyl-1,2-dihydro-1,2-azaborinine (6) 78

Synthesis of 5-bromo-3-chloro-1-(*tert*-butyldimethylsilyl)-2-mesityl-1,2-dihydro-1,2-azaborinine (8) 86

Synthesis of 3-chloro-1-(*tert*-butyldimethylsilyl)-2-pentamethylphenyl-5-phenyl-1,2-dihydro-1,2-azaborinine (9) – Route A 90

Synthesis of 3-chloro-1-(*tert*-butyldimethylsilyl)-2-pentamethylphenyl-5-phenyl-1,2-dihydro-1,2-azaborinine (9) – Route B 90

4. Irradiation experiments 95

NMR data of $8a_{Dewar}$ 96

NMR data of $8b_{Dewar}$ 100

NMR data of $8c_{Dewar}$ 104

NMR data of $8e_{Dewar}$ 108

NMR data of $8f_{Dewar}$ 112

NMR data of $8g_{Dewar}$ 116

NMR data of $8h_{Dewar}$ 120

NMR data of $8j_{Dewar}$ 124

NMR data of $8k_{Dewar}$ 128

5. Kinetic experiments 131

Sample preparation 131

Experimental details 131

Time dependence (1. order kinetic) 139

Hammett and Creary Parameters 140
Creary Plot 140
7. Crystal structures 142
9. GC-FID Calibrations 158
8. Computations 162
Relative energies of the optimized structures (B3LYP/6-311+G(d,p)) 162
APT charges 163
3c2e bond 164
Frontier orbitals of 8a, 8c, 8e and 8k 166
Absorption maxima 169
Coordinates 8a 170
IRC 8a 180
Coordinates 8e 181
IRC 8e 191
Coordinates of 8k 192
IRC 8k 202
References 203

1. Methods

Unless otherwise noted, all experiments were carried out under inert conditions using Schlenk technique with argon or nitrogen as the protective gas or in a glove box (UNIlab Pro, MBraun). Glassware was dried before use by heating. Commercial triethylamine (water content ~ 0.2%) was refluxed over KOH for two hours and then distilled before use. The remaining chemicals used were employed as received from the manufacturer without further purification. Anhydrous solvents were obtained from Thermo Fisher Scientific Inc., Acros Organics B.V. B.A., Sigma-Aldrich or, in the case of dichloromethane, diethyl ether, n-hexane, tetrahydrofuran and toluene, from an SPS-800 solvent drying system by the manufacturer MBraun.

2. Analytics

NMR Spectroscopy: The acquisition of ^{1}H, ^{13}C-{^{1}H}, and ^{11}B-{1H} NMR spectra were performed on a Bruker Advance III HD 400 MHz instrument (^{1}H spectra) at 101 MHz (^{13}C-{^{1}H} spectra), and 128 MHz (^{11}B-{1H} spectra). Complementarily, spectra of these nuclei were recorded on a Bruker Advance III HD 300 MHz NanoBay at 300 MHz (^{1}H spectra), 76 MHz (^{13}C-{^{1}H} spectra), and 96 MHz (^{11}B-{1H} spectra). For high-temperature NMR measurements (kinetic experiments), a Bruker Avance III HDX 600 spectrometer was employed with a measuring frequency of 600 MHz (^{1}H spectra), 151 MHz (^{13}C-{^{1}H} spectra) or 192 MHz (^{11}B-{1H} spectra) and on a Bruker Avance III HDX 700 with a measuring frequency of 700 MHz (^{1}H spectra) or 176 MHz (^{13}C-{^{1}H} spectra). All obtained NMR spectra were referenced to the solvent peak. Deuterated dichloromethane (5.32 ppm), benzene (7.16 ppm), chloroform (7.26 ppm), cyclohexane (1.38 ppm), or tetrachloroethane (5.91 ppm) from Sigma-Aldrich or Deutero were used for referencing.

MPLC Chromatography: Column chromatographic purifications were performed using the puriFlash 430 in combination with pre-packed silica gel columns (particle size: 30 µm) from Interchim. Detection was carried out using a puriFlash One Series UV detector (DAD 200-600 nm) from the same manufacturer.

All solvents used were of HPLC-grade purity. Solvent mixtures are indicated as V/V ratio.

GPC Chromatography: The size exclusion chromatography was conducted on a Recycling Preparative HPLC and GPC (LaboACE LC-7080 Plus II) device and a JAIGEL-2.5 HR Plus column both from Japan Analytical Industry Co.

UV/VIS Spectroscopy: For determining the absorption maxima of the presented 1,2-substituted 1,2-dihydro-1,2-azaborinines, a Lambda 1050 UV/VIS/NIR spectrometer (Perkin Elmer) with a 3D WB detection module was used, operated with the accompanying UV Win Lab software (Version 2.0.2). The wavelength range covered was from 250 nm to 850 nm. All solvents used had a cut-off wavelength below 250 nm and were water-free.

Irradiation experiments: As light source an Osram HBO-500-W/2 high pressure mercury lamp in an Oriel housing with quartz optics and a dichroic mirror (280 – 400 nm) was applied. No additional filters were used.

The samples for the kinetic studies prepared in quartz glas J.-Young-NMR tubes as the reaction vessel.

X-Ray Crystallography: Crystaly suitable for X-Ray diffraction were grown by vapour diffusion with *n*-hexane and dichloromethane at room temperature. Single crystals were selected, coated with Parabar 10312 and fixed on a microloop.

Data were collected on a XtaLAB Synergy, Dualflex, HyPix diffractometer using ω scans with Cu K_α radiation. The crystal was kept at a steady temperature during data collection. The diffraction pattern was indexed and the total number of runs and images was based on the strategy calculation from the program CrysAlisPro 1.171.42.49, which was also used for refining the unit cell. The structure was solved with the **ShelXT** 2018/2 solution program{Sheldrick, 2008 #143;Dittrich, 2011 #143}[1] using dual methods and by using **Olex2** 1.5-ac5-024 as the graphical interface.[2] The model was refined with **olex2.refine** 1.5-ac5-024 using full matrix least squares minimisation on $\boldsymbol{F^2}$.[3]

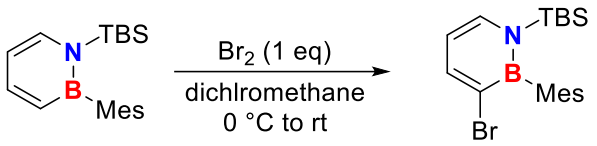
GC-FID analysis: The measurement was carried on an Agilent 7820A system with an Agilent 19091J-431 column (30 m × 320 µm × 0.25 µm), utilizing H_2 as the carrier gas. The programs used heated from 50 °C to 280 °C within 15 min or from 50 °C to 300 °C in 36 min.

Mass spectrometry: High resolution mass spectra were recorded on a HR-ESI/APCI-TOF device (maXis 4G, Bruker) or a HR-ESI-Orbitrap-MS (Q exactive HF, Thermo Scientific) for ESI ionization. The sample was dissolved in dichloromethane and injection was carried out using a syringe pump. For ASAP ionization a Exactivem Plus Orbitrap MS from Thermo Scientific was used. The sample was dissolved in dichloromethane.

3. Synthesis

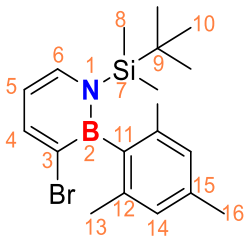
1-(*tert*-Butyldimethylsilyl)-2-mesityl-1,2-dihydro-1,2-azaborinine (**1**) was synthesized according to Richter *et al*.[4]

3-Bromo-1-(*tert*-butyldimethylsilyl)-2-mesityl-1,2-dihydro-1,2-azaborinine



1 **2**

The synthesis is based on a procedure by Lamm *et al*.[5] 1-(*tert*-butyldimethylsilyl)-2-mesityl-1,2-dihydro-1,2-azaborinine (**1**) (1 g, 3.2 mmol, 1 eq) was solved in dichloromethane (10 mL) and cooled to 0 °C. A solution of bromine (0.09 mL, 3.5 mmol, 1.1 eq) in dichloromethane (10 mL) was added dropwise over 1 h. The reaction mixture was stirred for 30 minutes at 0 °C. The solution was allowed to reach room temperature and stirred for another 30 minutes, before a saturated solution of Na_2S0_3 (20 mL) was added. The aqueous layer was extracted three times with *n*-hexane (15 mL) and the combined organic layers were dried over $MgSO_4$. After removing of the solvent, the crude product was purified by column chromatography (silica, *n*-hexane/dichloromethane gradient). The product was obtained as colorless solid/crystals (0.8774 g, 70%).



2

$C_{19}H_{29}BBrNSi$ (390.25 g/mol)

^{1}H-NMR (400 MHz, **CD_2Cl_2**): δ = 7.89 (dd, $^3J_{HH}$ = 7.18 Hz, $^4J_{HH}$ = 0.86 Hz, 1H, H-4), 7.48 (dd, $^3J_{HH}$ = 6.78 Hz, $^4J_{HH}$ = 0.86 Hz, 1H, H-6), 6.80 (s, 2H, H-14), 6.31 (ps. t, J = 6.89 Hz, 1H, H-5), 2.29 (s, 3H, H-16), 2.06 (s, 6H, H-13), 0.92 (s, 9 H, H-10), -0.01 (s, 6H, H-8) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (100 MHz, **CD_2Cl_2**): δ = 144.8 (C4), 139.4 (C12/C15), 138.7 (C6), 137.4(), 127.2 (C14), 111.8 (C5), 27.6 (C10), 22.9 (C13), 21.4 (C16), 19.5 (C9), -3.0 (C8) ppm.

^{11}B-{^{1}H}-NMR (128 MHz, **CD_2Cl_2**): δ = 39.5 ppm.

HR-MS (APCI): m/z calc. For [M+H]+ 254.20776, found 254.20730.

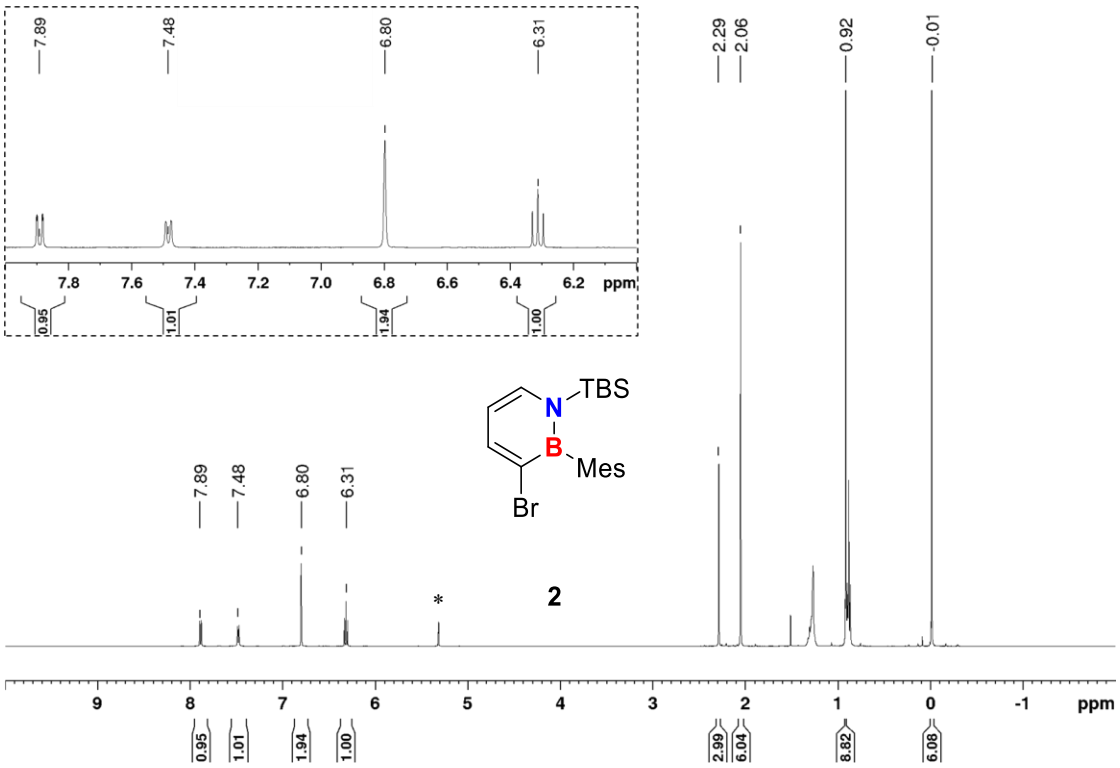


Figure S1. ^{1}H-NMR spectrum of compound **2** in CD_2Cl_2 measured at a 400 MHz spectrometer. The enlarged section shows the region between 6 and 8 ppm for a better visibility of the aromatic signals. The solvent signal is marked with an asterisk.

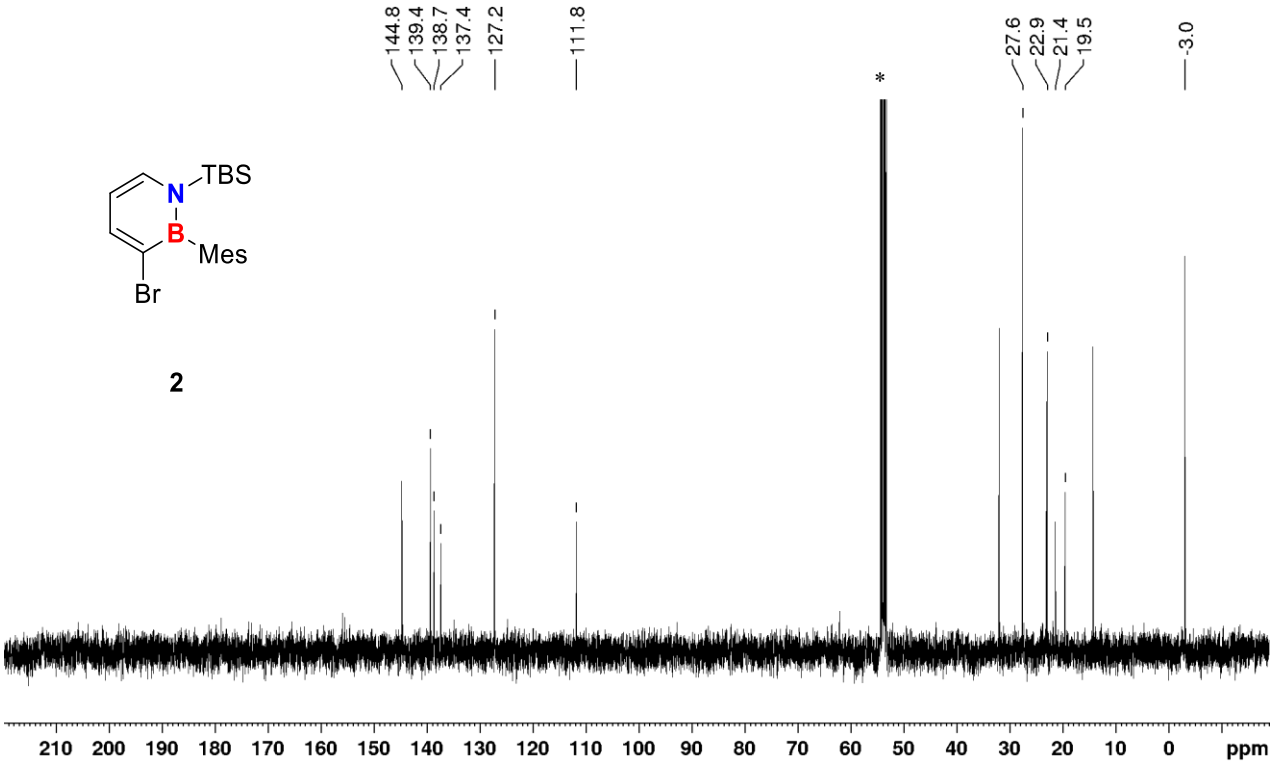


Figure S2. ^{13}C-{^{1}H}-NMR spectrum of compound **2** in CD_2Cl_2 measured at a 400 MHz spectrometer. The solvent signal is marked with an asterisk.

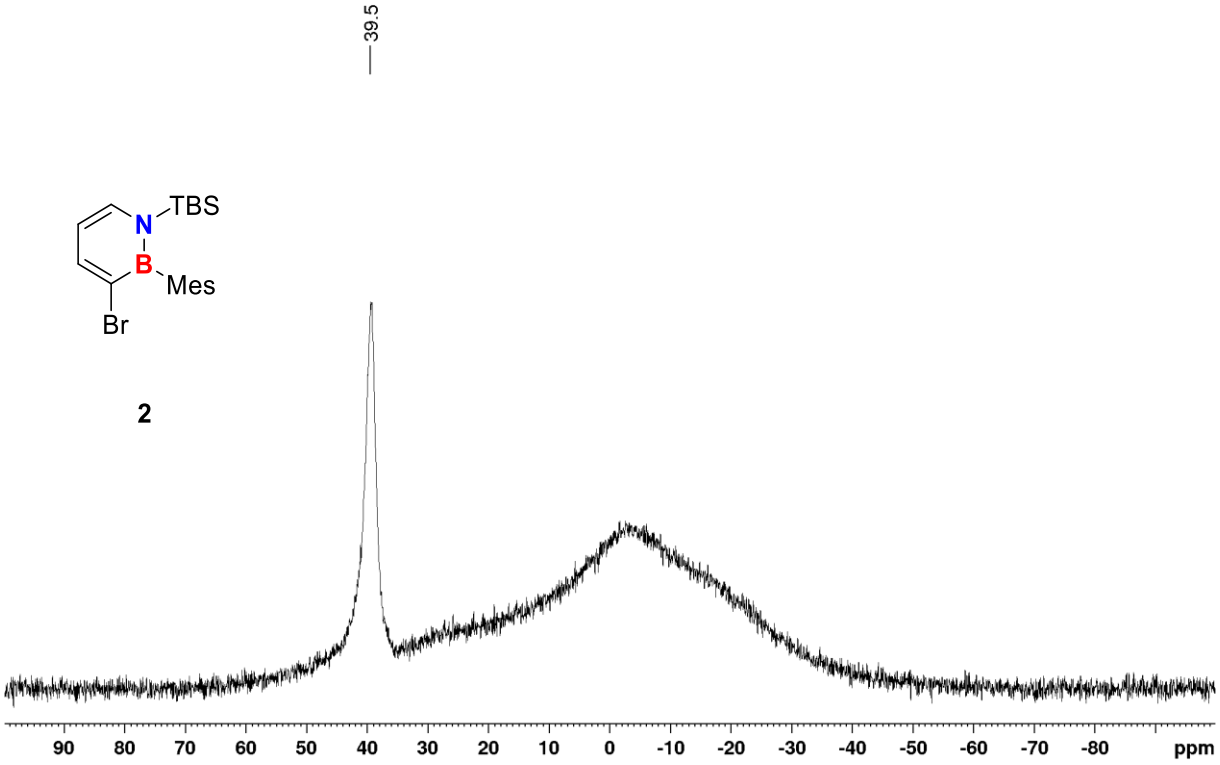


Figure S3. ^{11}B-{^{1}H}-NMR spectrum of compound **2** in CD_2Cl_2 measured at a 400 MHz spectrometer. The broad signal between -30 and 30 ppm) is due to the borosilicate glass of the NMR tube.

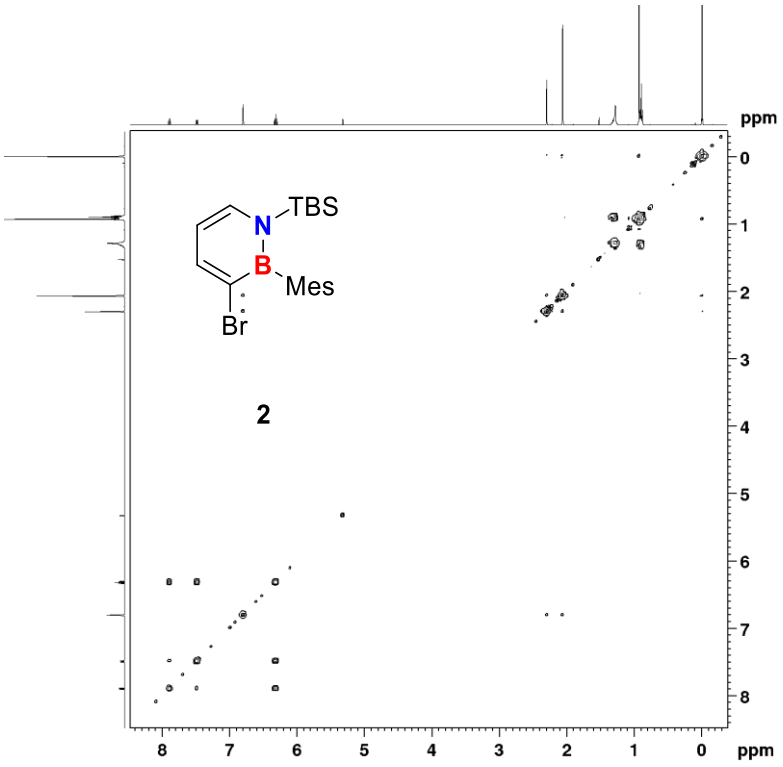


Figure S4. ^{1}H-^{1}H-COSY-NMR spectrum of compound **2** in CD_2Cl_2 measured at a 400 MHz spectrometer.

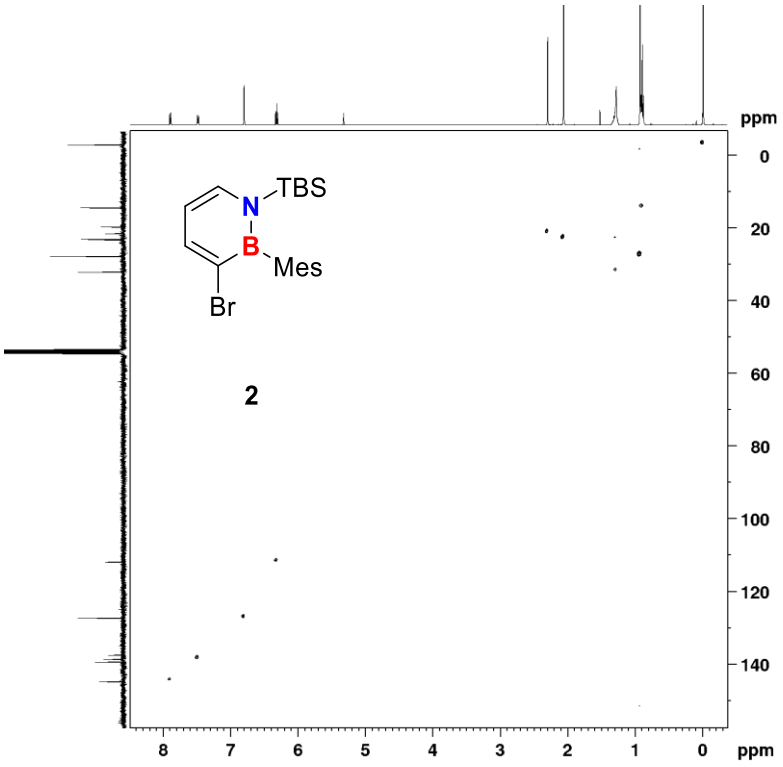


Figure S5. ^{1}H-^{13}C-HSQC-NMR spectrum of compound **2** in CD_2Cl_2 measured at a 400 MHz spectrometer.

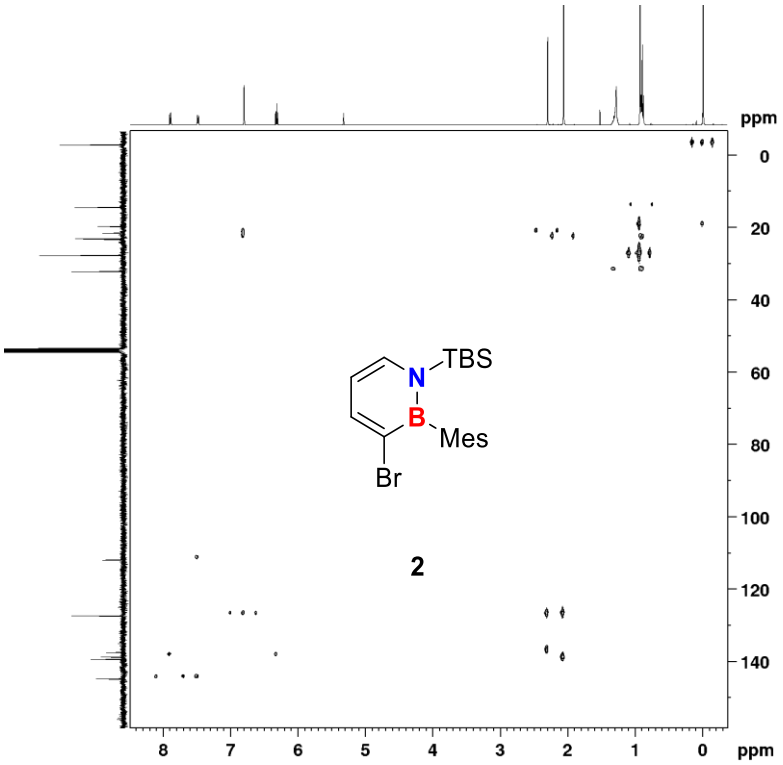
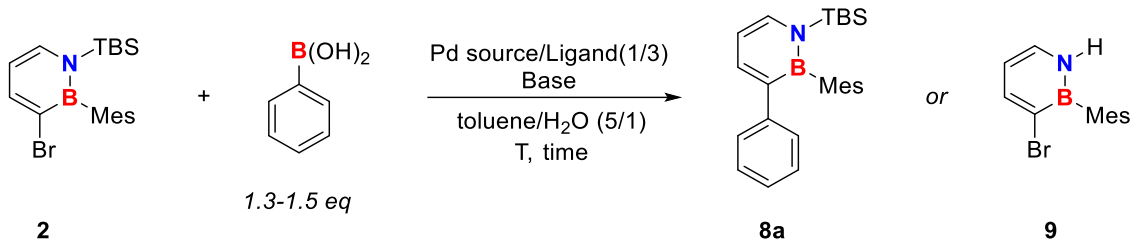


Figure S6. ^{1}H-^{13}C-HMBC-NMR spectrum of compound **2** in CD_2Cl_2 measured at a 400 MHz spectrometer.

Optimization of the catalytic system

For the optimization of the catalytic system dihydoazaborinine **2** (1 eq) and phenyl boronic acid (1.3 eq) were chosen as the model reaction.

Table S1. Screening and optimization of the catalytic system for the Suzuki cross coupling of C-3 brominated dihydroazaborinines.



2 **8a** **9**

Entry		Pd source		Ligand	Base		T/°C	t/h	**2**/**8a**/**9**
standard	[6]	$Pd_2(dba)_3$	*3 mol%*	BIDIME	Cs_2CO_3	*2 eq*	50	20	0/quant/0
1[a, c]	[7]	$Pd(PPh_3)_2Cl_2$	*1 mol%*	-	K_2CO_3		80	16	quant/0/0
2[b, c]	[8, 9]	$Pd(OAc)_2$	*1 mol%*	XPhos	-		60	18	0/0/0
3[a, c]	[10]	$Pd(OAc)_2$	*1 mol%*	SPhos	K_3PO_4		105	16	0/0/quant
4[a, c]	[10]	$Pd(OAc)_2$	*1 mol%*	dppe *or* dppp	K_3PO_4	*3 eq*	105	16	0/0/quant
5[a, c]	[10]	$Pd(OAc)_2$	*1 mol%*	dppb	K_3PO_4	*3 eq*	105	16	0/0/50
6[d]	[11]	$Pd(PCy_3)G2$	*5 mol%*	-	-		60	18	quant/0/0
8d	[11]	PdXPhosG2	*5 mol%*	-	-		60	18	quant/0/0
8[d]	[11]	$Pd(P^tBu_3)G2$	*5 mol%*	-	-		60	18	quant/0/0
9[a]	[12]	$Pd(P^tBu_3)G2$	*4 mol%*	-	K_2CO_3	*3 eq*	60	18	0/0/0
10[e]	[12]	$Pd(P^tBu_3)G2$	*4 mol%*	-	Cs_2CO_3	*3 eq*	60	16	0/0/0
11[a,]	[10]	$Pd(OAc)_2$	*1 mol%*	AntPhos	K_3PO_4	*3 eq*	105	16	0/traces/
12[c]	[10]	$Pd_2(dba)_3$		AntPhos	Cs_2CO_3		40	20	0/5/0
13[a]	[10]	$Pd(OAc)_2$	*1 mol%*	S-BIDIME	K_3PO_4	*3 eq*	40	16	0/2/0
14	[6]	$Pd_2(dba)_3$		S-BIDIME	$NaHCO_3$		40	20	0/40/0
15	[6]	$Pd_2(dba)_3$		S-BIDIME	Cs_2CO_3		40	20	0/85/0
16	[6]	$Pd_2(dba)_3$		S-BIDIME	Cs_2CO_3		70	20	0/50/0

[a] only toluene was used as the solvent; [b] MeCN/H_2O (3/2) was used as the solvent; [c] a 1/2 ratio of catalyst/ligand was used; [d] THF was used as the solvent; [e] Dioxane/ H_2O (3/2) was used as the solvent

Substratescope (boronic acid)

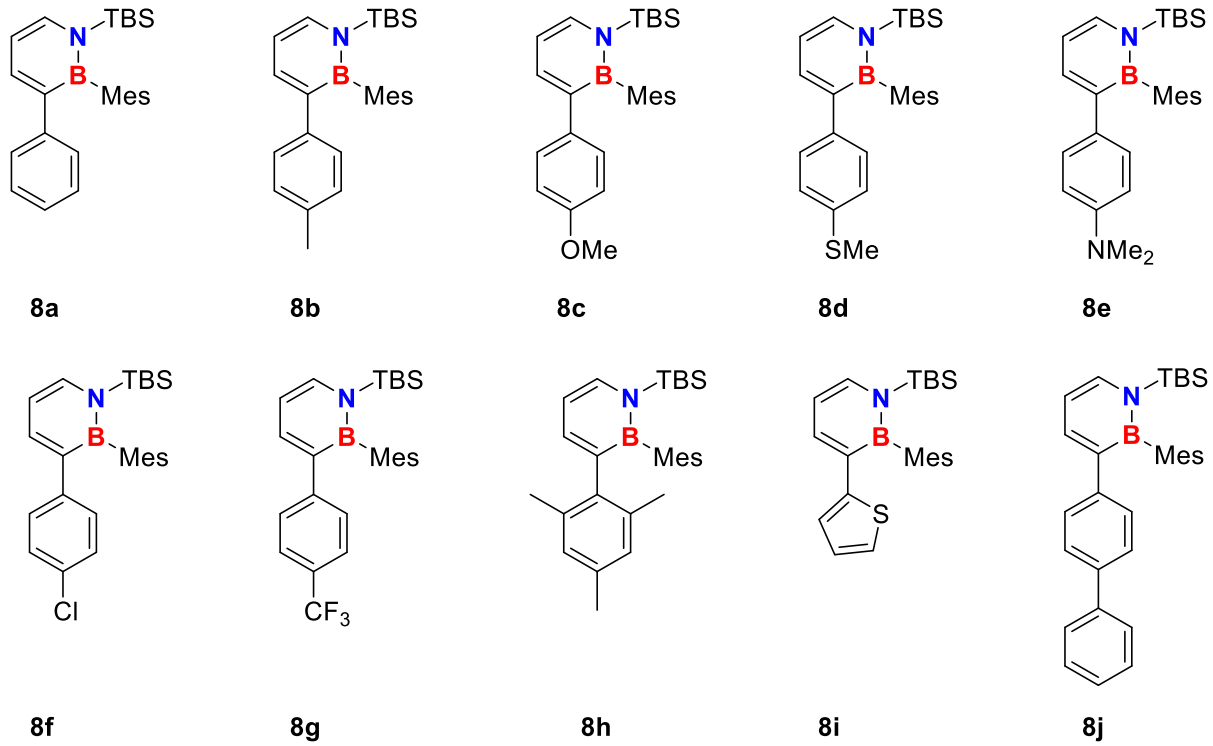
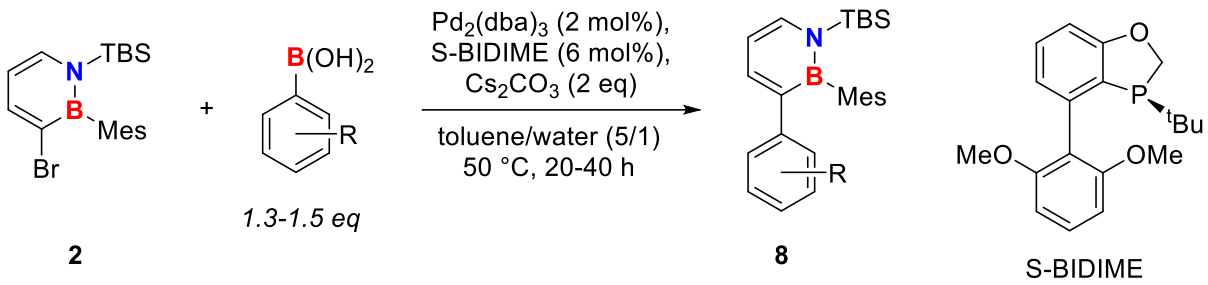


Figure S7. Scope of C3-functionalized dihydroazaborinines synthesizes *via* Suzuki cross coupling of compound **2** with different boronic acids.

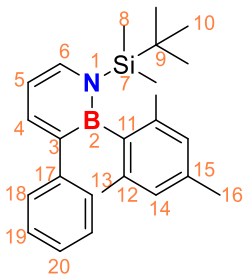
100 µmol experiment (8a-8j)



The synthesis was carried out according to a procedure by Yang *et al*. with modifications.[6]

3-Bromo-1-(*tert*-butyldimethylsilyl)-2-mesityl-1,2-dihydro-1,2-azaborinine (0.2977 g, 0.76 mmol, 1 eq), 4-methoxyphenylboronic acid (0.150 g, 1 mmol, 1.3 eq), dry Cs_2CO_3 (0.495 g, 1.5 mmol, 2 eq), $Pd_2(dba)_3$ (14 mg, 0.015 mmol, 2 mol%) and S-BIDIME (12.6 mg, 0.038 mmol, 6 mol%) were solved in dry, degassed toluene (12 mL) and degassed water (2.5 mL). The reaction mixture was allowed to stir for 16 h at 50 °C. The reaction was allowed to cool to room temperature and pentadecane was added with a *Hamilton* syringe as internal standard. The conversion was determined *via* GC-FID.

For the GC-FID calibration and the NMR and HR-mass characterization all compounds **8** were isolated according to the following procedure. Distilled water (2 mL) was added and the aqueous layer was extracted three times with *n*-hexane (2 mL). The combined organic layers were dried over $MgSO_4$. After removing of the solvent, the crude product was purified by column chromatography (silica, n-hexane/dichloromethane gradient). The product was obtained as colorless solid in the case of **8a**-**8d** and **8f** to **8j**. Compound **8e** was a pale yellow solid.



8a

$C_{25}H_{34}BNSi$ (387.26 g/mol)

GC-FID: t_r = 12.964 min, conversion = quant.

Isolated yield: 91%, average of two runs on a 100 µmol scale (85 % and 97%).

^{1}H-NMR (600 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 7.43 (dd, $^3J_{HH}$ = 6.74 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.12 Hz, 1H, H-4), 7.40 (dd, $^3J_{HH}$ = 6.74 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.12 Hz, 1H, H-6), 6.86 (m, 5H, H-18, H-19, H-20), 6.59 (s, 1H, H-14), 6.40 (ps. t, $^3J_{HH}$ = 6.74 Hz, 1H, H-5), 2.18 (s, 3H, H-16), 1.92 (s, 6H, H-13), 0.92 (s, 9H, H-10), 0.00 ()s, 6H, H-8 ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (151 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 146.2 (C3), 141.9 (C4), 140.9 (br. C11), 139.7 (C12), 137.7 (C15), 137.0 (C6), 128.6 (C18), 127.7 (C19), 127.6 (C14), 125.5 (C20), 112.2 (C5), 28.0 (C10), 23.4 (C13), 21.5 (C16), 19.9 (C9), -2.8 (C8) ppm.

^{11}B-{^{1}H}-NMR (192 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 40.3 ppm.

HR-MS (APCI): m/z calc. For [M+H]+ 388.26311, found 388.26236.

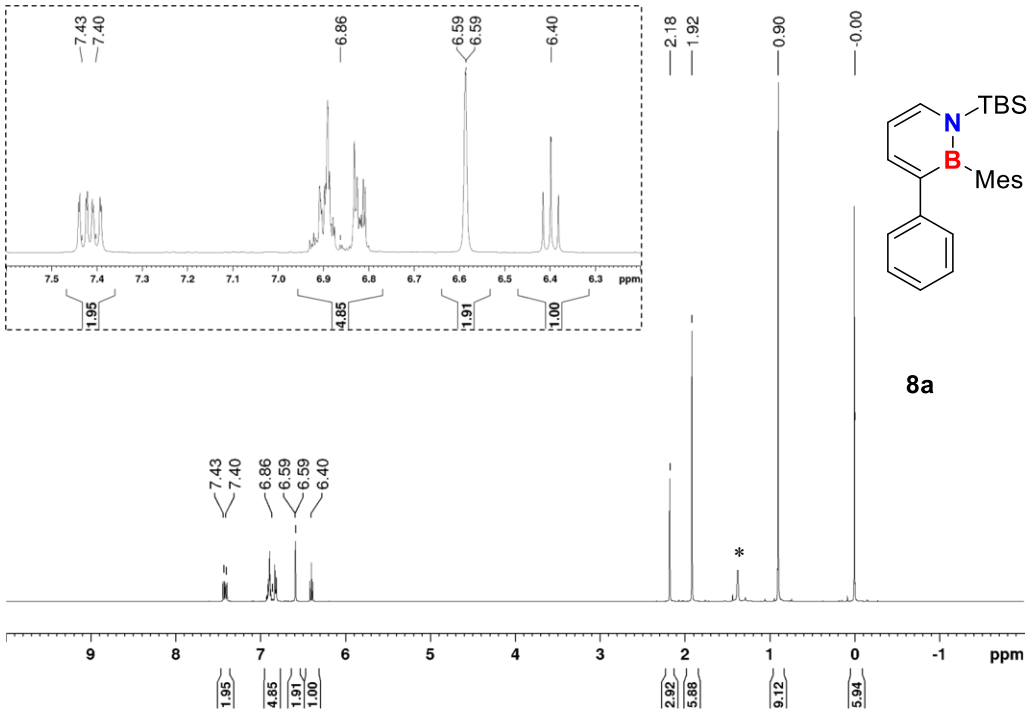


Figure S8. ^{1}H-NMR spectrum of compound **8a** in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer. The enlarged section shows the region between 6.2 and 7.6 ppm for a better visibility of the aromatic signals. The solvent signal is marked with an asterisk.

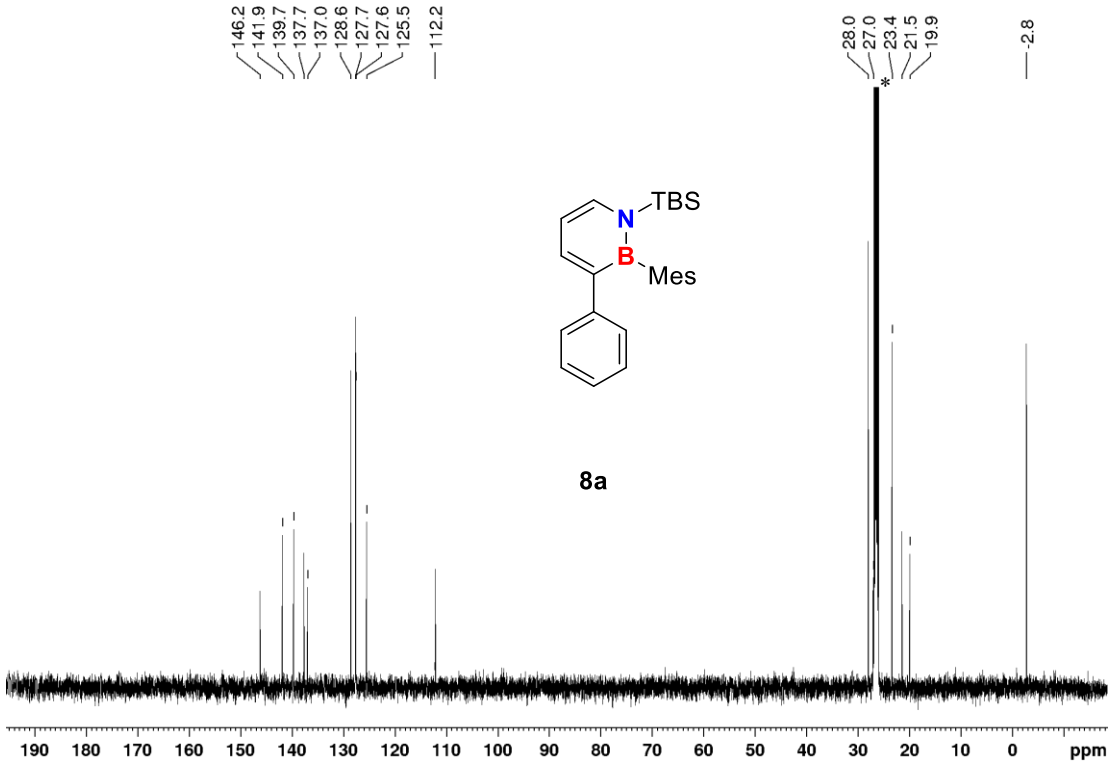


Figure S9. ^{13}C-{^{1}H}-NMR spectrum of compound **8a** in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer. The solvent signal is marked with an asterisk.

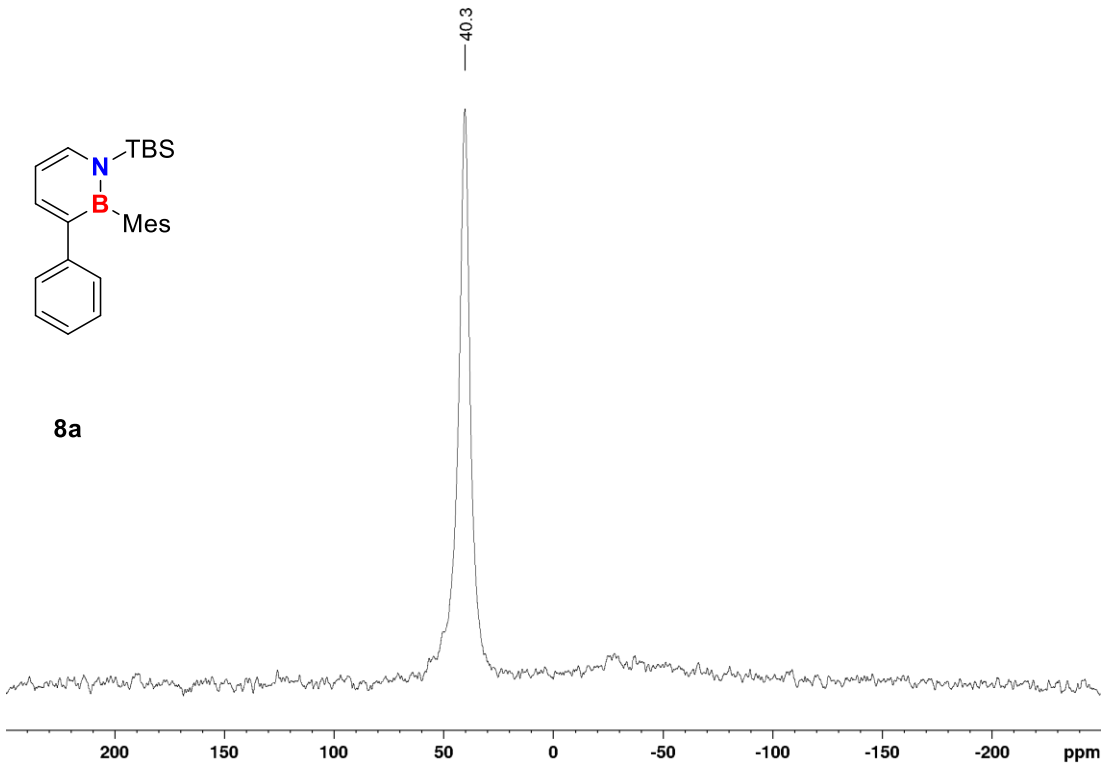


Figure S10. ^{11}B-{^{1}H}-NMR spectrum of compound **8a** in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer.

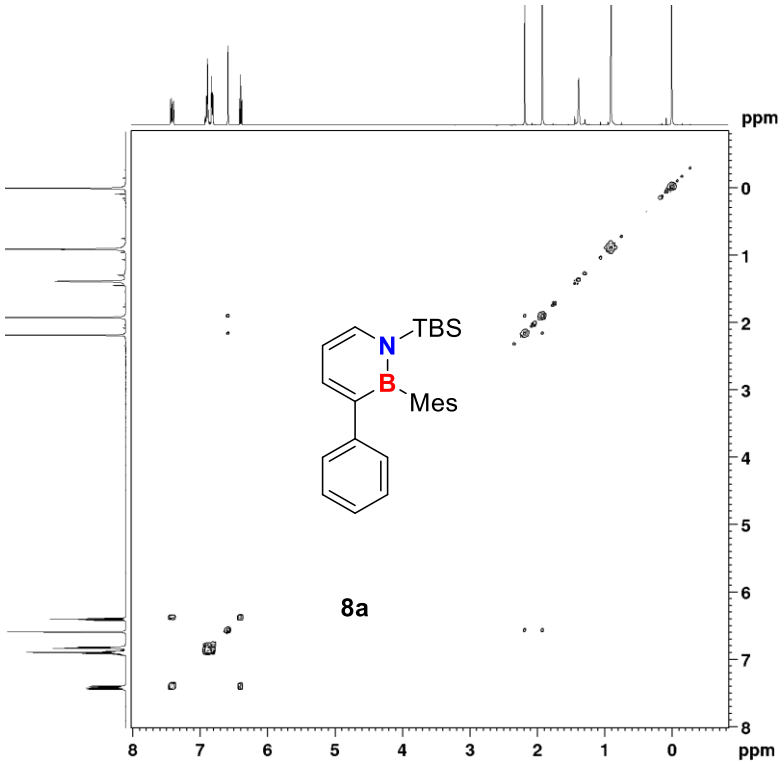


Figure S11. ^{1}H-^{1}H-COSY-NMR spectrum of compound **8a** in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer.

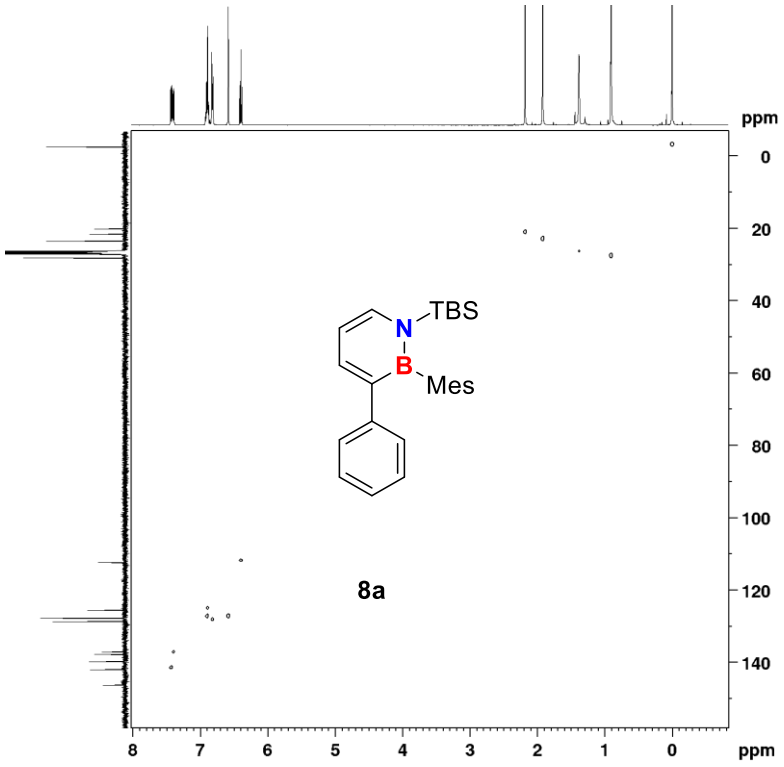


Figure S12. ^{1}H-^{13}C-HSQC-NMR spectrum of compound **8a** in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer.

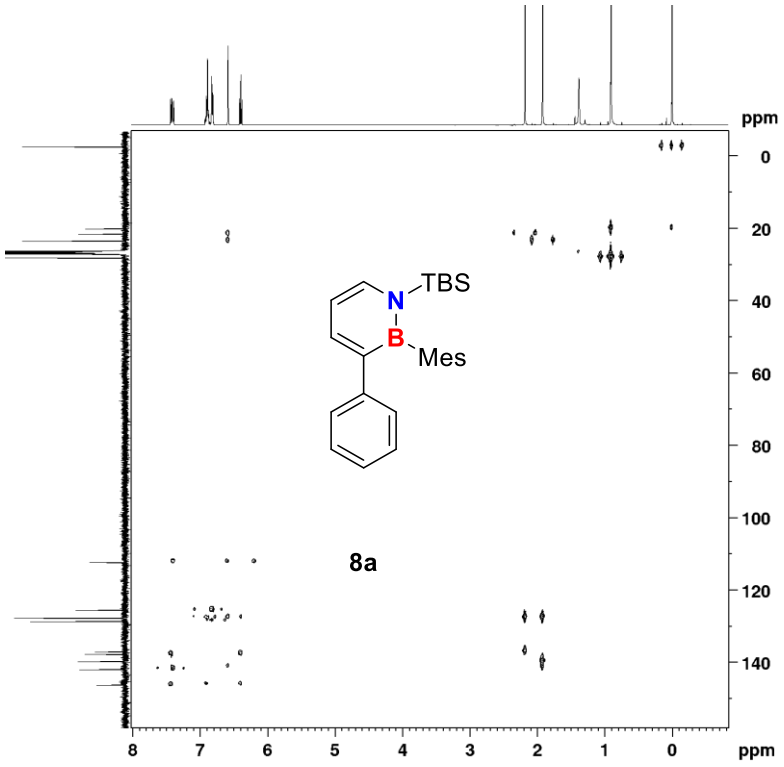
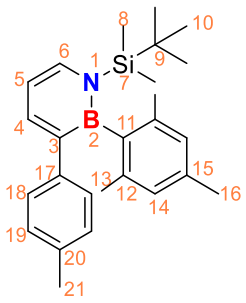


Figure S13. ^{1}H-^{13}C-HMBC-NMR spectrum of compound **8a** in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer.



8b

$C_{26}H_{36}BNSi$ (401.48 g/mol)

GC-FID: t_r = 13.376 min, conversion = 98 %.

Isolated yield: 91%, average of two runs on a 100 µmol scale (91 % and 92%).

^{1}H-NMR (700 MHz, $\mathbf{C_6D_{12}}$): δ = 7.40 (dd, $^3J_{HH}$ = 6.70 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.00 Hz, 1H, H-4), 7.38 (dd, $^3J_{HH}$ = 6.91 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.00 Hz, 1H, H-6), 6.73 (m, 4H, H-18/H-19), 6.59 (s, 2H, H-14), 6.38 (ps. t, 1H, H-5), 2.19 (s, 3H, H-16), 2.15 (s, 3H, H-21), 1.92 (H-13), 0.90 (H-10), -0.01 (H-8) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (176 MHz, $\mathbf{C_6D_{12}}$): δ = 145.8 (C3), 143.4 (C20), 141.7 (C11), 141.3 (C4), 139.7 (C17), 137.4 (C6), 136.9 (), 134.4 (), 128.5 (C18), 128.5 (C19) 127.6 (C14), 112.2 (C5), 28.0 (C10), 23.4 (C13), 21.5 (C16), 21.2 (C21), 19.9 (C9), -2.89 (C8) ppm.

^{11}B-{^{1}H}-NMR (128 MHz, $\mathbf{C_6D_6}$): δ = 40.2 ppm.

HR-MS (APCI): m/z calc. For [M+H]+ 402.27878, found 402.27840.

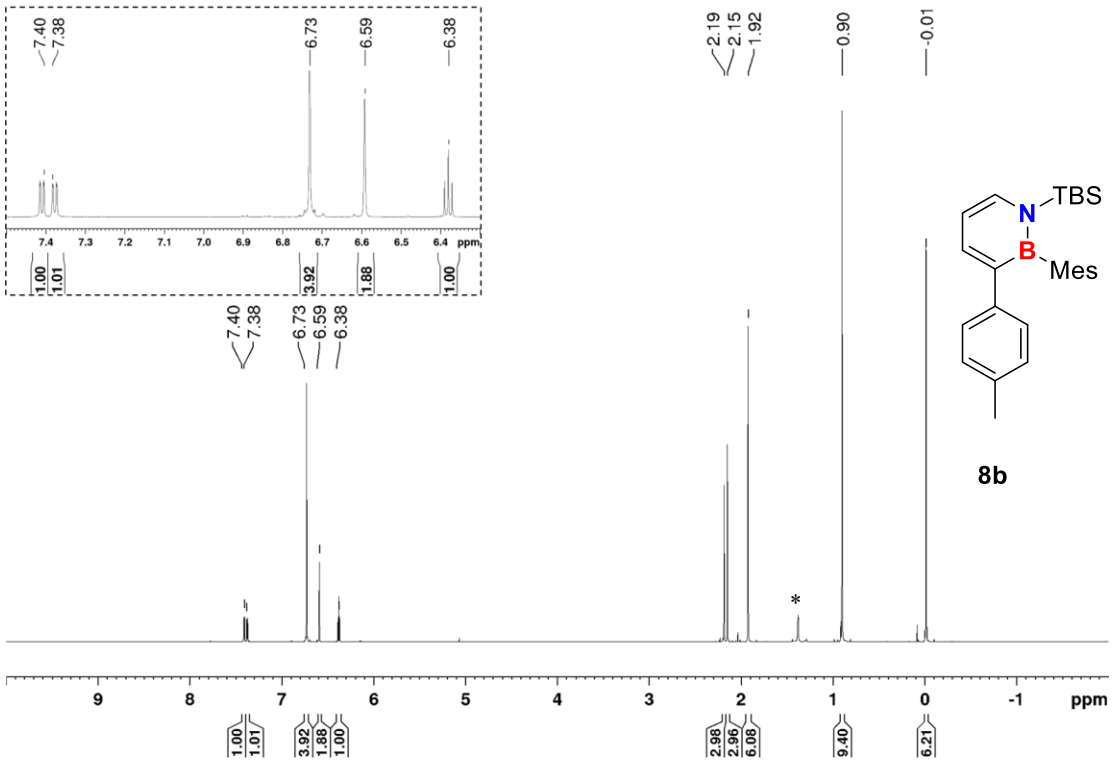


Figure S14. ^{1}H-NMR spectrum of compound **8b** in C_6D_{12} measured at a 700 MHz spectrometer. The enlarged section shows the region between 6.3 and 7.5 ppm for a better visibility of the aromatic signals. The solvent signal is marked with an asterisk.

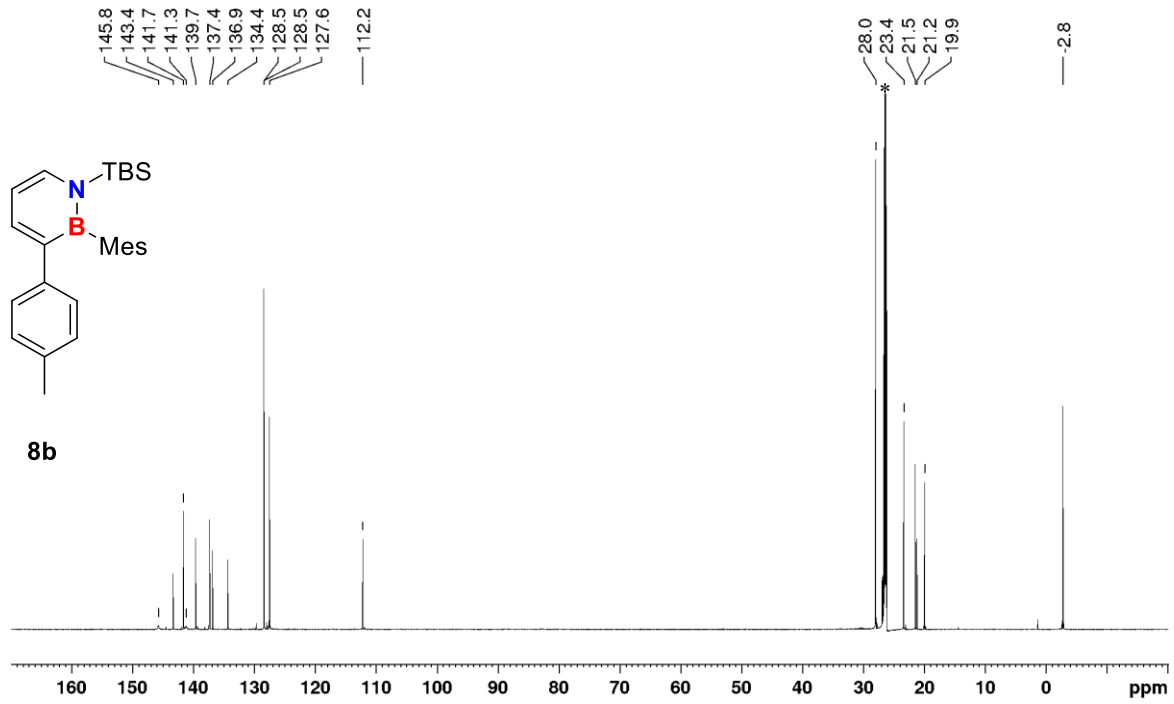


Figure S15. ^{13}C-{^{1}H}-NMR spectrum of compound **8b** in C_6D_{12} measured at a 700 MHz spectrometer. The solvent signal is marked with an asterisk.

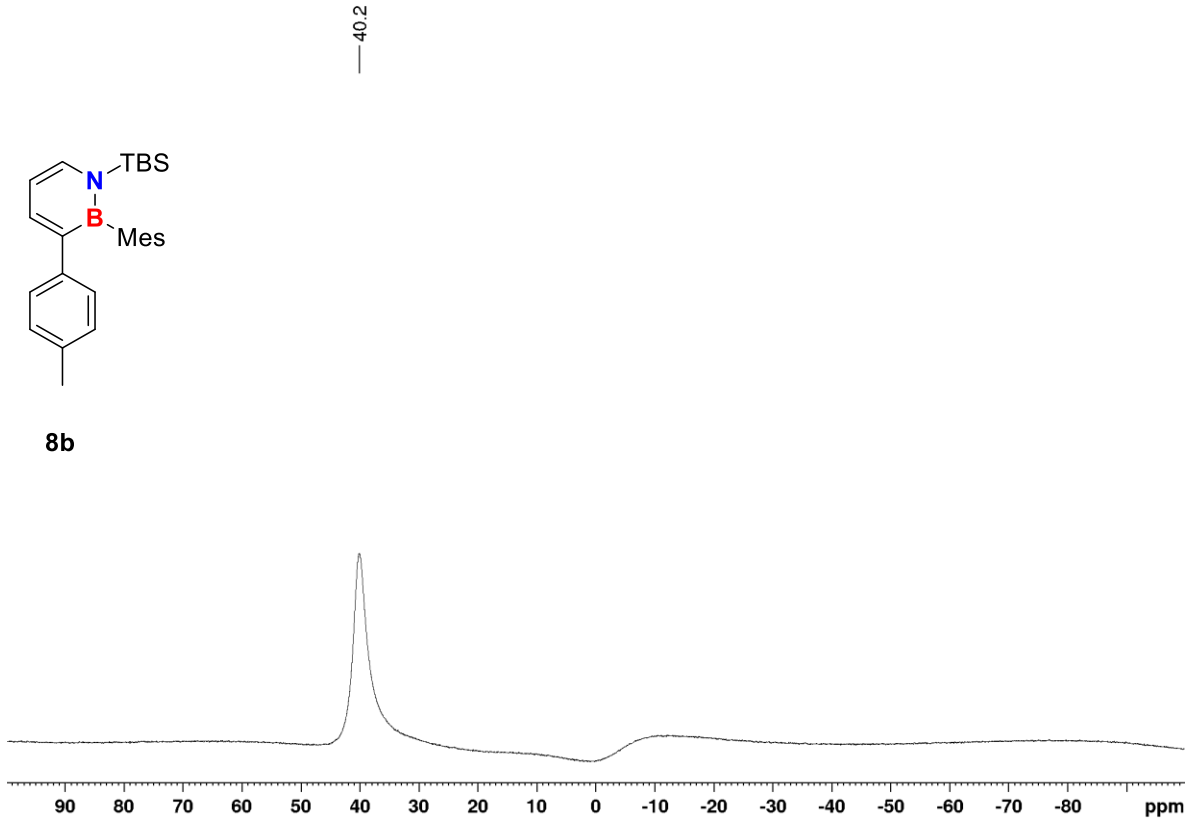


Figure S16. ^{11}B-{^{1}H}-NMR spectrum of compound **8b** in C_6D_{12} measured at a 400 MHz spectrometer.

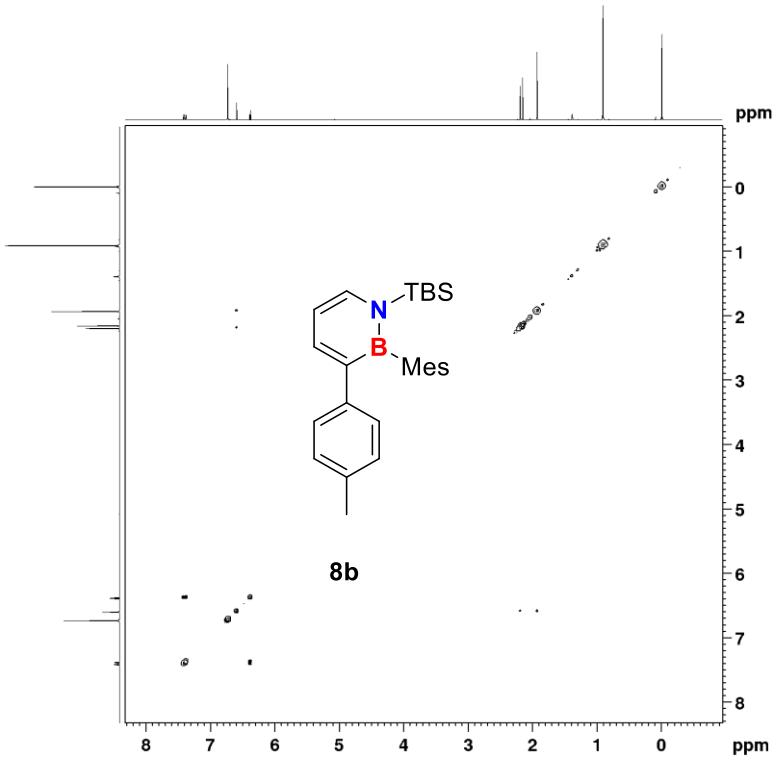


Figure S17. ^{1}H-^{1}H-COSY-NMR spectrum of compound **8b** in C_6D_{12} measured at a 700 MHz spectrometer.

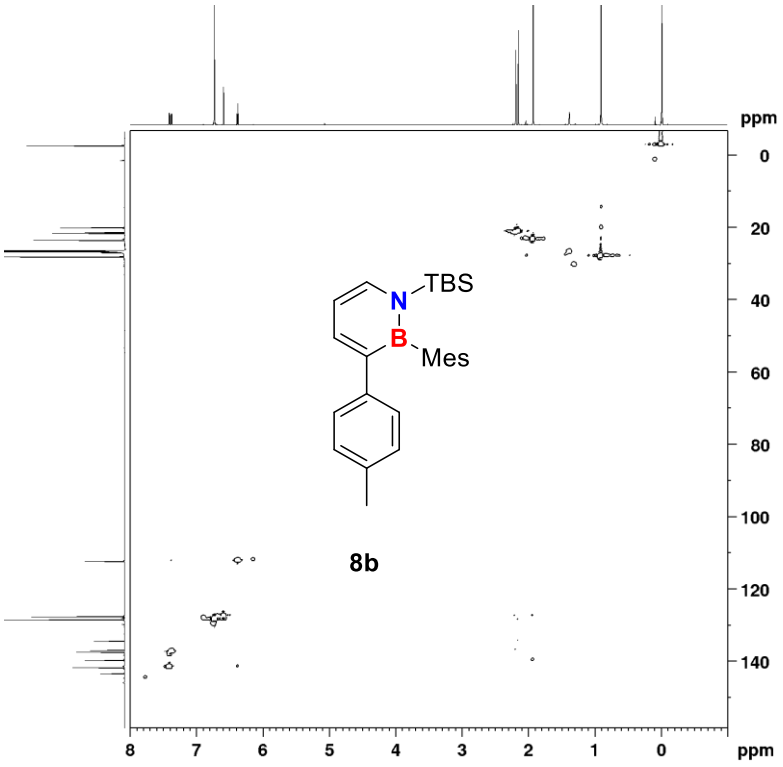


Figure S18. ^{1}H-^{13}C-HSQC-NMR spectrum of compound **8b** in C_6D_{12} measured at a 700 MHz spectrometer.

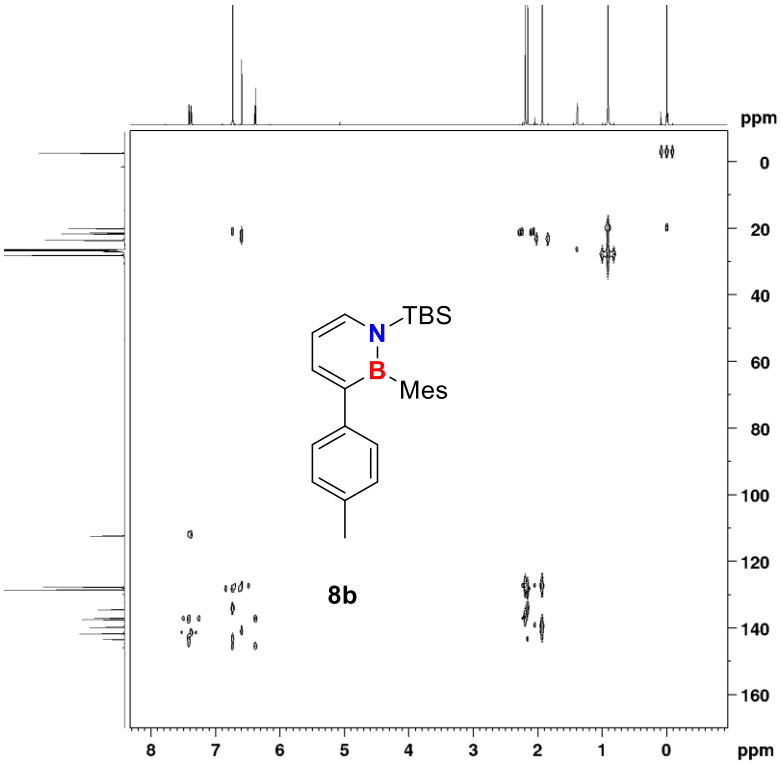
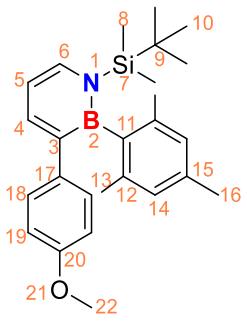


Figure S19. ^{1}H-^{13}C-HMBC-NMR spectrum of compound **8b** in C_6D_{12} measured at a 700 MHz spectrometer.



8c

$C_{26}H_{36}BNOSi$ (417.48 g/mol)

GC-FID: t_r = 43.564 min, conversion = 90 %.

Isolated yield: 96%, average of two runs on a 100 µmol scale (98 % and 95%).

^{1}H-NMR (400 MHz, **CD_2Cl_2**): δ = 7.46 (ps. t, 2H, H-4/ H-6), 6.83 (d, $^3J_{HH}$ = 8.81 Hz, 2H, H-19), 6.67 (s, 2H, H-14), 6.61 (ps. t, 1H, H-5), 6.49 (d, $^3J_{HH}$ = 8.81 Hz, 2H, H-18), 3.70 (s, 3H, H-22), 2.24 (s, 3H, H-16), 1.96 (s, 6H, H-13), 0.91 (s, 9H, H-10), -0.01 (s, 6H, H-8) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (151 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 158.5 (C20), 145.4 (C3), 141.2 (C4), 139.6 (C11), 138.5 (C12), 137.0 (C6), 136.8 (C15), 129.3 (C19), 128.3 (C17), 127.5 (C14), 113.1 (C18), 112.2 (C5), 54.5 (C22), 27.9 (C10), 23.3 (C13), 21.4 (C16), 19.9 (C9), 1.3 (*grease*), -2.8 (C8) ppm.

^{11}B-{^{1}H}-NMR (128 MHz, **CD_2Cl_2**): δ = 39.8 ppm.

HR-MS (APCI): m/z calc. For [M+H]+ 418.27299, found 418.27370.

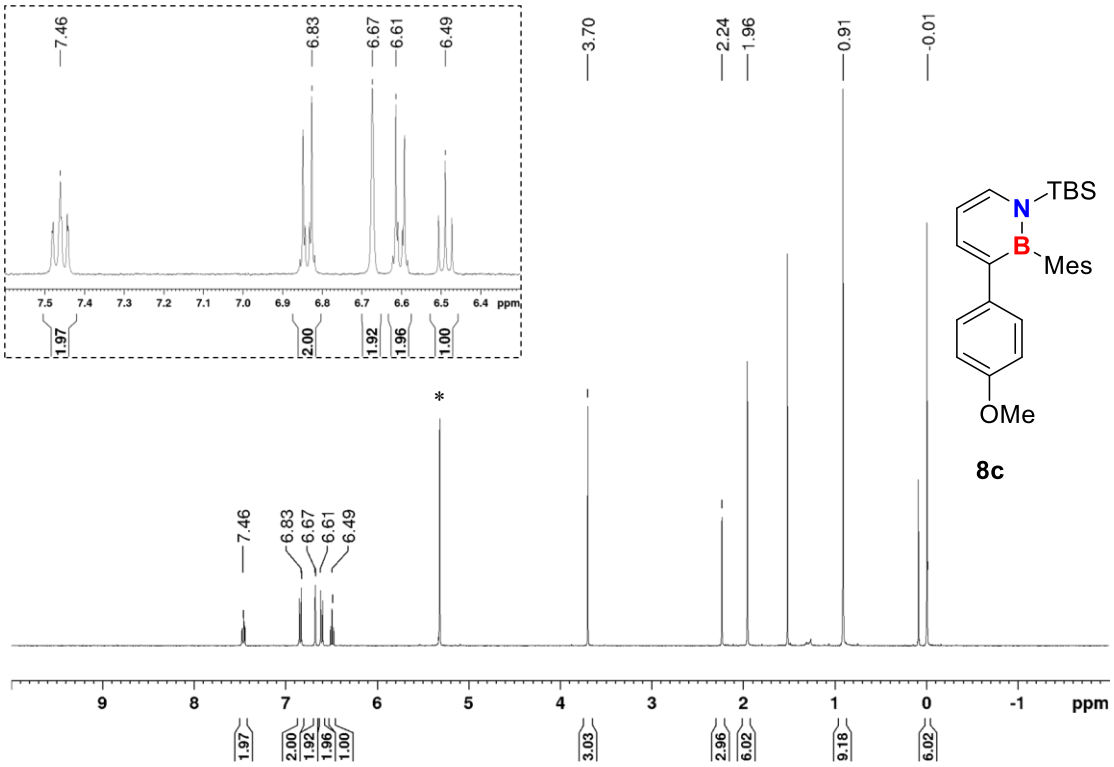


Figure S20. ^{1}H-NMR spectrum of compound **8c** in CD_2Cl_2 measured at a 400 MHz spectrometer. The enlarged section shows the region between 6.3 and 7.6 ppm for a better visibility of the aromatic signals. The solvent signal is marked with an asterisk.

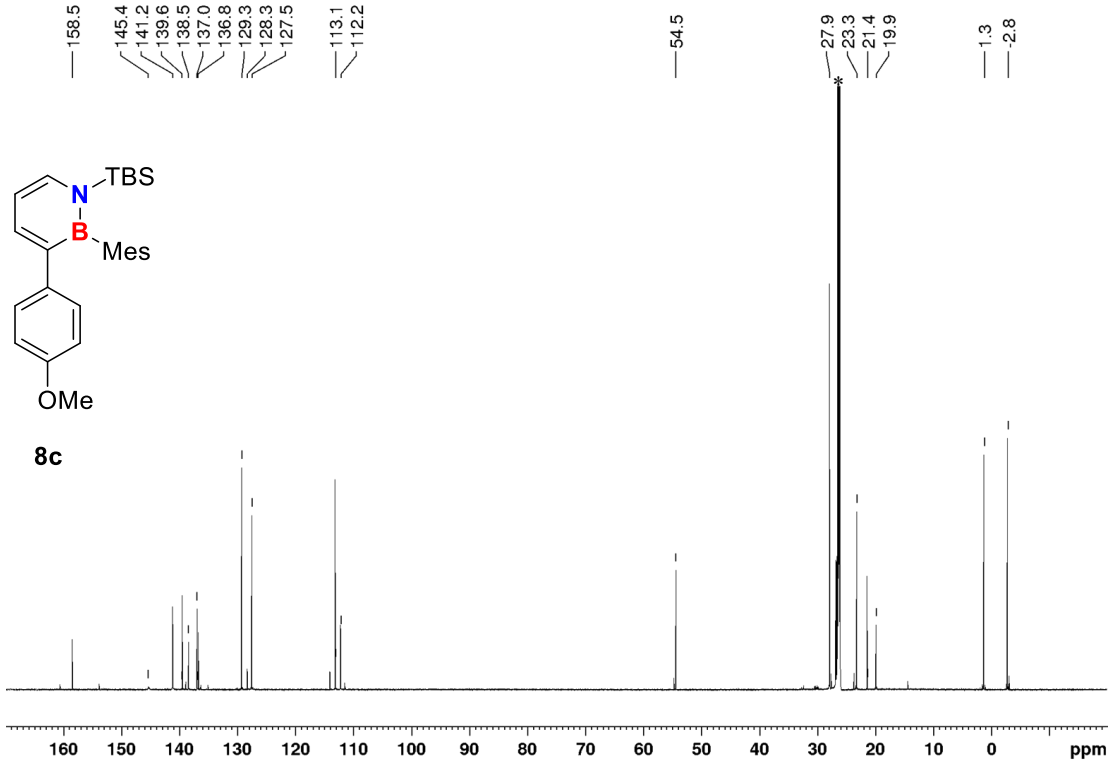


Figure S21. ^{13}C-{^{1}H}-NMR spectrum of compound **8c** in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer. The solvent signal is marked with an asterisk.

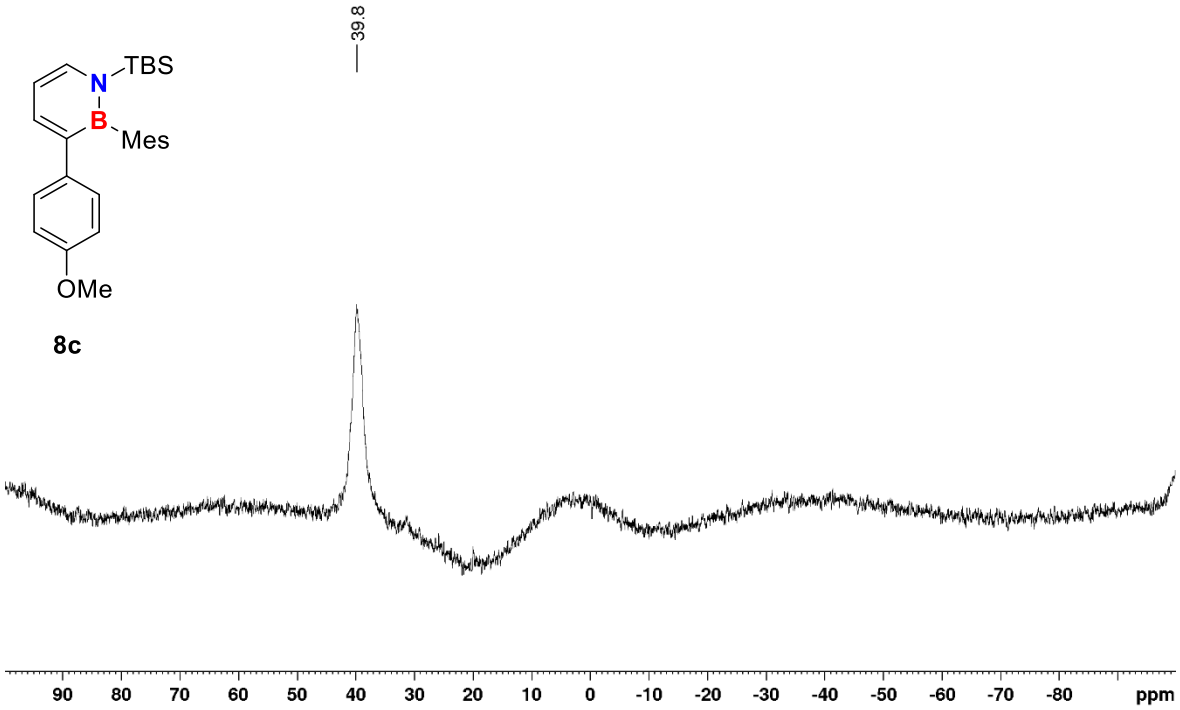


Figure S22. ^{11}B-{^{1}H}-NMR spectrum of compound **8c** in CD_2Cl_2 measured at a 400 MHz spectrometer.

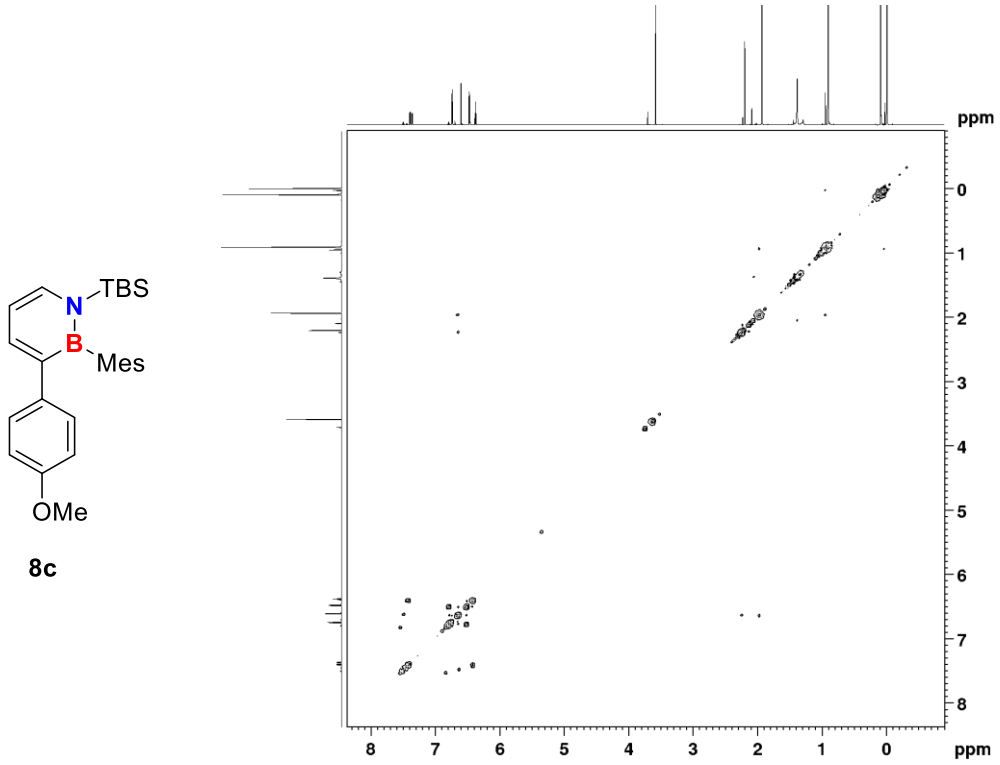


Figure S23. ^{1}H-^{1}H-COSY-NMR spectrum of compound **8c** in CD_2Cl_2 measured at a 600 MHz spectrometer.

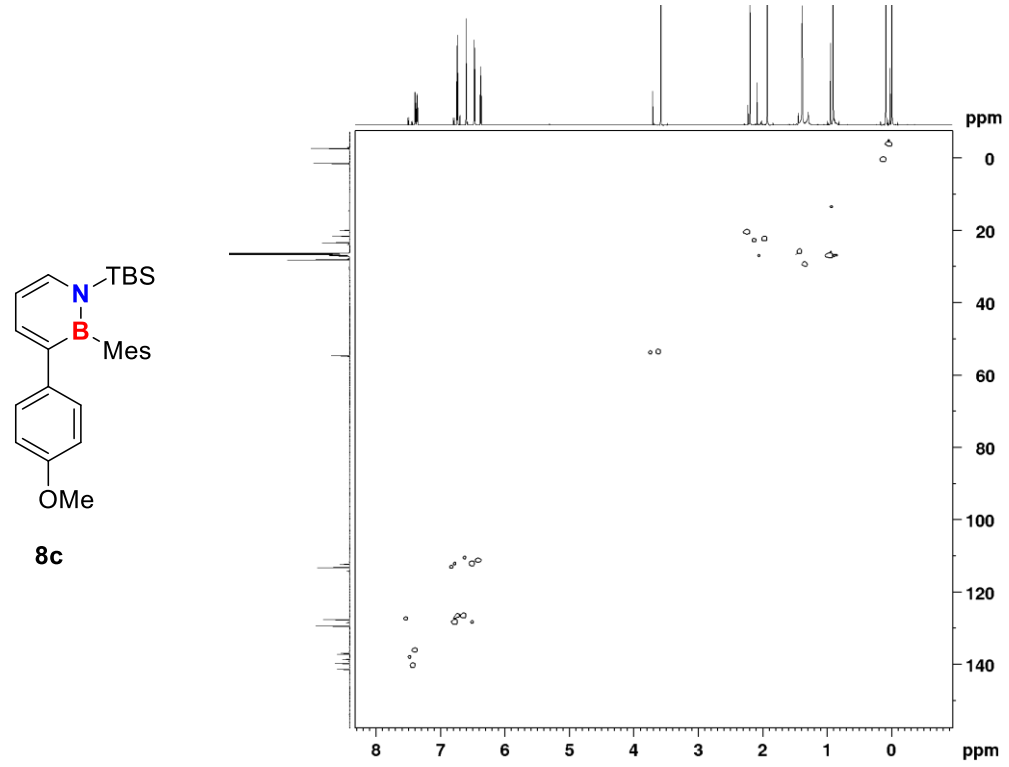


Figure S24. ^{1}H-^{13}C-HSQC-NMR spectrum of compound **8c** in CD_2Cl_2 measured at a 600 MHz spectrometer.

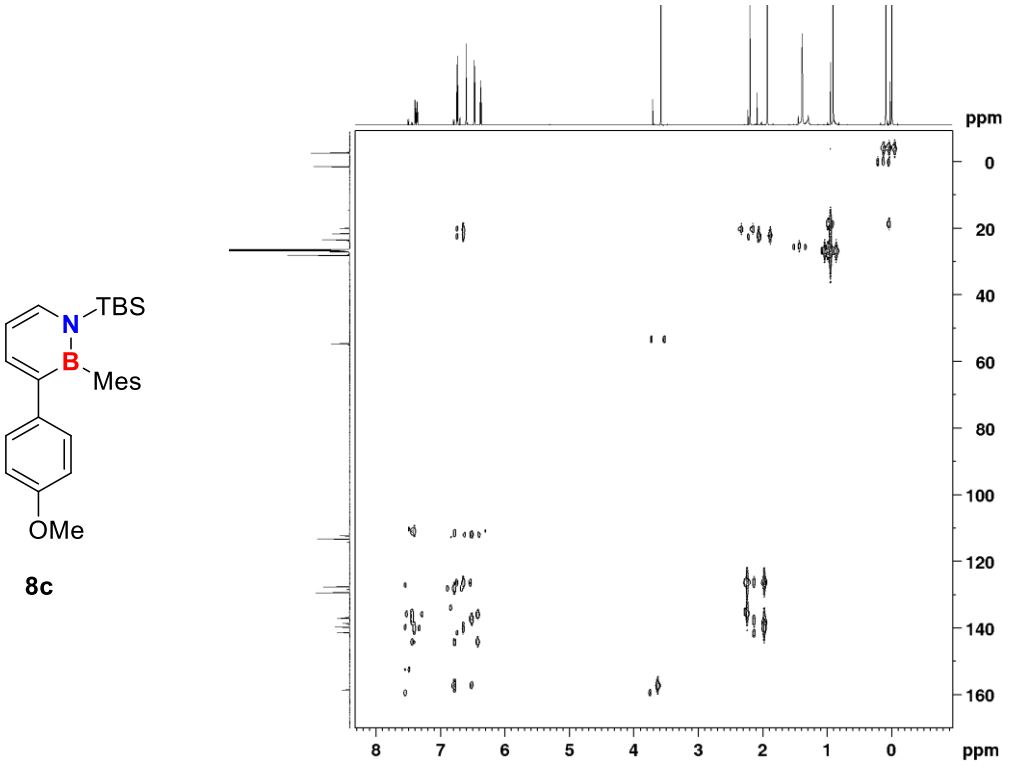
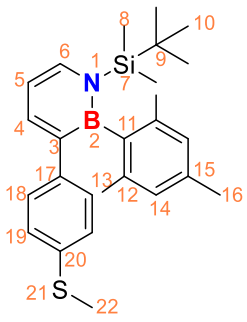


Figure S25. ^{1}H-^{13}C-HMBC-NMR spectrum of compound **8c** in CD_2Cl_2 measured at a 600 MHz spectrometer.



8d

$C_{26}H_{36}BNSSi$ (433.54 g/mol)

Isolated yield: 84%, average of two runs on a 100 µmol scale (76 %, 80% and 97%).

^{1}H-NMR (300 MHz, **CD_2Cl_2**): δ = 7.50 (ps. t, 2H, H-4/H-6), 6.94 (dm, $^{3}J_{HH}$ = 8.81 Hz, 2H, H-19), 6.87 (dm, $^{3}J_{HH}$ = 8.81 Hz, 2H, H-18), 6.69 (s, 2H, H-14), 6.51 (ps. t, 1H, H-3), 2.40 (s, 3H, H-22), 2.24 (s, 3 H, H-16), 1.97 (s, 3H, H-13), 0.92 (s, 9H, H-10), 0.00 (s, 6H, H-8) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (151 MHz, **CD_2Cl_2**): δ = 143.4 (C17), 141.8 (C6), 141.0 (br. C11), 139.5 (C12), 138.5 (C4), 138.1 (br. C3), 137.0 (C15), 134.9 (C20), 128.9 (C19), 127.2 (C14), 125.9 (C18), 111.8 (C5), 30.1 (*n-hexane*), 27.7 (C10), 23.3 (C13), 21.3 (C16), 19.6 (C9), 15.9 (C22), 1.2 (*grease*), -2.9 (C8) ppm.

^{11}B-{^{1}H}-NMR (128 MHz, **CD_2Cl_2**): δ = 40.3 ppm.

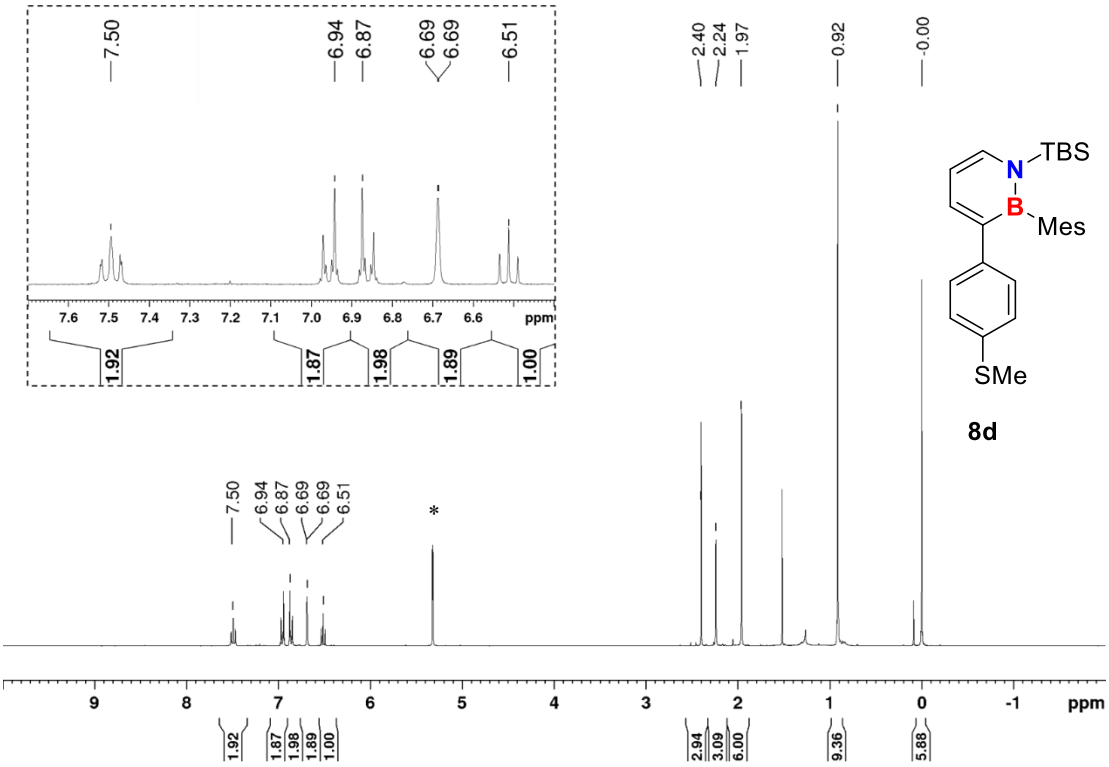


Figure S26. ^{1}H-NMR spectrum of compound **8d** in CD_2Cl_2 measured at a 400 MHz spectrometer. The enlarged section shows the region between 6.4 and 7.7 ppm for a better visibility of the aromatic signals. The solvent signal is marked with an asterisk.

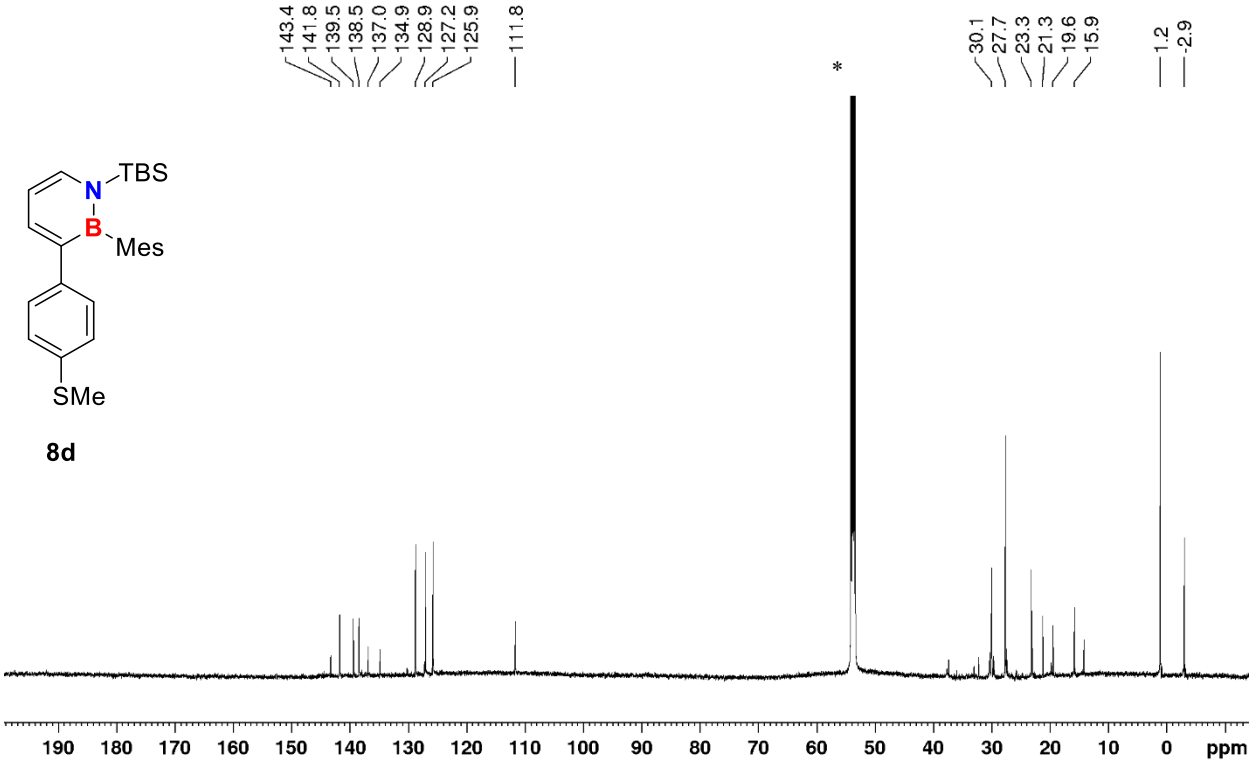


Figure S27. ^{13}C-{^{1}H}-NMR spectrum of compound **8d** in CD_2Cl_2 measured at a 600 MHz spectrometer. The solvent signal is marked with an asterisk.

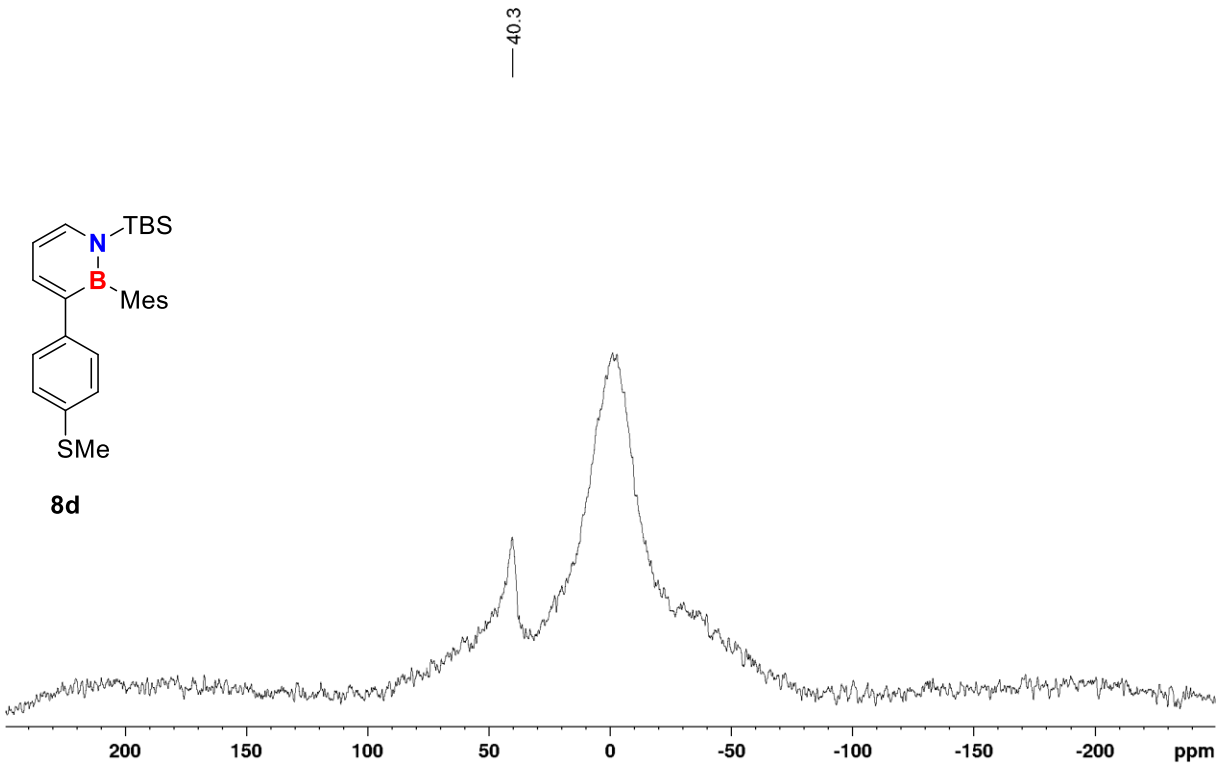


Figure S28. ^{11}B-{^{1}H}-NMR spectrum of compound **8d** in CD_2Cl_2 measured at a 300 MHz spectrometer. The broad signal between -30 and 30 ppm corresponds to the borosilicate glass of the NMR tube.

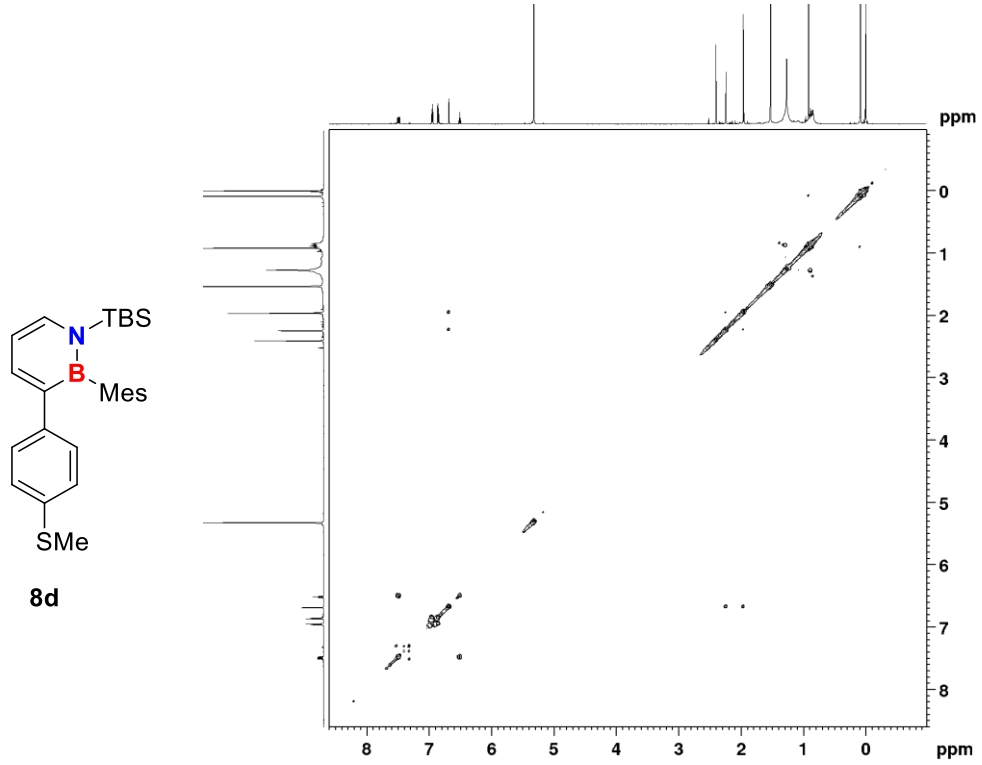


Figure S29. ^{1}H-^{1}H-COSY-NMR spectrum of compound **8d** in CD_2Cl_2 measured at a 600 MHz spectrometer.

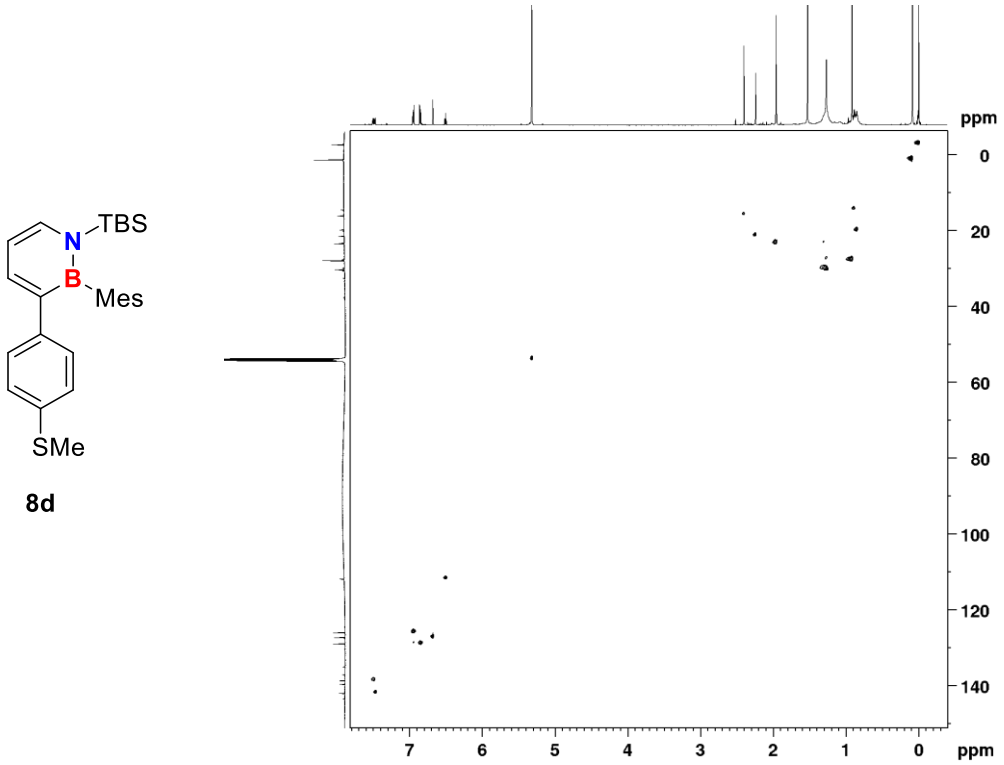


Figure S30. ^{1}H-^{13}C-HSQC-NMR spectrum of compound **8d** in CD_2Cl_2 measured at a 600 MHz spectrometer.

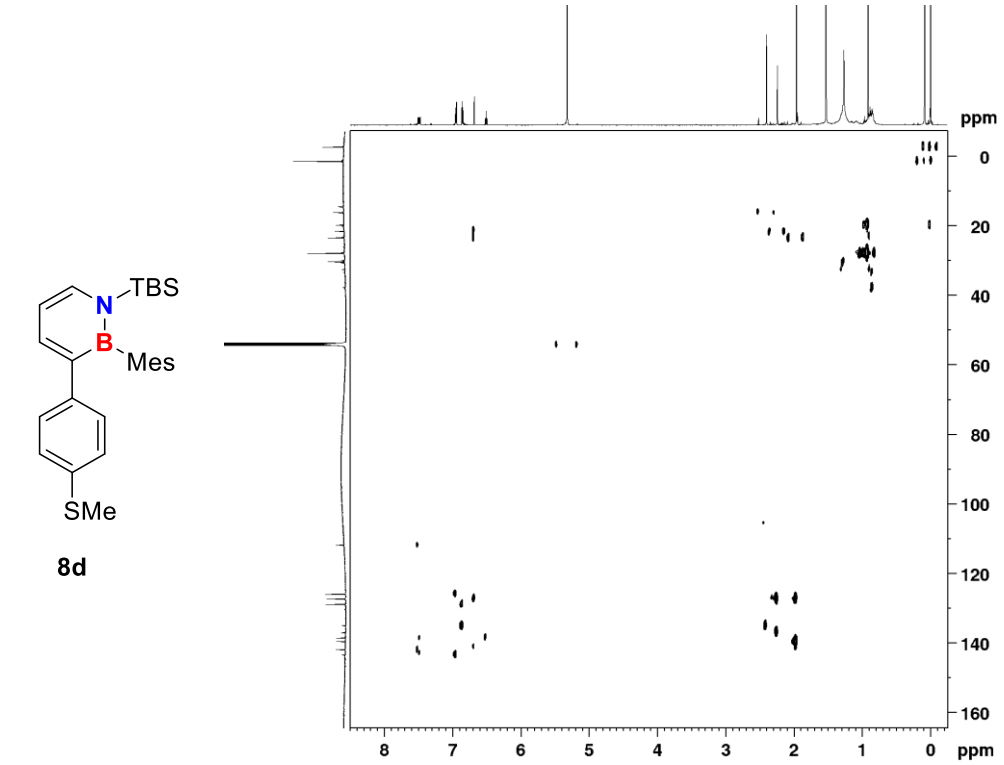
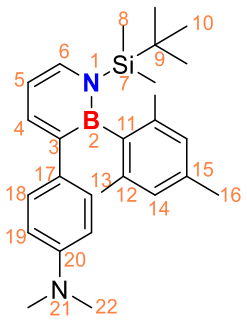


Figure S31. ^{1}H-^{13}C-HMBC-NMR spectrum of compound **8d** in CD_2Cl_2 measured at a 600 MHz spectrometer.



8e

$C_{28h39}BN_2Si$ (430.52 g/mol)

GC-FID: t_r = 11.308 min, conversion = 97 %.

Isolated yield: 88%, average of two runs on a 100 µmol scale (83 % and 93%).

^{1}H-NMR (600 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 7.37 (dd, $^3J_{HH}$ = 6.69 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.11 Hz, 2H, H-4), 7.33 (dd, $^3J_{HH}$ = 6.76 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.11 Hz, 2H, H-6), 6.71 (dm, $^3J_{HH}$ = 9.01 Hz, 2H, H-19), 6.60 (s, 2H, H-14), 6.36 (ps.t, 1H, H-5), 6.34 (dm $^3J_{HH}$ = 9.01 Hz, ,2H, H-18), 2.75 (s, 6H, H-22), 2.19 (s, 3H, H-16), 1.94 (s, 6H, H-13), 0.90 (s, 9H, H-10), -0.02 (s, 6H, H-8) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (151 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 149.1 (C20), 145.8 (C3), 141.7 (C11), 140.7 (C4), 139.8 (C12), 136.7 (C15), 136.5 (C6), 135.1 (C17), 129.1 (C19), 127.5 (C14), 112.6 (C18), 112.4 (C5), 40.8 (C22), 28.1 (C10), 23.3 (C13), 21.5 (C16), 19.9 (C9), -2.7 (C8) ppm.

^{11}B-{^{1}H}-NMR (192 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 40.1 ppm.

HR-MS (APCI): m/z calc. For [M+H]+ 431.30535, found 431.30490.

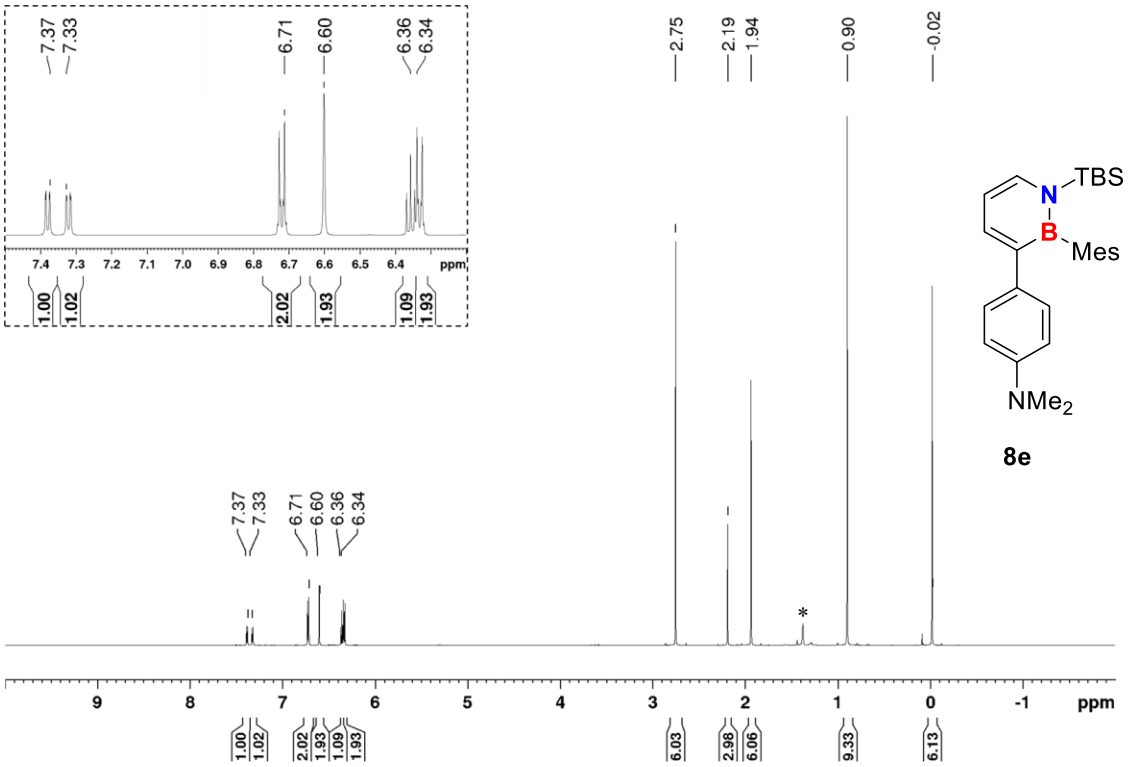


Figure S32. ^{1}H-NMR spectrum of compound **8e** in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer. The enlarged section shows the region between 6.2 and 7.5 ppm for a better visibility of the aromatic signals. The solvent signal is marked with an asterisk.

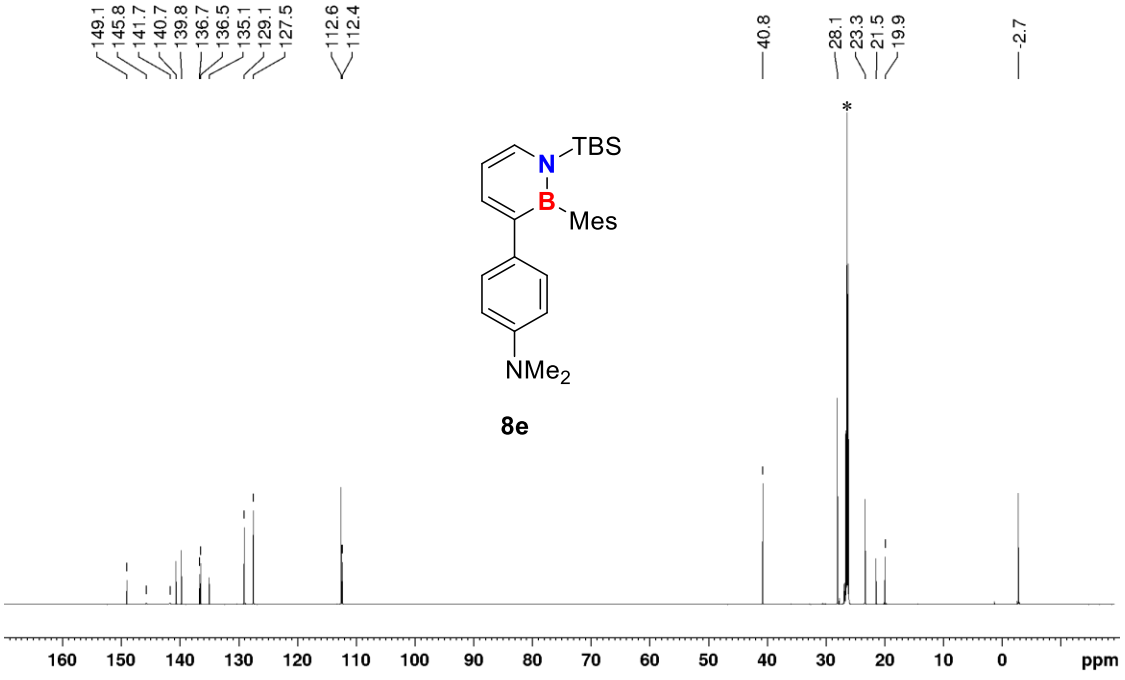


Figure S33. ^{13}C-{^{1}H}-NMR spectrum of compound **8e** in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer. The solvent signal is marked with an asterisk.

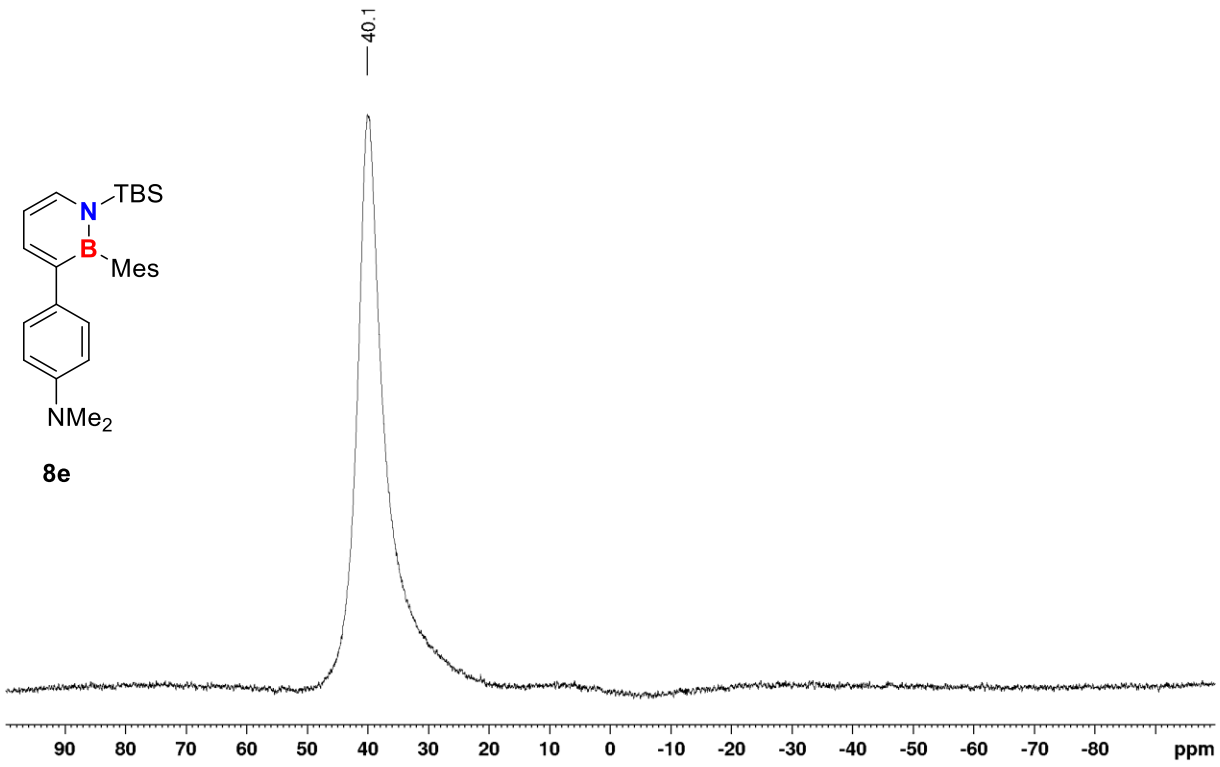


Figure S34. ^{11}B-{^{1}H}-NMR spectrum of compound **8e** in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer.

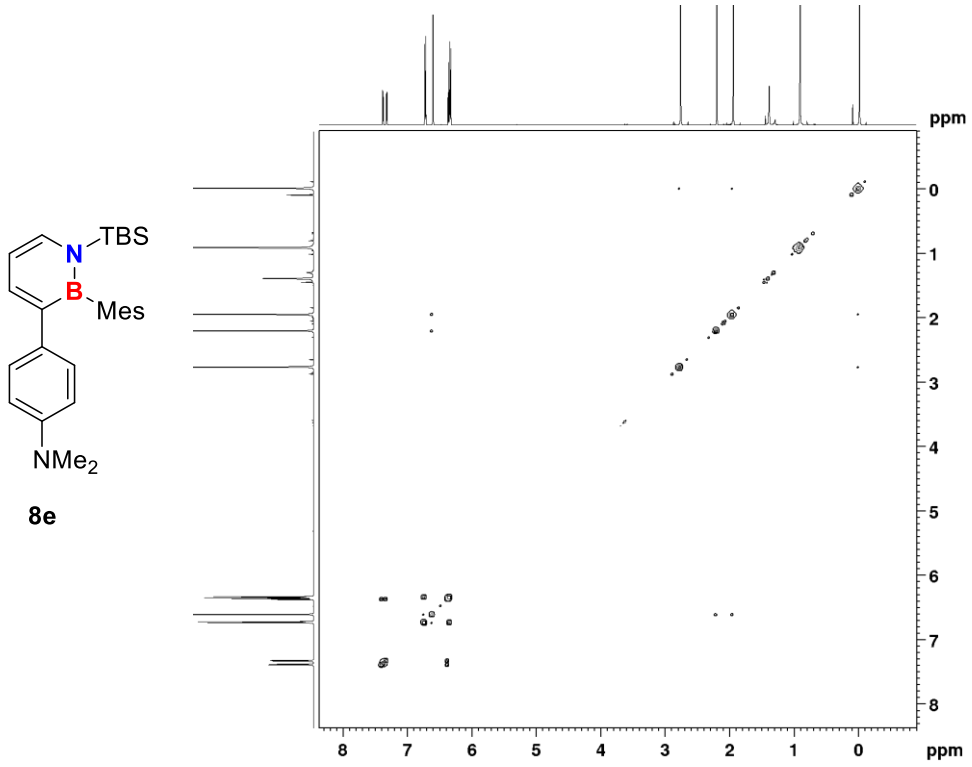


Figure S35. ^{1}H-^{1}H-COSY-NMR spectrum of compound **8e** in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer.

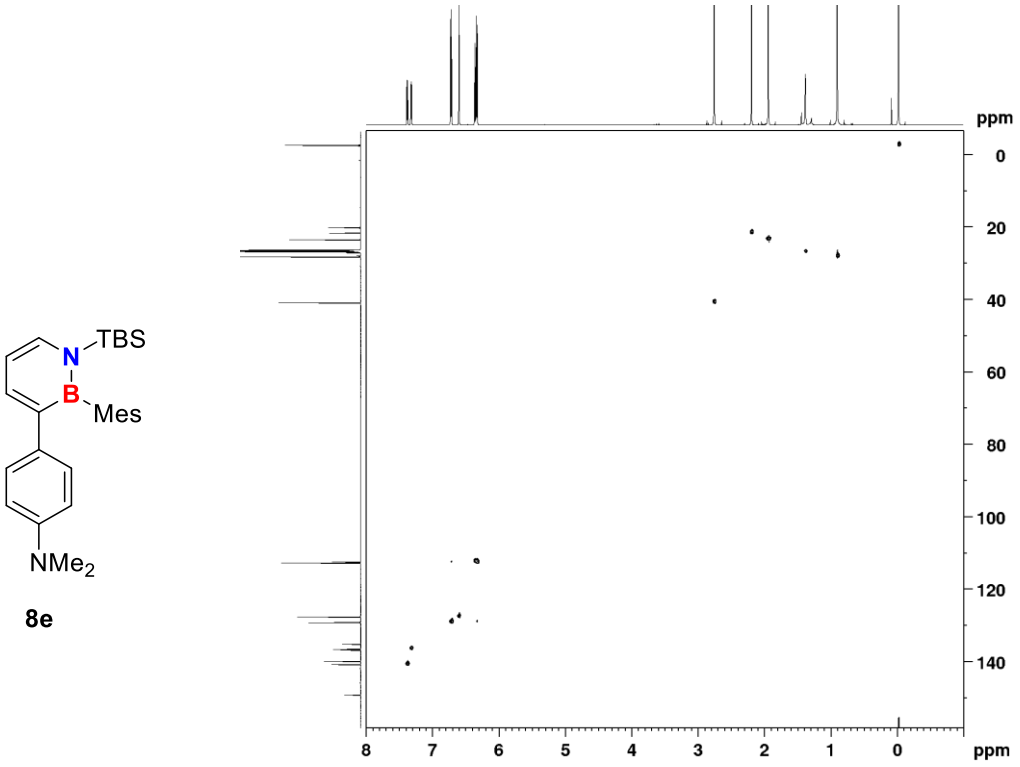


Figure S36. ^{1}H-^{13}C-HSQC-NMR spectrum of compound **8e** in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer.

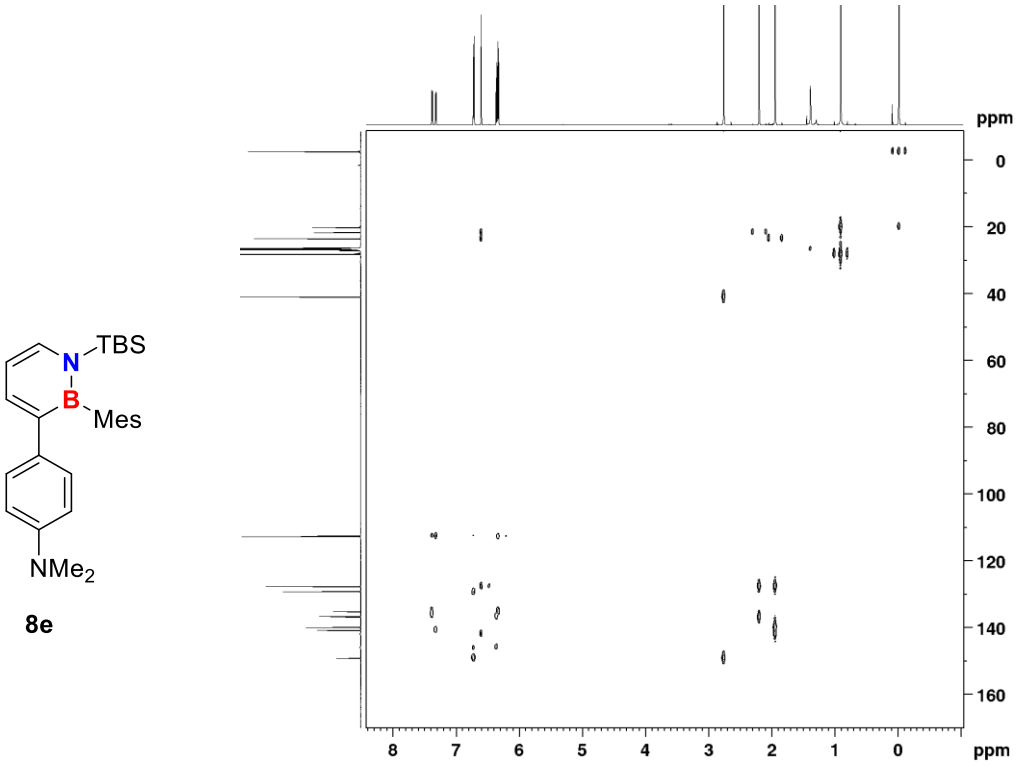
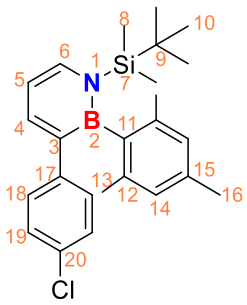


Figure S37. ^{1}H-^{13}C-HMBC-NMR spectrum of compound **8e** in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer.



8f

$C_{25}H_{33}BClNSi$ (421.89 g/mol)

GC-FID: t_r = 14.309 min, conversion = quant.

Isolated yield: 92%, average of two runs on a 100 µmol scale (91 % and 93%).

^{1}H-NMR (600 MHz, **$CDCl_3$**): δ = 7.53 (dd, $^3J_{HH}$ = 6.74 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.06 Hz, 1H, H-4), 7.42 (dd, $^3J_{HH}$ = 6.83 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.06 Hz, 1H, H-6), 7.06 (dm, $^3J_{HH}$ = 8.51 Hz, 2H, H-19), 6.98 (dm, $^3J_{HH}$ = 8.51 Hz, 2H, H-18), 6.76 (s, 2H, H-14), 6.42 (ps. t, 1H, H-5), 2.24 (s, 3H, H-16), 2.10 (s, 6H, H-13), 0.86 (s, 9H, H-10), 0.00 (s, 6H, H-8) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (151 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 144.6 (C20), 144.4 (C11), 142.0 (C4), 140.8 (C3), 139.6 (C12), 138.2 (C6), 137.4 (C15), 132.3 (C17), 129.7 (C18), 128.0 (C19), 127.8 (C14), 112.2 (C5), 28.0 (C10), 23.3 (C13), 21.5 (C16), 19.9 (C9), -2.8 (C8) ppm.

^{11}B-{^{1}H}-NMR (192 MHz, **$CDCl_3$**): δ = 40.0 ppm.

HR-MS (APCI): m/z calc. For [M+H]+ 422.22413, found 422.22344.

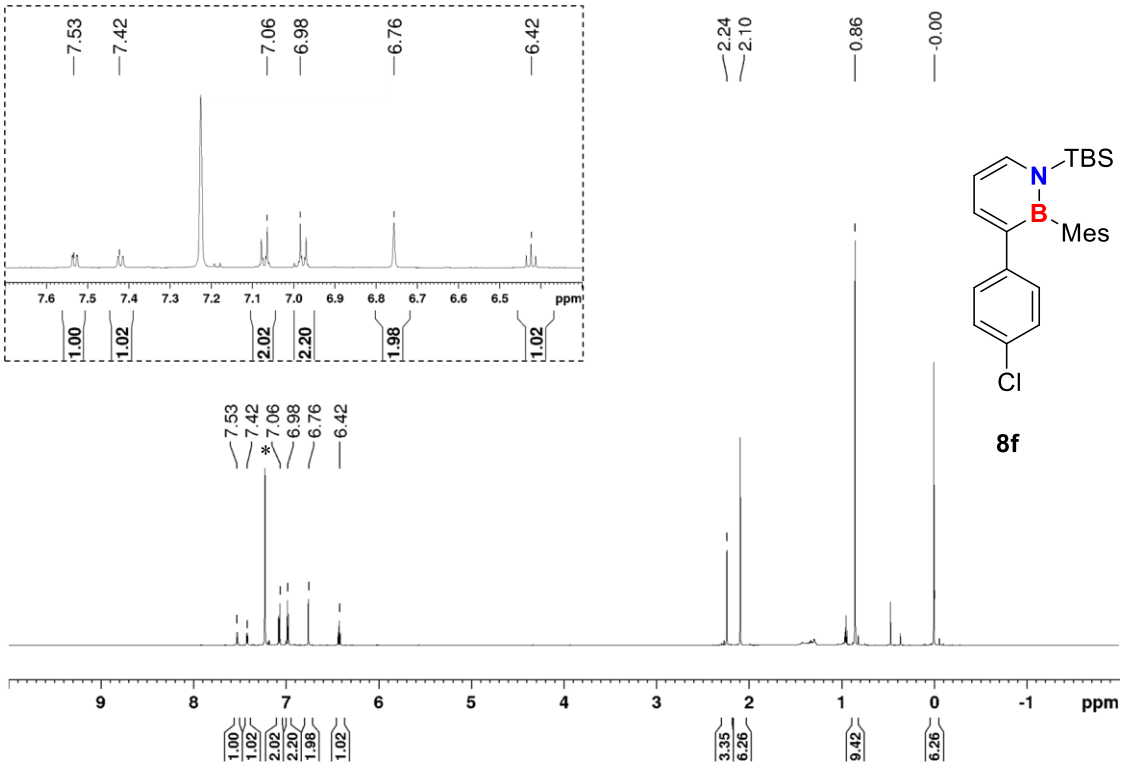


Figure S38. ^{1}H-NMR spectrum of compound **8f** in $CDCl_3$ measured at a 600 MHz spectrometer. The enlarged section shows the region between 6.3 and 7.7 ppm for a better visibility of the aromatic signals. The solvent signal is marked with an asterisk.

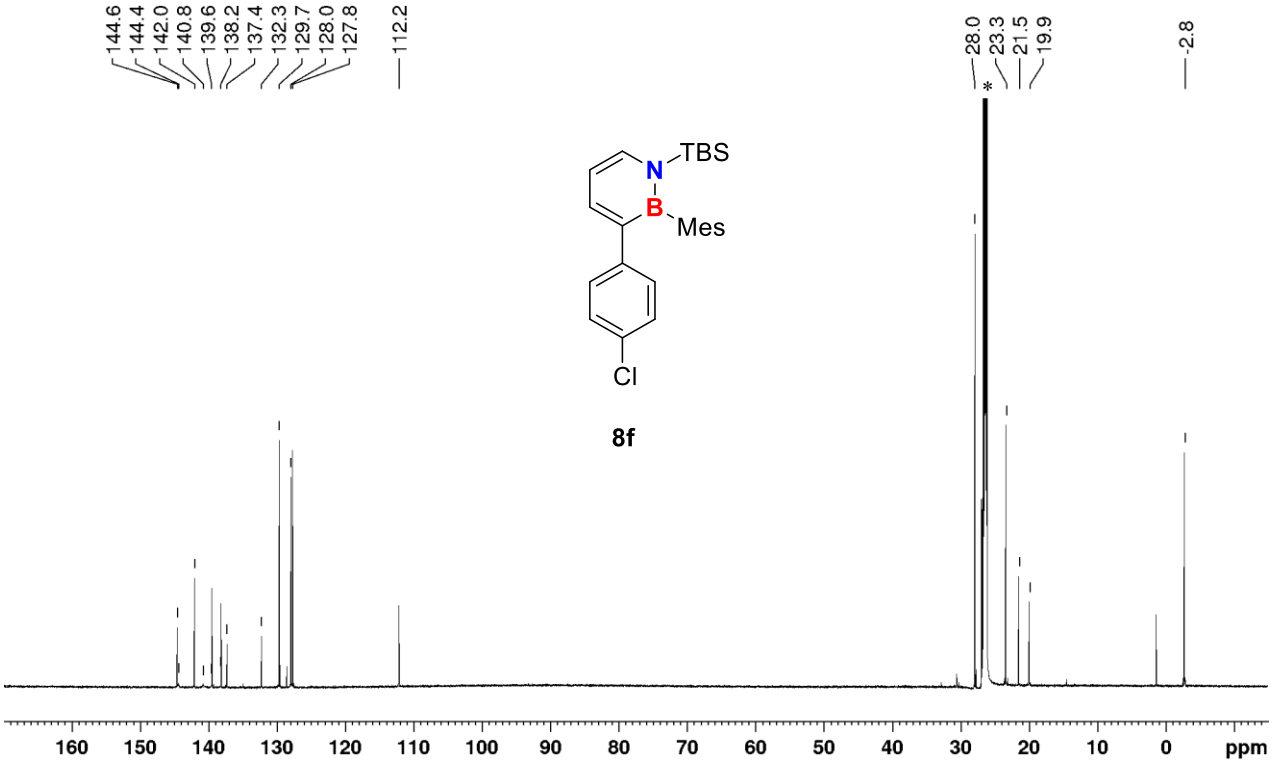


Figure S39. ^{13}C-{^{1}H}-NMR spectrum of compound **8f** in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer. The solvent signal is marked with an asterisk.

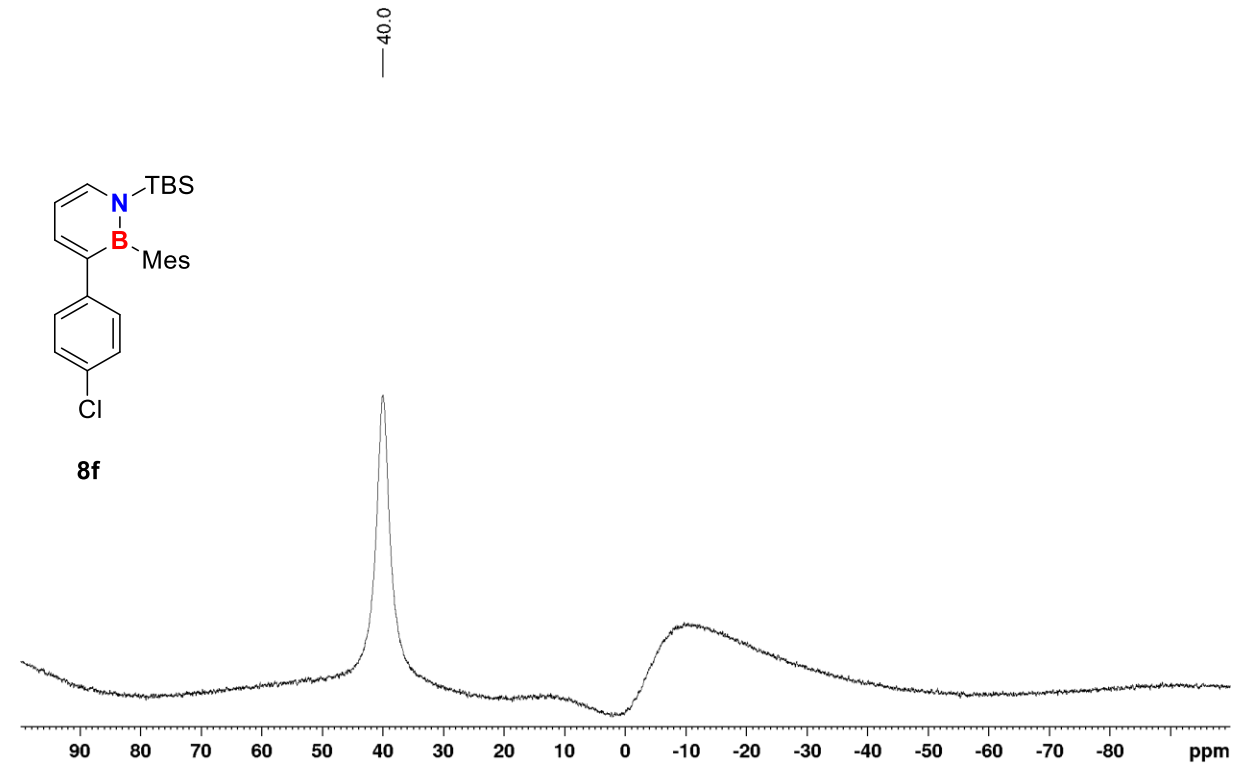


Figure S40. ^{11}B-{^{1}H}-NMR spectrum of compound **8f** in $CDCl_3$ measured at a 600 MHz spectrometer. The broad signal between 0 and 30 ppm corresponds to the borosilicate glass of the NMR tube.

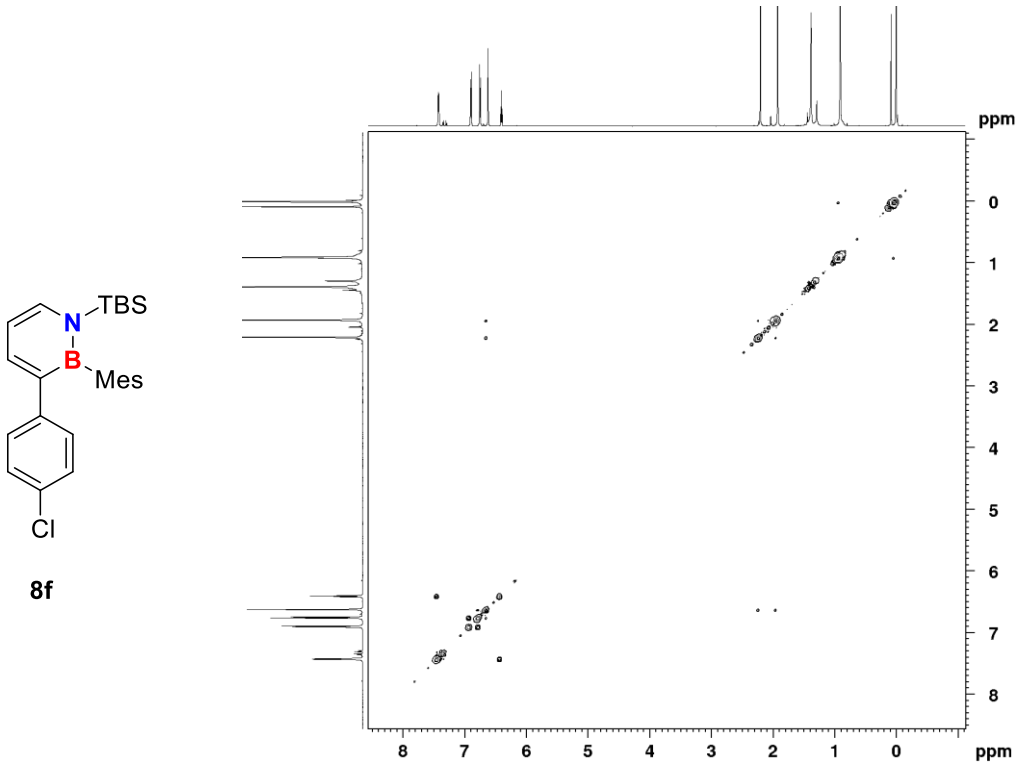


Figure S41. ^{1}H-^{1}H-COSY-NMR spectrum of compound **8f** in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer.

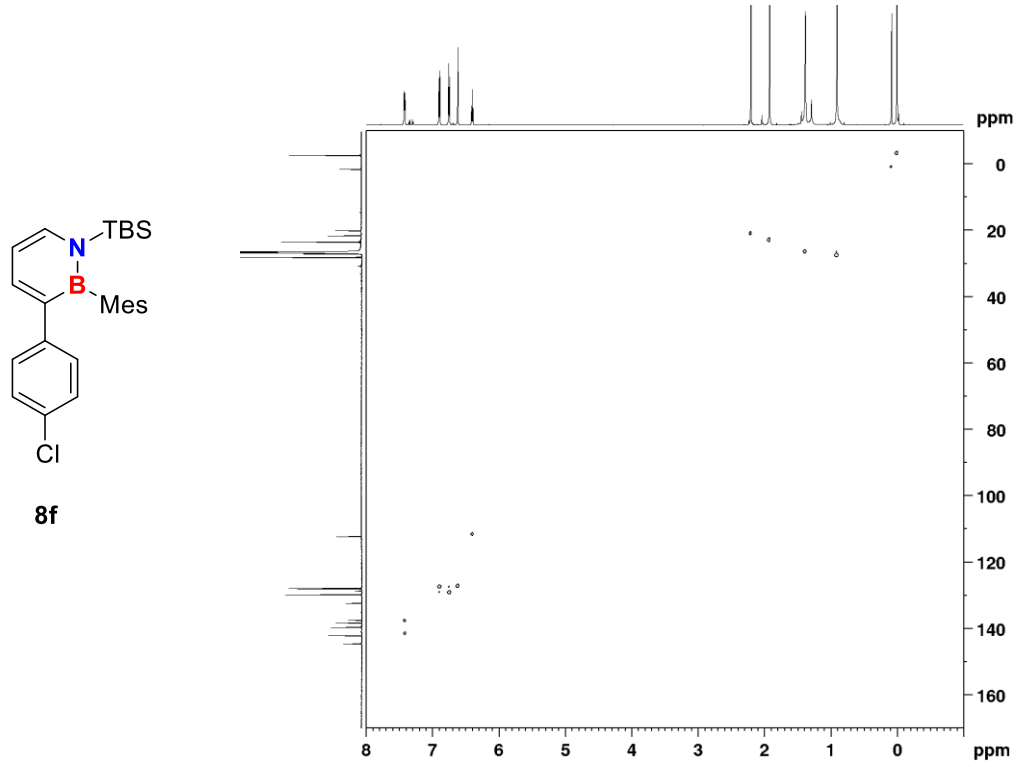


Figure S42. ^{1}H-^{13}C-HSQC-NMR spectrum of compound **8f** in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer.

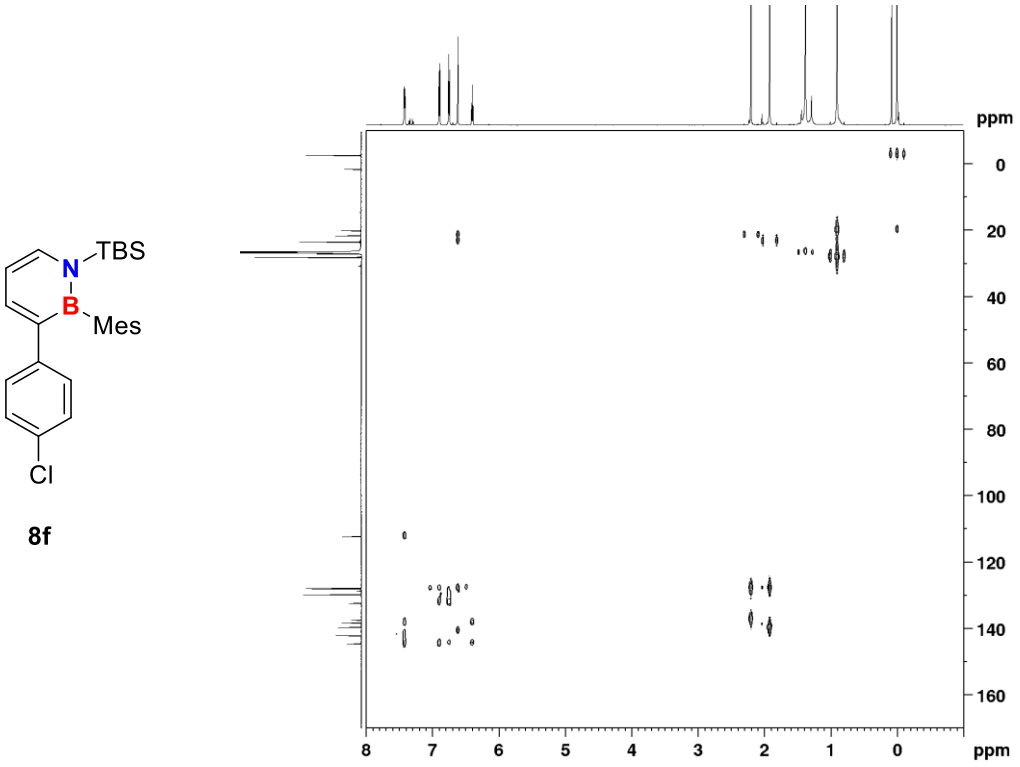
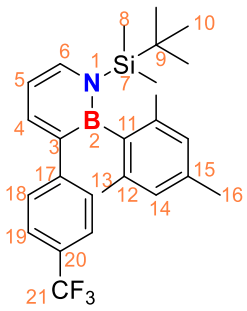


Figure S43. ^{1}H-^{13}C-HMBC-NMR spectrum of compound **8f** in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer.



8g

$C_{26}H_{33}BF_3NSi$ (455.45 g/mol)

GC-FID: t_r = 12.555 min, conversion = 62 %.

Isolated yield: 51%, average of two runs on a 100 µmol scale (48 % and 54%).

^{1}H-NMR (600 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 7.47 (ps. dd, 2H, H-4/H-6), 7.20 (d, $^3J_{HH}$ = 8.14 Hz, 2H, H-19), 6.94 (d, $^3J_{HH}$ = 8.14 Hz, 2H, H-18), 6.63 (s, 2H , H-14), 6.44 (ps. t, 1H, H-5), 2.20 (s, 3H, H-16), 1.92 (s, 6H, H-13), 0.91 (s, 9H, H-10), 0.01 (s, 6H, H-8) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (151 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 149.9 (C21), 144.1 (C3), 142.6 (C4), 140.5 (C11), 139.5 (C12), 138.9 (C6), 137.6 (C15), 128.7 (C18), 127.8 (C14), 124.7 (C19), 112.2 (C5), 27.9 (C10), 23.3 (C13), 21.4 (C16), 19.9 (C9), -2.8 (C8) ppm.

^{11}B-{^{1}H}-NMR (192 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 40.1 ppm.

HR-MS (APCI): m/z calc. For [M+H]+ 456.25051, found 456.24966.

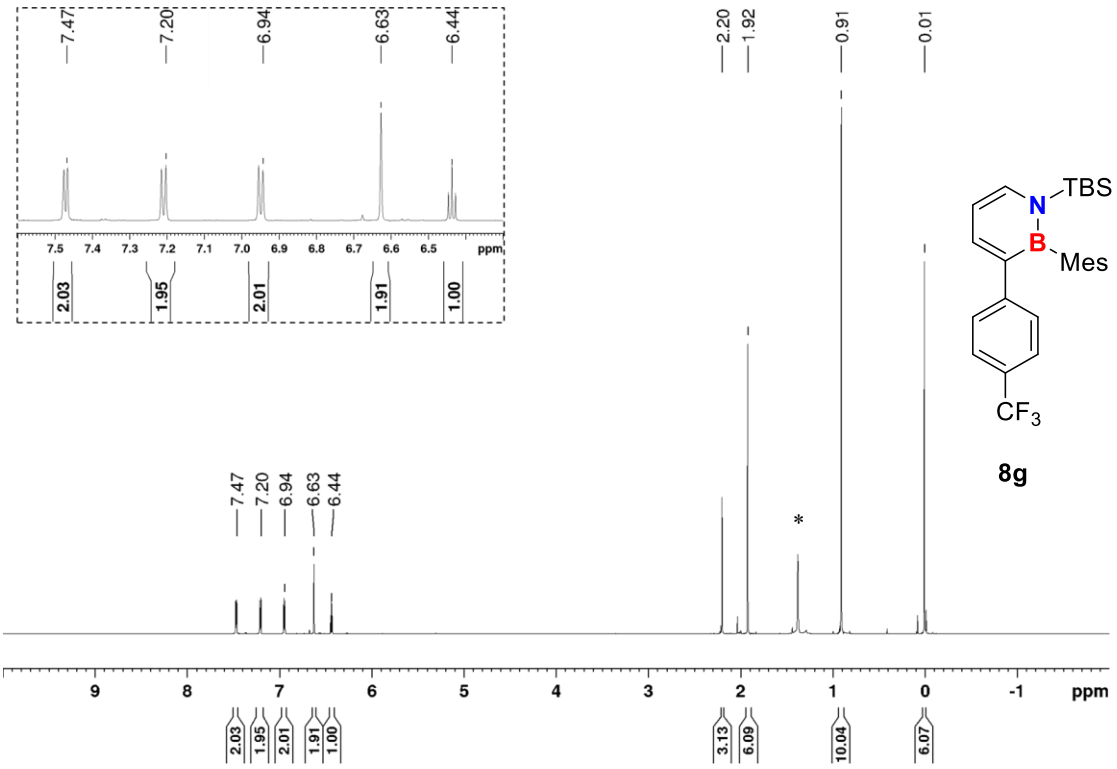


Figure S44. ^{1}H-NMR spectrum of compound **8g** in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer. The enlarged section shows the region between 6.3 and 7.6 ppm for a better visibility of the aromatic signals. The solvent signal is marked with an asterisk.

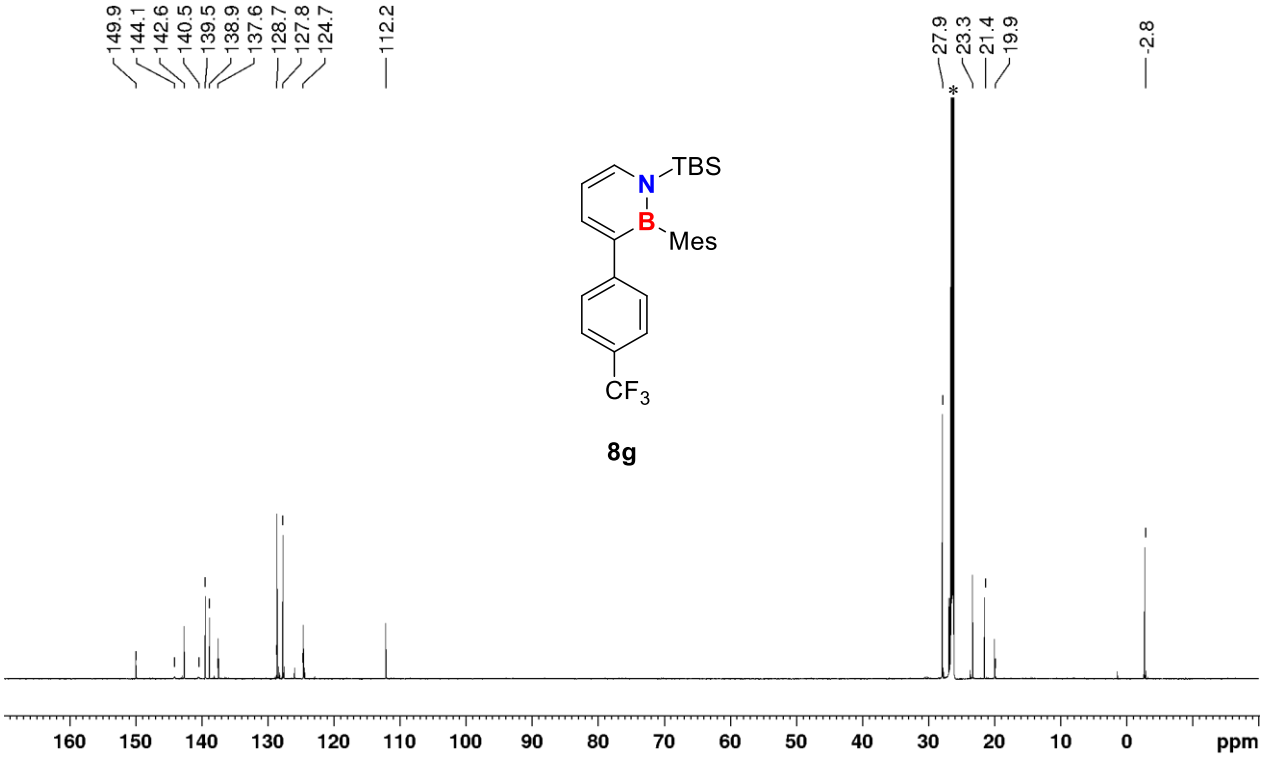


Figure S45. ^{13}C-{^{1}H}-NMR spectrum of compound **8g** in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer. The solvent signal is marked with an asterisk.

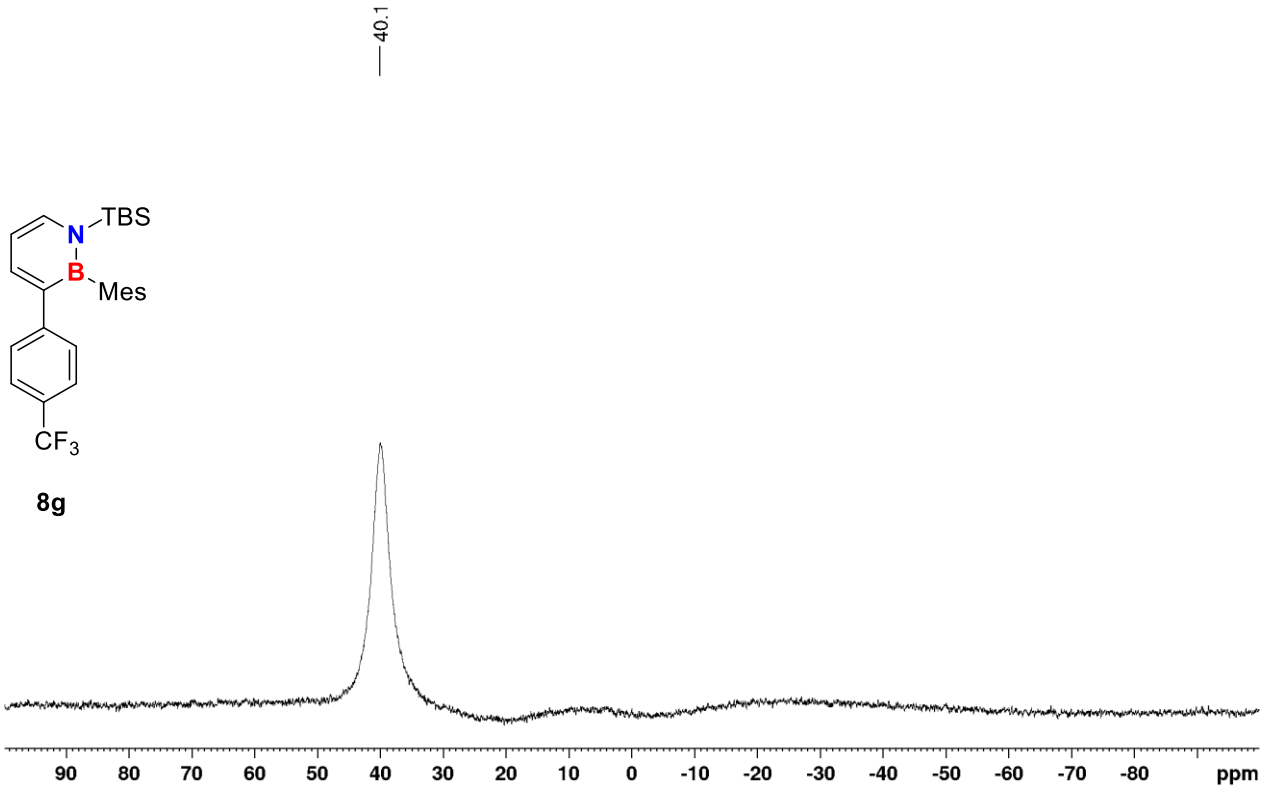


Figure S46. ^{11}B-{^{1}H}-NMR spectrum of compound **8g** in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer.

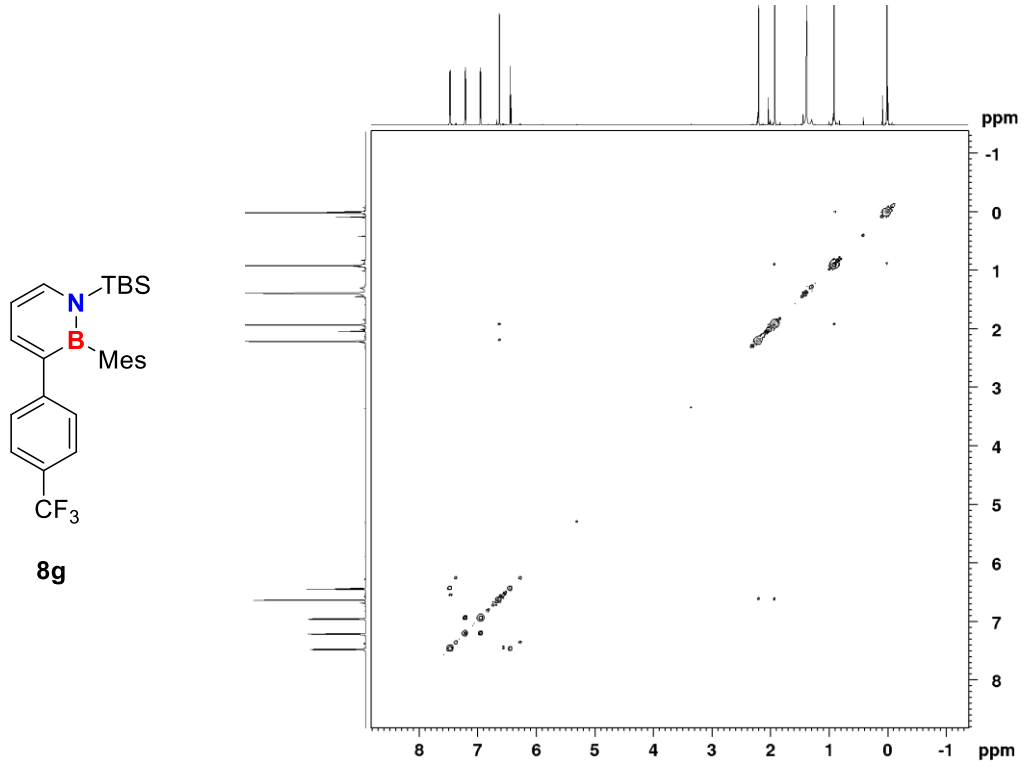


Figure S47. ^{1}H-^{1}H-COSY-NMR spectrum of compound **8g** in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer.

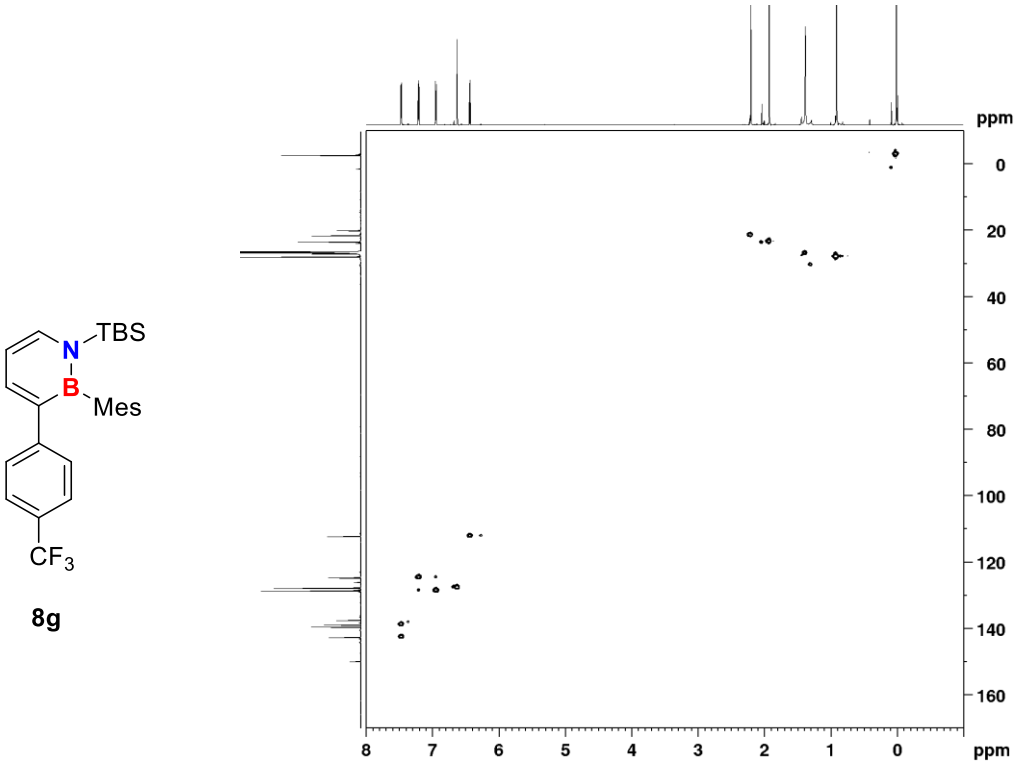


Figure S48. ^{1}H-^{13}C-HSQC-NMR spectrum of compound **8g** in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer.

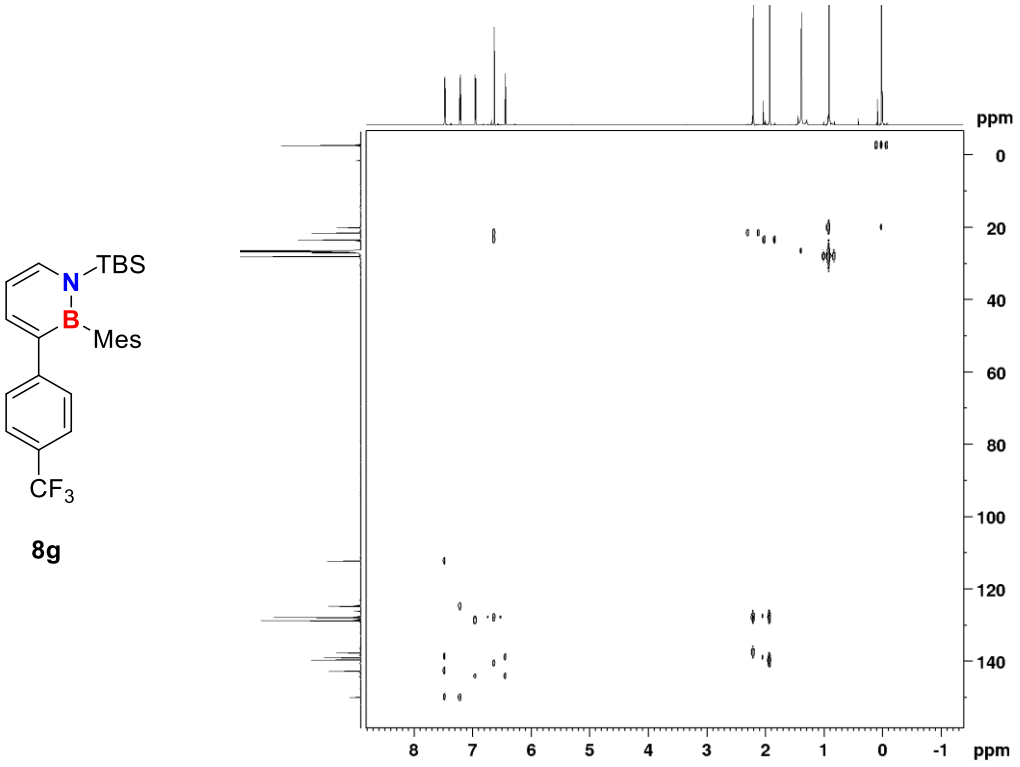
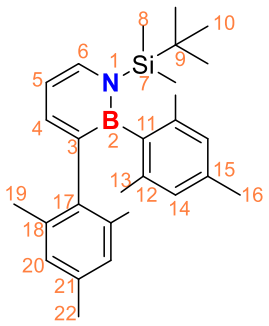


Figure S49. ^{1}H-^{13}C-HMBC-NMR spectrum of compound **8g** in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer.



8h

$C_{28}H_{40}BNSi$ (429.53 g/mol)

GC-FID: t_r = 42.513 min, conversion = 73 %.

Isolated yield: 61%, average of two runs on a 100 µmol scale (59 % and 63%).

^{1}H-NMR (700 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 7.40 (dd, $^3J_{HH}$ = 6.63 Hz, 1H, H-4), 7.12 (dd, $^3J_{HH}$ = 6.99 Hz, 1H, H-6), 6.57 (s, 2H, H-20), 6.50 (s, 2H, H-14), 6.37 (ps. t, 1H, H-5), 2.13 (s, 6H, H-16/H-22), 1.88 (s, 6H, H-13), 1.79 (s, 6H, H-19), 0.85 (s, 9H, H-10), -0.01 (s, 6H, H-8) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (151 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 146.0 (C3), 143.4 (C6), 142.0 (C17), 140.7 (C11), 140.3 (C12), 136.9 (C15), 136.9 (C4), 135.6 (C18), 134.5 (C21), 128.4 (C20), 127.7 (C14), 111.4 (C5), 27.7 (C10), 23.5 (C13), 21.4 (C19), 21.4 (C19), 21.1 (C16/C22), 19.8 (C9), -3.4 (C8) ppm.

^{11}B-{^{1}H}-NMR (192 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 42.0 ppm.

HR-MS (APCI): m/z calc. For [M+H]+ 430.31011, found 430.30966.

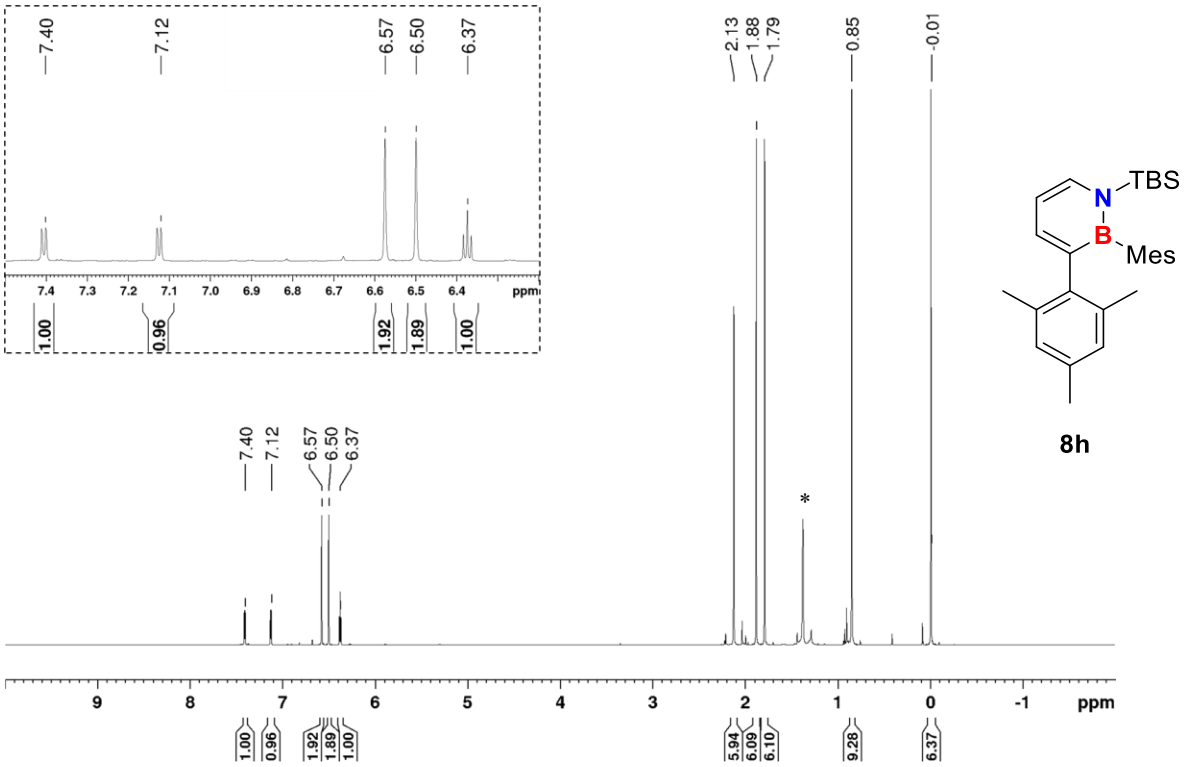


Figure S50. ^{1}H-NMR spectrum of compound **8h** in C_6D_{12} measured at a 700 MHz spectrometer. The enlarged section shows the region between 6.2 and 7.5 ppm for a better visibility of the aromatic signals. The solvent signal is marked with an asterisk.

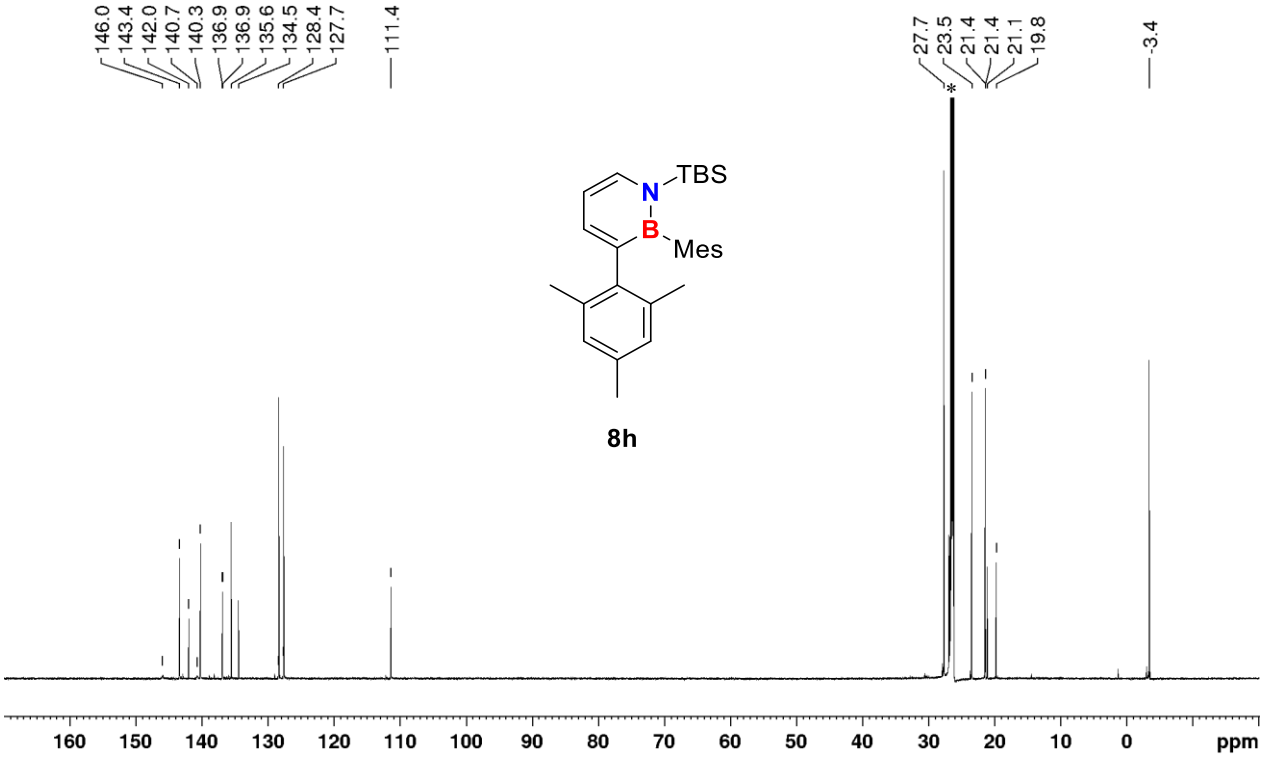


Figure S51. ^{13}C-{^{1}H}-NMR spectrum of compound **8h** in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer. The solvent signal is marked with an asterisk.

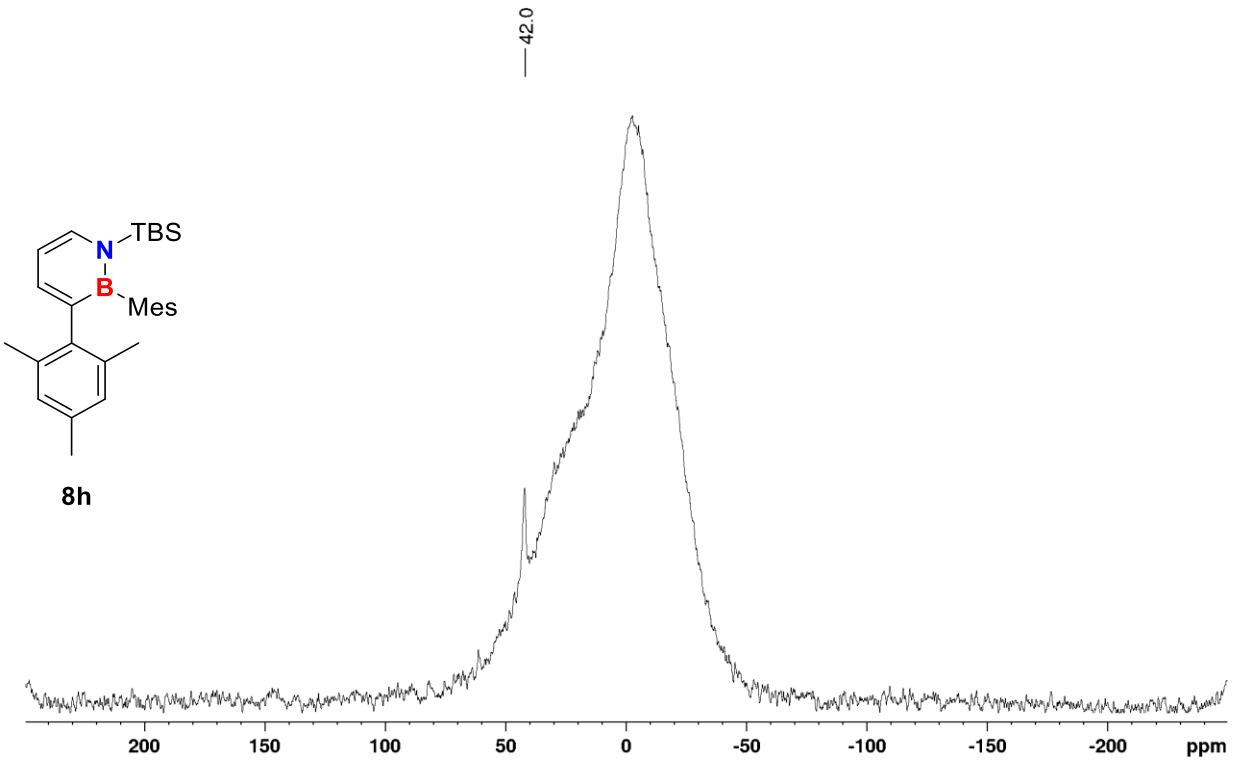


Figure S52. ^{11}B-{^{1}H}-NMR spectrum of compound **8h** in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer. The broad signal between -50 and 50 ppm corresponds to the borosilicate glass of the NMR tube.

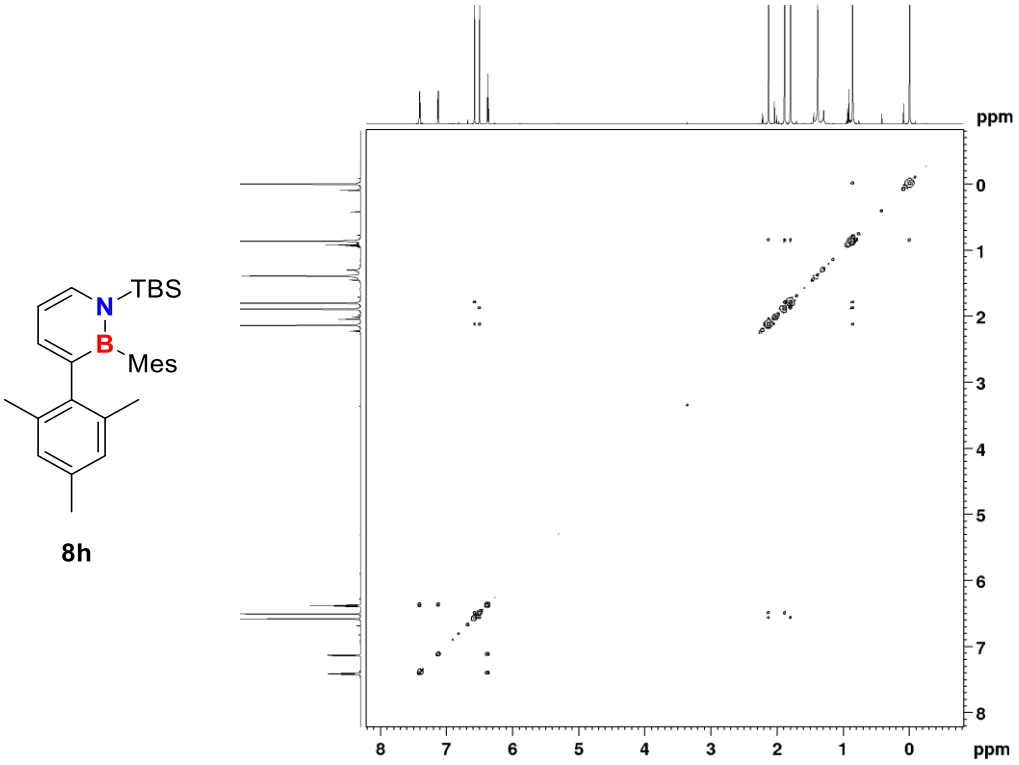


Figure S53. ^{1}H-^{1}H-COSY-NMR spectrum of compound **8h** in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer.

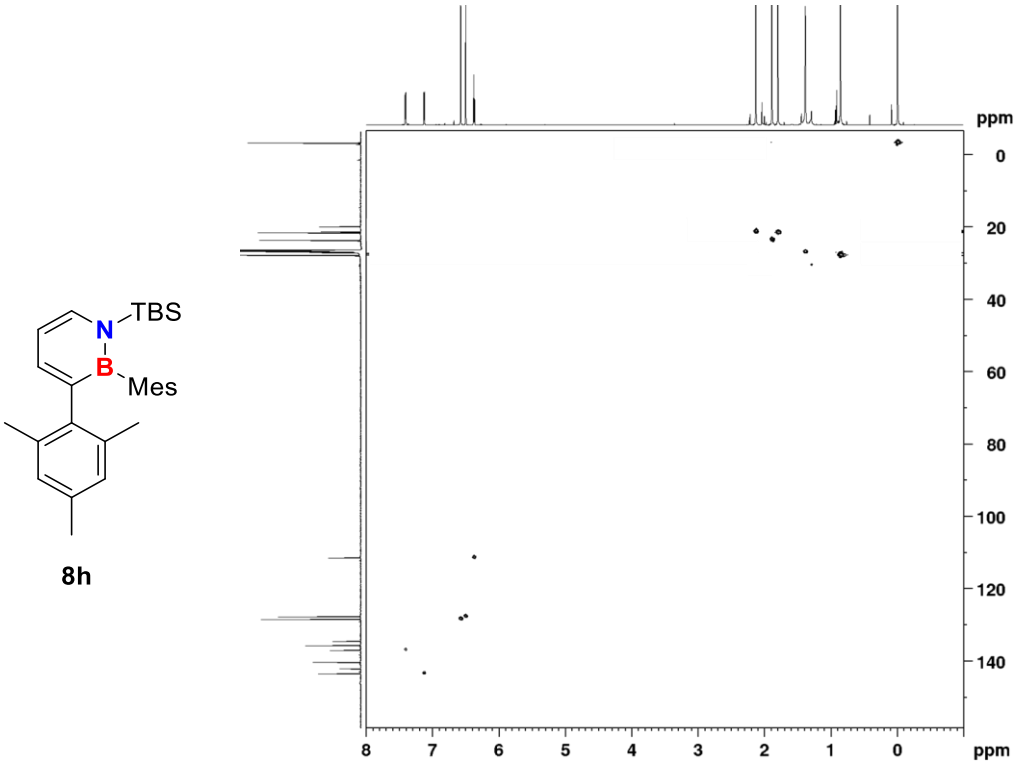


Figure S54. ^{1}H-^{13}C-HSQC-NMR spectrum of compound **8h** in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer.

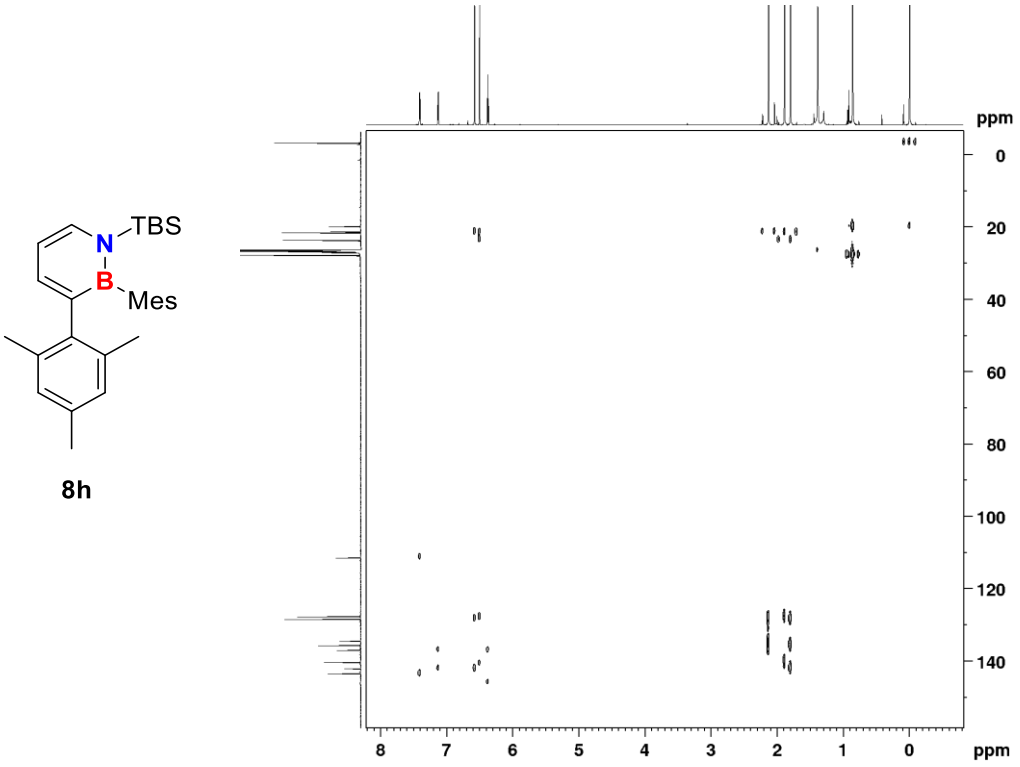
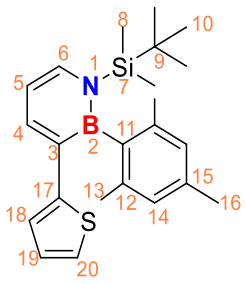


Figure S55. ^{1}H-^{13}C-HMBC-NMR spectrum of compound **8h** in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer.



8i

$C_{23}H_{32}BNSSi$ (393.47 g/mol)

GC-FID: t_r = 41,095 min, conversion = quant.

Isolated yield: 95%

^{1}H-NMR (600 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 7.59 (dd, $^3J_{HH}$ = 6.86 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.10 Hz, 1H, H-4), 7,36 (dd, $^3J_{HH}$ = 6.81 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.10 Hz, 1H, H-6), 6. 84 (dd, $^3J_{HH}$ = 5.11 Hz, $^3J_{HH}$ = 3.11 Hz, 1H, H-20), 6.71 (dd, $^3J_{HH}$ = 5.11 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.30 Hz, 1H, H-21), 6.67 (s, 2H, H-14), 6.37 (dd, $^3J_{HH}$ = 3.11 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.30 Hz, 1H, H-19), 6.37(ps. t, 1H, H-5), 2.24 (s, 3H, H-16), 1.94 (s, 6H, H-13), 0.91 (s, 9H, H-10), -0.01 (s, 6H, H-8) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (151 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 145.9 (C17), 141.7 (C11), 140.5 (C4), 139.8 (C12), 139.2 (C3), 137.4 (C6), 137.4 (C15), 127.9 (C21), 127.8 (C14), 123.5 (C20), 120.2 (C19), 112.1 (C5), 32.8 (*n-hexane*), 30.2 (*n-hexane*), 28.0 (C10), 23.5, 23.1 (C16), 21.5 (C13), 19.9 (C9), 14.4 (*n-hexane*), -2.7 (C8) ppm.

^{11}B-{^{1}H}-NMR (192 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 40.1 ppm.

HR-MS (APCI): m/z calc. For [M+H]+ 394.21950, found 394.21935.

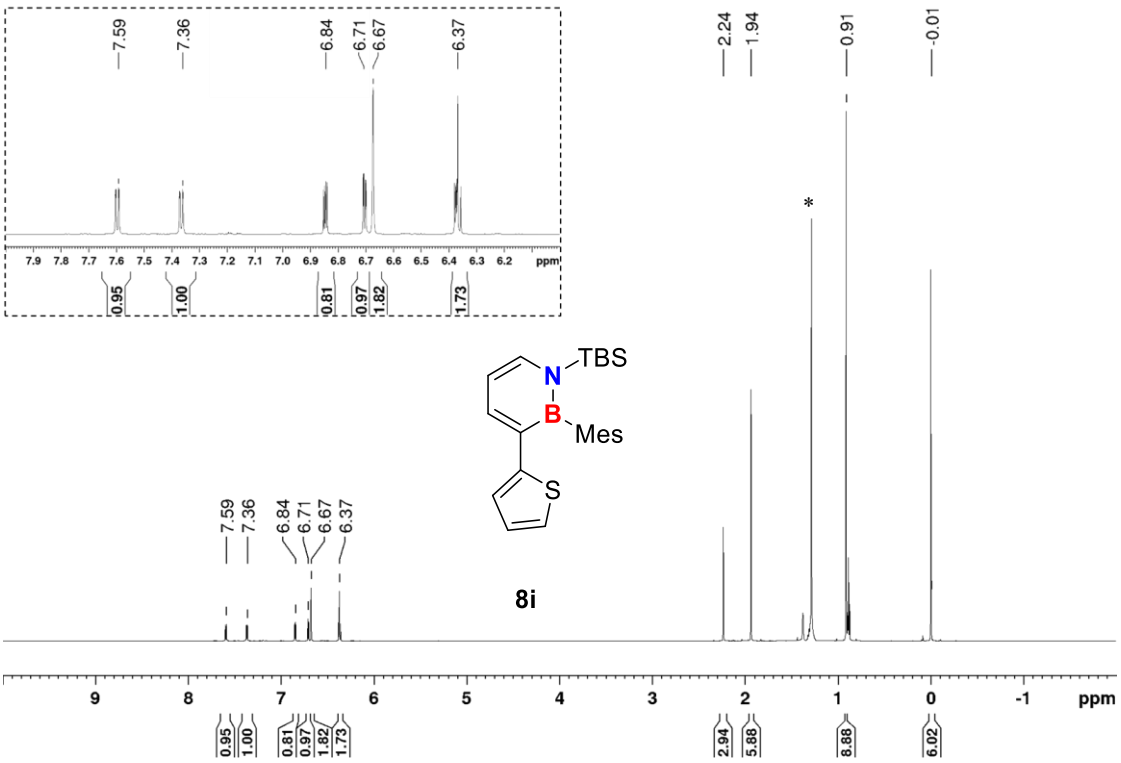


Figure S56. ^{1}H-NMR spectrum of compound **8i** in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer. The enlarged section shows the region between 6 and 8 ppm for a better visibility of the aromatic signals. The solvent signal is marked with an asterisk.

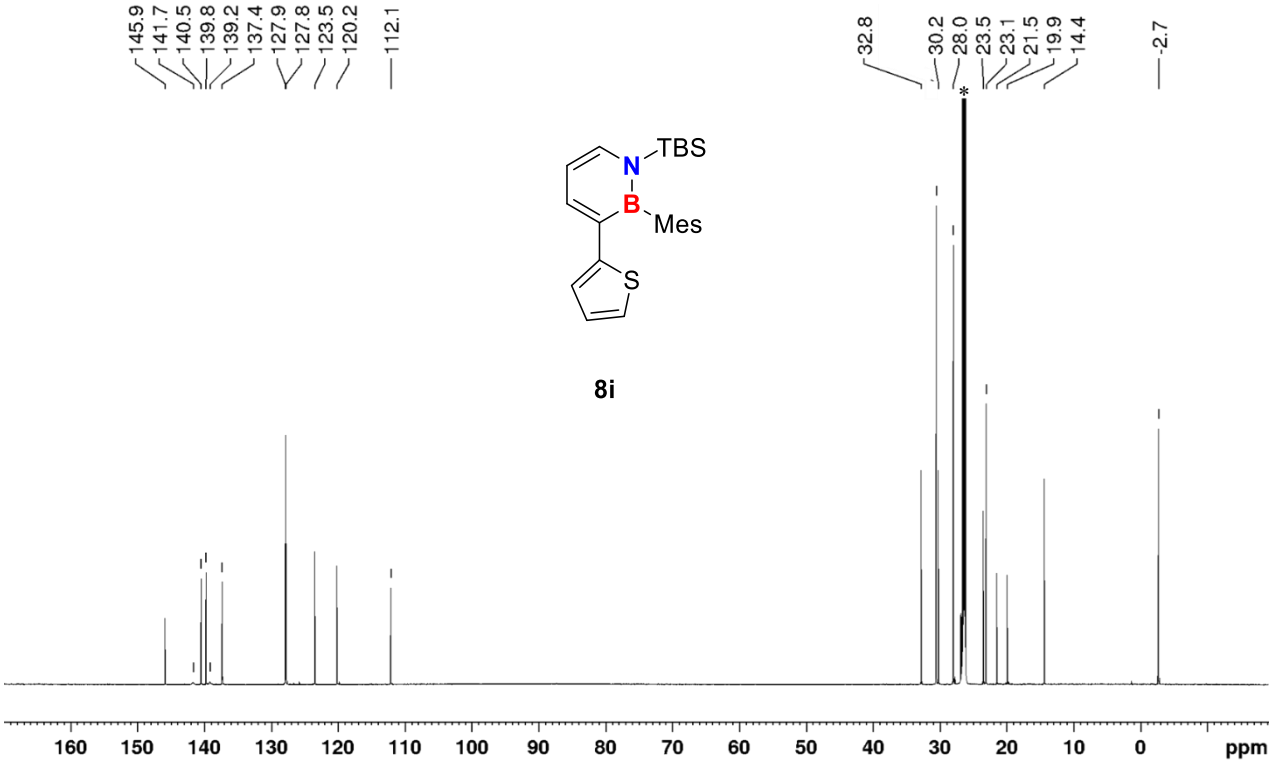


Figure S57. ^{13}C-{^{1}H}-NMR spectrum of compound **8i** in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer. The solvent signal is marked with an asterisk.

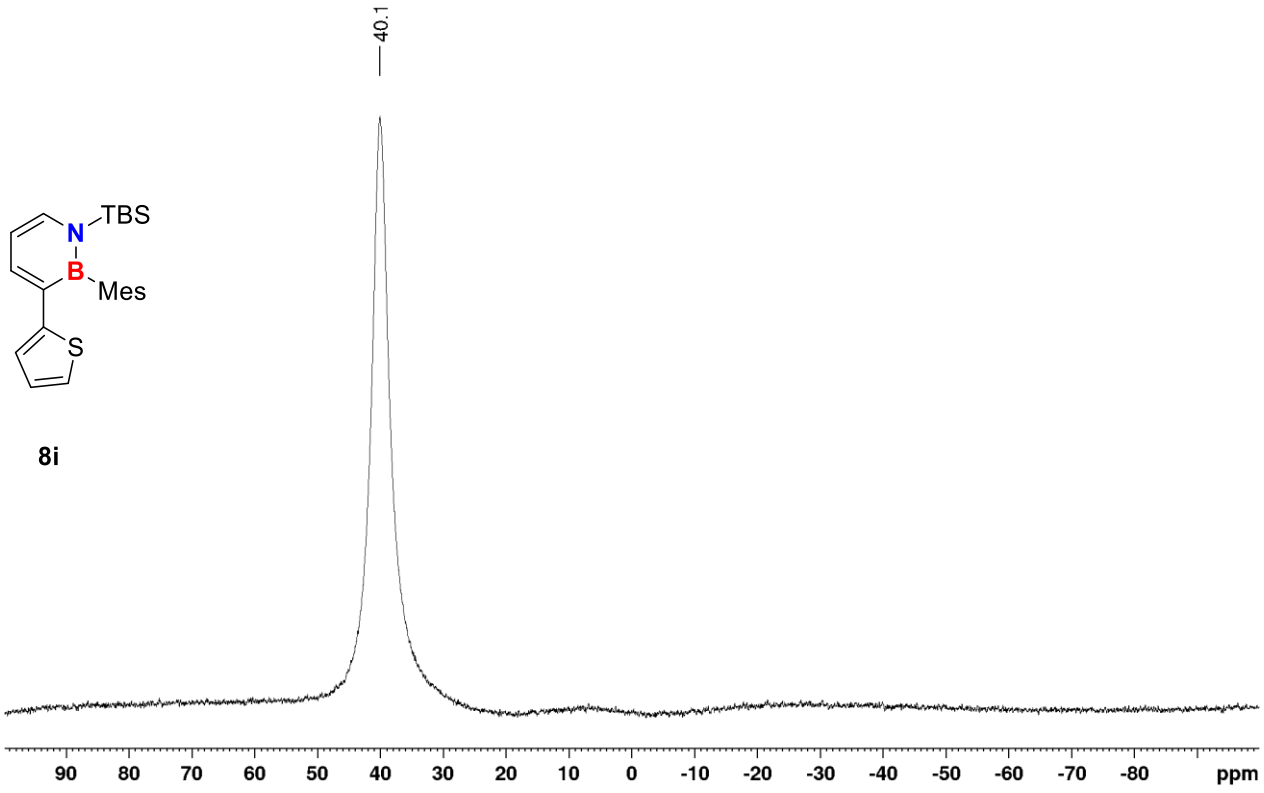


Figure S58. ^{11}B-{^{1}H}-NMR spectrum of compound **8i** in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer.

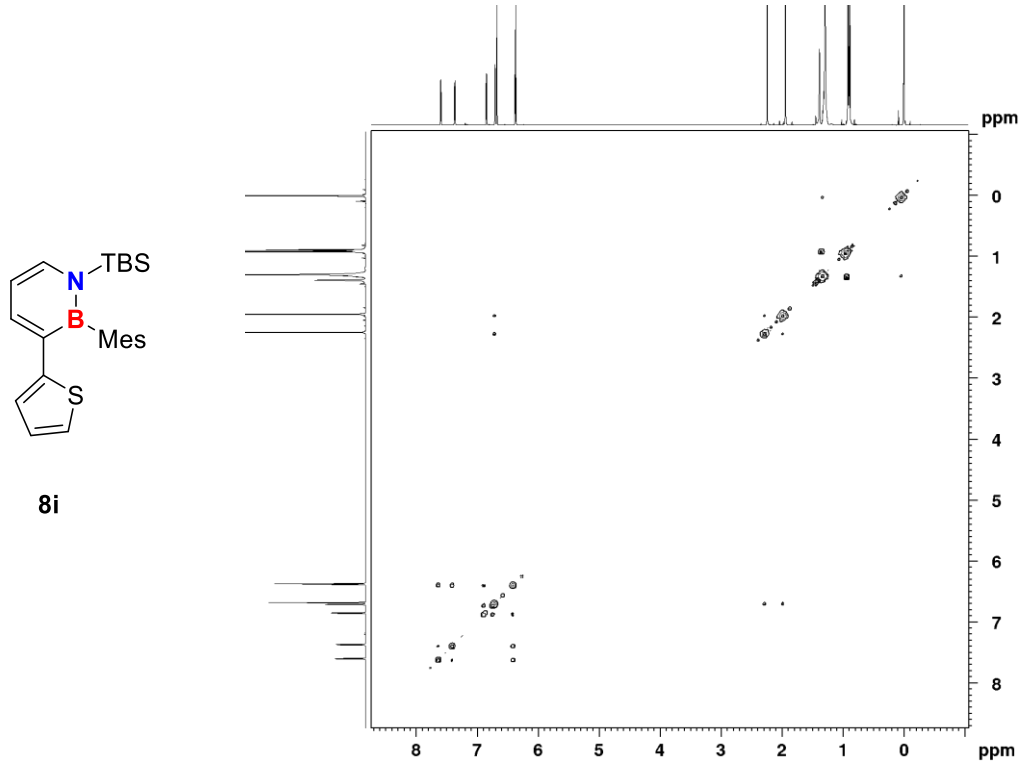


Figure S59. ^{1}H-^{1}H-COSY-NMR spectrum of compound **8i** in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer.

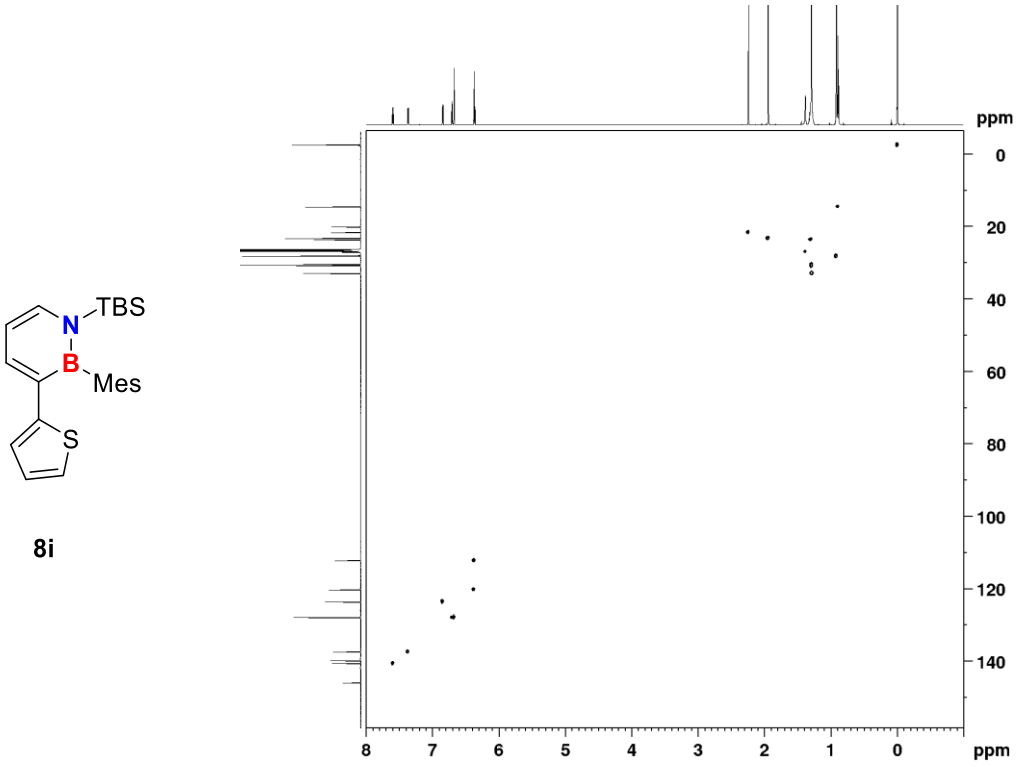


Figure S60. ^{1}H-^{13}C-HSQC-NMR spectrum of compound **8i** in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer.

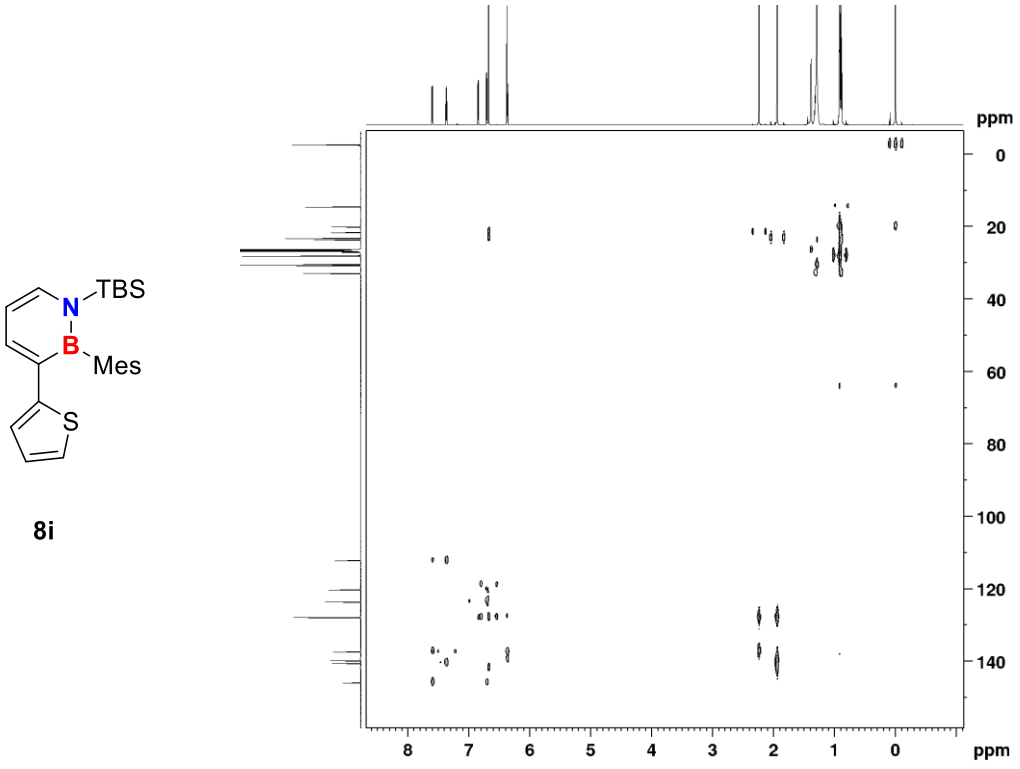
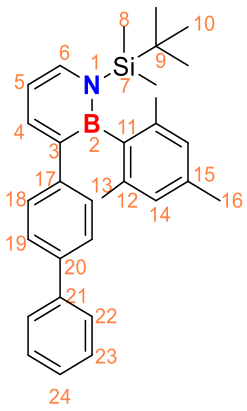


Figure S61. ^{1}H-^{13}C-HMBC-NMR spectrum of compound **8i** in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer.



8j

$C_{31}H_{38}BNSi$ (463.55 g/mol)

GC-FID: t_r = 50.650 min, conversion = 88 %.

Isolated yield: 78%, average of two runs on a 100 µmol scale (76 % and 80%).

^{1}H-NMR (700 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 7.50 (dd, $^3J_{HH}$ = 6.91 Hz, $^4J_{HH}$ = 0.95 Hz, 1H, H-4), 7.42 (dd, $^3J_{HH}$ = 6.87 Hz, $^4J_{HH}$ = 0.95 Hz, 1H, H-6), 7.93 (dm, $^3J_{HH}$ = 8.47 Hz, 2H, H-22), 7.22 (ps. t, 2H, H-23), 7.19 (dm, $^3J_{HH}$ = 8.26 Hz, 2H, H-19), 7.11 (ps.t, 1H, H-24), 6.91 (dm, $^3J_{HH}$ = 8.26 Hz, 2H, H-18), 6.62 (s, 2H, H-14), 6.42 (ps. t, 1H, H-5), 2,19 (s, 3H, H-16), 1.96 (s, 6H, H-13), 0.91 (s, 9H, H-10), 0.01 (s, 6H, H-8) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (151 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 145.2 (C17), 142.3 (C21), 141.9 (C4), 141.1 (C11), 139.7 (C12), 138.7 (C20), 137.8 (C6), 137.1 (C15), 129.0 (C18), 128.8 (C23), 127.7 (C14), 127.3 (C22), 126.9 (C24), 126.5 (C19), 112.3 (C5), 28.0 (C10), 23.4 (C13), 21.5 (C16), 19.9 (C9), -2.8 (C8) ppm.

^{11}B-{^{1}H}-NMR (192 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 40.0 ppm.

HR-MS (APCI): m/z calc. For [M+H]+ 463.28669, found 463.28659.

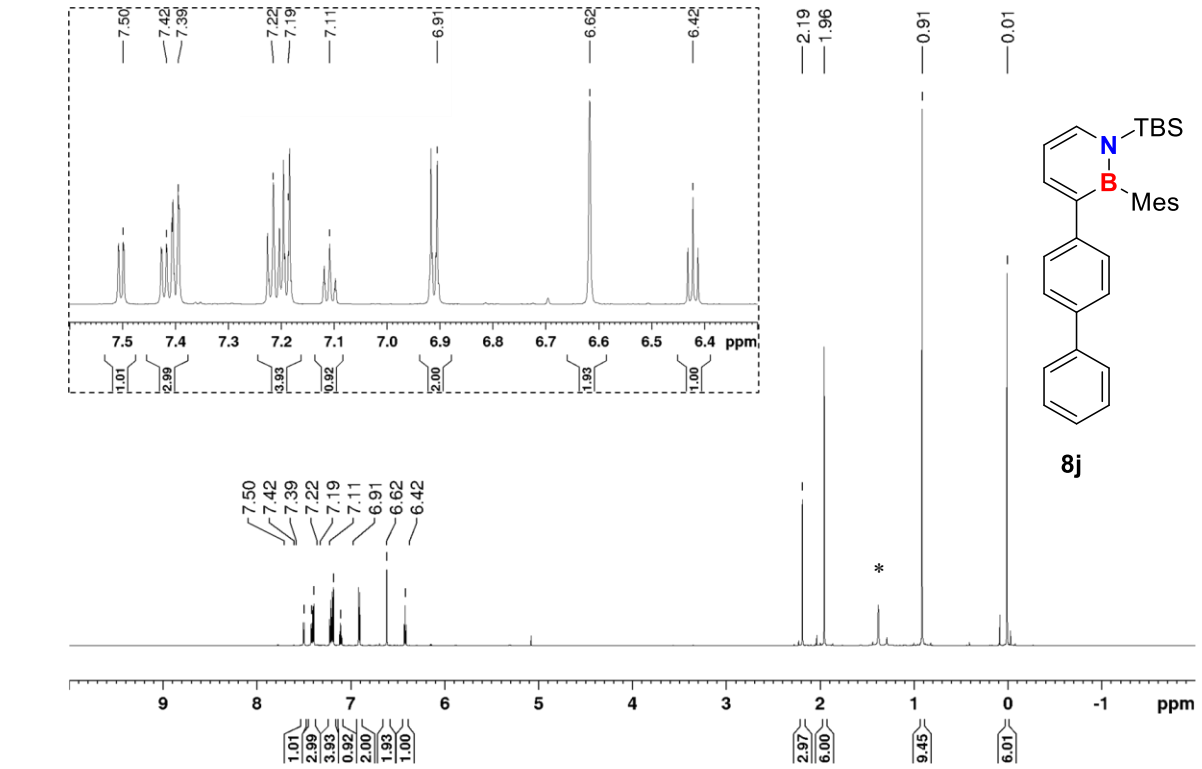


Figure S62. ^{1}H-NMR spectrum of compound **8j** in C_6D_{12} measured at a 700 MHz spectrometer. The enlarged section shows the region between 6.3 and 7.6 ppm for a better visibility of the aromatic signals. The solvent signal is marked with an asterisk.

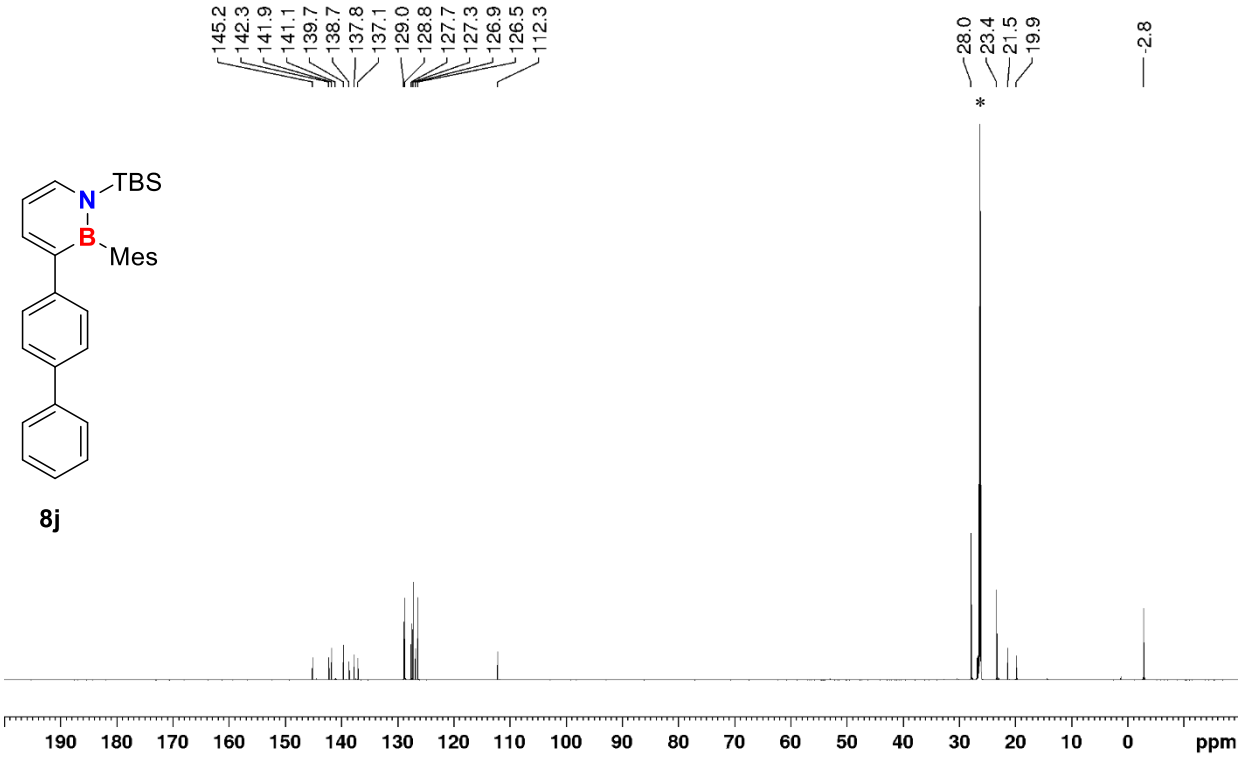


Figure S63. ^{13}C-{^{1}H}-NMR spectrum of compound **8j** in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer. The solvent signal is marked with an asterisk.

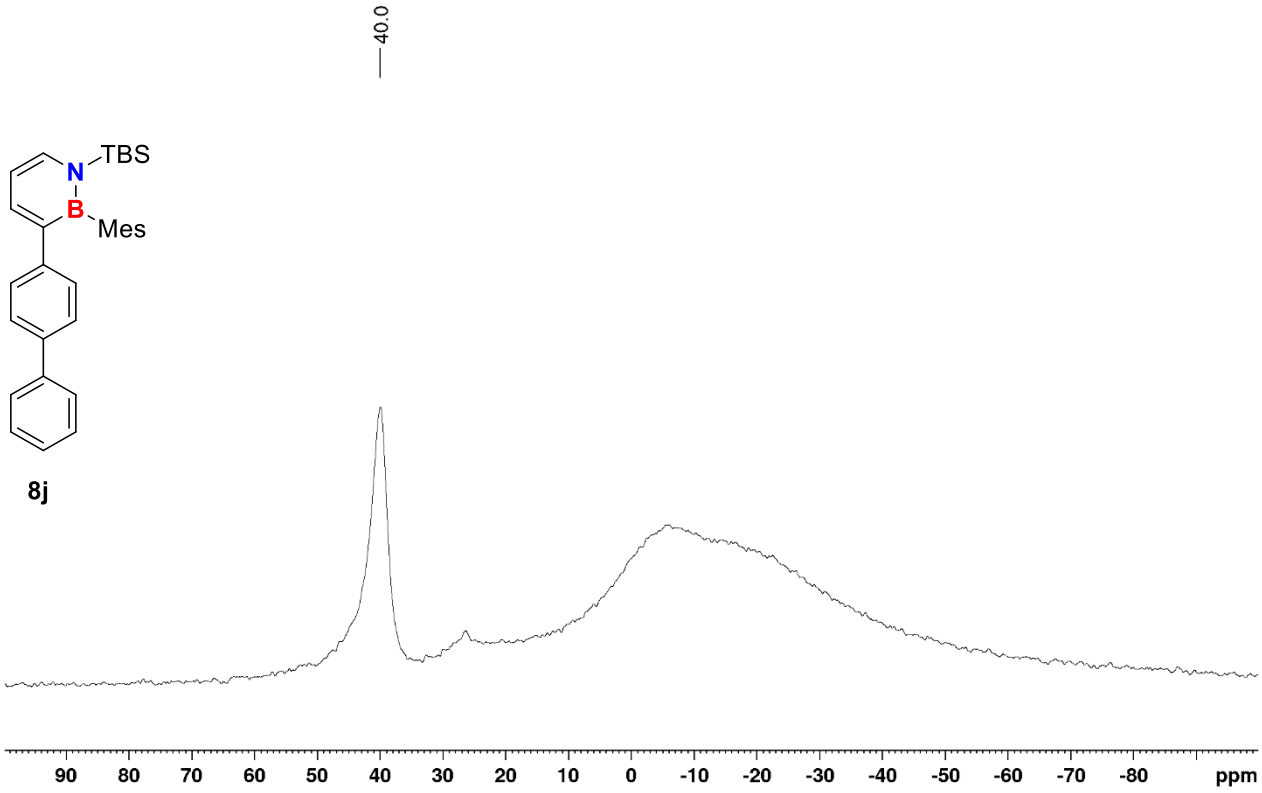


Figure S64. ^{11}B-{^{1}H}-NMR spectrum of compound **8j** in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer. The broad signal between -30 and 30 ppm corresponds to the borosilicate glass of the NMR tube.

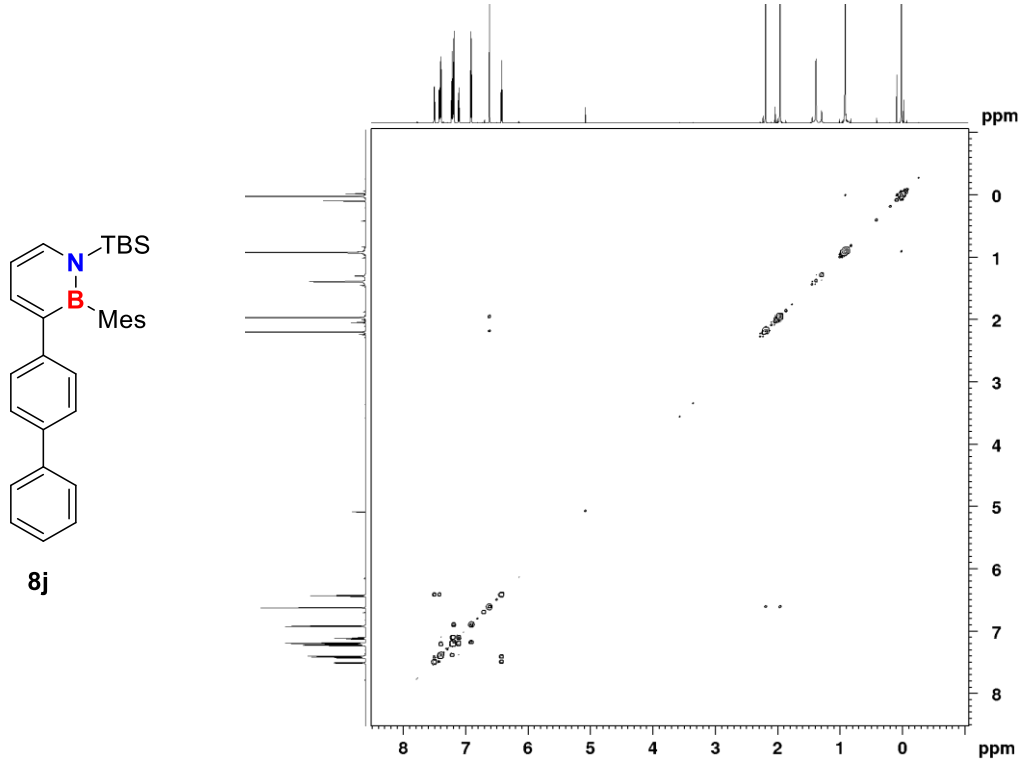


Figure S65. ^{1}H-^{1}H-COSY-NMR spectrum of compound **8j** in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer.

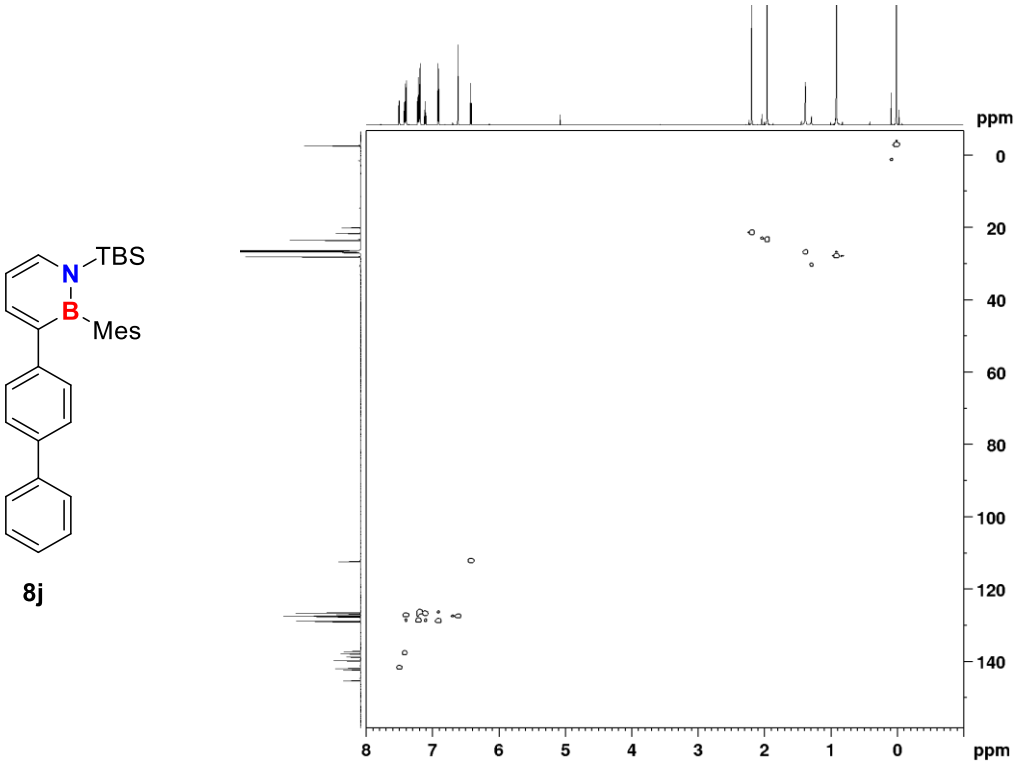


Figure S66. ^{1}H-^{13}C-HSQC-NMR spectrum of compound **8j** in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer.

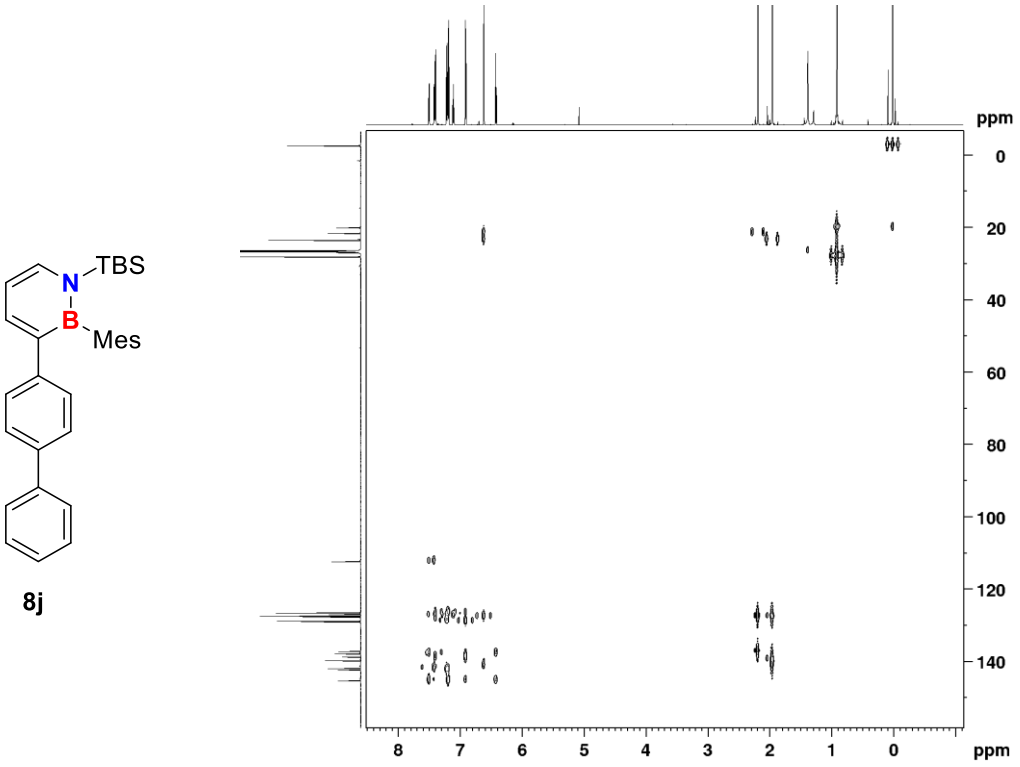


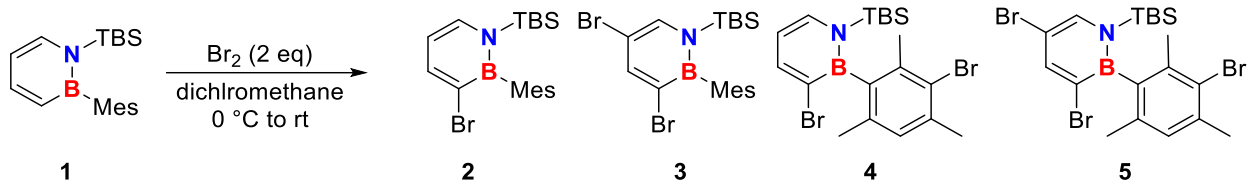
Figure S67. ^{1}H-^{13}C-HMBC-NMR spectrum of compound **8j** in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer.

Upsacaling experiment: **1-(*tert*-Butyldimethylsilyl)-2-mesityl-3-(4-methoxyphenyl)-1,2-dihydro-1,2-azaborinine (8c)**

The synthesis was carried out according to a procedure by Yang *et al*. with modifications.[6]

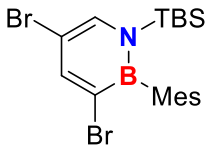
3-Bromo-1-(*tert*-butyldimethylsilyl)-2-mesityl-1,2-dihydro-1,2-azaborinine (0.2977 g, 0.76 mmol, 1 eq), 4-methoxyphenylboronic acid (0.150 g, 1 mmol, 1.3 eq), dry Cs_2CO_3 (0.495 g, 1.5 mmol, 2 eq), $Pd_2(dba)_3$ (14 mg, 0.015 mmol, 2 mol%) and S-BIDIME (12.6 mg, 0.038 mmol, 6 mol%) were solved in dry, degassed toluene (12 mL) and degassed water (2.5 mL). The reaction mixture was allowed to stir for 16 h at 50 °C. Distilled water (10 mL) was added and the aqueous layer was extracted three times with n-hexane (10 mL). The combined organic layers were dried over $MgSO_4$. After removing of the solvent, the crude product was purified by column chromatography (silica, *n*-hexane/dichloromethane gradient). The product **8c** was obtained as colorless crystals (0.3062 g, 97%).

Synthesis of two and trifold brominated dihydroazaborinines 2-5



1 **2** **3** **4** **5**

1-(*tert*-butyldimethylsilyl)-2-mesityl-1,2-dihydro-1,2-azaborinine (**1**) (1 g, 3.2 mmol, 1 eq) was solved in dichloromethane (10 mL) and cooled to 0 °C. A solution of bromine (0.18 mL, 7 mmol, 2.2 eq) in dichloromethane (10 mL) was added dropwise over 1 h. The reaction mixture was stirred for 30 minutes at 0 °C. The solution was allowed to reach room temperature and stirred for another 30 minutes, before a saturated solution of Na_2S0_3 (20 mL) was added. The aqueous layer was extracted three times with *n*-hexane (15 mL) and the combined organic layers were dried over $MgSO_4$. After removing of the solvent, the crude product was purified by column chromatography (silica, *n*-hexane/dichloromethane gradient). This yielded a pure fraction of dihydroazaborinine **3**, a mix of the dihydroazaborinines **2**-**3**, a mix of compounds **3** and **4** and a mixture of **3** and **5**. All mixtures were further purified *via* GPC size exclusion chromatography (*n*-hexane/dichloromethane 20/80). In this way, it was possible to obtain pure fractions of the different brominated dihydroazaborinines **3**-**5**. However, complete baseline separation could not be achieved for all compounds, which reduces the yield. Ultimately, the following yields were achieved: **2** (156.1 mg, 13 %), **3** (464.4 mg, 31%), **4** (431.5 mg,29%) and **5** (164.2 mg, 9%).



3

$C_{19}H_{28}BBr_2NSi$ (469.14 g/mol)

^{1}H-NMR (600 MHz, **CD_2Cl_2**): δ = 8.00 (d, $^{3}J_{HH}$ = 6.91 Hz, 1H, H-4), 7.61 (d, $^{3}J_{HH}$ = 6.91 Hz, 1H, H-6), 6.80 (s, 2H, H-14), 2.29 (s, 3H, H-16), 2.05 (s, 6H, H-13), 0.93 (s, 9H, H-10), 0.00 (s, 6H, H-8) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (151 MHz, **CD_2Cl_2**): δ = 147.3 (C4), 139.4 (C12), 138.7 (C11), 138.5 (C6), 137.8 (C15), 132.7 (C3), 127.4 (C14), 104.7 (C5), 27.5 (C10), 22.9 (C13), 21.4 (C16), 19.5 (C9), -3.1 (C8) ppm.

^{11}B-{^{1}H}-NMR (192 MHz, **CD_2Cl_2**): δ = 39.0 ppm.

HR-MS (ESI): m/z calc. For [M+Na]+ 490.03430, found 490.03507.

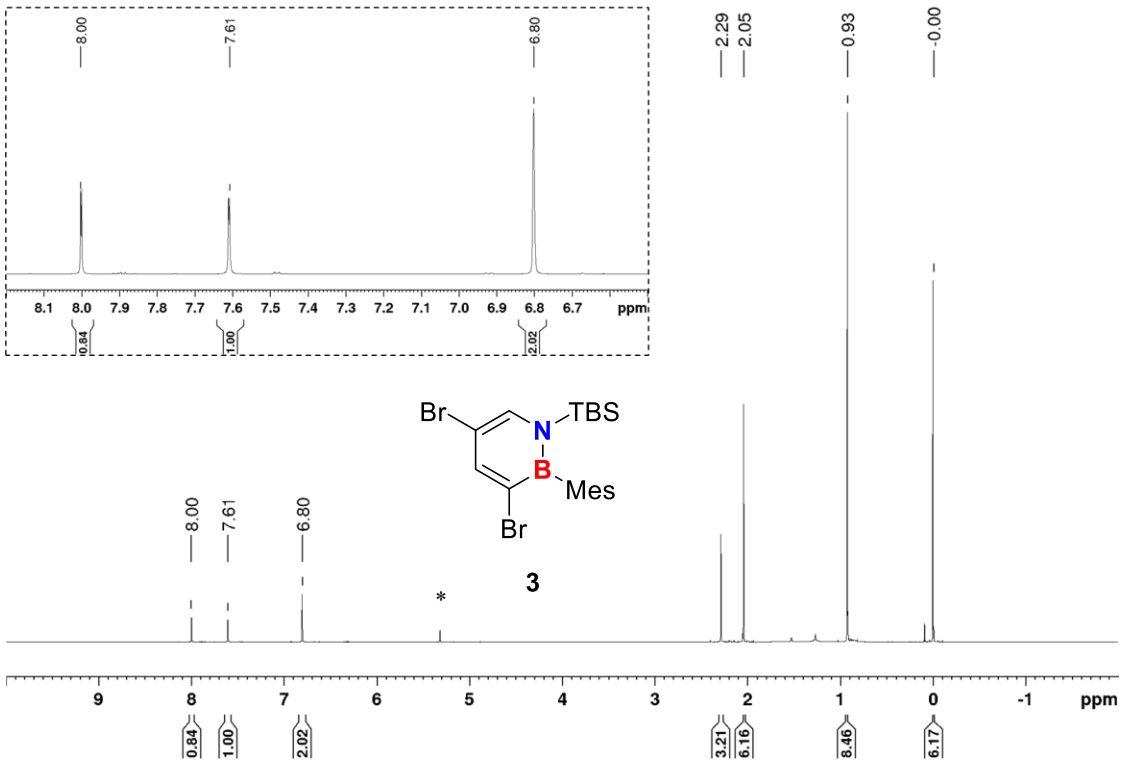


Figure S68. ^{1}H-NMR spectrum of compound **3** in CD_2Cl_2 measured at a 600 MHz spectrometer. The enlarged section shows the region between 6.5 and 8.2 ppm for a better visibility of the aromatic signals. The solvent signal is marked with an asterisk.

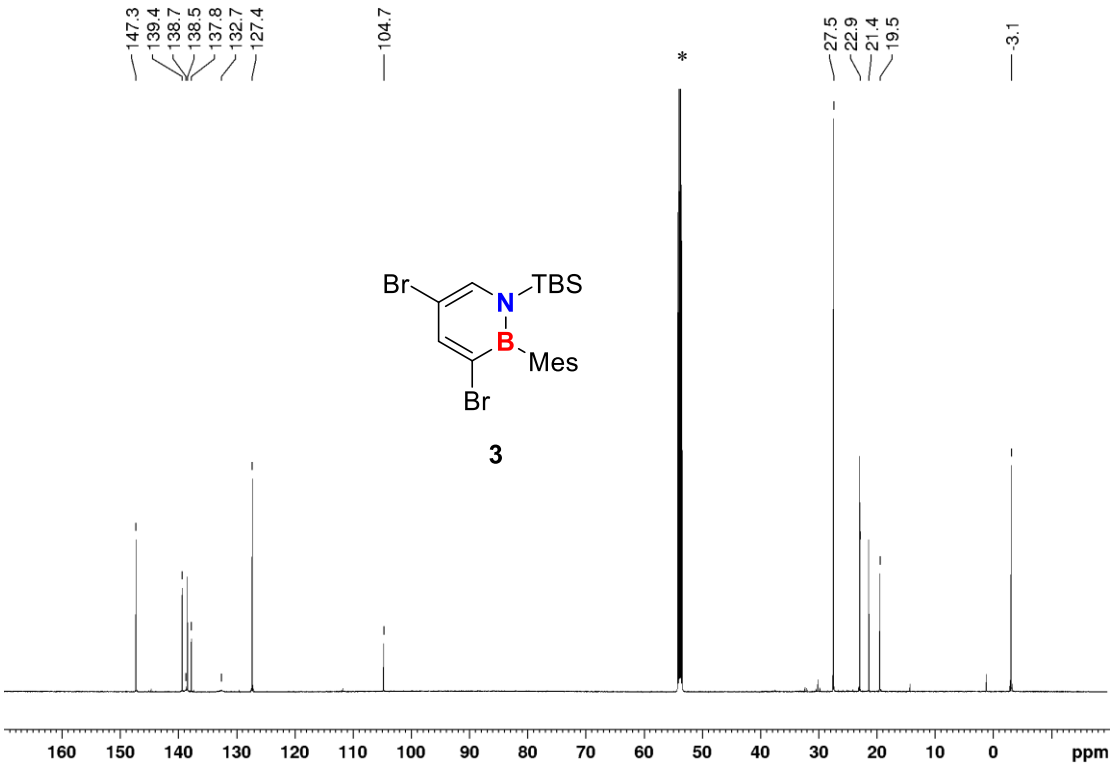


Figure S69. ^{13}C-{^{1}H}-NMR spectrum of compound **3** in CD_2Cl_2 measured at a 600 MHz spectrometer. The solvent signal is marked with an asterisk.

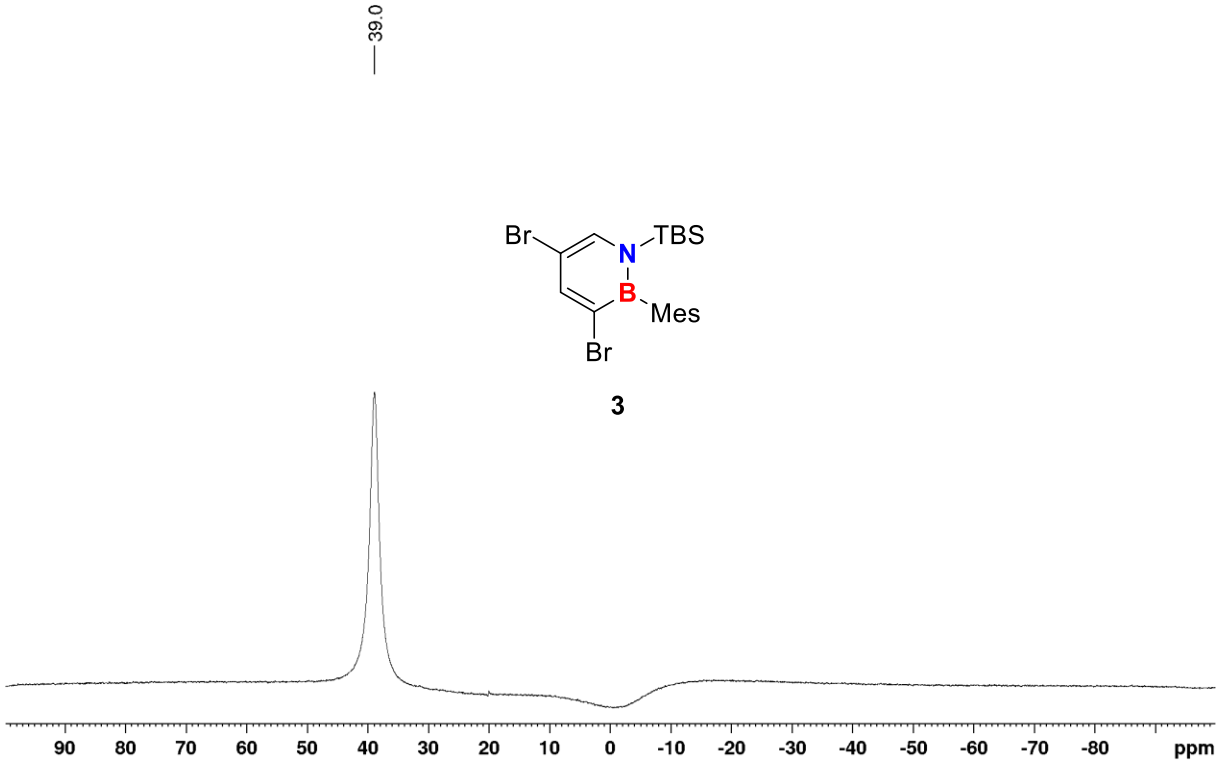


Figure S70. ^{11}B-{^{1}H}-NMR spectrum of compound **3** in CD_2Cl_2 measured at a 600 MHz spectrometer.

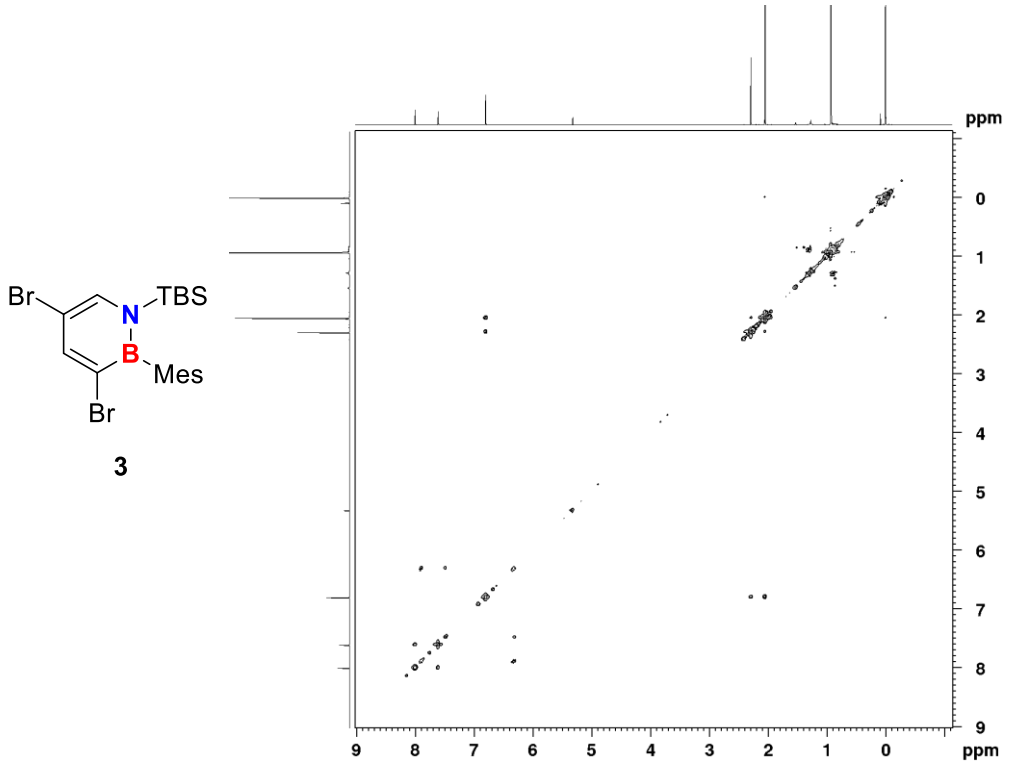


Figure S71. ^{1}H-^{1}H-COSY-NMR spectrum of compound **3** in CD_2Cl_2 measured at a 600 MHz spectrometer.

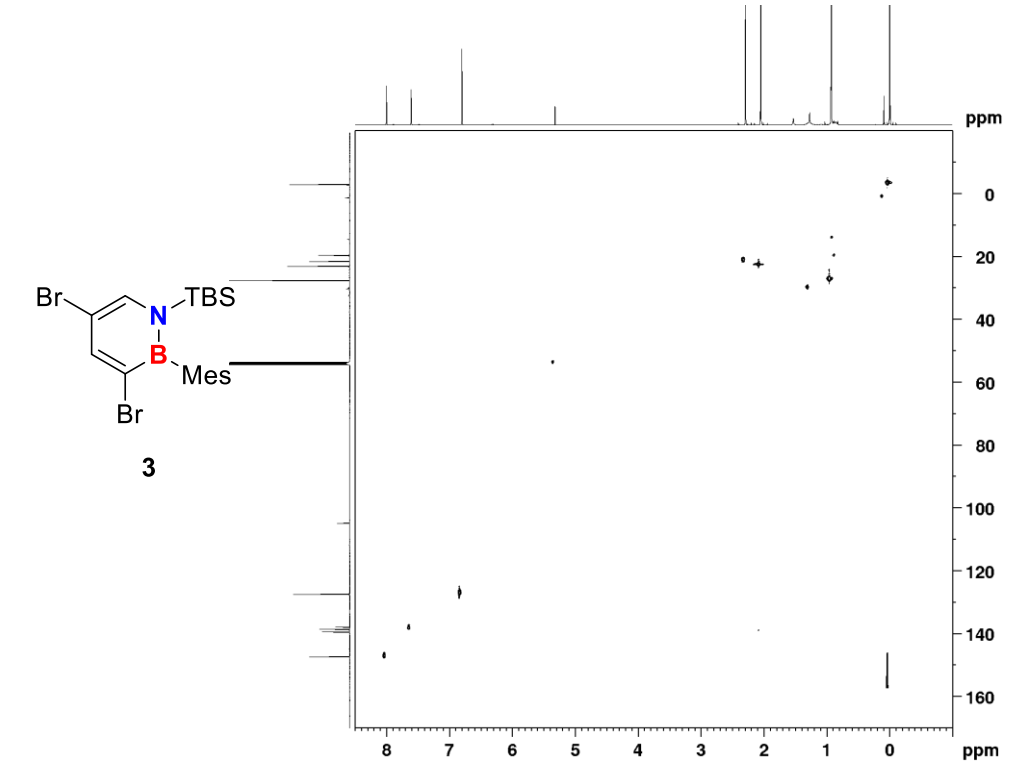


Figure S72. ^{1}H-^{13}C-HSQC-NMR spectrum of compound **3** in CD_2Cl_2 measured at a 600 MHz spectrometer.

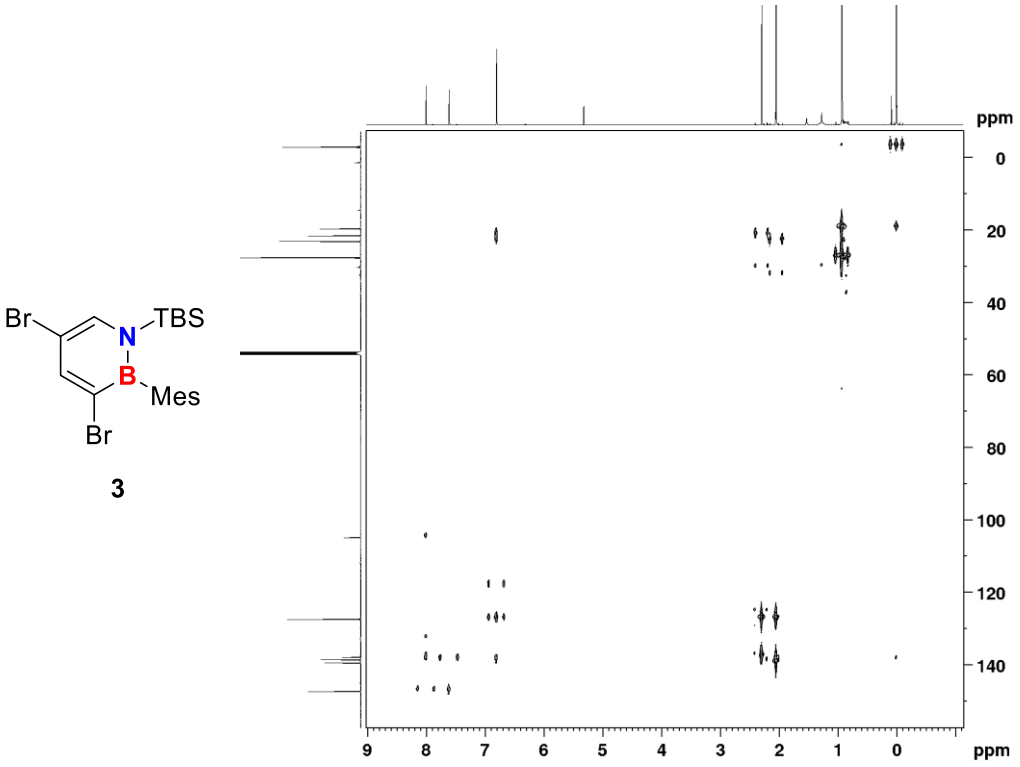
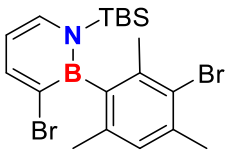


Figure S73. ^{1}H-^{13}C-HMBC-NMR spectrum of compound **3** in CD_2Cl_2 measured at a 600 MHz spectrometer.



4

$C_{19}H_{28}BBr_2NSi$ (469.14 g/mol)

^{1}H-NMR (600 MHz, **CD_2Cl_2**): δ = 7.91 (dd, $^3J_{HH}$ = 7.23 Hz, $^4J_{HH}$ = 0.88 Hz, 1H, H-4), 7.48 (dd, $^3J_{HH}$ = 6.81 Hz, $^4J_{HH}$ = 0.88 Hz, 1H, H-6), 6.91 (s, 2H, H-17), 6.34 (ps.t, 1H, H-5), 2.40 (s, 3H, H-16), 2.20 (s, 3H, H-13), 2.01 (s, 3H, H-19), 0.91 (s, 9H, H-10), 0.03 (s, 3H, H-8), -0.06 (s, 3H, H-8) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (151 MHz, **CD_2Cl_2**): δ = 145.1 (C4), 142.7 (C11), 138.9 (C12), 138.6 (C6), 138.3 (C18), 137.6 (C15), 131.8 (C3), 129.6 (C17), 125.3 (C14), 112.1 (C5), 27.5 (C10), 25.1 (C13), 24.1 (C16), 22.4 (C19), 19.5 (C9), -2.9 (C8) ppm.

^{11}B-{^{1}H}-NMR (192 MHz, **CD_2Cl_2**): δ = 38.6 ppm.

HR-MS (ESI): m/z calc. For [M+Na]+ 490.03430, found 490.03458.

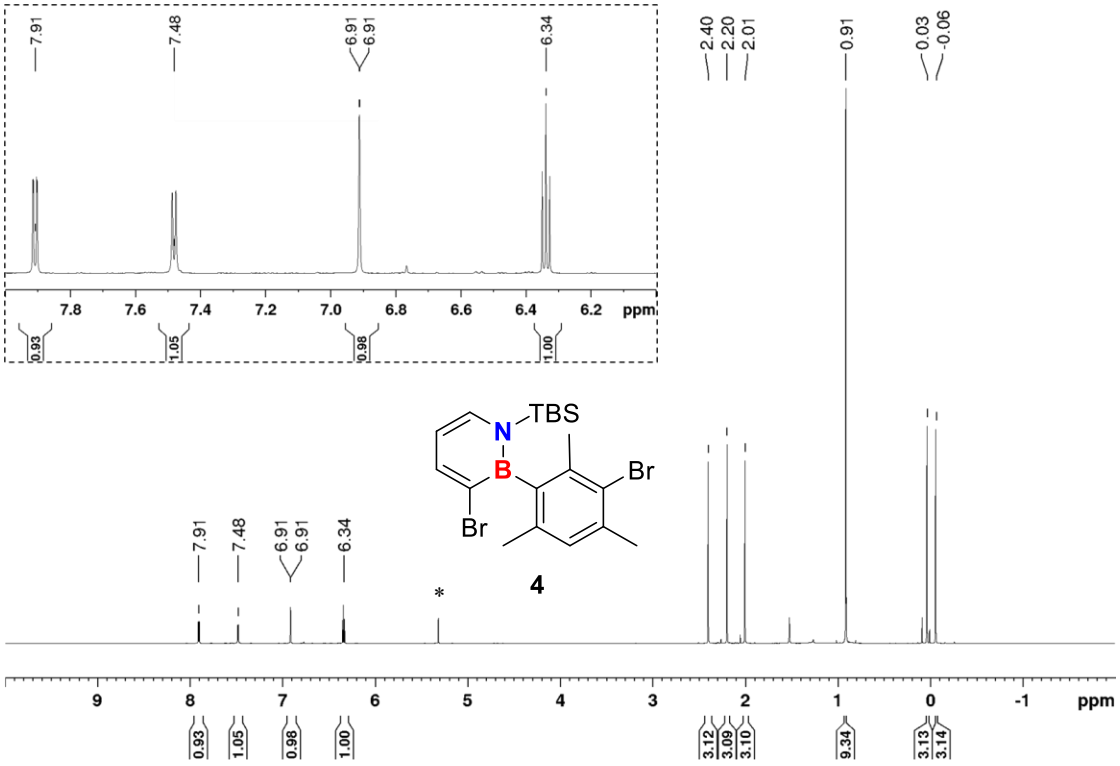


Figure S74. ^{1}H-NMR spectrum of compound **4** in CD_2Cl_2 measured at a 600 MHz spectrometer. The enlarged section shows the region between 5 and 8 ppm for a better visibility of the aromatic signals. The solvent signal is marked with an asterisk.

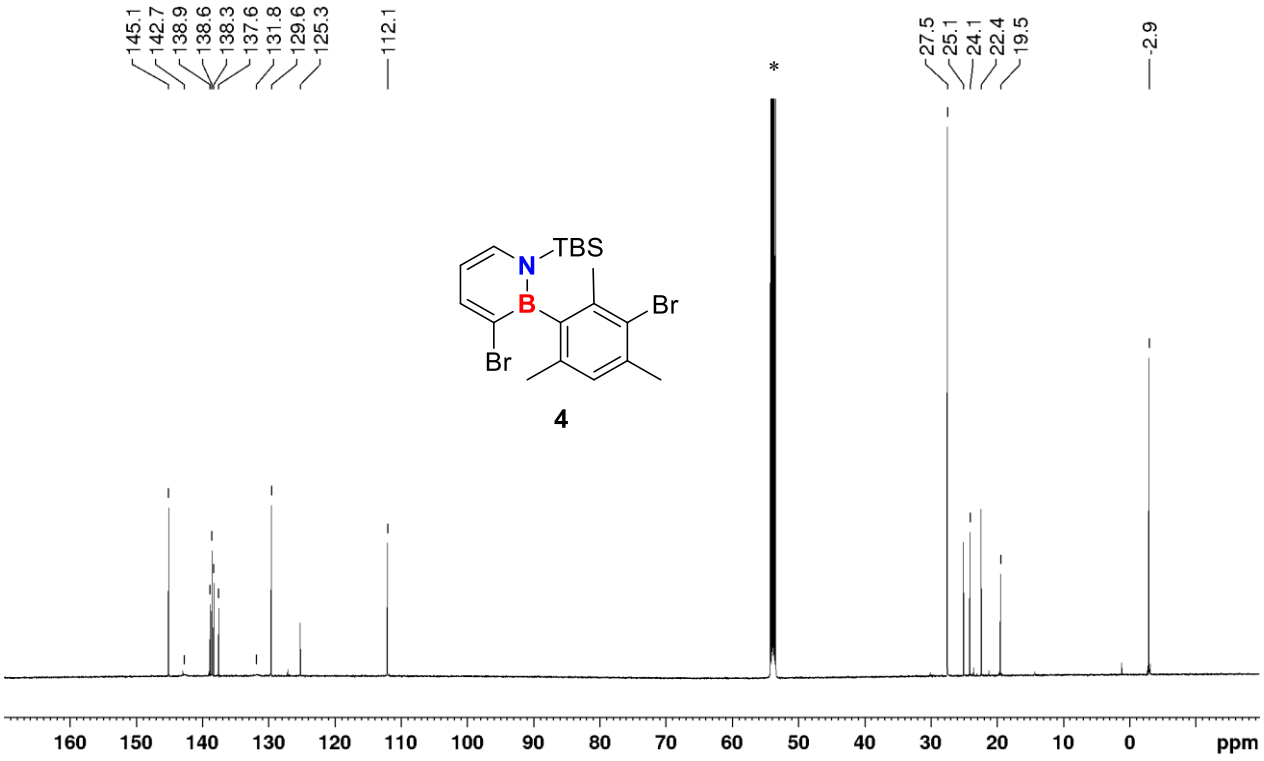


Figure S75. ^{13}C-{^{1}H}-NMR spectrum of compound **4** in CD_2Cl_2 measured at a 600 MHz spectrometer. The solvent signal is marked with an asterisk.

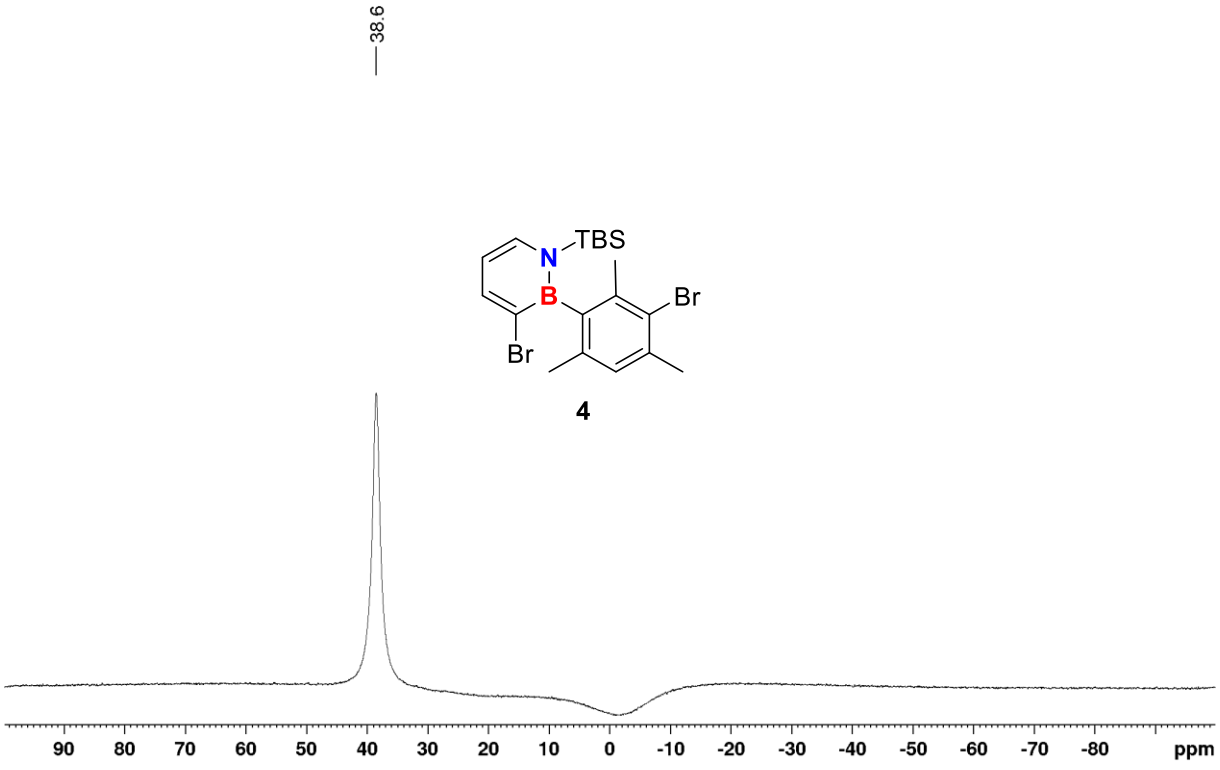


Figure S76. ^{11}B-{^{1}H}-NMR spectrum of compound **4** in CD_2Cl_2 measured at a 600 MHz spectrometer.

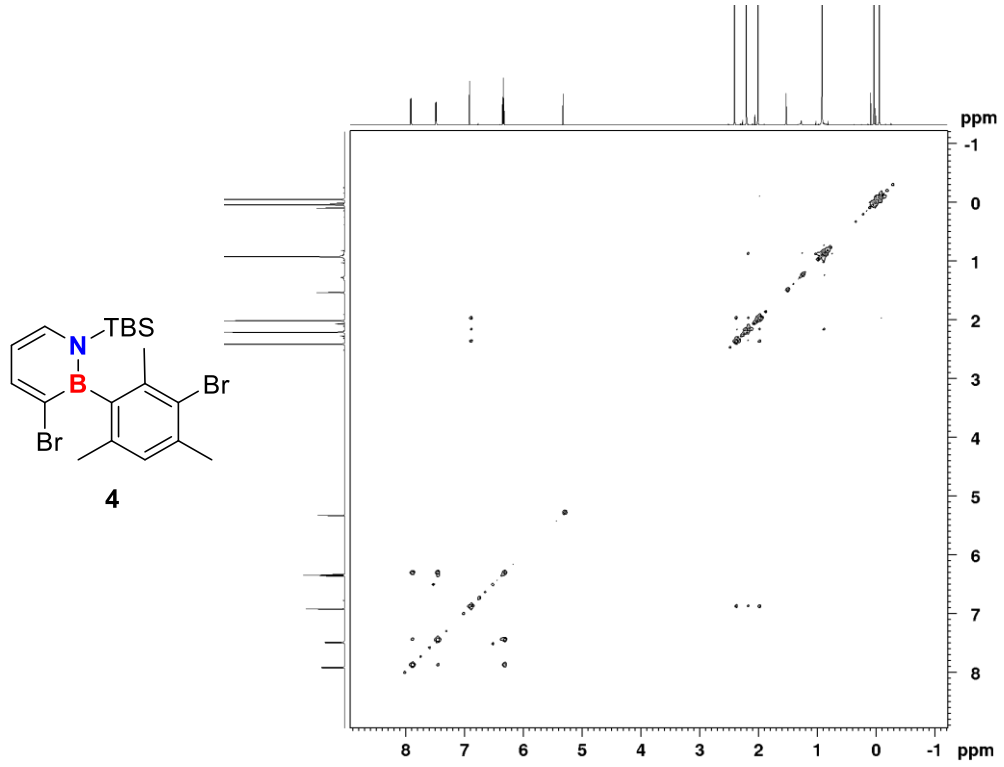


Figure S77. ^{1}H-^{1}H-COSY-NMR spectrum of compound **4** in CD_2Cl_2 measured at a 600 MHz spectrometer.

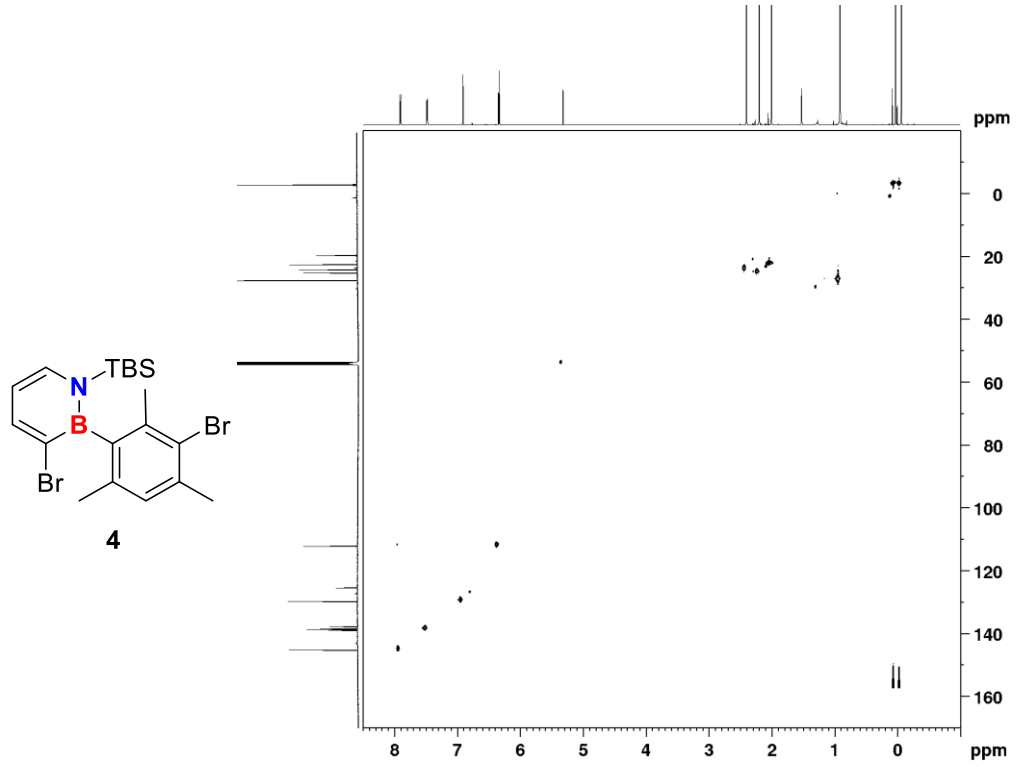


Figure S78. ^{1}H-^{13}C-HSQC-NMR spectrum of compound **4** in CD_2Cl_2 measured at a 600 MHz spectrometer.

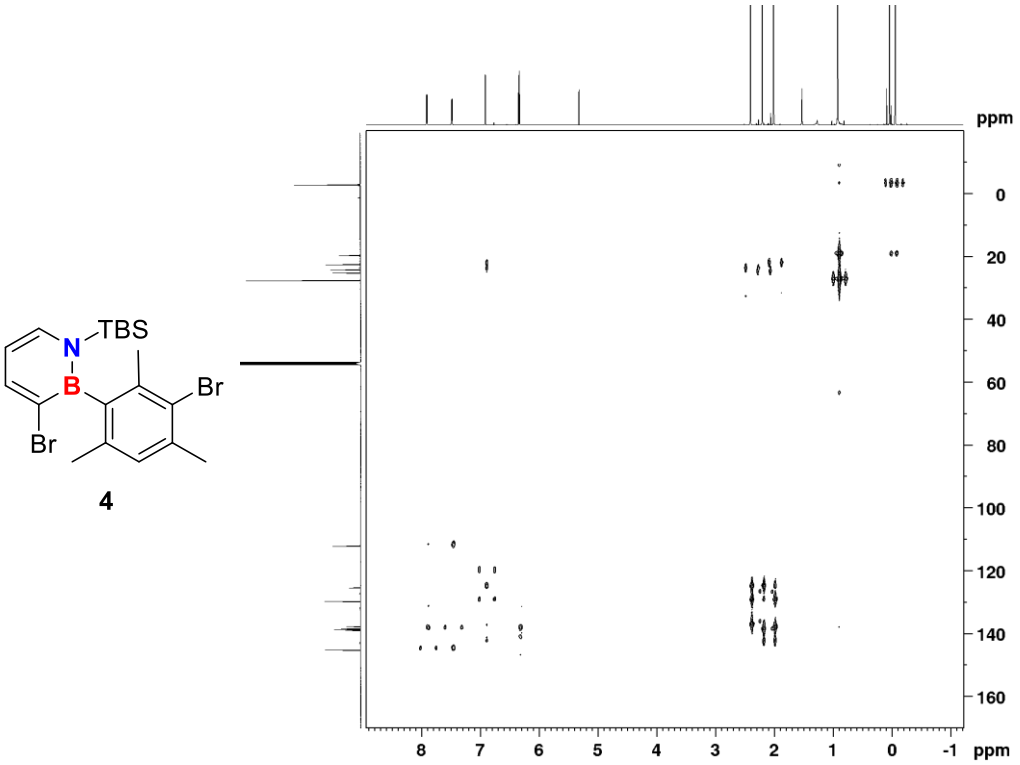
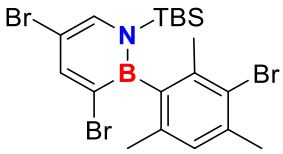


Figure S79. ^{1}H-^{13}C-HMBC-NMR spectrum of compound **4** in CD_2Cl_2 measured at a 600 MHz spectrometer.



5

$C_{19}H_{28b}Br_3NSi$ (548.04 g/mol)

^{1}H-NMR (600 MHz, **CD_2Cl_2**): δ = 8.02 (d, $^4J_{HH}$ = 1.66 Hz, 1H, H-4), 7.61 (d, $^4J_{HH}$ = 1.66 Hz, 1H, H-6), 6.92 (s, 1H, H-17), 2.40 (s, 3H, H-16), 2.19 (s, 3H, H-13), 2.00 (s, 3H, H-19), 0.92 (s, 9H, H-10), 0.05 (s, 3H, H-8), -0.05 (s, 3H, H-8) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (151 MHz, **CD_2Cl_2**): δ = 147.7 (C4), 141.5 (C11), 138.9 (C12), 138.4 (C6), 138.3 (C17), 138.0 (C15), 132.2 (C3), 129.7 (C17), 125.4 (C14), 105.0 (C5), 27.4 (C10), 25.1 (C13), 24.1 (C16), 22.4 (C19), 19.5 (C9), -3.0 (C8) ppm.

^{11}B-{^{1}H}-NMR (192 MHz, **CD_2Cl_2**): δ = 38.2 ppm.

HR-MS (ASAP): m/z calc. For [M]·+ 547.9599, found 547.9613.

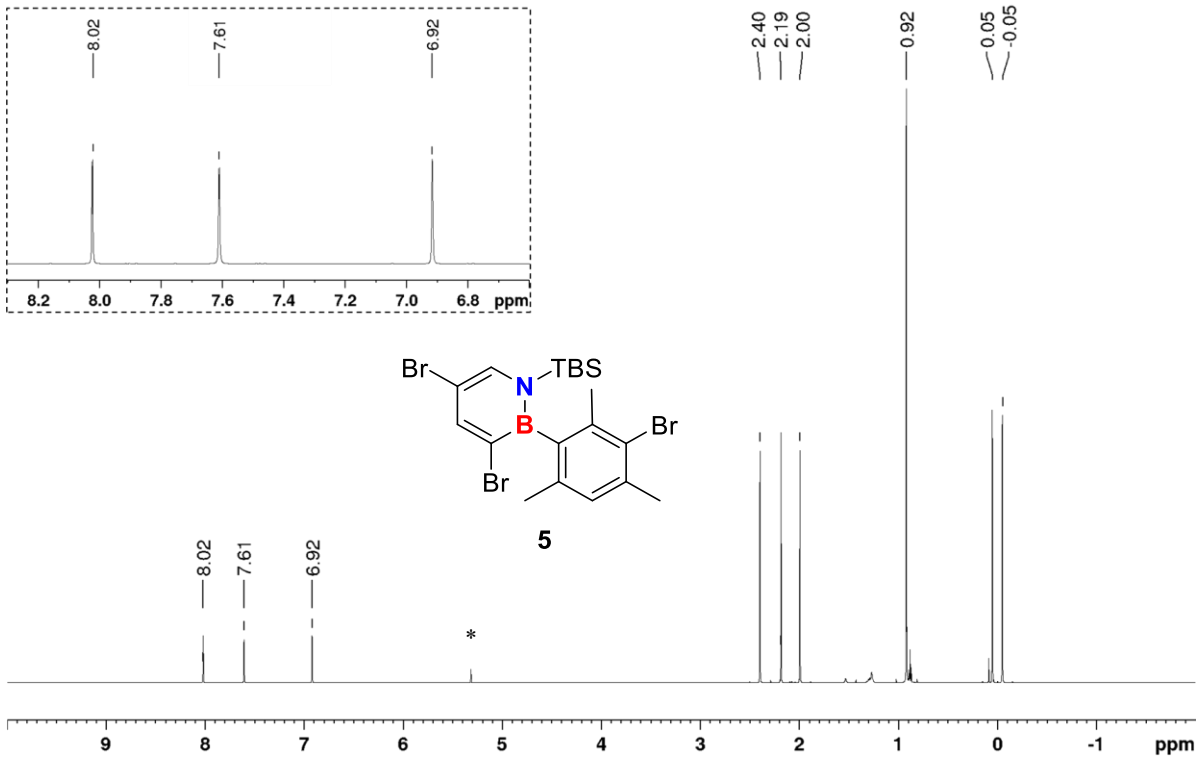


Figure S80. ^{1}H-NMR spectrum of compound **5** in CD_2Cl_2 measured at a 600 MHz spectrometer. The enlarged section shows the region between 6.5 and 8.2 ppm for a better visibility of the aromatic signals. The solvent signal is marked with an asterisk.

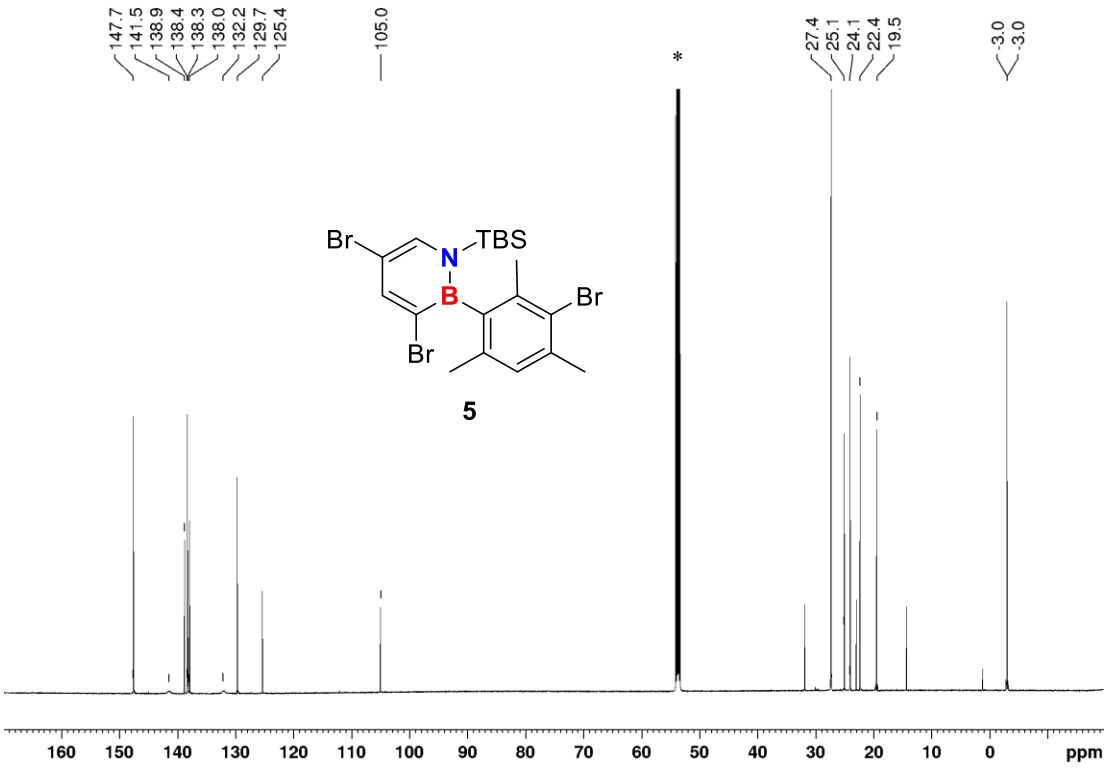


Figure S81. ^{13}C-{^{1}H}-NMR spectrum of compound **5** in CD_2Cl_2 measured at a 600 MHz spectrometer. The solvent signal is marked with an asterisk.

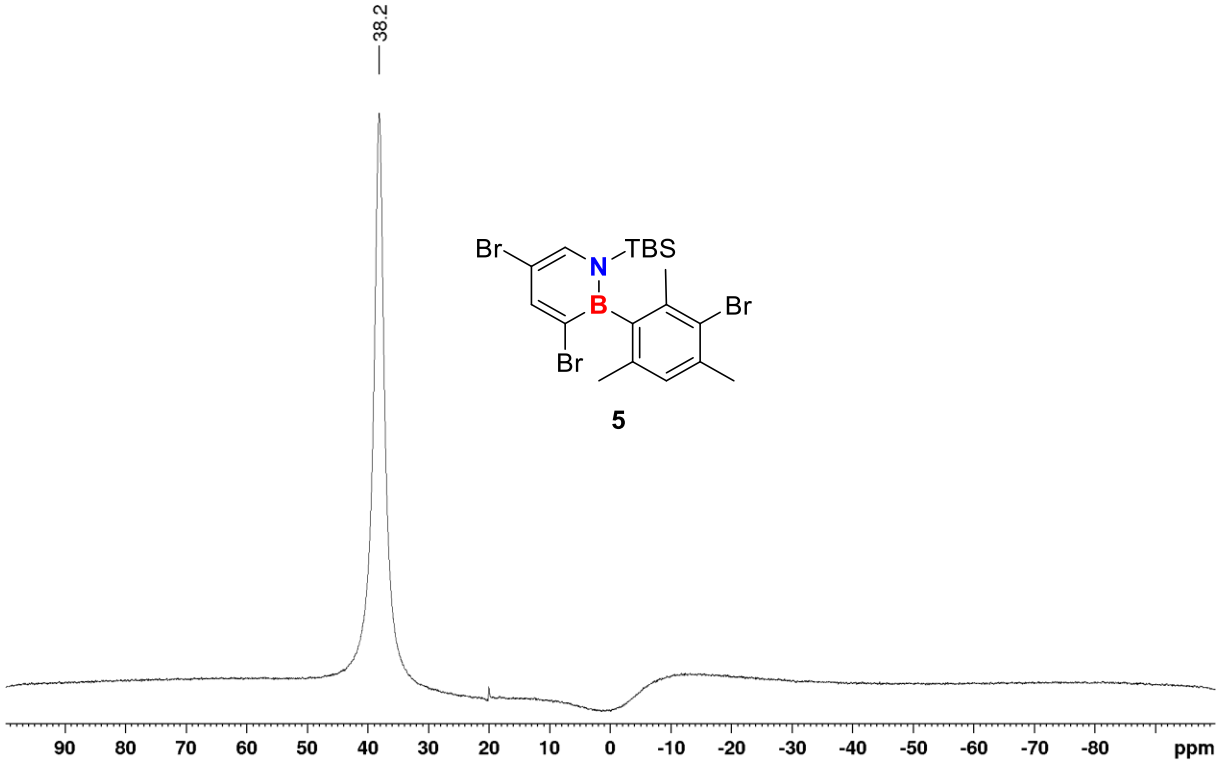


Figure S82. ^{11}B-{^{1}H}-NMR spectrum of compound **5** in CD_2Cl_2 measured at a 600 MHz spectrometer.

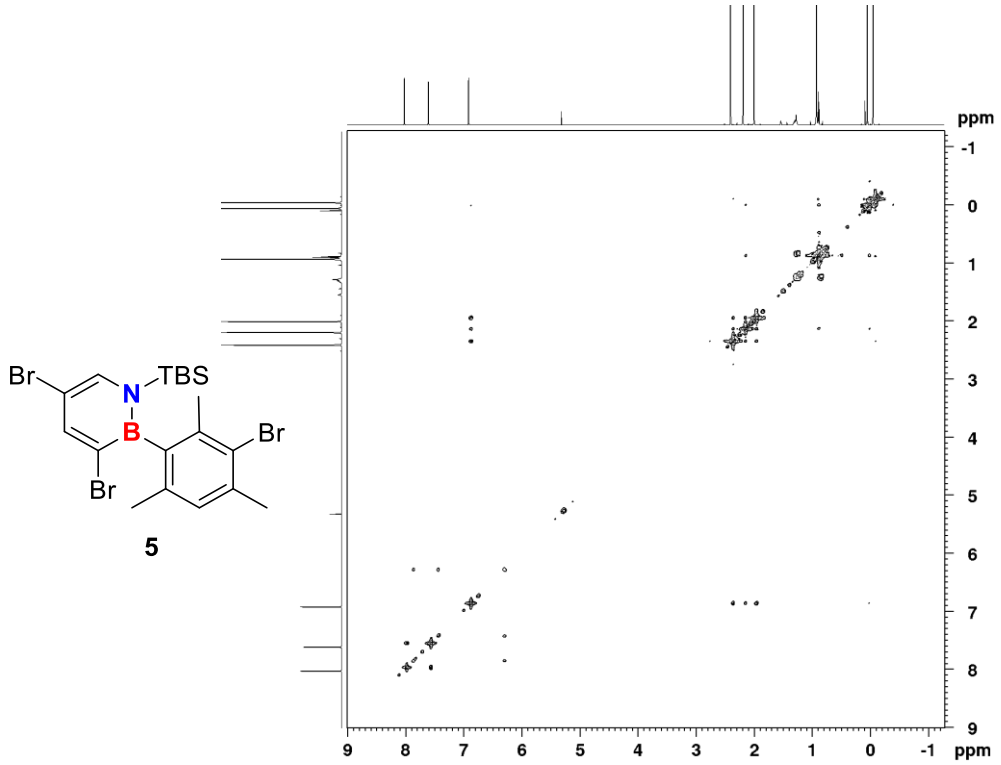


Figure S83. ^{1}H-^{1}H-COSY-NMR spectrum of compound **5** in CD_2Cl_2 measured at a 600 MHz spectrometer.

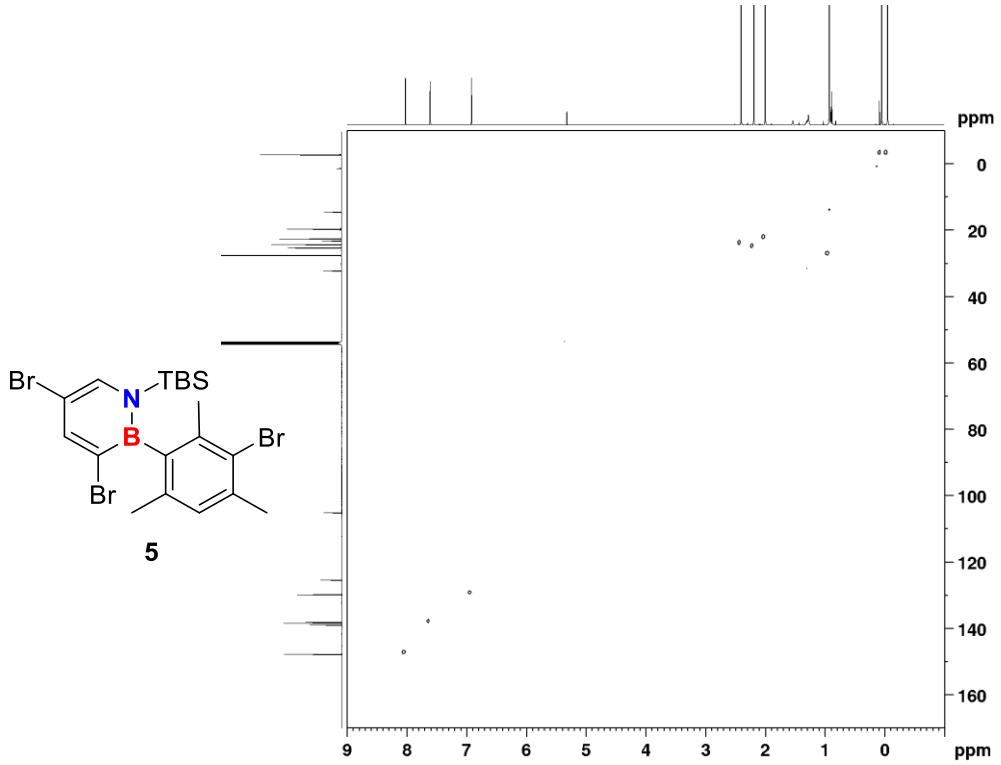


Figure S84. ^{1}H-^{13}C-HSQC-NMR spectrum of compound **5** in CD_2Cl_2 measured at a 600 MHz spectrometer.

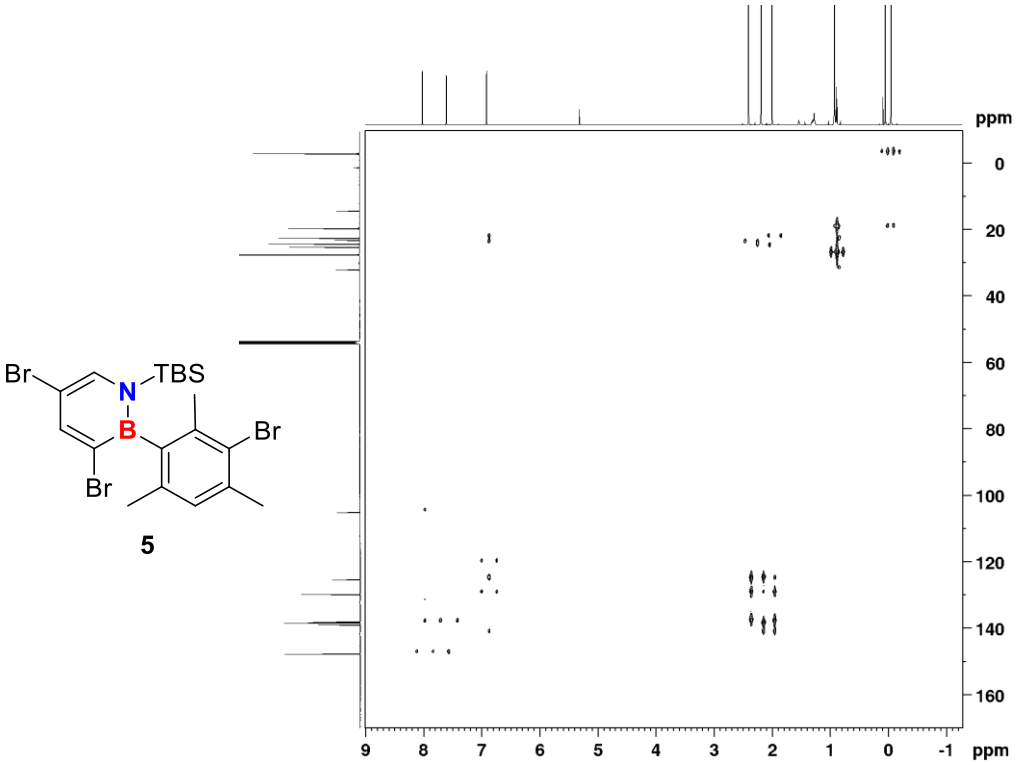
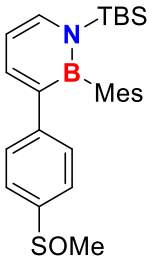


Figure S85. ^{1}H-^{13}C-HMBC-NMR spectrum of compound **5** in CD_2Cl_2 measured at a 600 MHz spectrometer.

Oxidation of 1-(*tert*-Butyldimethylsilyl)-2-mesityl-3-(4-methylthiophenyl)-1,2-dihydro-1,2-azaborinine (8d) to 1-(*tert*-Butyldimethylsilyl)-2-mesityl-3-(4-methlsulfoxidphenyl)-1,2-dihydro-1,2-azaborinine (8k)

The synthesis was carried out according to a procedure by Wood and Brown *et al*. with modifications.[13, 14]

Azaborinine 8d (9.7 mg, 22 µmol, 1 eq) is placed in a 3 mL screw cap vial and solved in a mixture of *n*-hexane (10 µL) and tetrahydrofuran (90 µL). Over the course of 5 minutes an aqueous solution of sodium hypochlorite (5% solution in water, 32 µL, 22 µmol, 1 eq) is added dropwise. The resulting solution was stirred for two hours at room temperature. The whole reaction mixture is transferred into a silica column without any interim aqueous workup (*n*-hex/ethylacetate gradient). The product was obtained as a colorless solid (7.4 mg, 75 %).



8k

$C_{26}H_{36}BNO_2SSi$ (449.54 g/mol)

^{1}H-NMR (400 MHz, **CD_2Cl_2**): δ = 7.55 (ps. t, 2H, H-4/H-6), 7.31 (dm, $^3J_{HH}$ = 8.48 Hz, 2H, H-19), 7.08 (dm, $^3J_{HH}$ = 8.48 Hz, 2H, H-18), 6.68 (s, 2H, H-14), 6.55 (ps. t, 1H, H-5), 0.61 (s, 3H, H-22), 2.23 (s, 3H, H-16), 1.96 (s, 3H, H-13), 1.94 (s, 3H, H-13), 0.91 (s, 9H, H-10), 0.02 (s, 3H, H-8), 0.01 (s, 6H, H-8) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (101 MHz, **CD_2Cl_2**): δ = 149.5 (C17), 142.7 (C4), 142.6 (C20), 139.5 (C12), 139.4 (C6), 137.2 (C15), 129.2 (C18), 127.4 (C11), 127.3 (C14), 127.3 (C3), 123.0 (C19), 111.8 (C5), 44.2 (C22), 27.7 (C10), 23.3 (C13), 23.2 (C13), 21.3 (C16), 19.6 (C9), -2.9 (C8) ppm.

^{11}B-{^{1}H}-NMR (128 MHz, **CD_2Cl_2**): δ = 39.8 ppm.

HR-MS (ESI): m/z calc. For [M+H]+ 450.24527, found 450.24612.

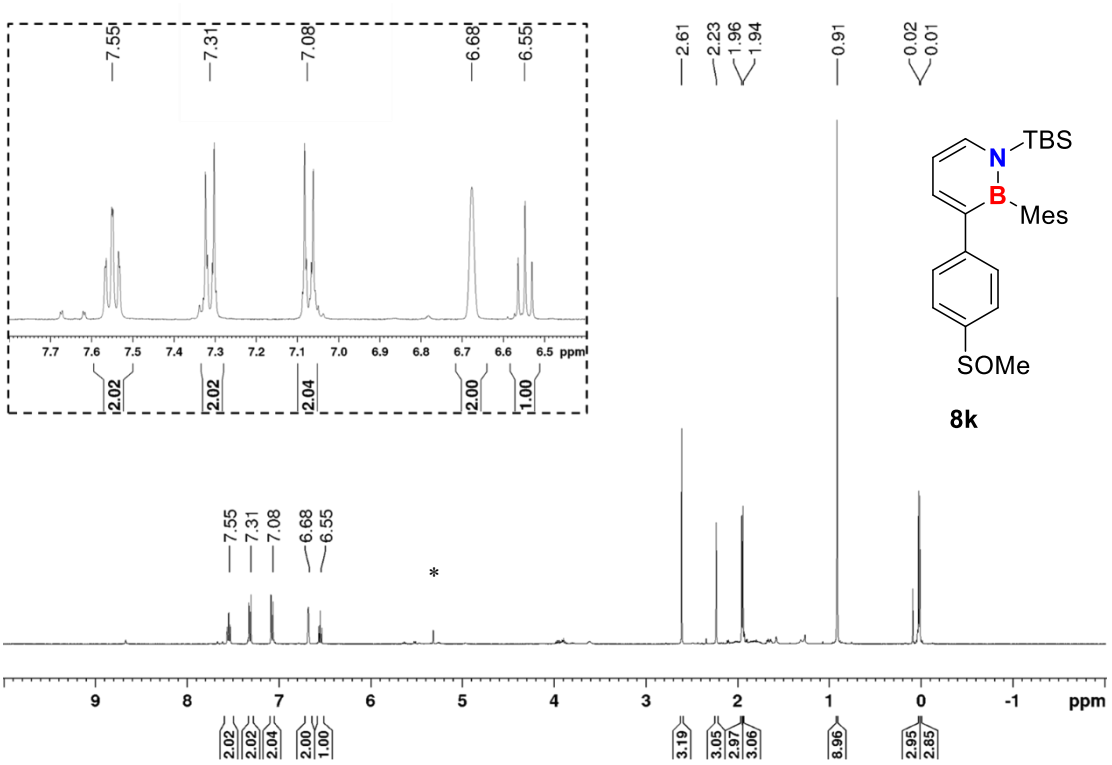


Figure S86. ^{1}H-NMR spectrum of compound **8k** in CD_2Cl_2 measured at a 400 MHz spectrometer. The enlarged section shows the region between 6.4 and 7.8 ppm for a better visibility of the aromatic signals. The solvent signal is marked with an asterisk.

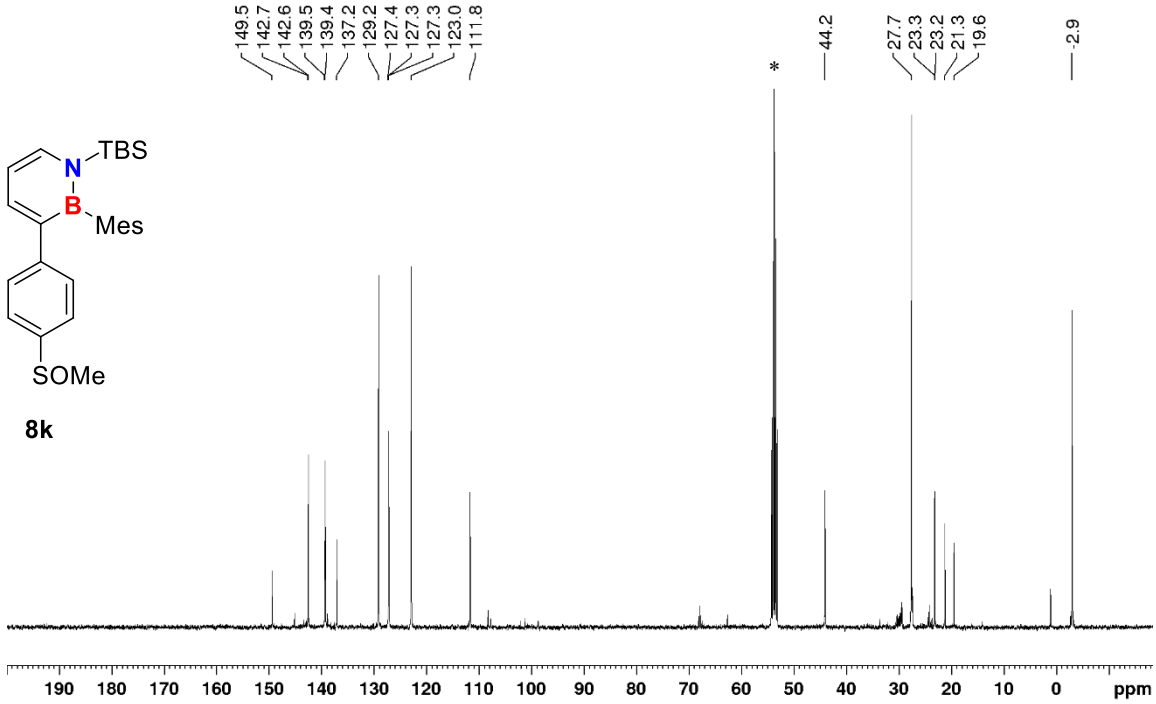


Figure S87. ^{13}C-{^{1}H}-NMR spectrum of compound **8k** in CD_2Cl_2 measured at a 400 MHz spectrometer. The solvent signal is marked with an asterisk.

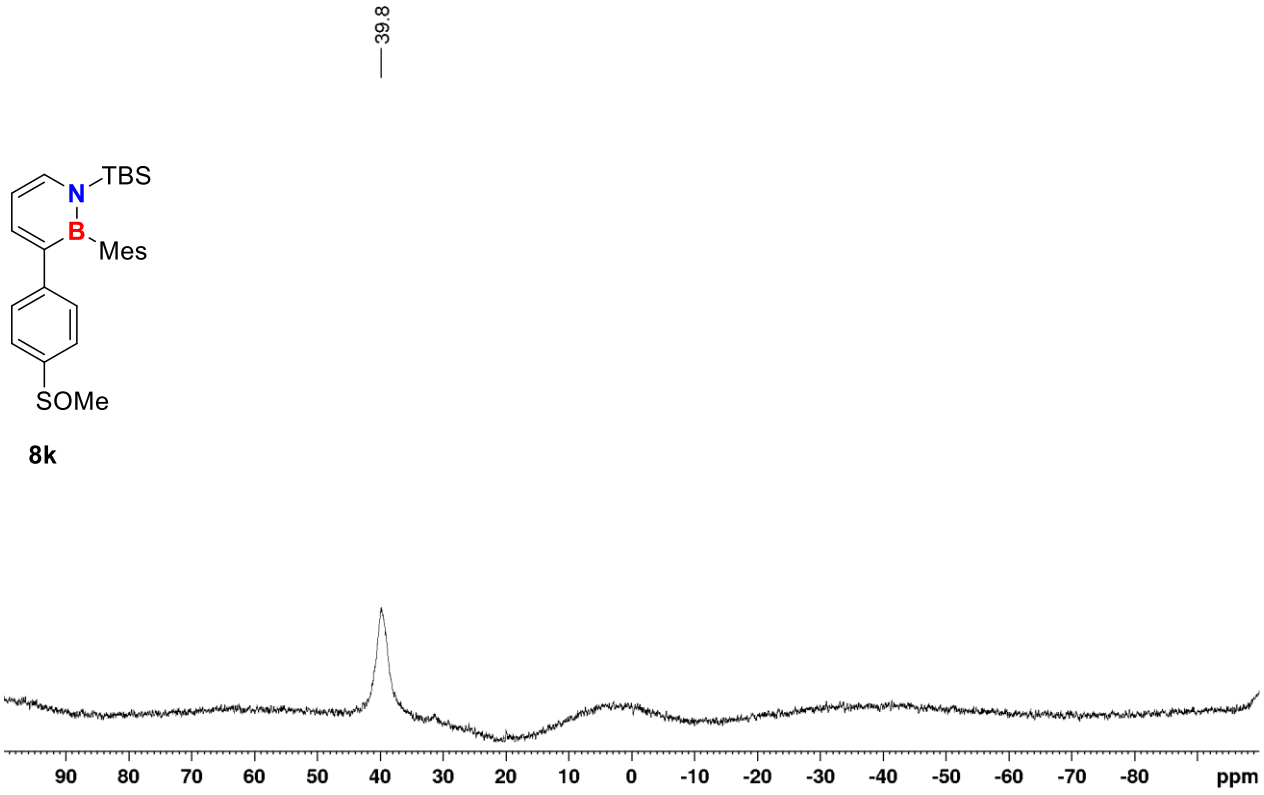


Figure S88. ^{11}B-{^{1}H}-NMR spectrum of compound **8k** in CD_2Cl_2 measured at a 400 MHz spectrometer.

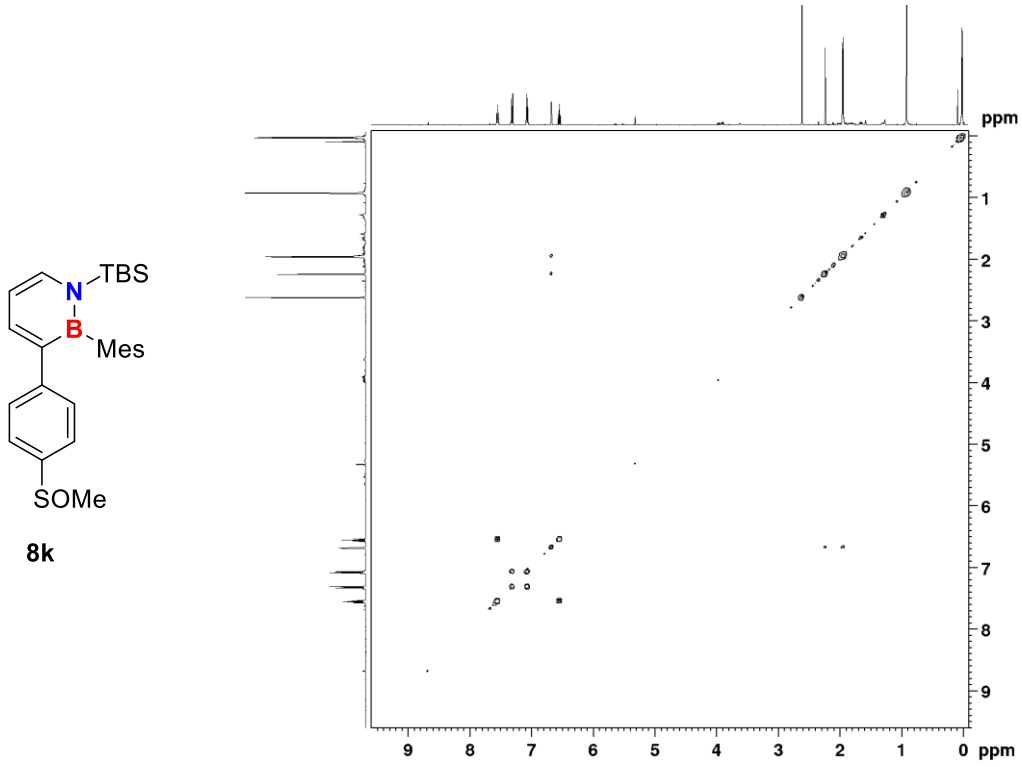


Figure S89. ^{1}H-^{1}H-COSY-NMR spectrum of compound **8k** in CD_2Cl_2 measured at a 400 MHz spectrometer.

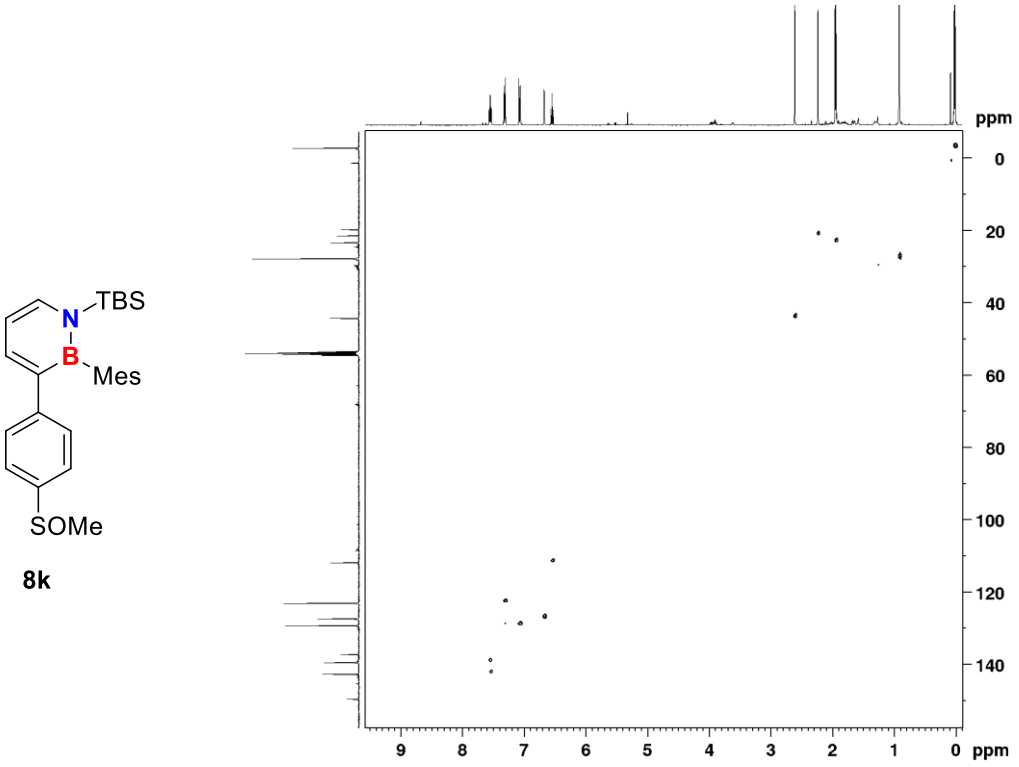


Figure S90. ^{1}H-^{13}C-HSQC-NMR spectrum of compound **8k** in CD_2Cl_2 measured at a 400 MHz spectrometer.

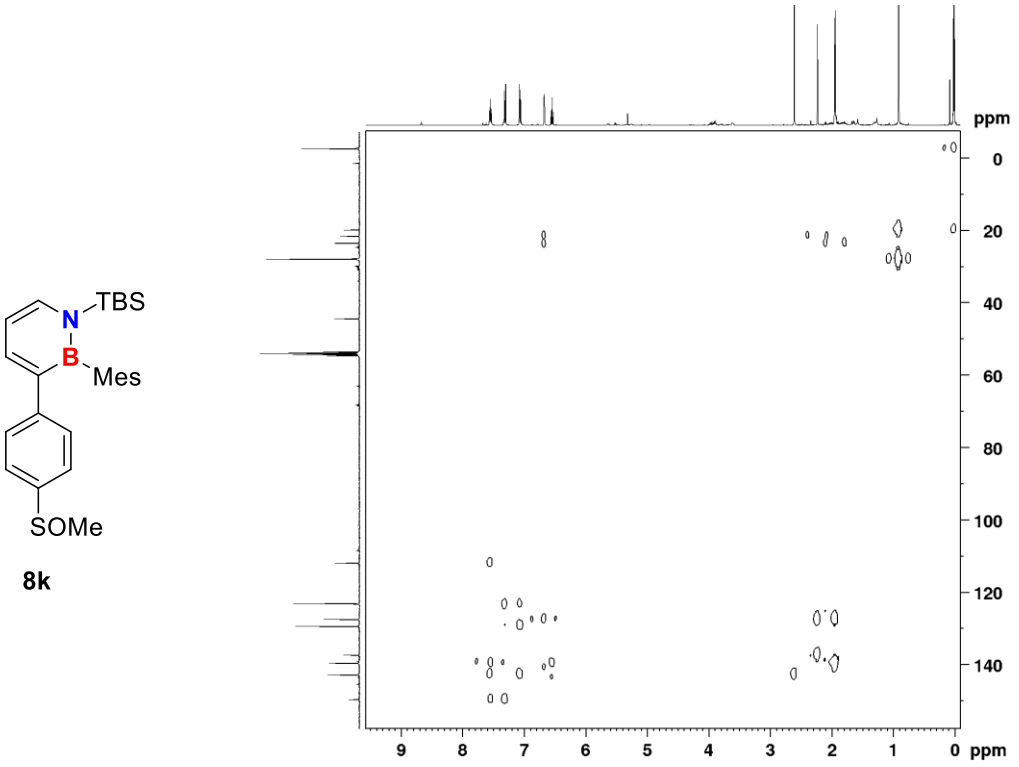


Figure S91. ^{1}H-^{13}C-HMBC-NMR spectrum of compound **8k** in CD_2Cl_2 measured at a 400 MHz spectrometer.

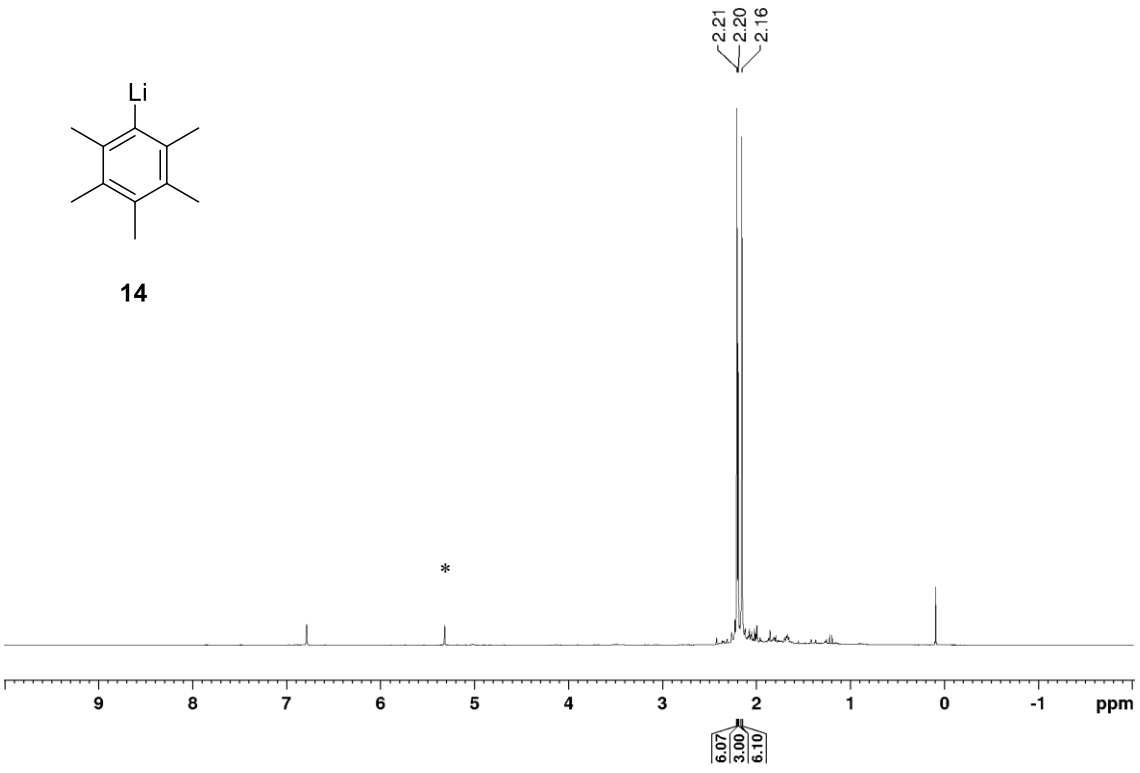
Synthesis of pentamethylphenyl lithium (14)

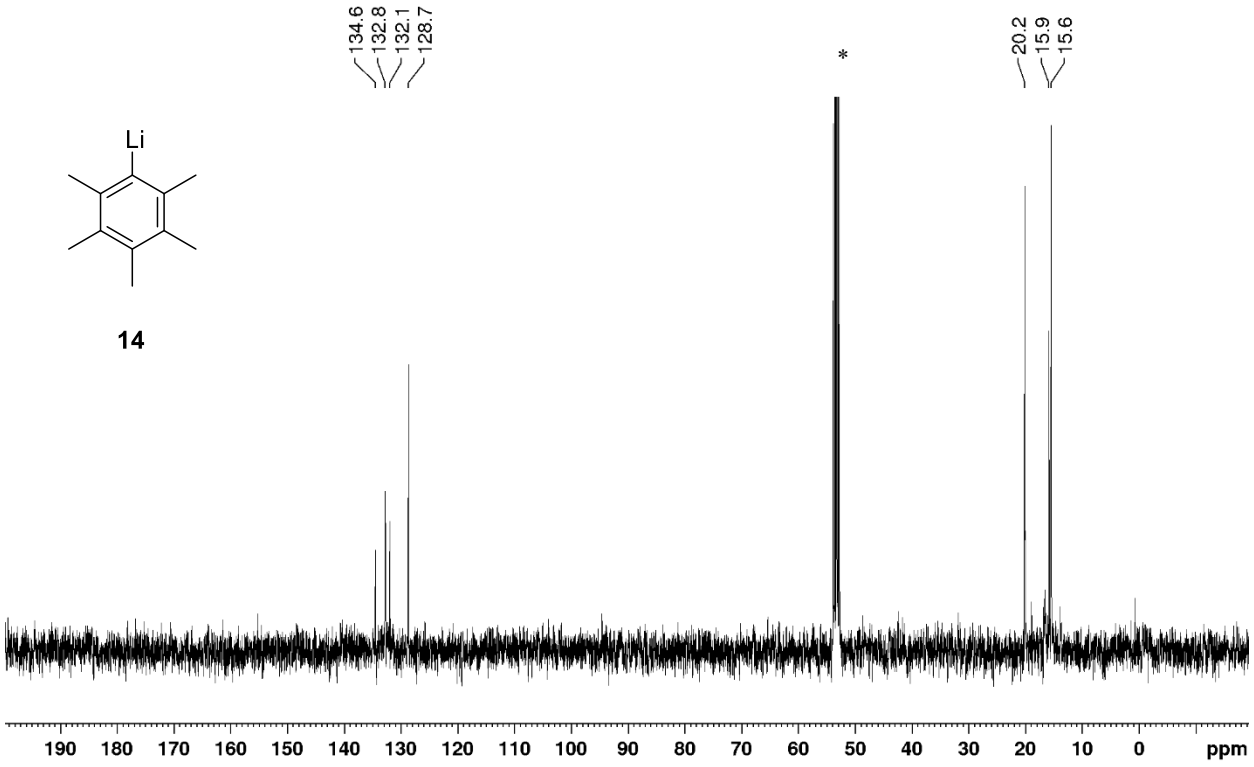
Pentamethylphenyl bromide (5 g, 22 mmol, 1 eq) was solved in dry *n*-hexane (25 ml) and dry diethylether (10 mL). The mixture was cooled in a ice-salt bath and n-BuLi (1.6 in *n*-hexane, 15.1 mL, 24 mmol, 1.1 eq) was added dropwise under stirring over 45 minutes. The mixture was allowed to stir for 12 to 16 h at room temperature. The resulting precipitate is filtered off using an inert gas frit. The filter cake is washed twice with *n*-pentane (10 mL) and dried under vacuum. Compound 10 is obtained as a beige-white solid (2.85 g, 84%).

$C_{11}H_{15}Li$ (154.18 g/mol)

^{1}H-NMR (400 MHz, **CD_2Cl_2**): δ = 2.21 (s, 6H, H-3), 2.20 (s, 3H, H-7), 2.16 (s, 6H, H-5) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (101 MHz, **CD_2Cl_2**): δ = 134.6 (C1), 132.8 (C2), 132.1 (C6), 128.78 (C4), 20.2 (C3), 15.9 (C7), 15.6 (C5) ppm.

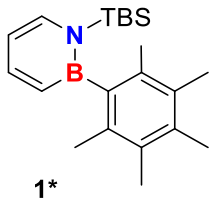



134.6
132.8
132.1
128.7
*
20.2
15.9
15.6
Li
14
190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0 ppm

Synthesis of 1-(*tert*-butyldimethylsilyl)-2-pentamethylphenyl-1,2-dihydro-1,2-azaborinine (11)

The synthesis was carried out according to a procedure by Edel *et al*. with modifications.[15]

1-(*tert*-butyldimethylsilyl)-2-chloro-1,2-dihydr-1,2-azaborinine (0.5 g, 2.2 mmol, 1 eq) is solved in benzene (15 mL). Pentamethylphenyllithium (0.68 g, 4.4 mmol, 2 eq) is added portion wise over 30 minutes to the stirred solution. The resulting suspension is stirred for 12 h at room temperature. After dilution with *n*-hexane, distilled water was added and the aqueous phase was extracted three times with *n*-hexane (15 mL). The organic phase was washed with brine (15 mL) dried over $MgSO_4$, concentrated *in vacuo* and the crude product was purified by column chromatography (silica, *n*-hexane/dichloromethane gradient) to afford **10** as a colorless solid (0.57 g, 76%).



1*

$C_{21}H_{34}BNSi$ (339.41 g/mol)

^{1}H-NMR (400 MHz, **C_6D_6**): δ = 7.57 (ddd, $^{3}J_{HH}$ = 11.14 Hz, $^{3}J_{HH}$ = 6.22 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.04 Hz, 1H, H-4), 7.36 (d, $^{3}J_{HH}$ = 6.48 Hz, 1H, H-6), 6.95 (dd, $^{3}J_{HH}$ = 11.14 Hz, $^{3}J_{HH}$ = 0.84 Hz, 1H, H-3), 6.30 (ps. t, 1H, H-5), 2.21 (s, 6H, H-13), 2.18 (s, 3H, H-17), 2.14 (s, 6H, H-15), 0.83 (s, 9H, H-10), -0,04 (s, 6H, H-8) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (101 MHz, **C_6D_6**): δ = 143.3 (C11), 142.8 (C4), 138.2 (C6), 134.2 (C12), 133.5 (C3), 133.4 (C16), 131.6 (C14), 111.7 (C5), 27.6 (C10), 22.5 (C13), 19.3 (C9), 16.7 (C17), 16.2 (C15), -2.9 (C8) ppm.

^{11}B-{^{1}H}-NMR (128 MHz, **C_6D_6**): δ = 41.0 ppm.

HR-MS (APCI): m/z calc. For [M+H]+ 340.26305, found 340.26346.

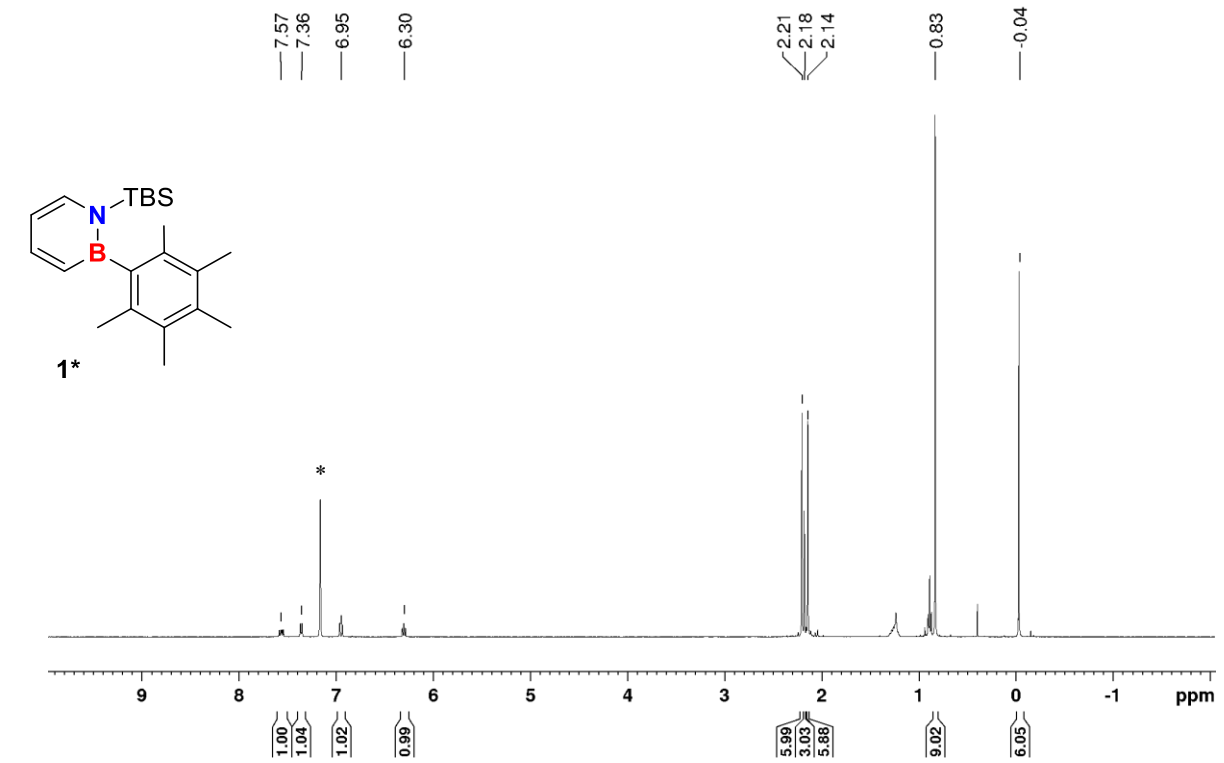


Figure S92. ^{1}H-NMR spectrum of compound **11** in C_6D_6 measured at a 400 MHz spectrometer. The solvent signal is marked with an asterisk.

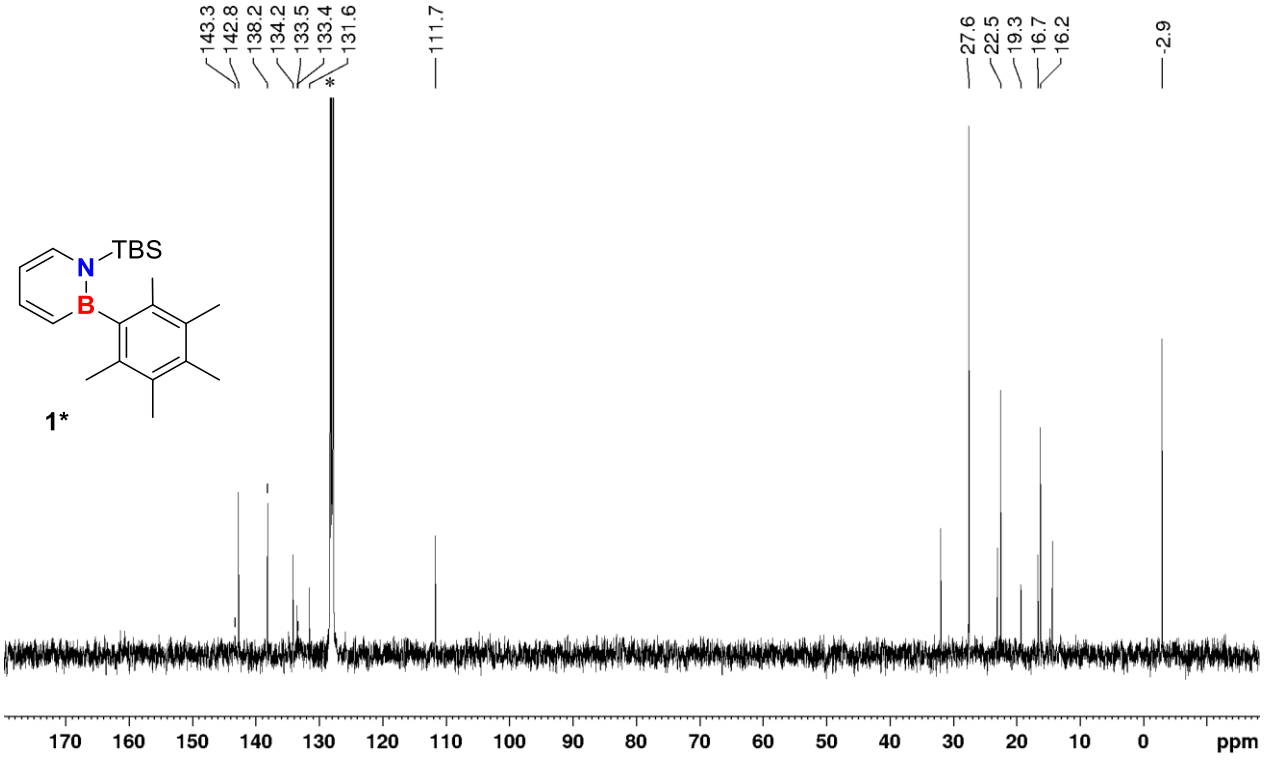


Figure S93. ^{13}C-{^{1}H}-NMR spectrum of compound **11** in C_6D_6 measured at a 400 MHz spectrometer. The solvent signal is marked with an asterisk.

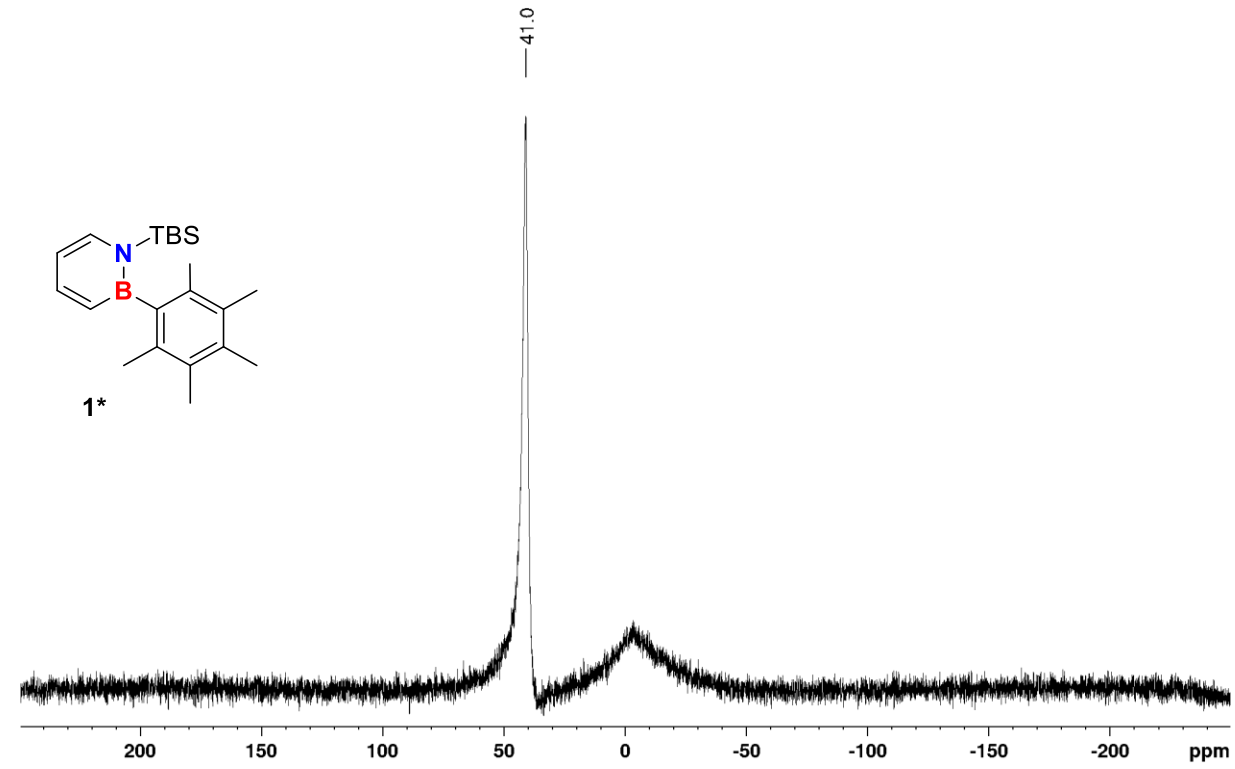


Figure S94. ^{11}B-{^{1}H}-NMR spectrum of compound **11** in C_6D_6 measured at a 400 MHz spectrometer. The broad signal between -30 and 30 ppm corresponds to the borosilicate glass of the NMR tube.

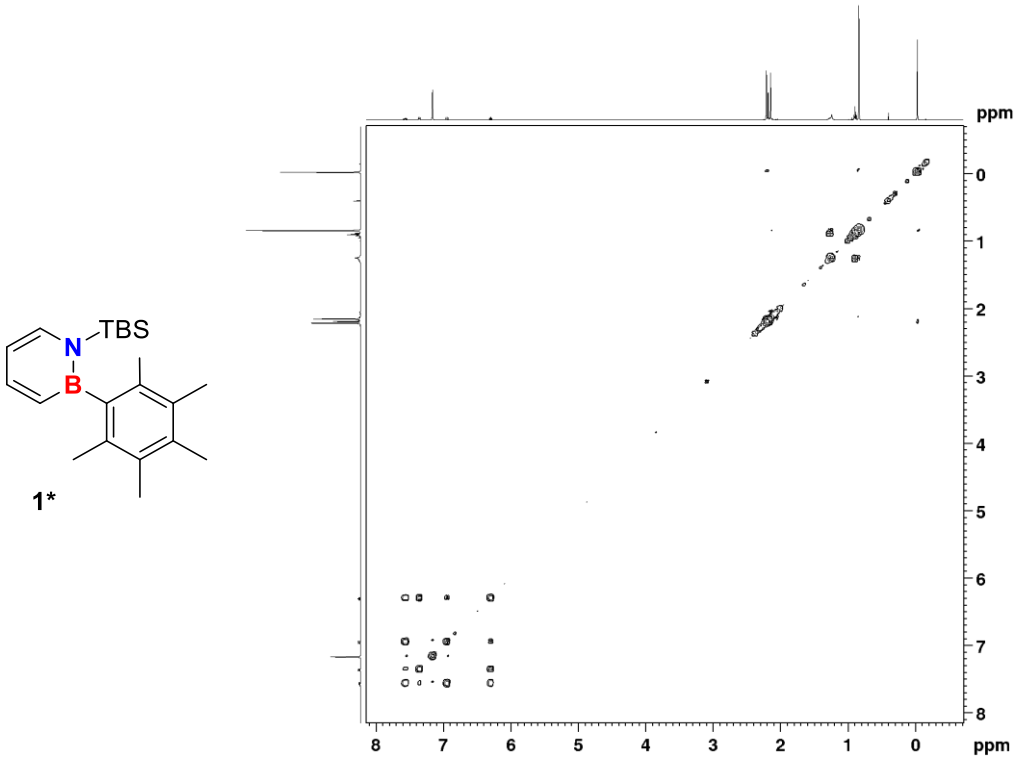


Figure S95. ^{1}H-^{1}H-COSY-NMR spectrum of compound **11** in C_6D_6 measured at a 400 MHz spectrometer.

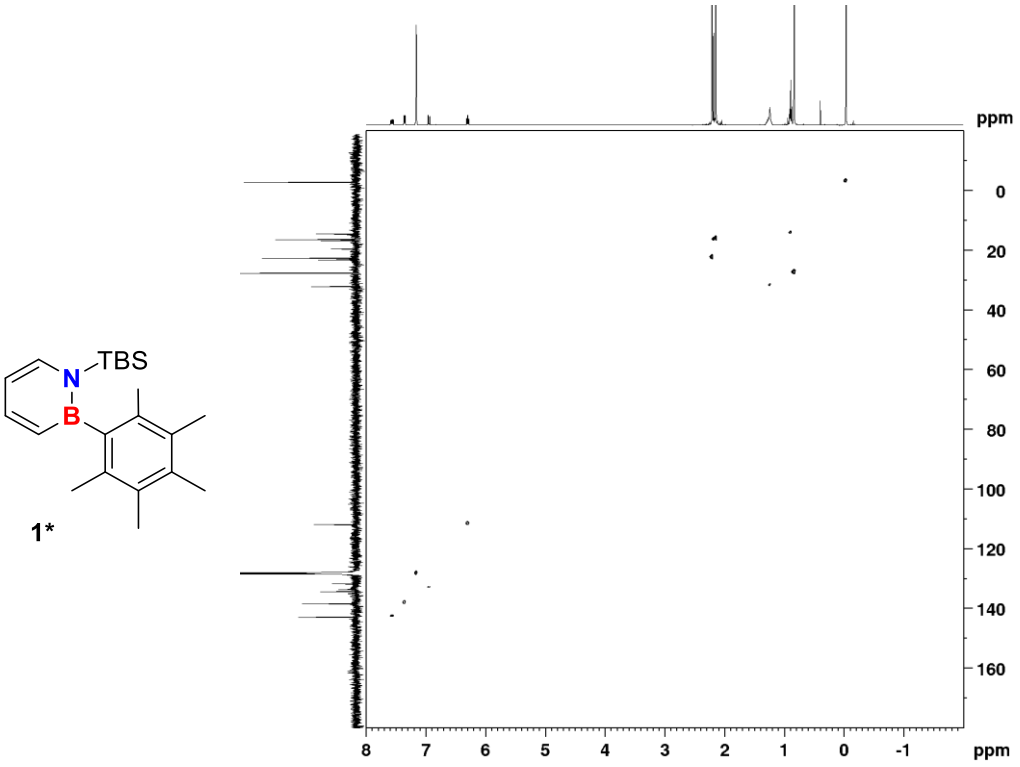


Figure S96. ^{1}H-^{13}C-HSQC-NMR spectrum of compound **11** in C_6D_6 measured at a 400 MHz spectrometer.

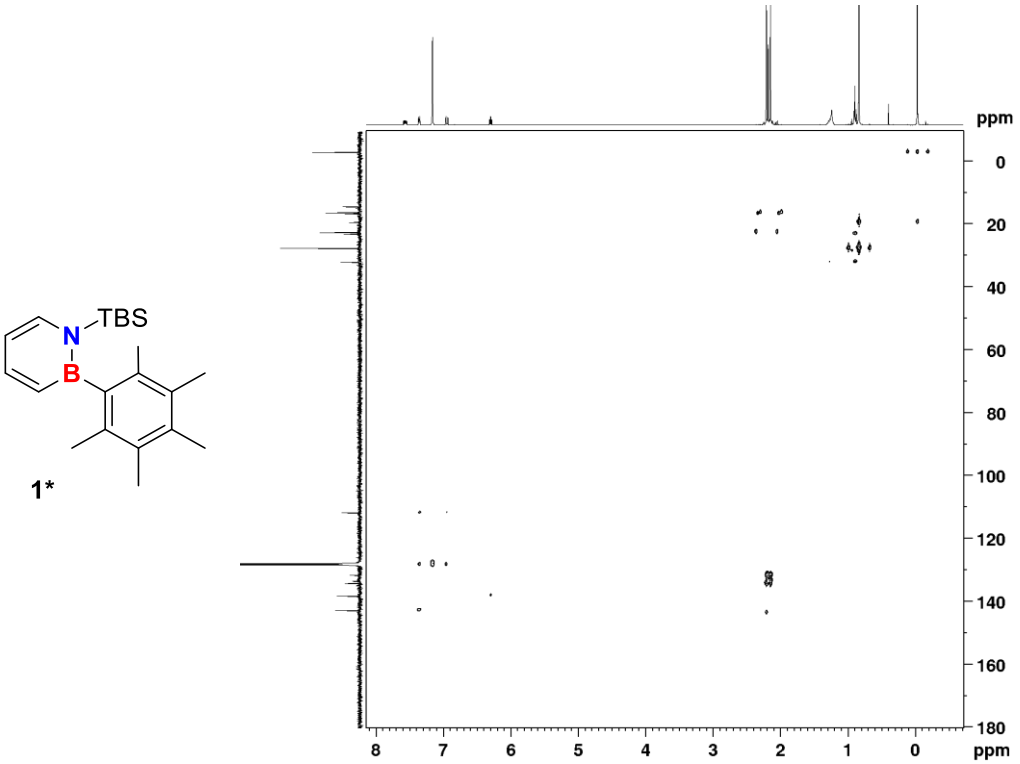
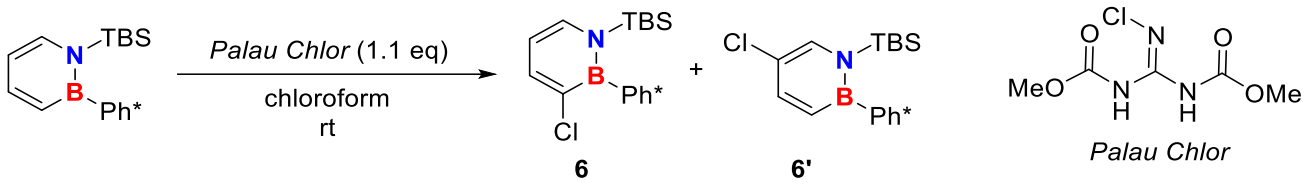


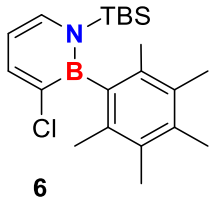
Figure S97. ^{1}H-^{13}C-HMBC-NMR spectrum of compound **11** in C_6D_6 measured at a 400 MHz spectrometer.

Synthesis of 3-Chloro-1-(*tert*-butyldimethylsilyl)-2-pentamethylphenyl-1,2-dihydro-1,2-azaborinine (6)



6 **6'**

Palau Chlor® (0.21 g, 0.82 mmol, 1.1 eq) was solved in chloroform (20 mL). 1-(*tert*-butyldimethylsilyl)-2-pentamethylphenyl-1,2-dihydro-1,2-azaborinine (**11**) (0.25 g, 0.75 mmol, 1 eq) was solved in 1.5 mL chloroform and added dropwise at room temperature. The reaction mixture was stirred for 2 h at room temperature. Distilled water was added and the aqueous phase was extracted three times with *n*-hexane (15 mL). The combined organic layers were washed with brine and dried over $MgSO_4$. After removing the solvent, the crude product was purified by column chromatography (silica, *n*-hexane/dichloromethane gradient). Product **6** was obtained as a colorless solid (143.2 mg, 51%). Side product **6'** is obtained as a colorless oil (58.9 mg, 21%).



6

$C_{21}H_{33}BNClSi$ (373.85 g/mol)

^{1}H-NMR (400 MHz, **CD_2Cl_2**): δ = 7.60 (dd, $^3J_{HH}$ = 7.08 Hz, $^4J_{HH}$ = 0.98 Hz, 1H, H-4), 7.40 (dd, $^3J_{HH}$ = 6.89 Hz, $^4J_{HH}$ = 0.98 Hz, 1H, H-6), 6.34 (ps. t, 1H, H-5), 2.26 (s, 3H, H-17), 2.18 (s, 6H, H-15), 2.01 (s, 6H, H-13), 0.90 (s, 9H, H-10), -0.06 (s, 6H, H-8) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (151 MHz, **CD_2Cl_2**): δ = 140.4 (C4), 139.0 (br. C11), 137.2 (C2), 134.4 (br. C3, detected *via* HSQC), 134.1 (C12), 133.8 (C16), 131.2 (C14), 110.0 (C5), 27.0 (C10), 21.0 (C13), 18.9 (C9), 16.1 (C17), 15.6 (C15), -3.6 (C8) ppm.

^{11}B-{^{1}H}-NMR (128 MHz, **CD_2Cl_2**): δ = 39.5 ppm.

HR-MS (ESI): m/z calc. For [M+H]+ 374.22366, found 374.22334.

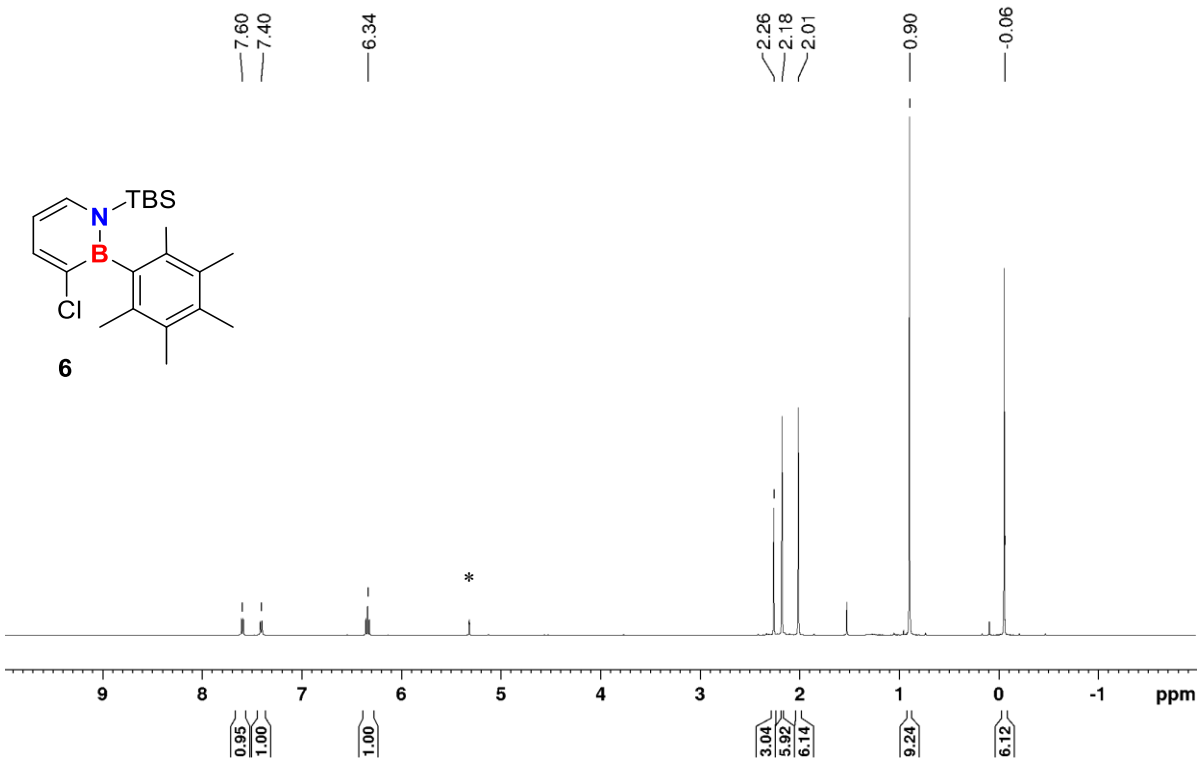


Figure S98. ^{1}H-NMR spectrum of compound **6** in CD_2Cl_2 measured at a 400 MHz spectrometer. The solvent signal is marked with an asterisk.

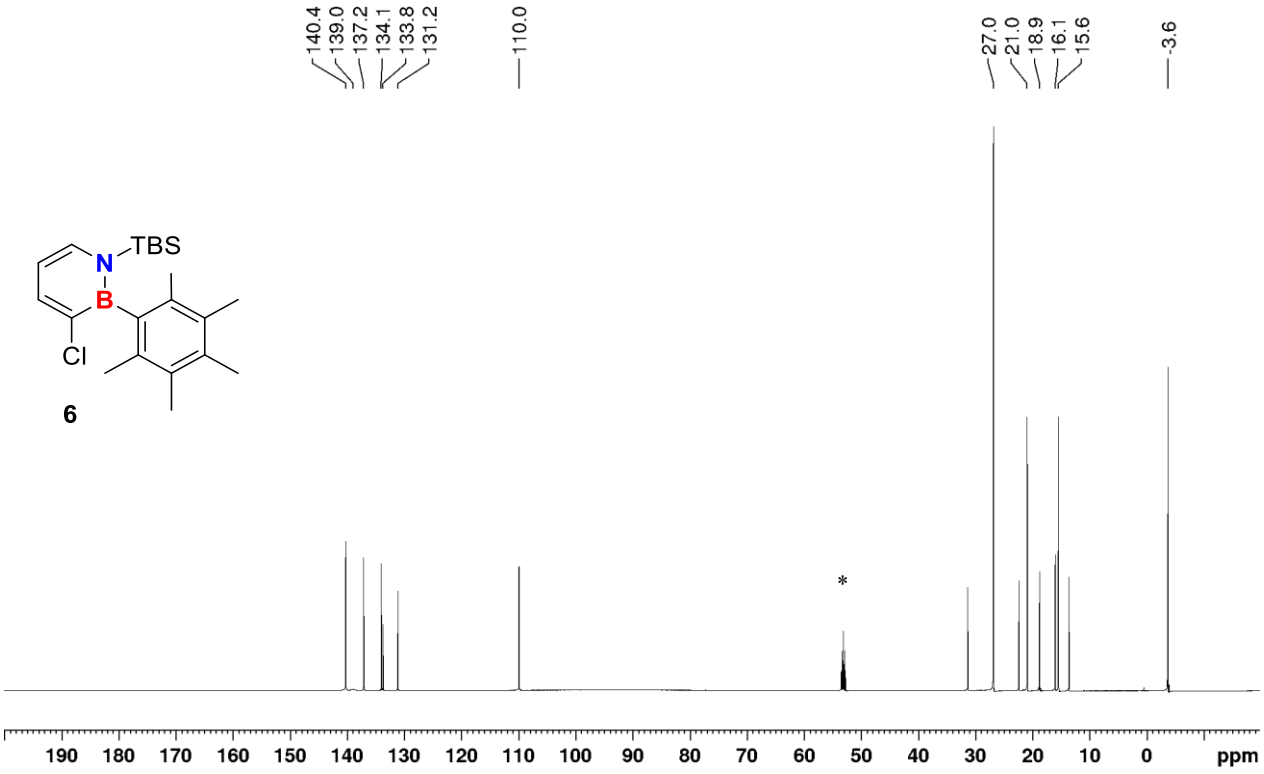


Figure S99. ^{13}C-{^{1}H}-NMR spectrum of compound **6** in CD_2Cl_2 measured at a 600 MHz spectrometer.

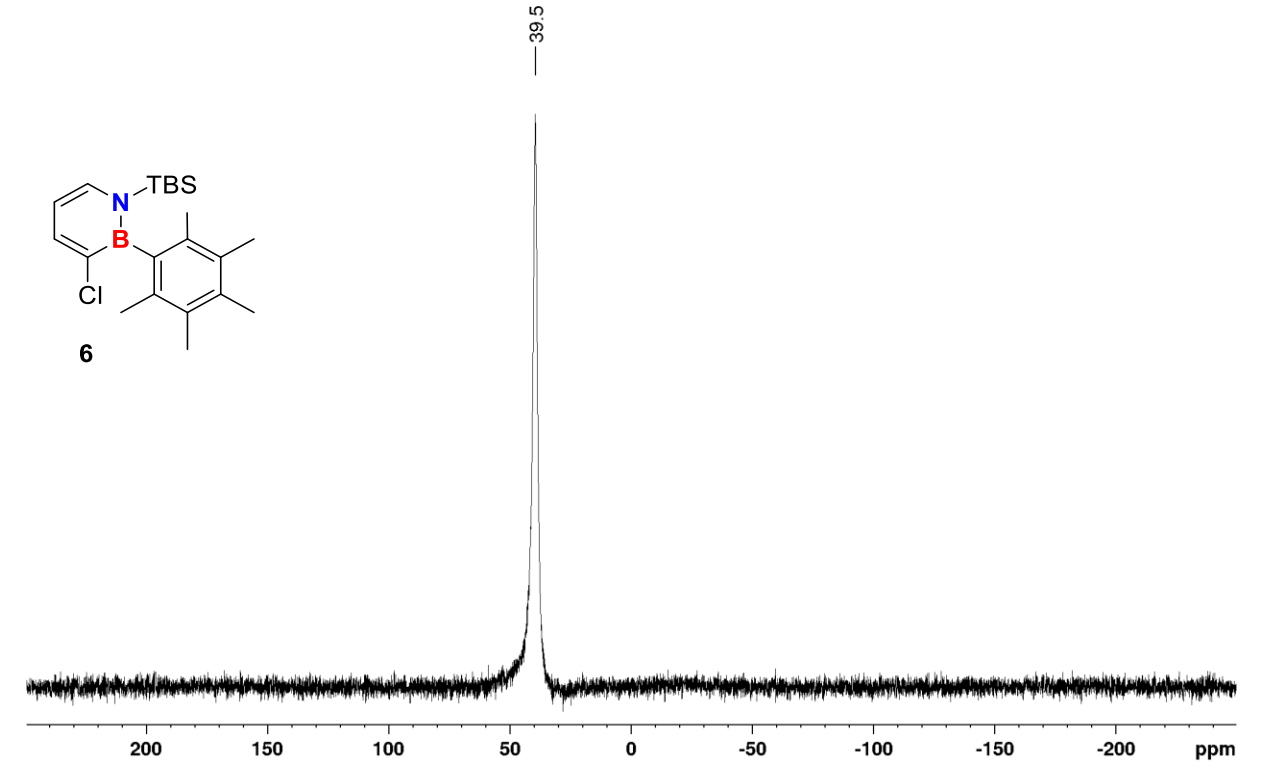


Figure S100. ^{11}B-{^{1}H}-NMR spectrum of compound **6** in CD_2Cl_2 measured at a 400 MHz spectrometer.

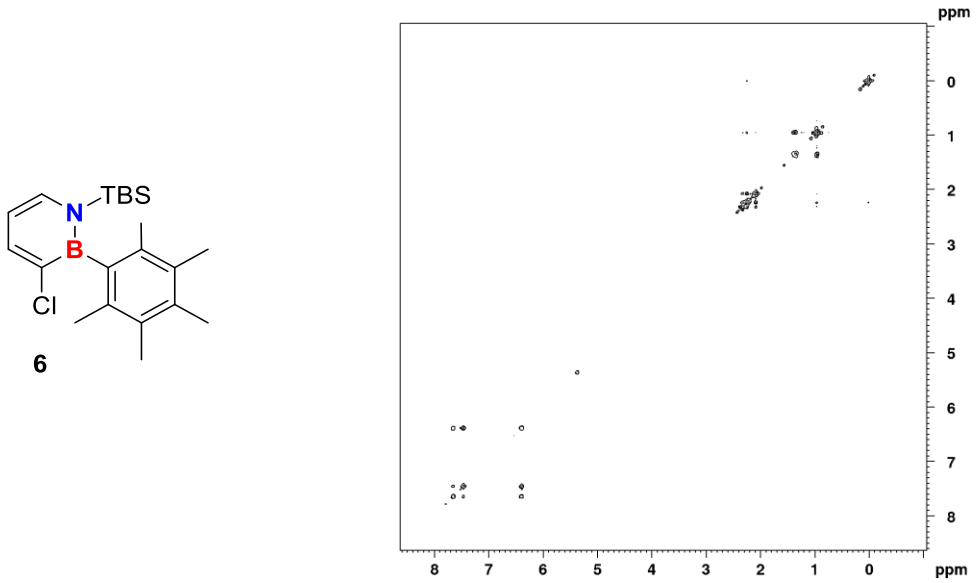


Figure S101. ^{1}H-^{1}H-COSY-NMR spectrum of compound **6** in CD_2Cl_2 measured at a 600 MHz spectrometer.

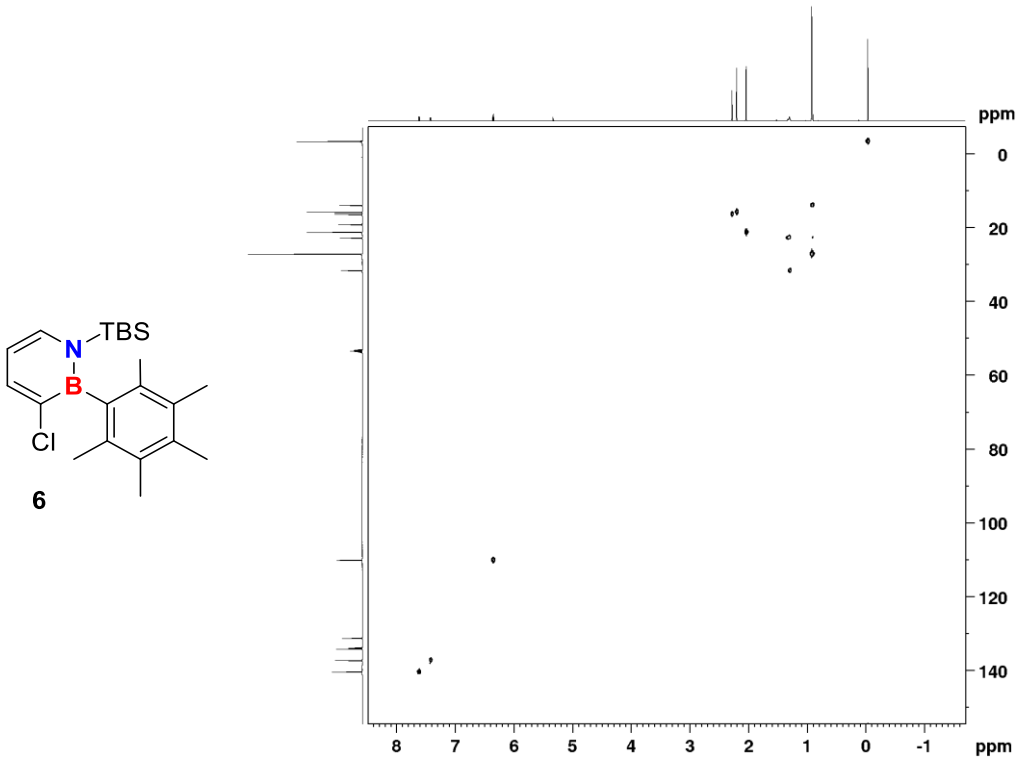


Figure S102. ^{1}H-^{13}C-HSQC-NMR spectrum of compound **6** in CD_2Cl_2 measured at a 600 MHz spectrometer.

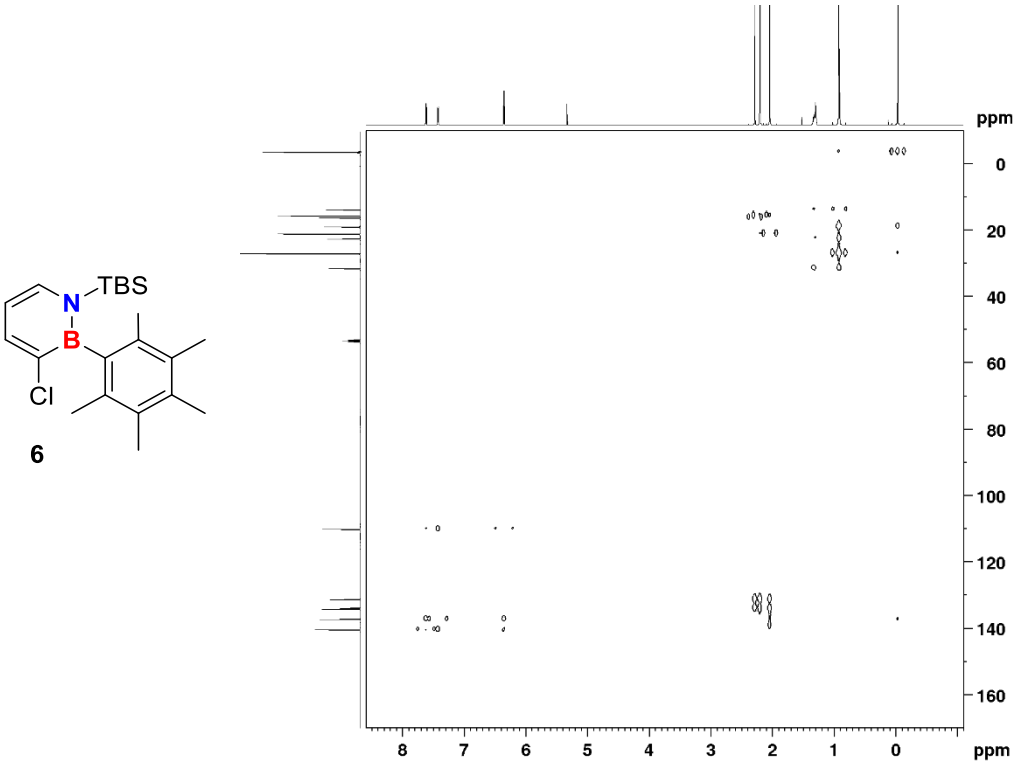
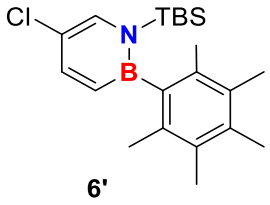


Figure S103. ^{1}H-^{13}C-HMBC-NMR spectrum of compound **6** in CD_2Cl_2 measured at a 600 MHz spectrometer.



$C_{21}H_{33}BNClSi$ (373.85 g/mol)

^{1}H-NMR (600 MHz, **CD_2Cl_2**): δ = 7.48 s, 1H, H-6), 1.47 (m, 1H, H-4), 6.55 (s, 1H, H-3), 2.24 (s, 3H, H-17), 2.16 (s, 6H, H-15), 2.00 (s, 6H, H-13), 0.90 (s, 9H, H-10), -0.03 (s, 6H, H-8) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (151 MHz, **CD_2Cl_2**): δ = 143.4 (C4), 141.8 (br. C11), 135.8 (C6), 134.0 (C12), 133.8 (C16), 133.6 (br. C3), 131.6 (C14), 118.2 (C5), 27.2 (C10), 22.0 (C13), 19.1 (C9), 16.3 (C17), 15.8 (C15), -3.5 (C8) ppm.

^{11}B-{^{1}H}-NMR (193 MHz, **CD_2Cl_2**): δ = 39.7 ppm.

HR-MS (ESI): m/z calc. For [M+H]+ 374.22366, found 374.22334.

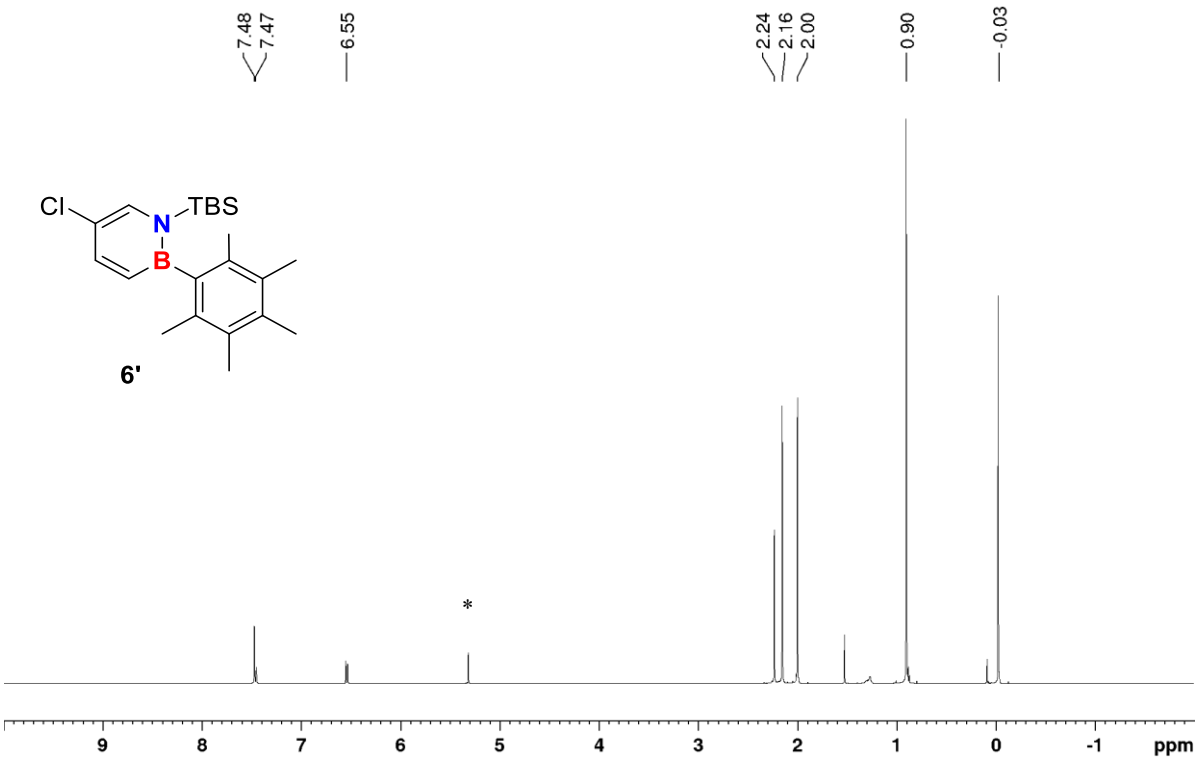


Figure S104. ^{1}H-NMR spectrum of compound **6'** in CD_2Cl_2 measured at a 400 MHz spectrometer. The solvent signal is marked with an asterisk.

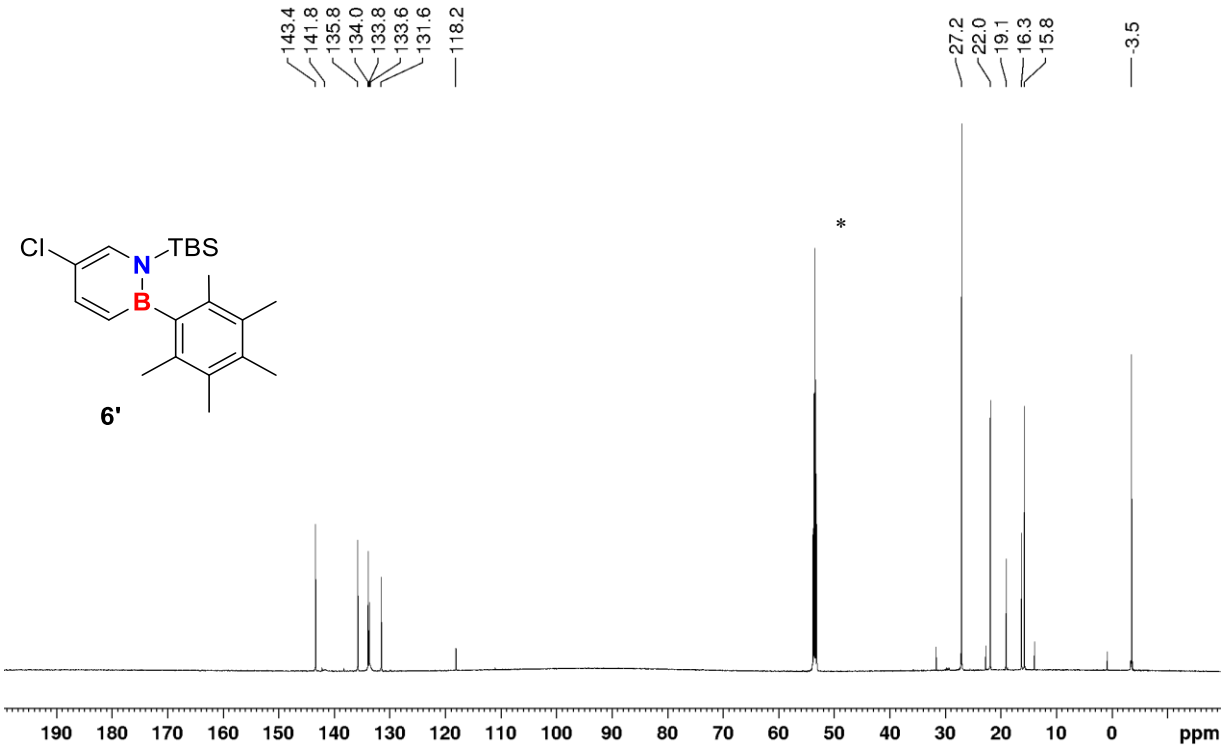


Figure S105. ^{13}C-{^{1}H}-NMR spectrum of compound **6'** in CD_2Cl_2 measured at a 600 MHz spectrometer.

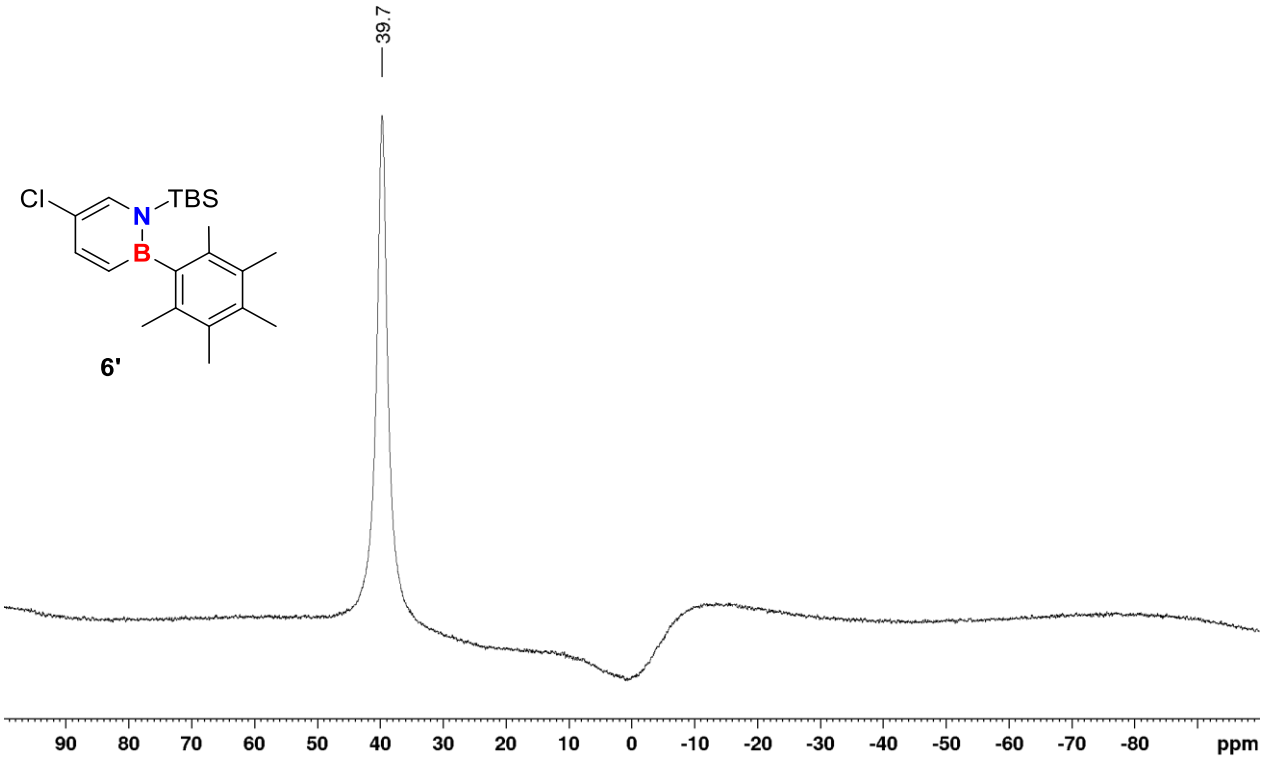


Figure S106. ^{11}B-{^{1}H}-NMR spectrum of compound **6** in CD_2Cl_2 measured at a 600 MHz spectrometer.

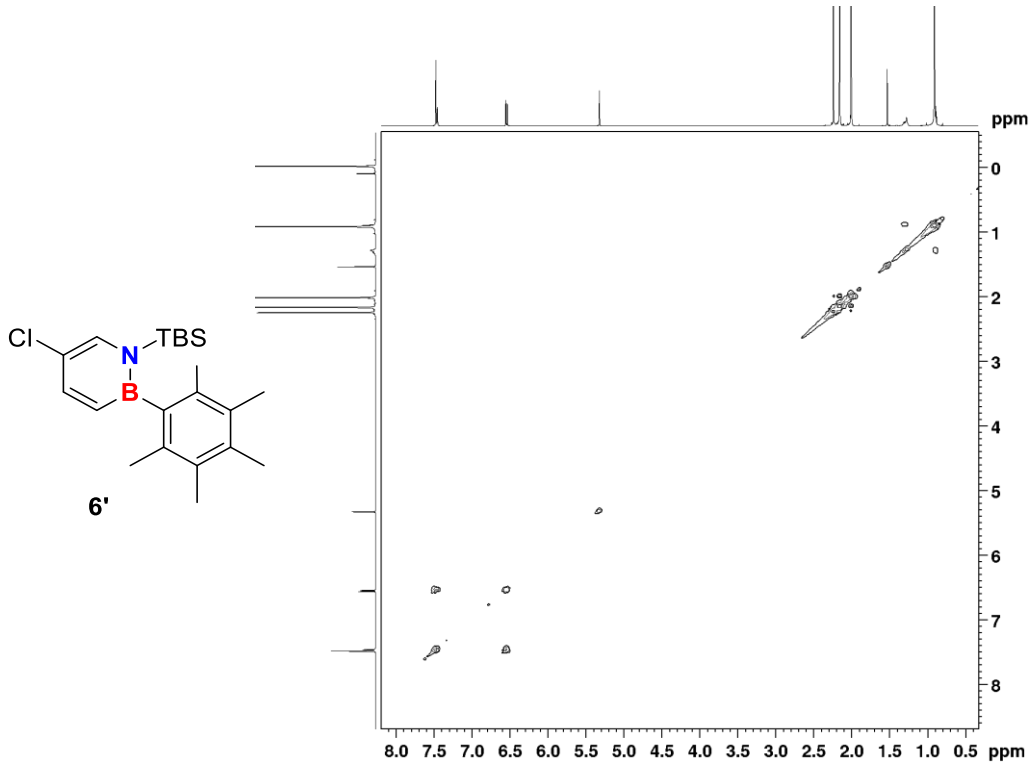


Figure S107. ^{1}H-^{1}H-COSY-NMR spectrum of compound **6'** in CD_2Cl_2 measured at a 600 MHz spectrometer.

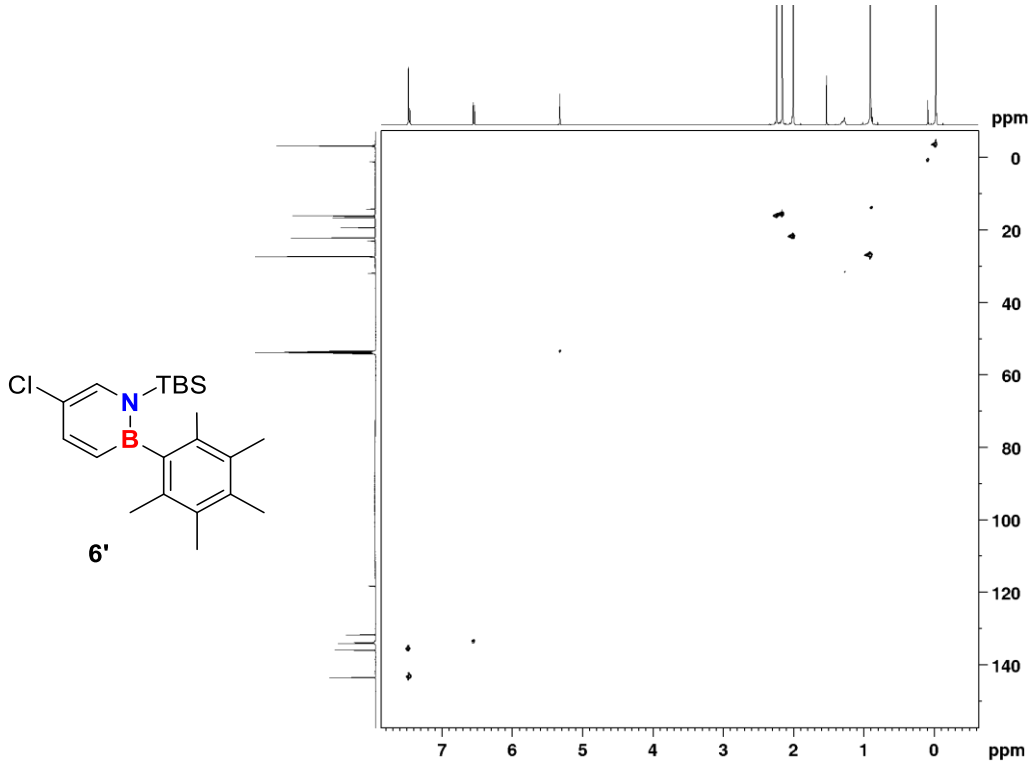


Figure S108. ^{1}H-^{13}C-HSQC-NMR spectrum of compound **6'** in CD_2Cl_2 measured at a 600 MHz spectrometer.

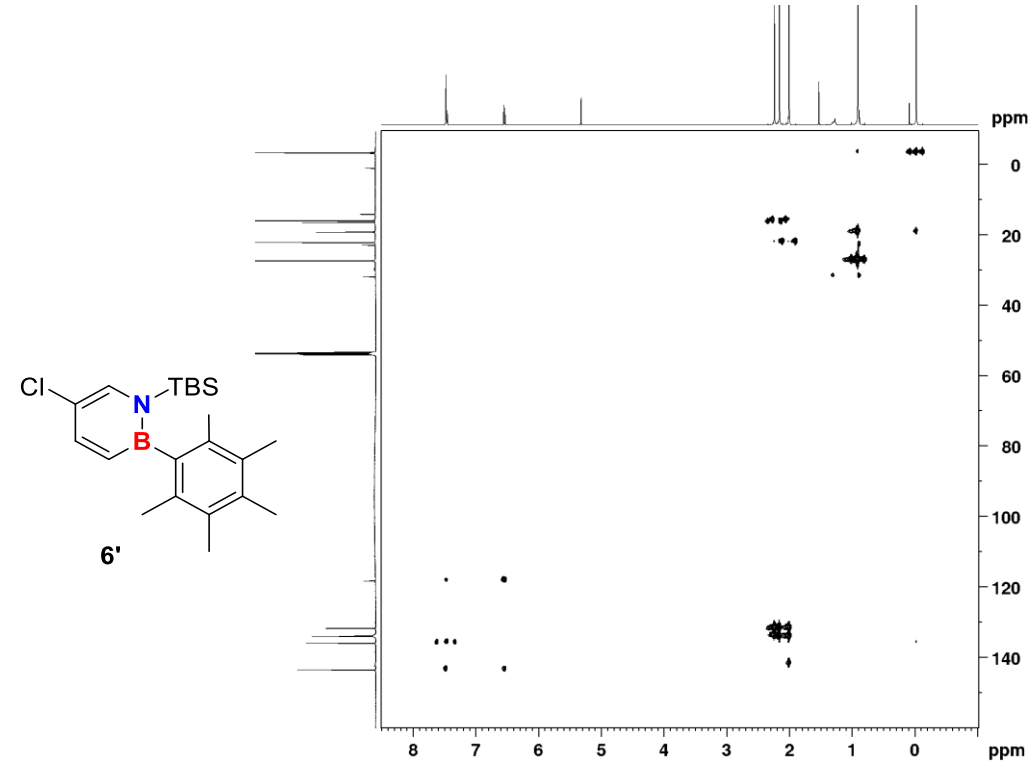
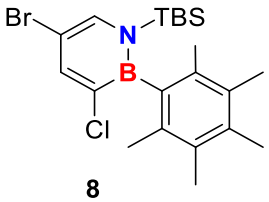


Figure S109. ^{1}H-^{13}C-HMBC-NMR spectrum of compound **6'** in CD_2Cl_2 measured at a 600 MHz spectrometer.

Synthesis of 5-bromo-3-chloro-1-(*tert*-butyldimethylsilyl)-2-mesityl-1,2-dihydro-1,2-azaborinine (8)

3-Chloro-1-(*tert*-butyldimethylsilyl)-2-pentamethylphenyl-1,2-dihydro-1,2-azaborinine (**8**) (93.5 mg, 0.24 mmol, 1 eq) was solved in dichloromethane (5 mL). A bromine solution (14 µL, 0.26 mmol, 1.05 eq) in dichloromethane (3 mL) was added dropwise at 0 °C. The reaction mixture was allowed to warm to room temperature and stirred for 3 h. The reaction was *quenched* by adding a saturated Na_2SO_3 solution. The aqueous layer was extracted three times with *n*-hexane (15 mL). The combined organic layer was washed with brine and dried over $MgSO_4$. After removing the solvent, the crude product was purified by column chromatography (silica, *n*-hexane/dichloromethane gradient). Product **8** was obtained as a colorless solid (101.1 mg, 89%).



8

$C_{21}H_{32}BNClBrSi$ (452.74 g/mol)

^{1}H-NMR (600 MHz, **CD_2Cl_2**): δ = 7.71 (d, $^4J_{HH}$ = 1.74 Hz, 1H, H-4), 7.53 (d, $^4J_{HH}$ = 1.74 Hz, 1H, H-6), 2.25 (s, 3H, H-17), 2.17 (s, 6H, H-), 2.00 (s, 6H, H-), 0.90 (s, 9H, H-10), -0.05 (s, 6H, H-8) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (600 MHz, **CD_2Cl_2**): δ = 143.5 (C4), 141.6 (br. C3), 138.2 (br. C11), 137.4 (C6), 134.6 (C16), 134.4 (C12), 131.7 (C14), 103.4 (C5), 27.1 (C10), 21.4 (C13), 19.1 (C9), 16.5 (C17), 15.8 (C15), -3.4 (C8) ppm.

^{11}B-{^{1}H}-NMR (192 MHz, **CD_2Cl_2**): δ = 38.8 ppm.

HR-MS (ESI): m/z calc. For [2M+Ag]+ 1009.15834, found 1009.16032.

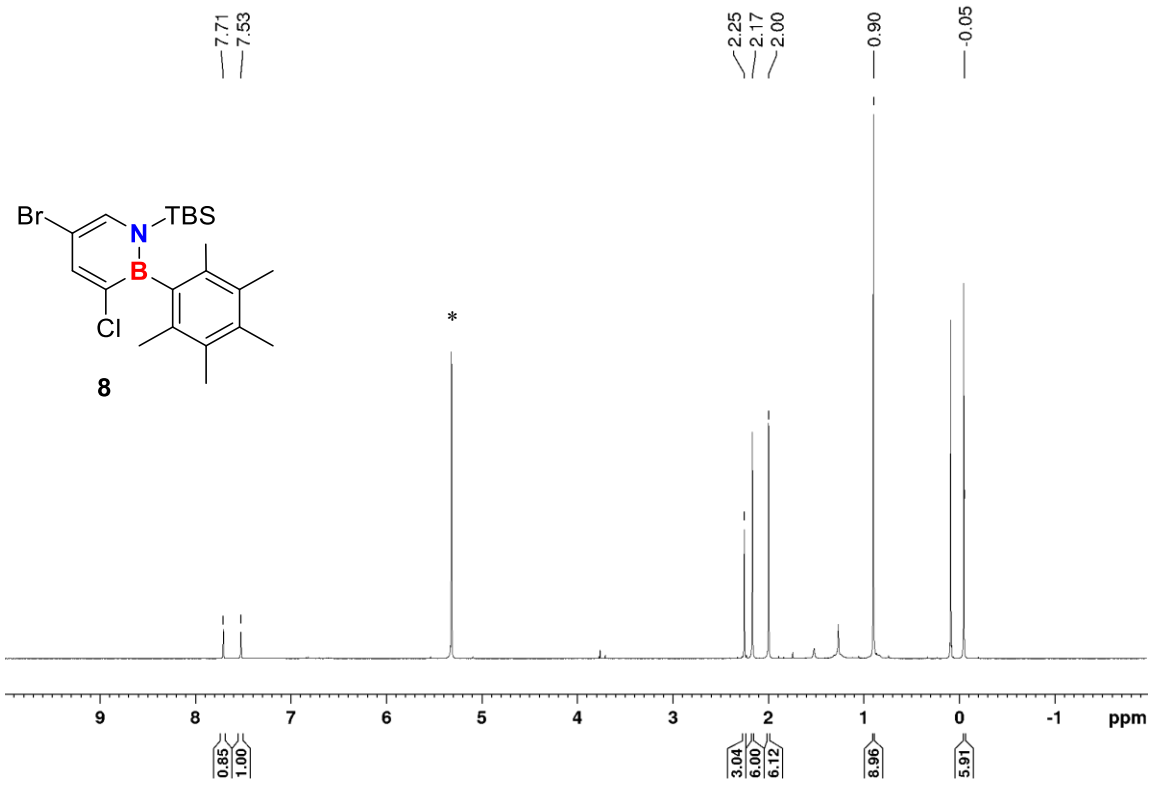


Figure S110. ^{1}H-NMR spectrum of compound **8** in CD_2Cl_2 measured at a 600 MHz spectrometer. The solvent signal is marked with an asterisk.

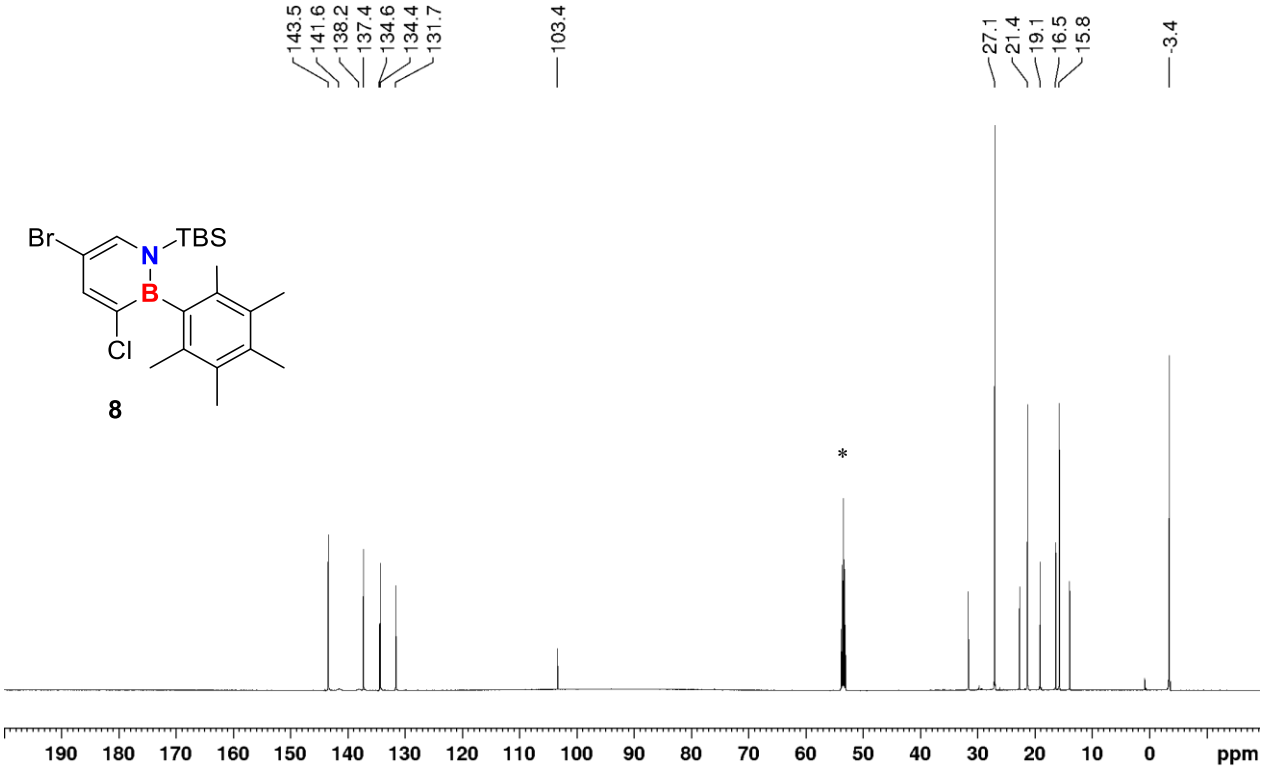


Figure S111. ^{13}C-{^{1}H}-NMR spectrum of compound **8** in CD_2Cl_2 measured at a 600 MHz spectrometer.

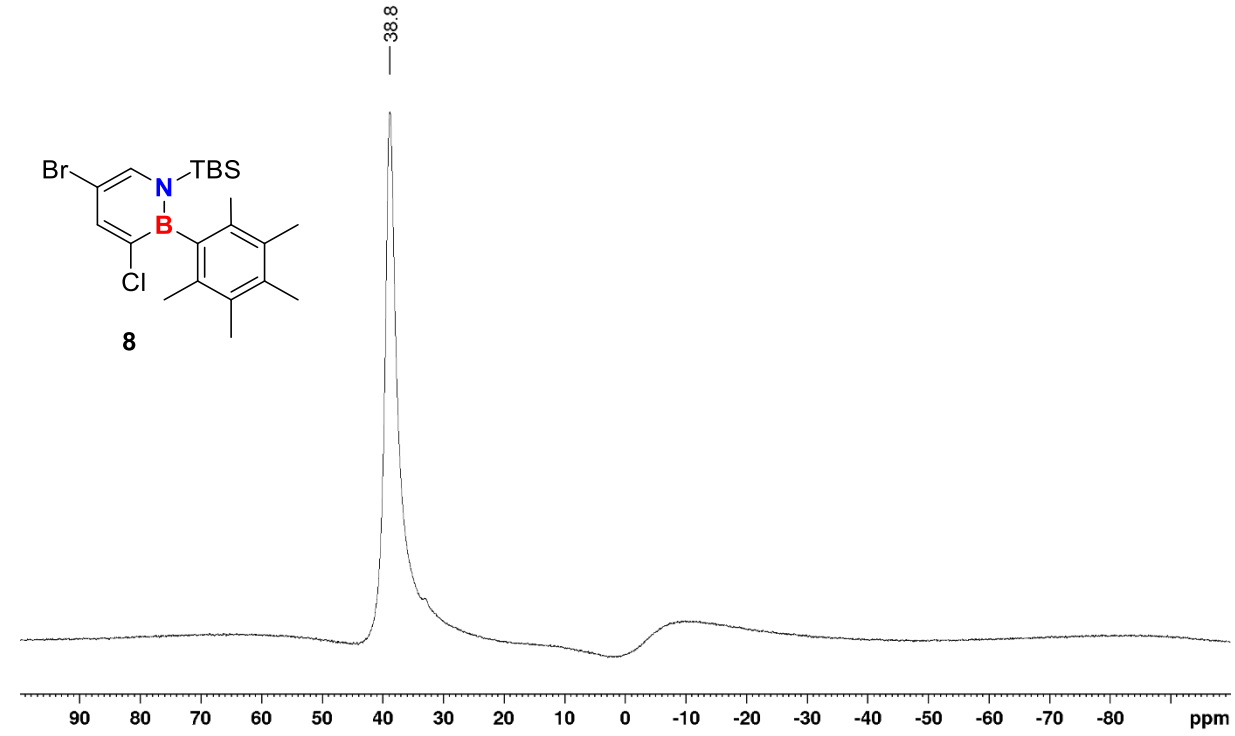


Figure S112. ^{11}B-{^{1}H}-NMR spectrum of compound **8** in CD_2Cl_2 measured at a 600 MHz spectrometer.

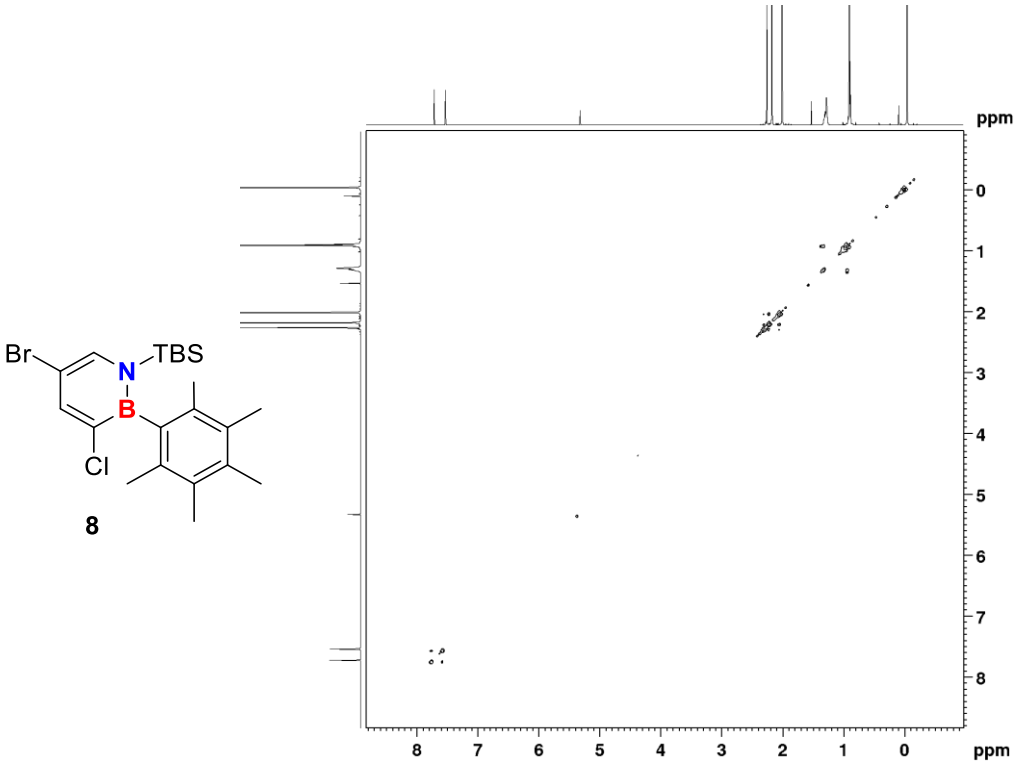


Figure S113. ^{1}H-^{1}H-COSY-NMR spectrum of compound **8** in CD_2Cl_2 measured at a 600 MHz spectrometer.

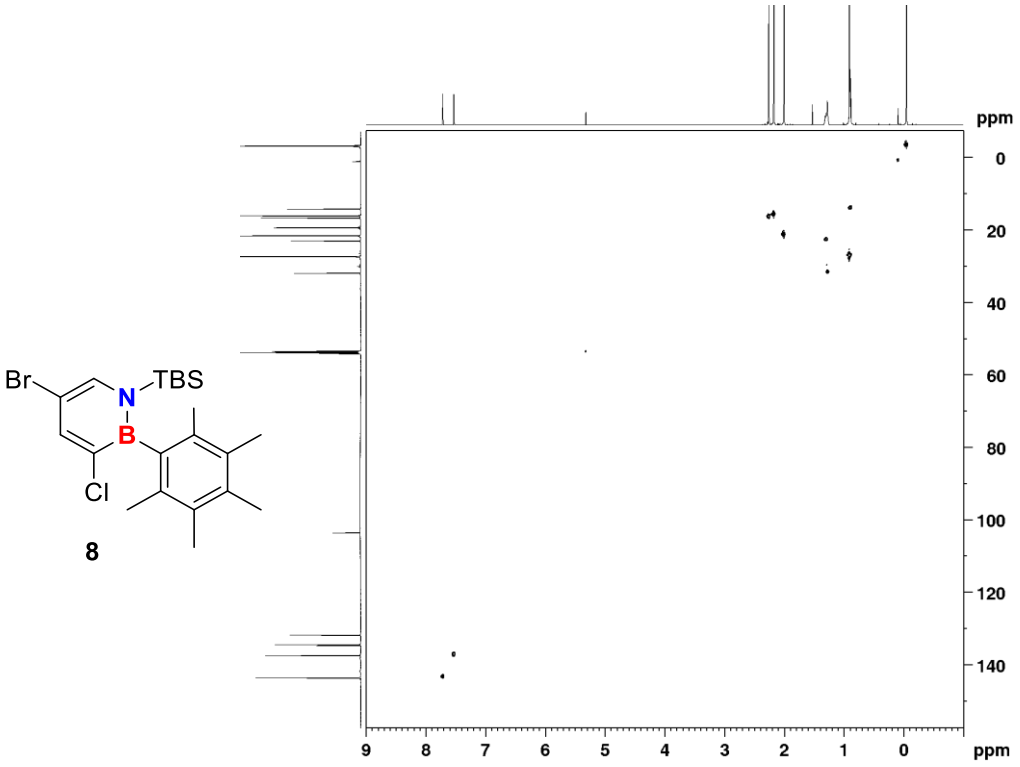


Figure S114. ^{1}H-^{13}C-HSQC-NMR spectrum of compound **8** in CD_2Cl_2 measured at a 600 MHz spectrometer.

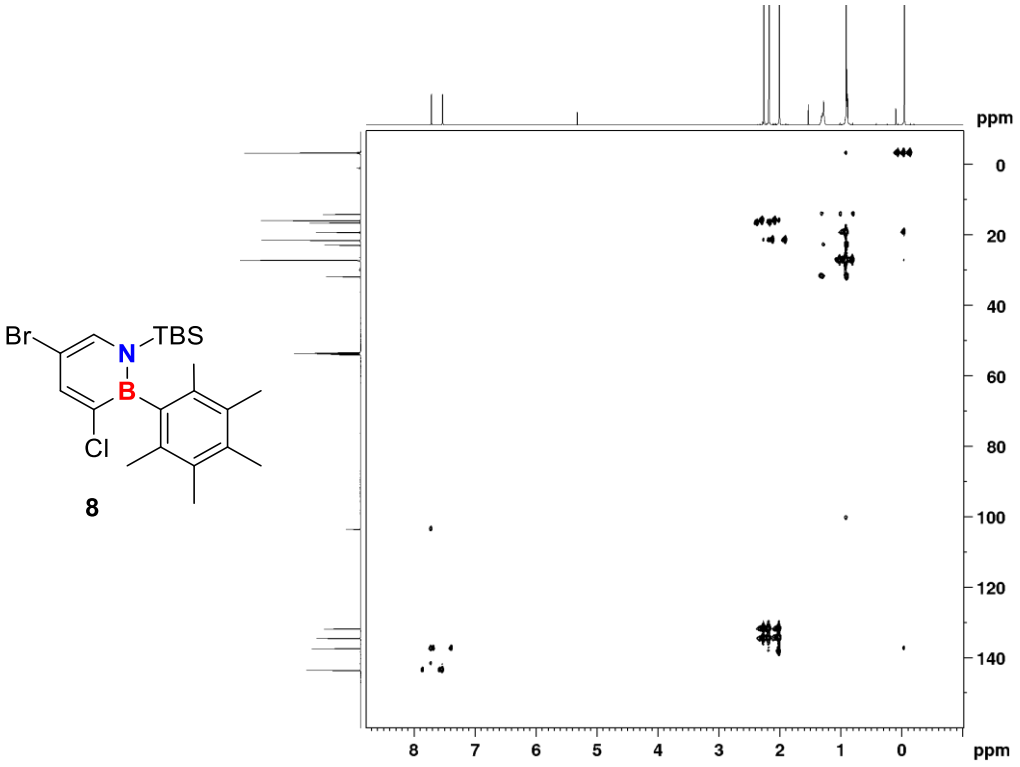


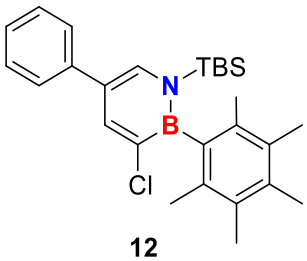
Figure S115. ^{1}H-^{13}C-HMBC-NMR spectrum of compound **8** in CD_2Cl_2 measured at a 600 MHz spectrometer.

Synthesis of 3-chloro-1-(*tert*-butyldimethylsilyl)-2-pentamethylphenyl-5-phenyl-1,2-dihydro-1,2-azaborinine (9) – Route A

5-bromo-3-chloro-1-(*tert*-butyldimethylsilyl)-2-mesityl-1,2-dihydro-1,2-azaborinine (**8**) (25 mg, 0.05 mmol, 1eq) and phenyl boronic acid (10.8 mg, 0.08 mmol, 1.5 eq) were placed in a Schlenk. In a glovebox dry Cs_2CO_3 (35.4 mg, 0.11 mmol, 2eq), $Pd(P^tBu_3)_2G2$ (1.3 mg, 4mol%) and dry, degassed toluene (1.5 mL) were added. The flask was sealed with a septum and transferred to a Schlenk line. Distilled, degassed water (0.3 mL) was added. The reaction mixture was heated to 55 °C for 16 h. Distilled water was added and the aqueous phase was extracted three times with *n*-hexane (5 mL). The combined organic layers were washed with brine and dried over $MgSO_4$. After removing the solvent, the crude product was purified by column chromatography (silica, *n*-hexane/dichloromethane gradient). Product **9** was obtained as a colorless solid ().

Synthesis of 3-chloro-1-(*tert*-butyldimethylsilyl)-2-pentamethylphenyl-5-phenyl-1,2-dihydro-1,2-azaborinine (9) – Route B

5-bromo-3-chloro-1-(*tert*-butyldimethylsilyl)-2-mesityl-1,2-dihydro-1,2-azaborinine (**8**) (25 mg, 0.05 mmol, 1eq) and phenyl boronic acid (10.8 mg, 0.08 mmol, 1.5 eq) were placed in a Schlenk. In a glovebox dry Cs_2CO_3 (35.4 mg, 0.11 mmol, 2eq), $Pd(PCy_3)_2G2$ (1.3 mg, 4mol%) and dry, degassed toluene (1.5 mL) were added. The flask was sealed with a septum and transferred to a Schlenk line. Distilled, degassed water (0.3 mL) was added. The reaction mixture was heated to 55 °C for 16 h. Distilled water was added and the aqueous phase was extracted three times with *n*-hexane (5 mL). The combined organic layers were washed with brine and dried over $MgSO_4$. After removing the solvent, the crude product was purified by column chromatography (silica, *n*-hexane/dichloromethane gradient). Product **9** was obtained as a colorless solid ().



12

$C_{28h38b}NClSi$ (449.94 g/mol)

^{1}H-NMR (400 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 7.85 (d, $^4J_{HH}$ = 1.51 Hz, 1H, H-4), 7.55 (d, $^4J_{HH}$ = 1.51 Hz, 1H, H-6), 7.38 (m, 2H, H-), 7.29 (m, 2H, H-), 7.17 (m, 1H, H-21), 0.95 (s, 9H, H-10), -0.03 (s, 6H, H-8) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (400 MHz, C_6D_{12}): δ = 141.2 (C4), 141.0 (C3), 139.5 (C3), 138.8 (C11), 136.1 (C6), 134.5 (C12), 134.3 (C16), 131.6 (C14), 129.0 (C19), 126.8 (C21), 126.5 (C20), 124.4 (C5), 27.4 (C10), 21.4 (C13), 19.2 (C9), 16.5 (C17), 15.9 (C15), -3.2 (C8) ppm.

^{11}B-{^{1}H}-NMR (192 MHz, C_6D_{12}): δ = 39.4 ppm.

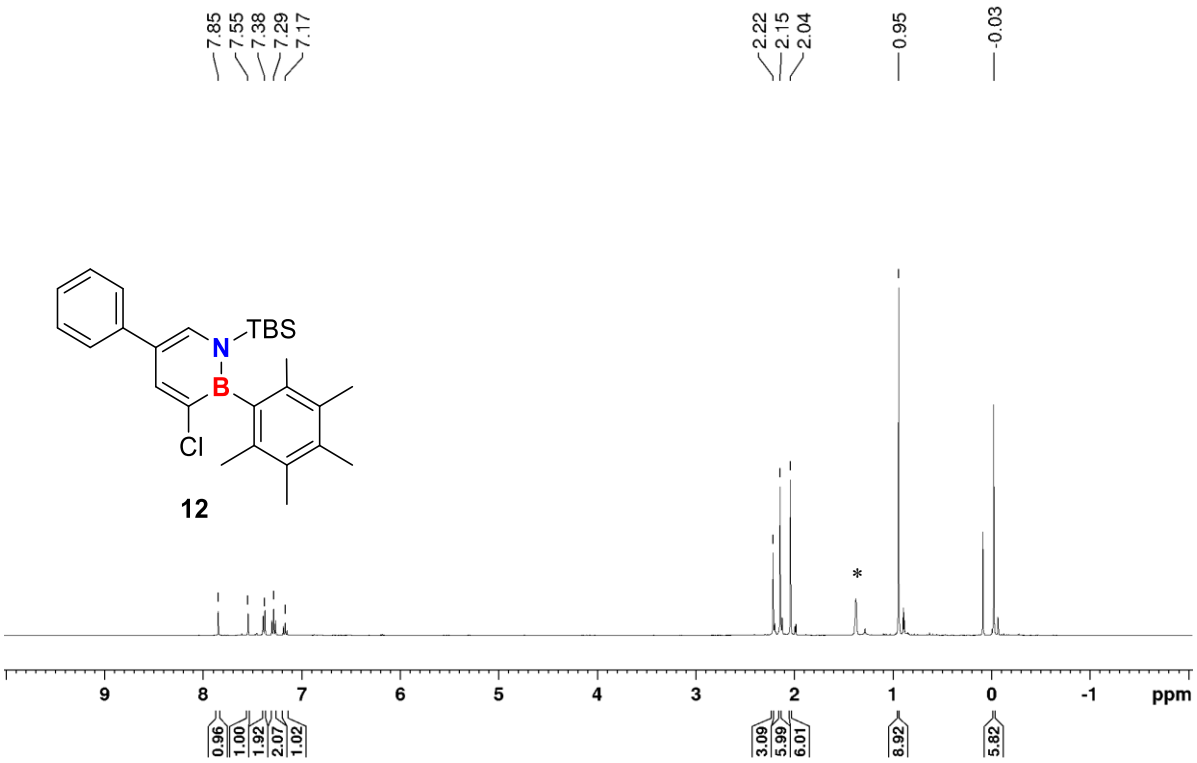


Figure S116. ^{1}H-NMR spectrum of compound **9** in C_6D_{12} measured at a 400 MHz spectrometer. The solvent signal is marked with an asterisk.

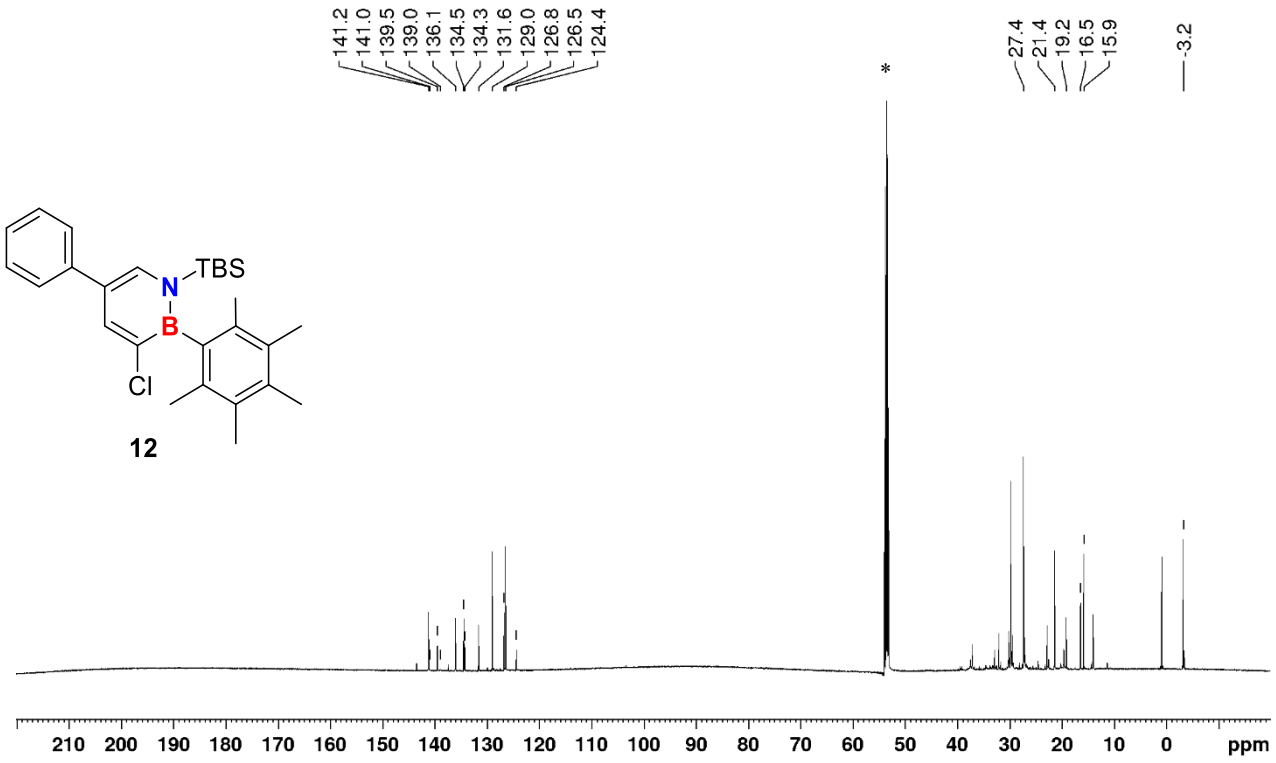


Figure S117. ^{13}C-{^{1}H}-NMR spectrum of compound **9** in CD_2Cl_2 measured at a 600 MHz spectrometer.

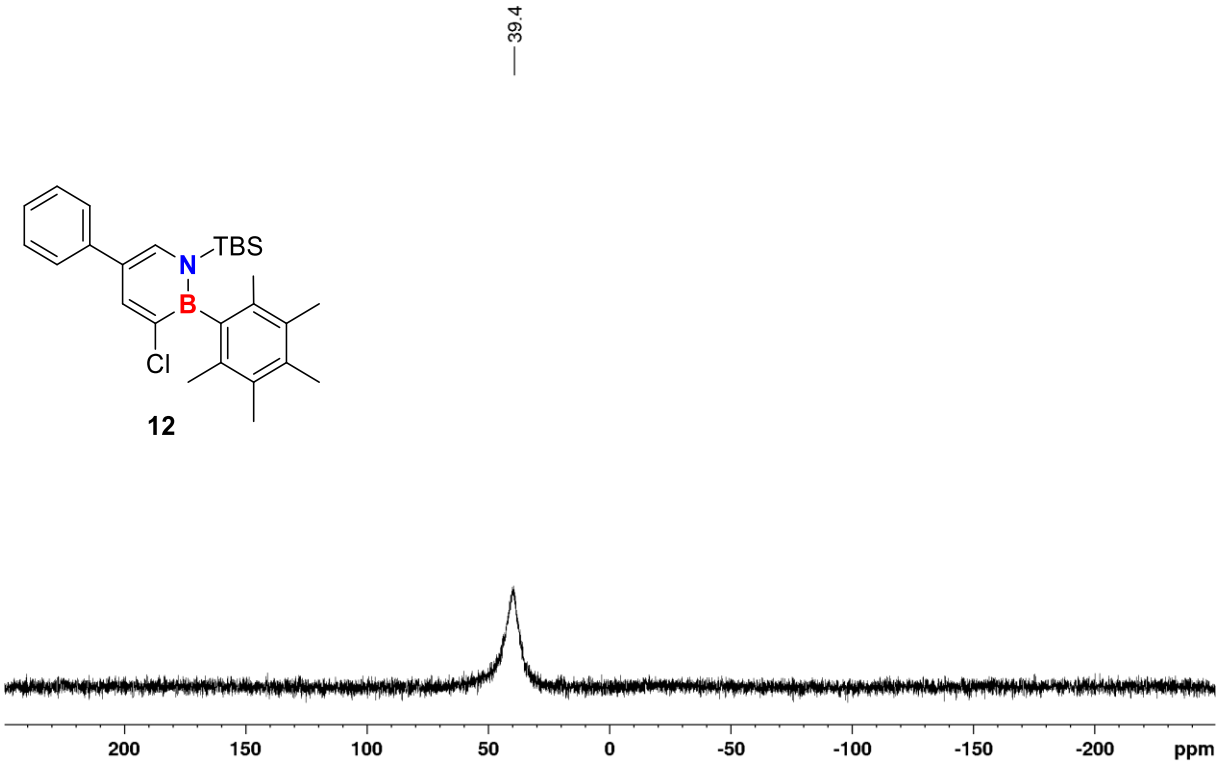


Figure S118. ^{11}B-{^{1}H}-NMR spectrum of compound **9** in C_6D_{12} measured at a 400 MHz spectrometer.

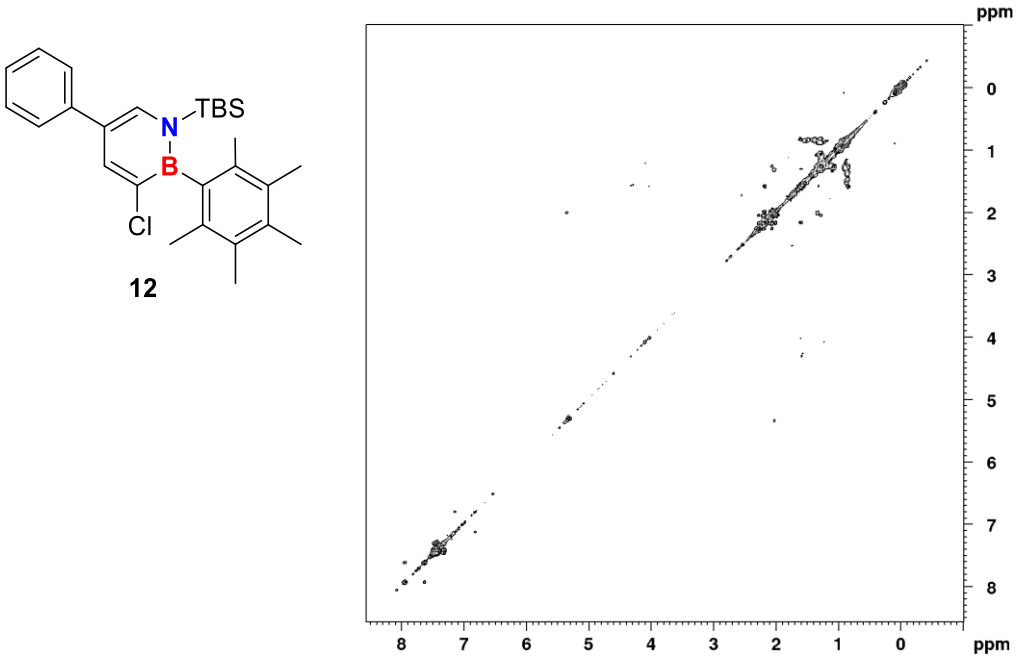


Figure S119. ^{1}H-^{1}H-COSY-NMR spectrum of compound **9** in CD_2Cl_2 measured at a 600 MHz spectrometer.

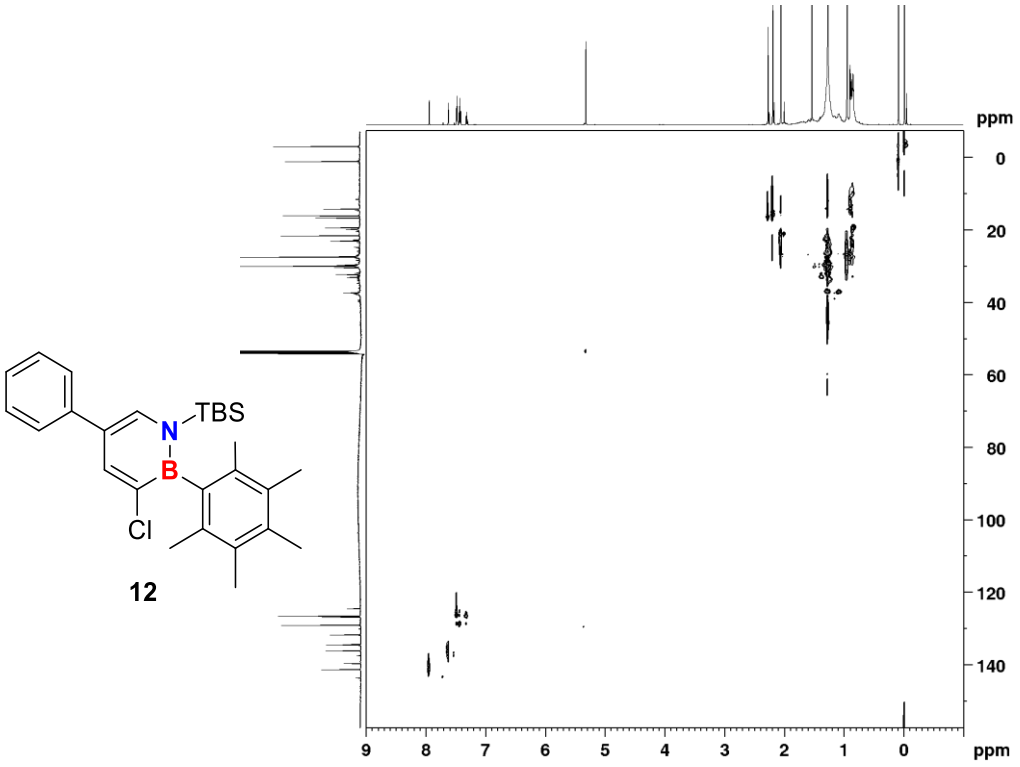


Figure S120. ^{1}H-^{13}C-HSQC-NMR spectrum of compound **9** in CD_2Cl_2 measured at a 600 MHz spectrometer.

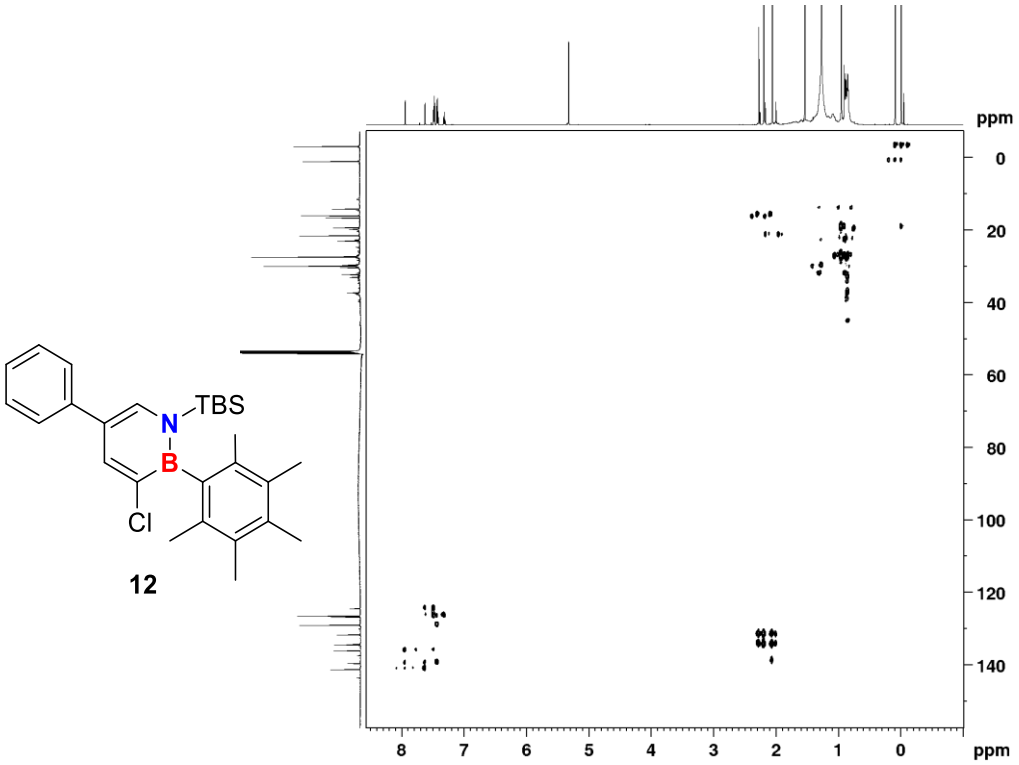
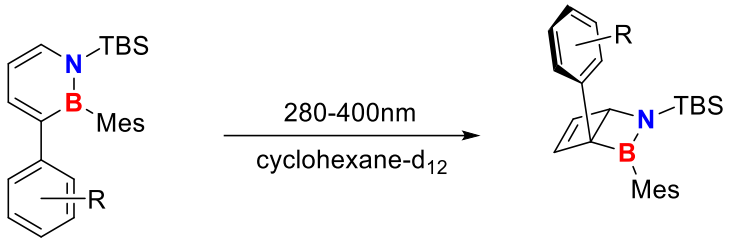


Figure S121. ^{1}H-^{13}C-HMBC-NMR spectrum of compound **9** in CD_2Cl_2 measured at a 600 MHz spectrometer.

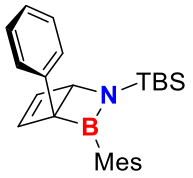
4. Irradiation experiments



8 **8_{Dewar}**

All irradiations were carried out using a dichroitic mirror that selects the wavelength range 280-400 nm, without additional filters. The samples were placed in quartz J. Young NMR tubes and solved in deuterated cyclohexane under argon before the irradiation. Upon irradiation the sample was cooled with compressed air and a fan to prevent thermal cycloreversion. The exact irradiation time was dependent on the concentrations of the solution. The irradiation time to reach above 95% conversion to the *Dewar* isomer in 0.05 M solutions was 2 minutes for **8a**-**8k**. The irradiation yielded the compounds $\mathbf{1}_{Dewar}$-$\mathbf{6}_{Dewar}$ in almost quantitative yield.

NMR data of 8a$_{Dewar}$



8a$_{Dewar}$

$C_{25}H_{34}BNSi$ (387.26 g/mol)

^{1}H-NMR (600 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 7.05 (m, 4H, H-18/H-19), 6.93 (m, 1H, H-20), 6.68 (ps. t, 1H, H-5), 6.62 (br. m, 2H, H-14), 6.48 (d, $^{4}J_{HH}$ = 2.51 Hz, 1H, H-4), 4.88 (d, $^{4}J_{HH}$ = 2.51 Hz, 1H, H-6), 2.24 (br. s, 3H, H-13), 2.18 (s, 3H, H-16), 1.96 (br. s, 3H, H-13), 0.93 (s, 9H, H-10), -0.03 (s, 3H, H-8), -0.11 (s, 3H, H-8) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (151 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 147.8 (C5), 141.7 (C15), 139.3 (br. C11), 138.7 (br. C11), 138.3 (C4), 137.4 (C15), 128.6 (C20), 127.7 (br. C14), 127.0 (C18), 125.3 (C19), 69.1 (C6), 60.2 (C3), 27.8 (C10), 23.2 (br. C13), 22.5 (br. C13), 21.4 (C16), 18.8 (C9), -5.3 (C8), -5.4 (C8) ppm.

^{11}B-{^{1}H}-NMR (192 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 59.0 ppm.

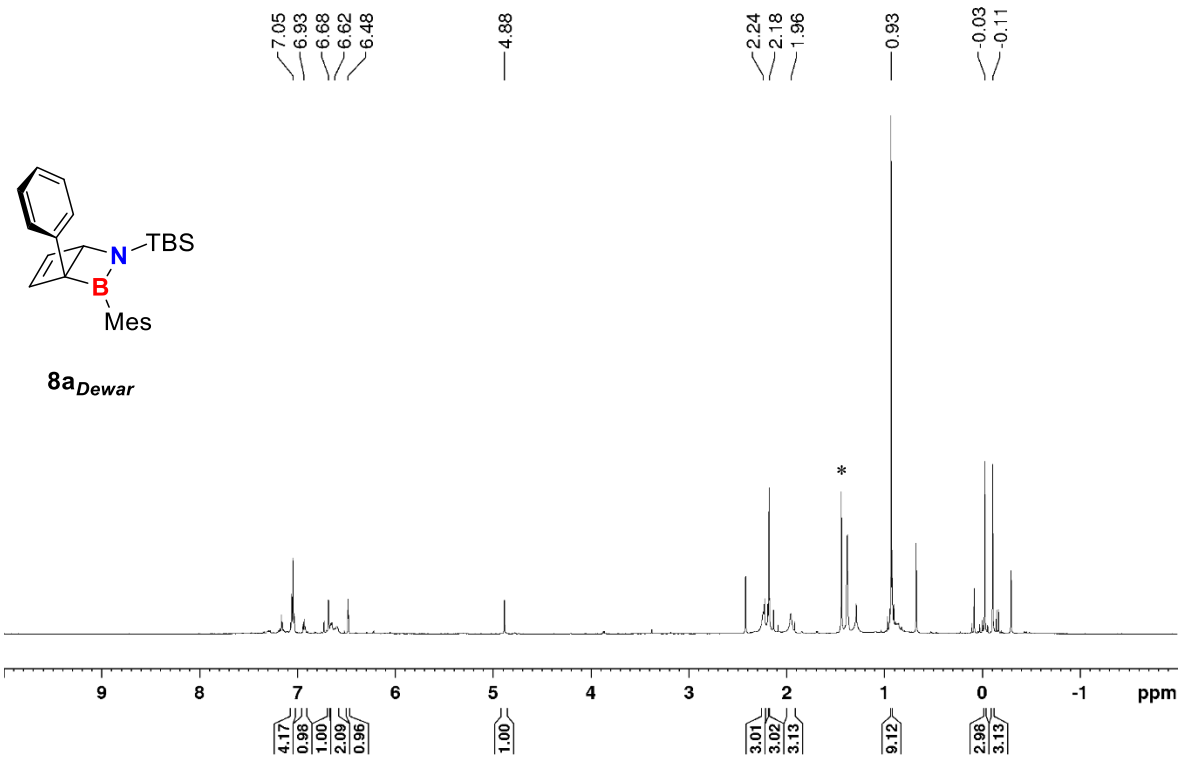


Figure S122. ^{1}H-NMR spectrum of compound **8a**$_{Dewar}$ in $C6D_{12}$ measured at a 600 MHz spectrometer. The solvent signal is marked with an asterisk.

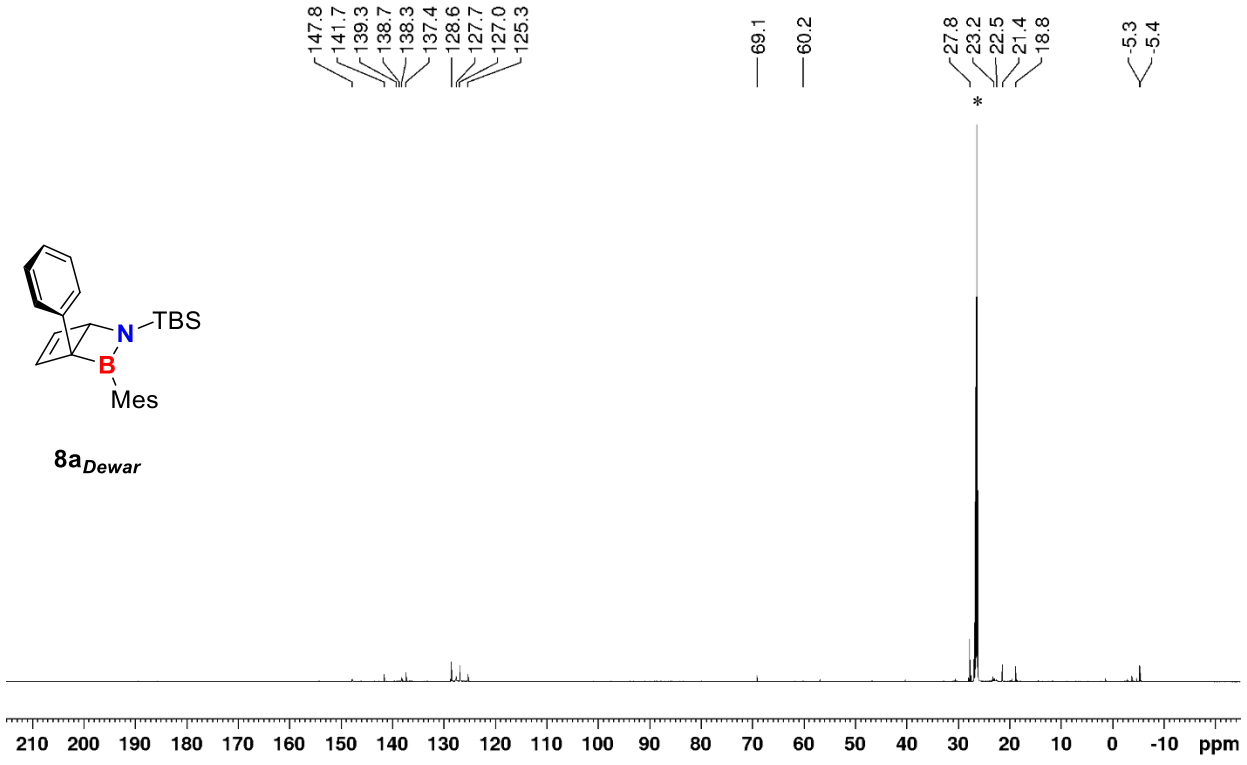


Figure S123. ^{13}C-{^{1}H}-NMR spectrum of compound **8a**$_{Dewar}$ in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer. The solvent signal is marked with an asterisk.

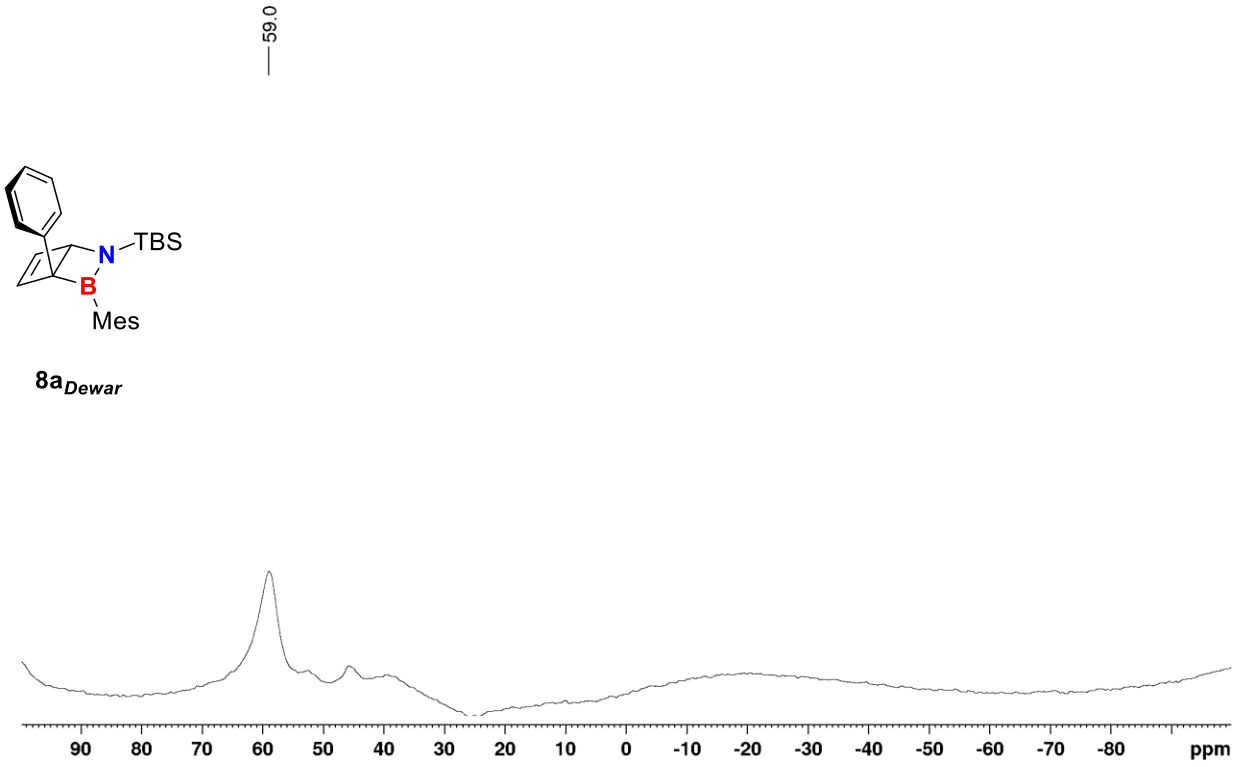


Figure S124. ^{11}B-{^{1}H}-NMR spectrum of compound **8a*Dewar*** in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer.

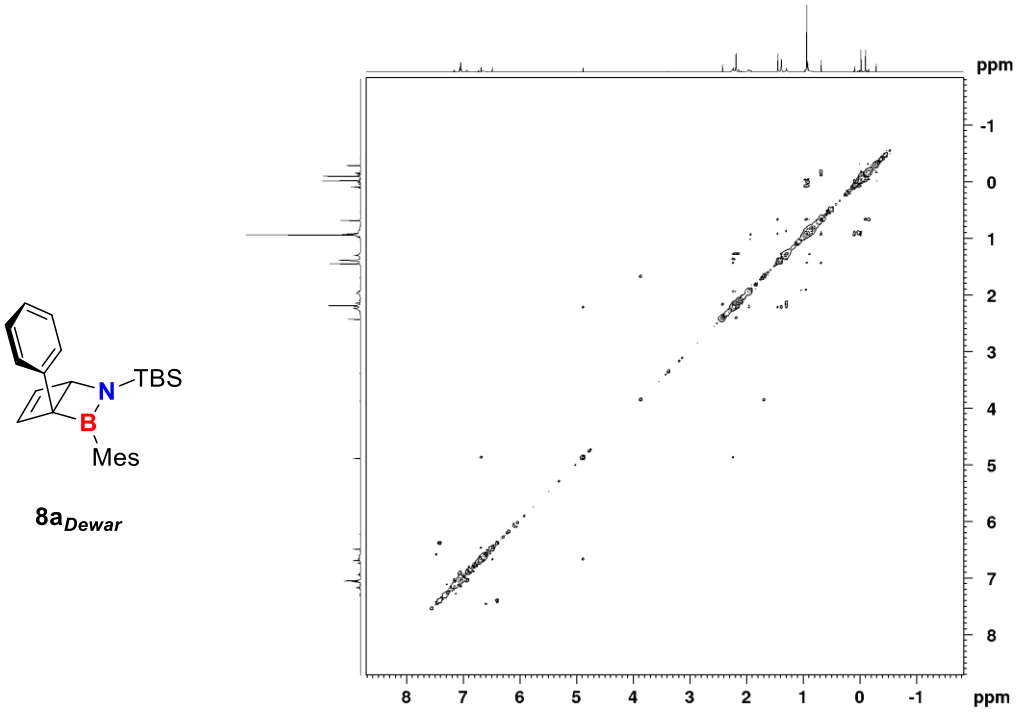


Figure S125. ^{1}H-^{1}H-COSY-NMR spectrum of compound **8a*Dewar*** in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer.

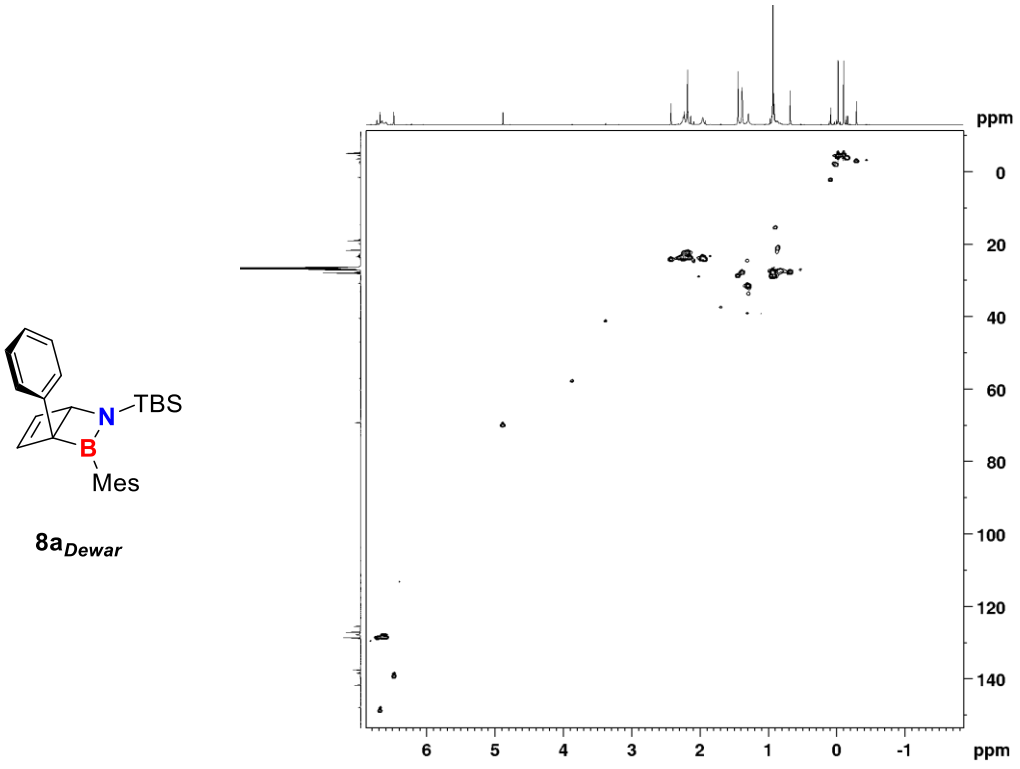


Figure S126. ^{1}H-^{13}C-HSQC-NMR spectrum of compound **8a**$_{Dewar}$ in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer.

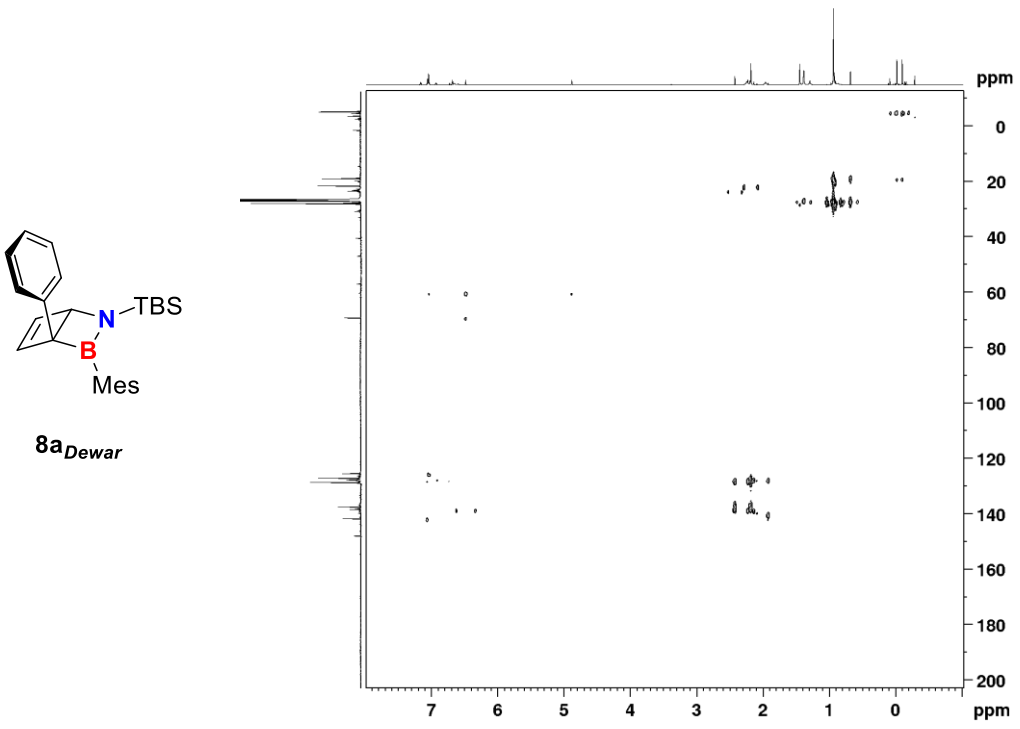
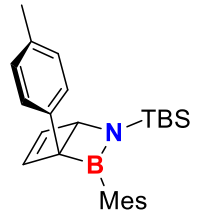


Figure S127. ^{1}H-^{13}C-HMBC-NMR spectrum of compound **8a**$_{Dewar}$ in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer.

NMR data of 8b$_{Dewar}$



8b$_{Dewar}$

$C_{26}H_{36}BNSi$ (401.48 g/mol)

^{1}H-NMR (600 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 6.93 (dm, $^{3}J_{HH}$ = 8.16 Hz, 2H, H-18), 6.88 (dm, $^{3}J_{HH}$ = 8.16 Hz, 2H, H-19), 6.65 (ps. t, 1H, H-5), 6.65 (br. s, 1H, H-14), 6.59 (br. s, 1H, H-14), 6.47 (d, $^{4}J_{HH}$ = 2.40 Hz, 1H, H-4), 2.22 (br. s, 3H, H-13), 2.19 (s, 3H, H-16), 2.18 (s, 3H, H-21), 1.98 (br. s, 3H, H-13), 0.92 (s, 9H, H-10), -0.03 (s, 3H, H-8), -0.11 (s, 3H, H-8) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (151 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 148.0 (C5), 138.6 (C4), 138.2 (C12), 137.4 (C12), 134.4 (C15), 129.3 (C19), 128.5 (C11), 127.6 (C14), 127.0 (C18), 112.3 (C5), 69.2 (C6), 59.7 (C3), 26.9 (C10), 23.3 (C21), 22.5 (br. C13),21.5 (br. C13), 21.2 (C16), 21.2 (C21), 18.8 (C9), -5.3 (C8), -5.4 (C8) ppm.

^{11}B-{^{1}H}-NMR (192 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 52.9, 39.0 (corresponding dihydroazaborinine) ppm.

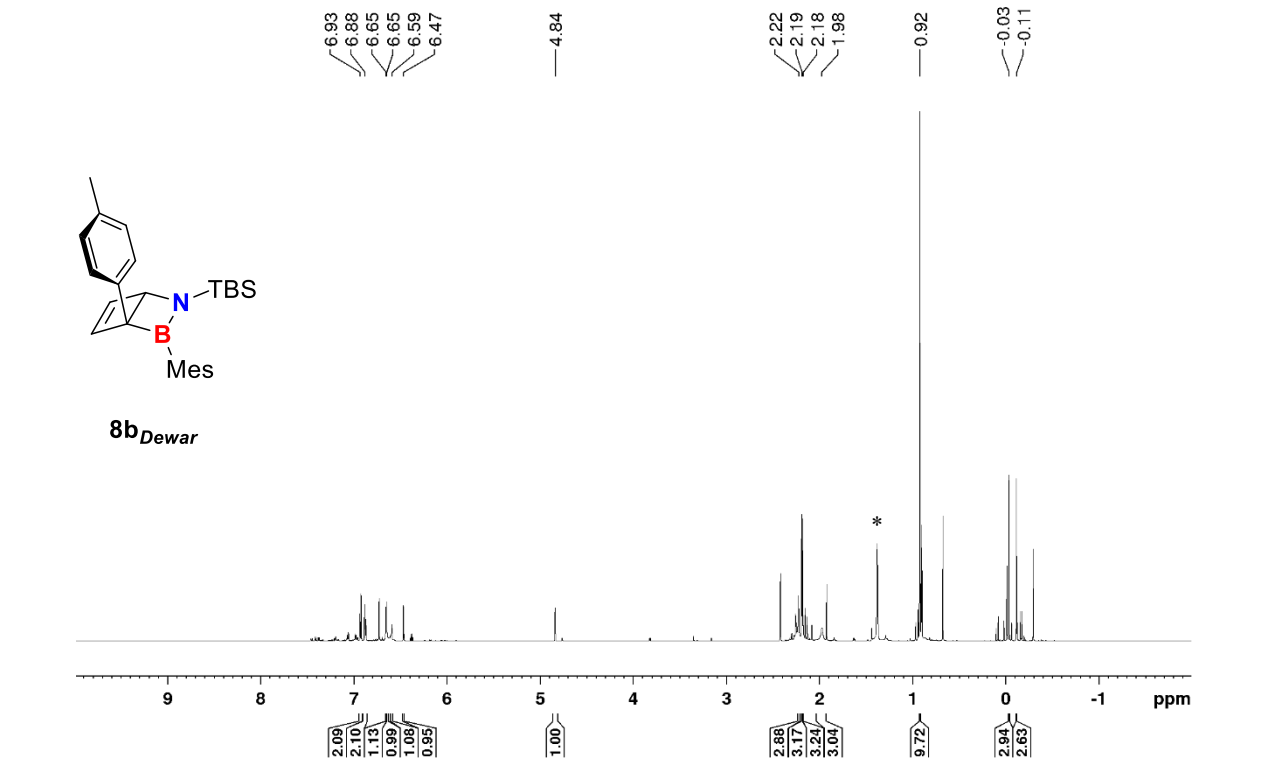


Figure S128. ^{1}H-NMR spectrum of compound **8b**$_{Dewar}$ in $C6D_{12}$ measured at a 600 MHz spectrometer. The solvent signal is marked with an asterisk.

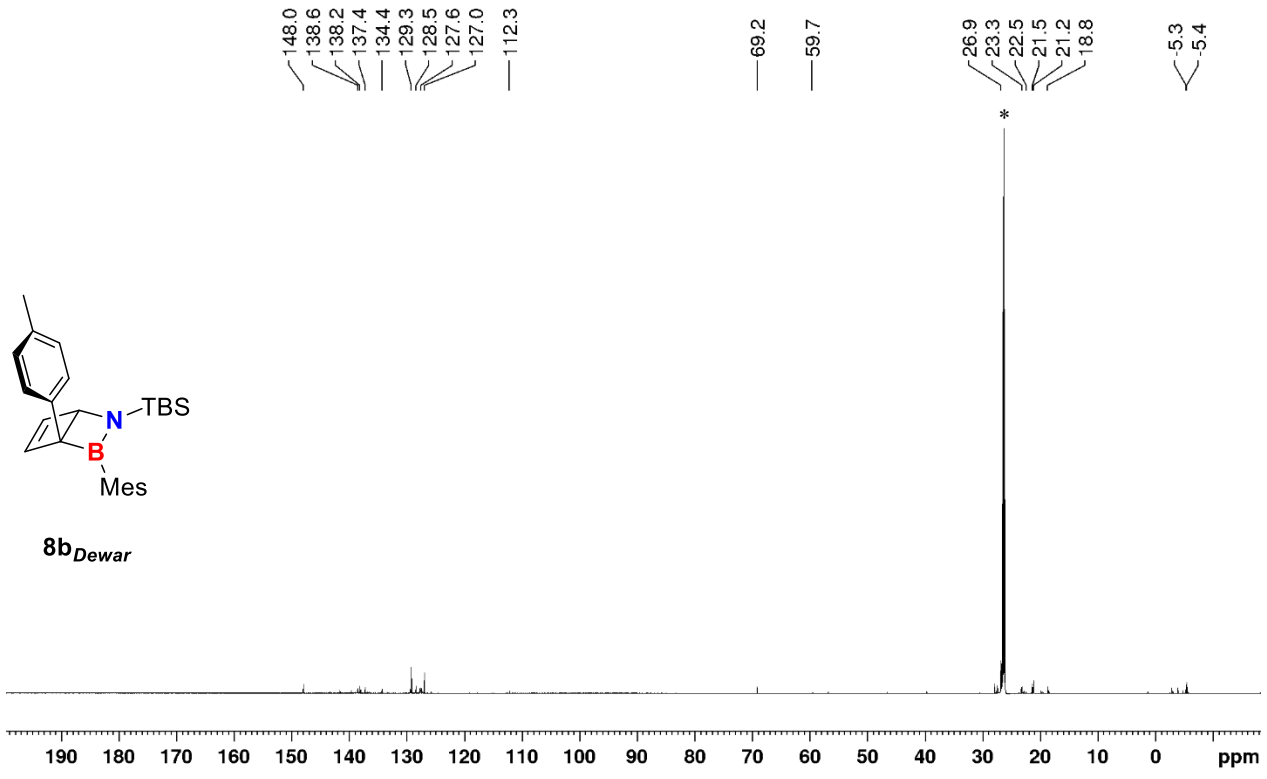


Figure S129. ^{13}C-{^{1}H}-NMR spectrum of compound **8b**$_{Dewar}$ in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer. The solvent signal is marked with an asterisk.

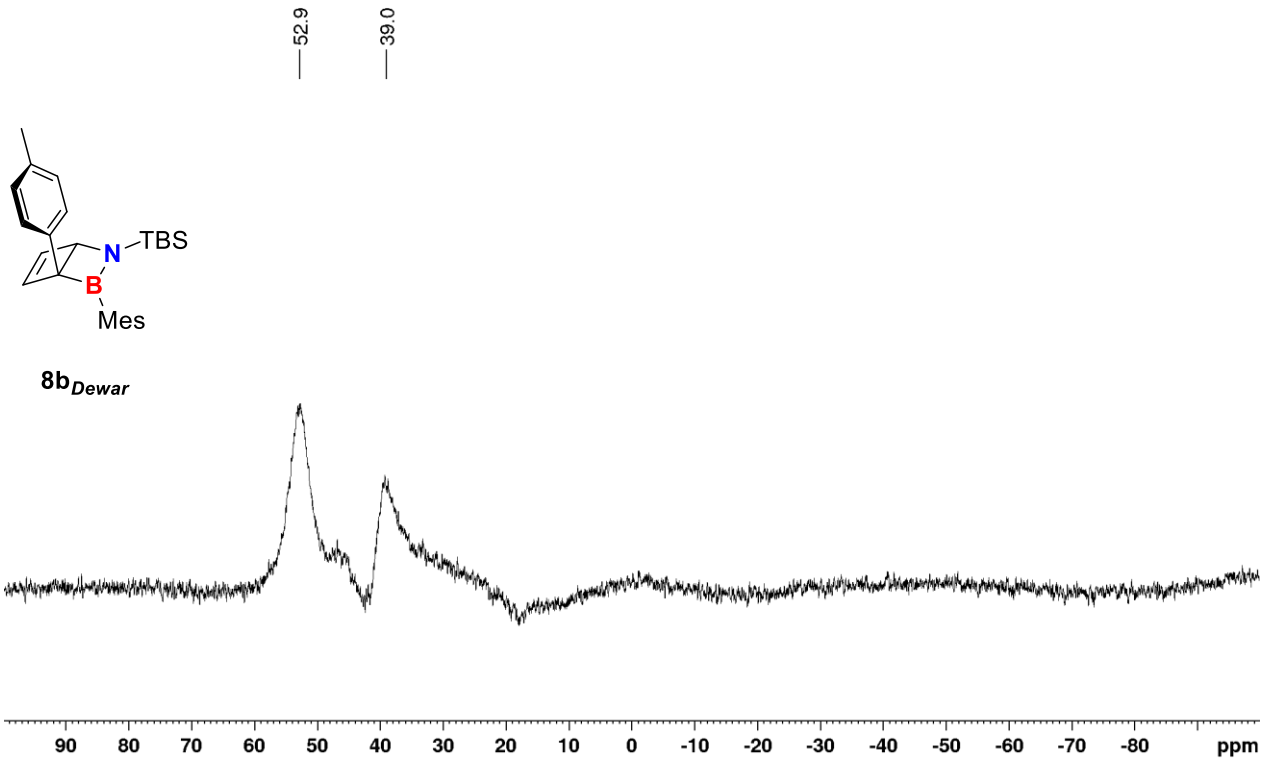


Figure S130. ^{11}B-{^{1}H}-NMR spectrum of compound **8b**$_{Dewar}$ in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer.

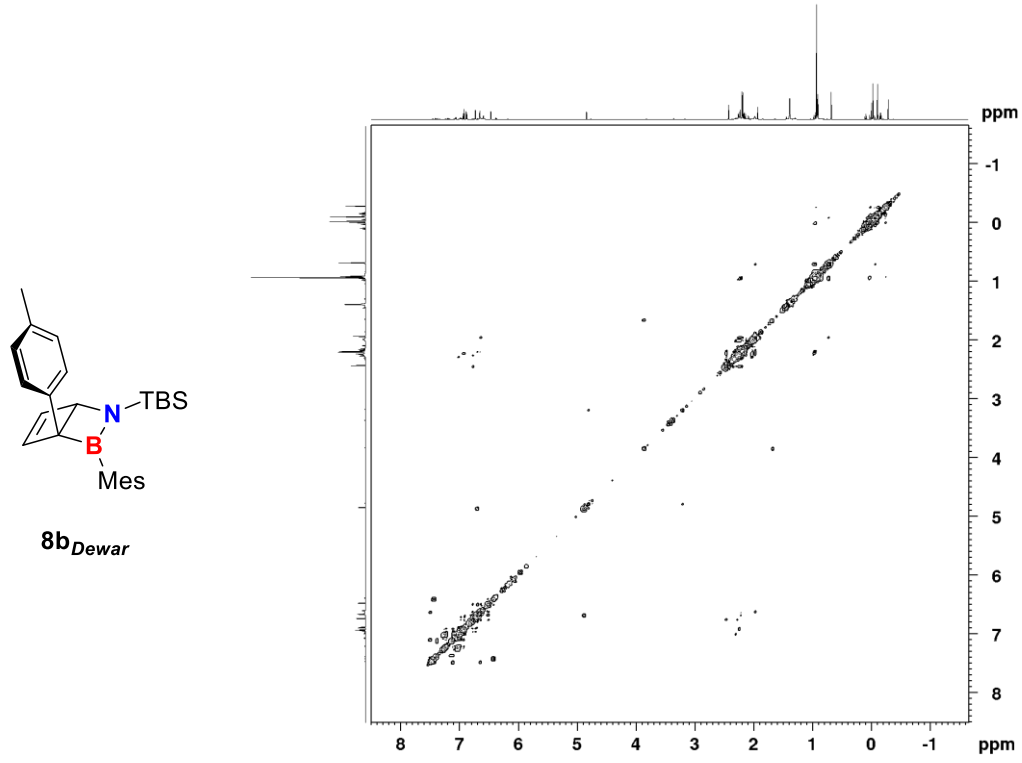


Figure S131. ^{1}H-^{1}H-COSY-NMR spectrum of compound **8b**$_{Dewar}$ in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer.

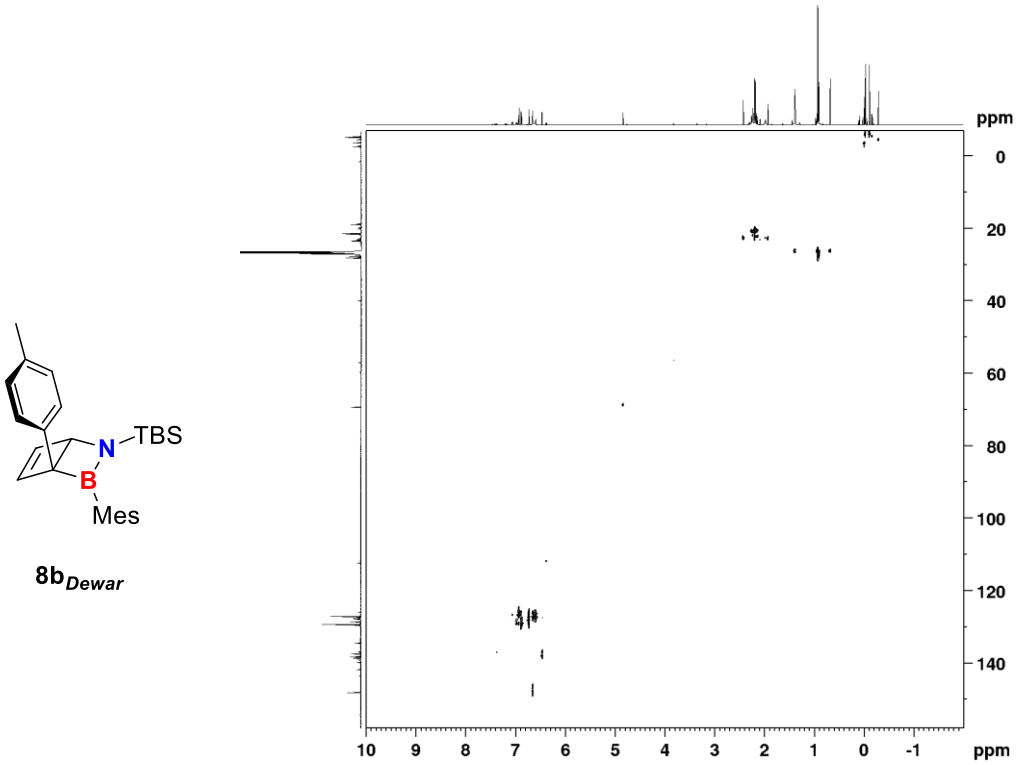


Figure S132. ^{1}H-^{13}C-HSQC-NMR spectrum of compound **8b**$_{Dewar}$ in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer.

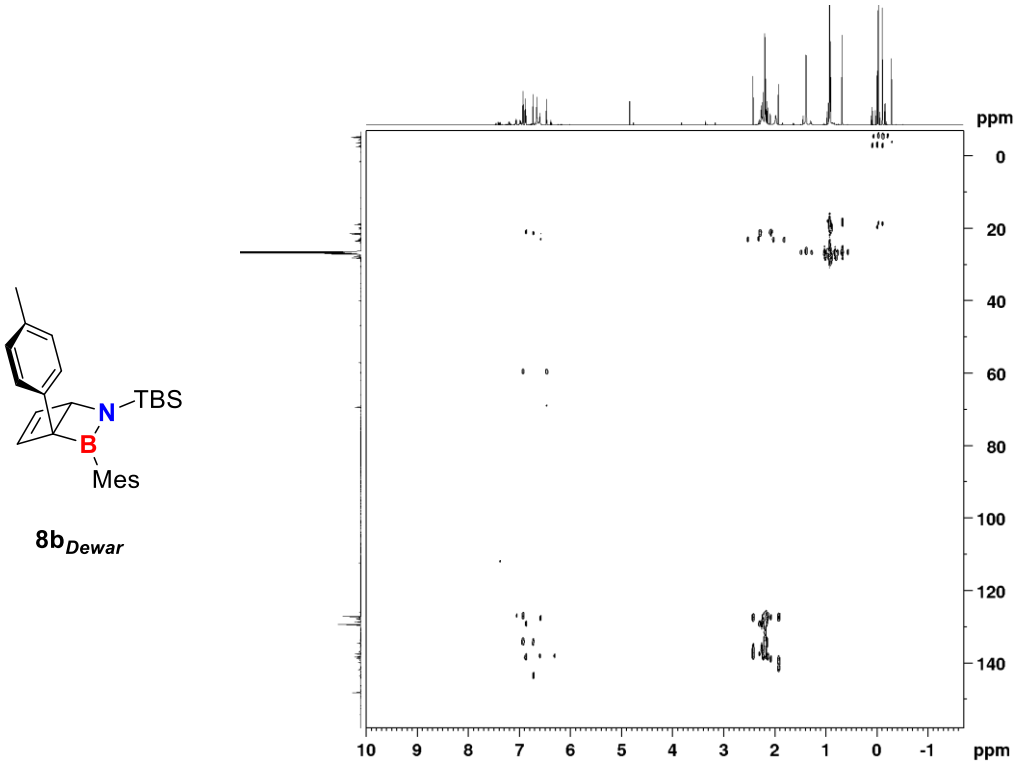
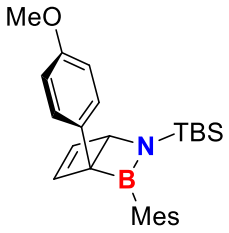


Figure S133. ^{1}H-^{13}C-HMBC-NMR spectrum of compound **8b**$_{Dewar}$ in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer.

NMR data of 8c*Dewar*



8c*Dewar*

$C_{26}H_{36}BNOSi$ (417.48 g/mol)

^{1}H-NMR (600 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 6.95 (dm, $^{3}J_{HH}$ = 8.16 Hz, 2H, H-19), 6.66 (br. s, 1H, H-14), 6.62 (m, 4H, H-5/H-14/H-18), 6.47 (d, dm, $^{4}J_{HH}$ = 2.41 Hz, 1H, H-4), 4.79 (d, $^{4}J_{HH}$ = 2.41 Hz, 1H, H-6), 3.60 (s, 3H, H-22), 2.23 (br. s, 3H, H-13), 2.19 (s, 3H, H-16), 2.01 (br. s, 3H, H-13), 0.92 (s, 9H, H-10), -0.04 (s, 3H, H-8), -0.12 (s, 3H, H-8) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (151 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 158.4 (C17), 148.2 (C5), 139.3 (C12), 138.2 (C12), 137.4 (C4), 133.4 (C11), 129.4 (C15), 128.1 (C20), 127.7 (C19), 127.6 (br. C14), 114.0 (C18), 69.5 (C6), 58.9 (C3), 54.7 (C22), 28.0 (C10), 23.3 (C13), 22.5 (C13), 21.5 (C16), 18.8 (C9), -5.2 (C8), -5.4 (C8) ppm.

^{11}B-{^{1}H}-NMR (192 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 53.0 ppm.

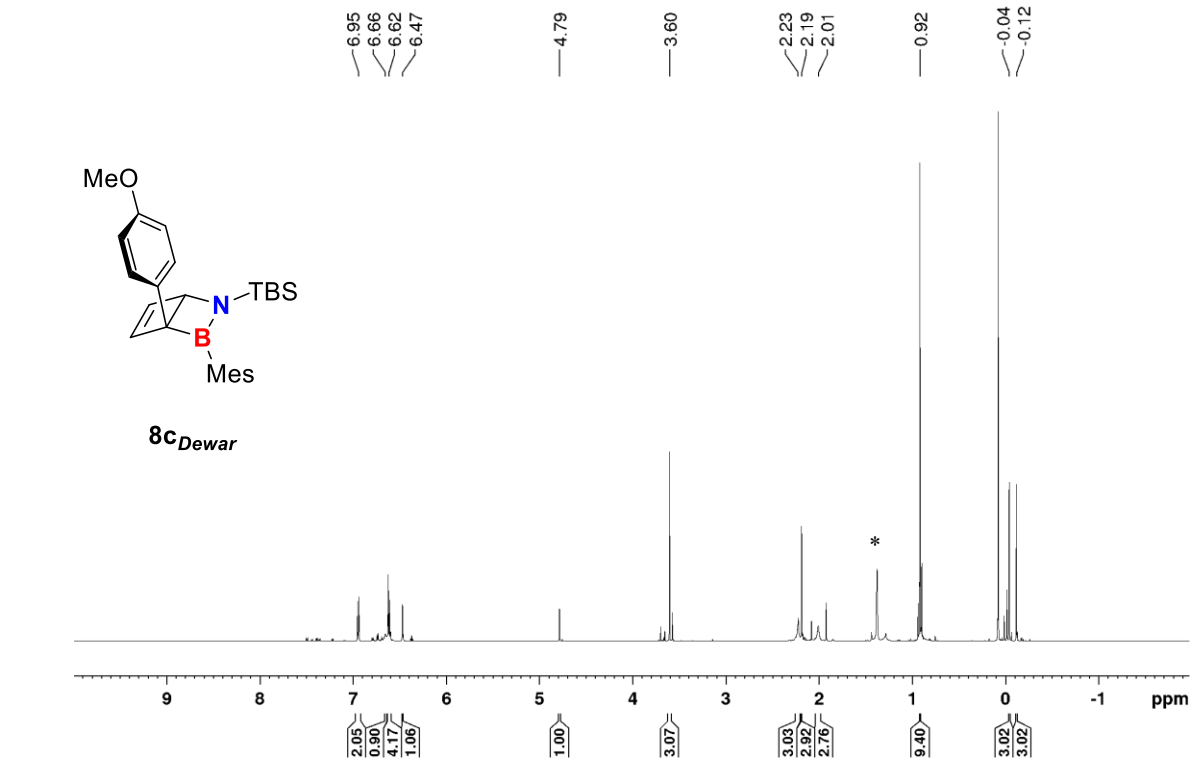


Figure S134. ^{1}H-NMR spectrum of compound **8c**$_{Dewar}$ in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer. The solvent signal is marked with an asterisk.

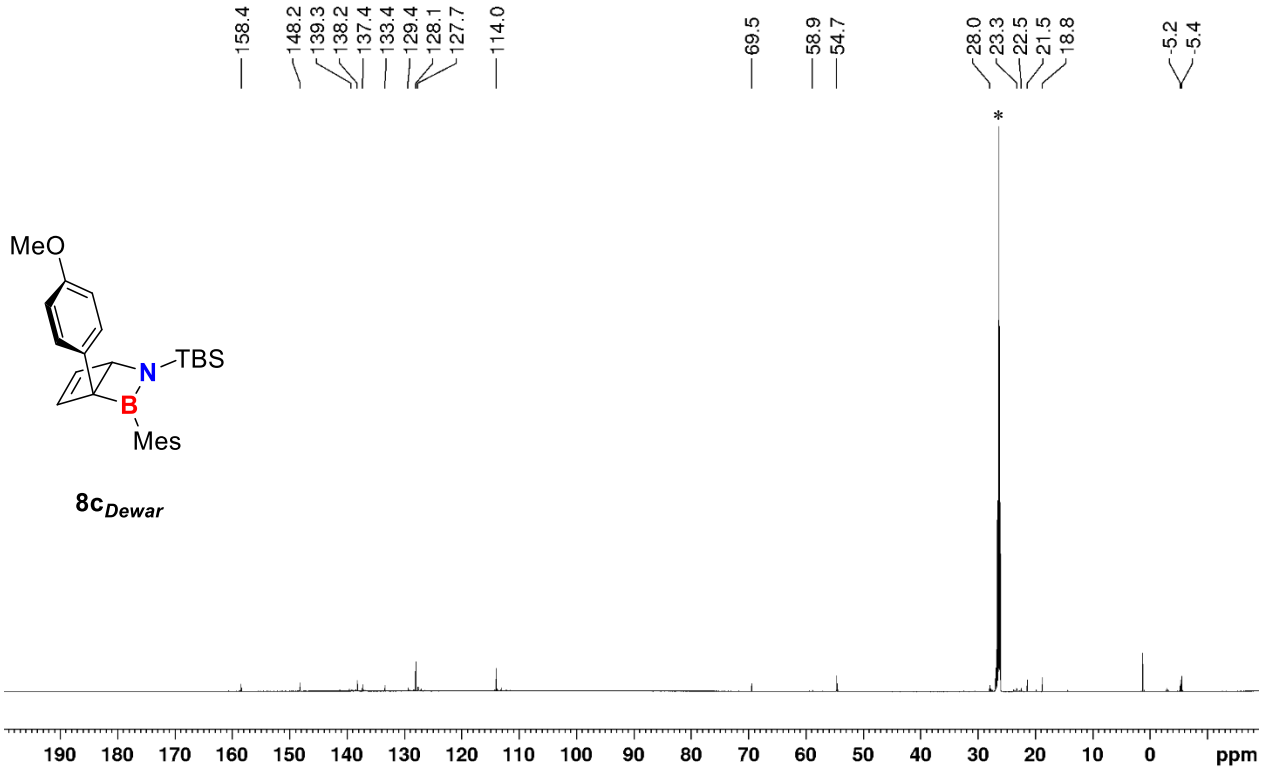


Figure S135. ^{13}C-{^{1}H}-NMR spectrum of compound **8c**$_{Dewar}$ in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer. The solvent signal is marked with an asterisk.

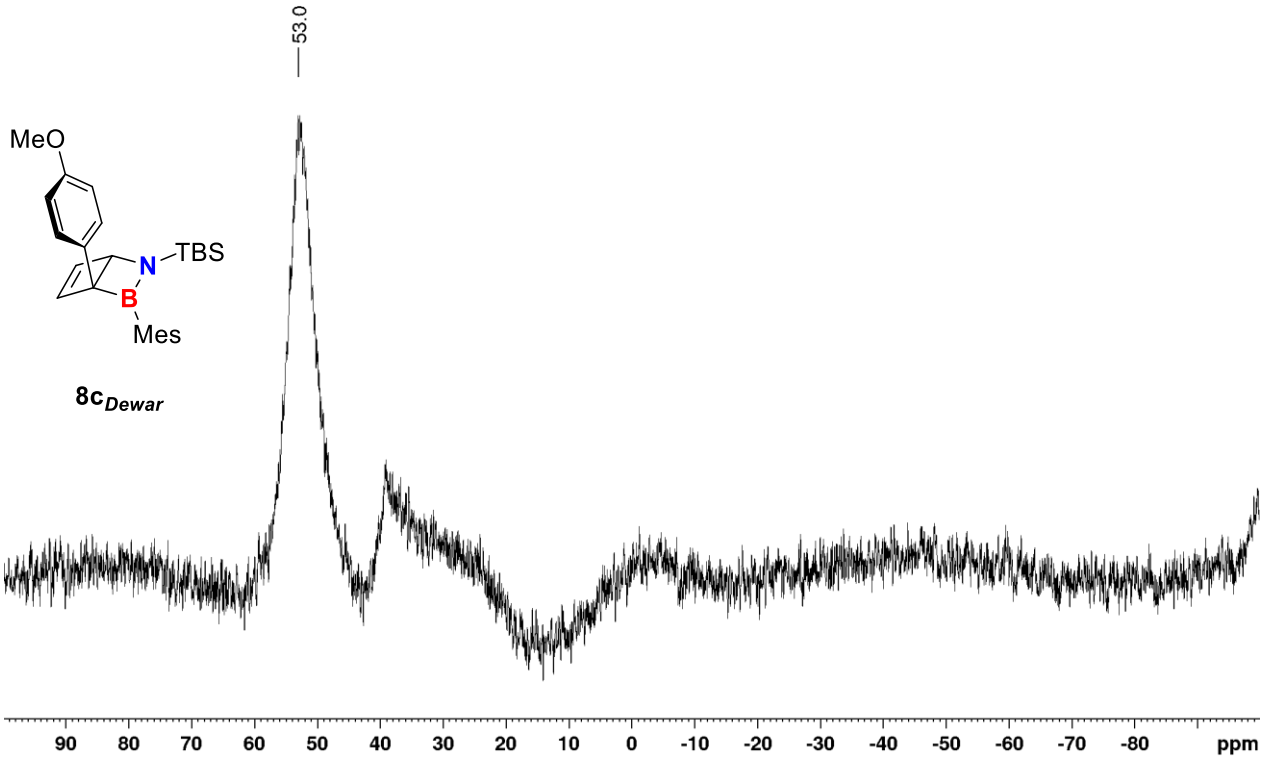


Figure S136. ^{11}B-{^{1}H}-NMR spectrum of compound **8c*Dewar*** in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer.

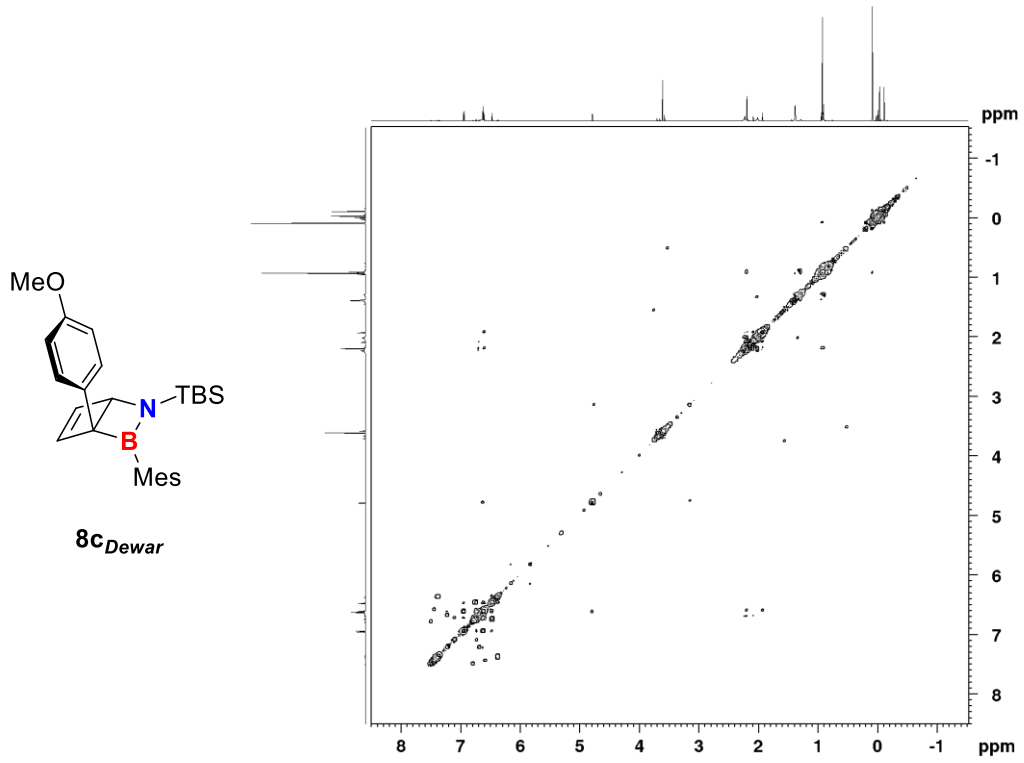


Figure S137. ^{1}H-^{1}H-COSY-NMR spectrum of compound **8c*Dewar*** in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer.

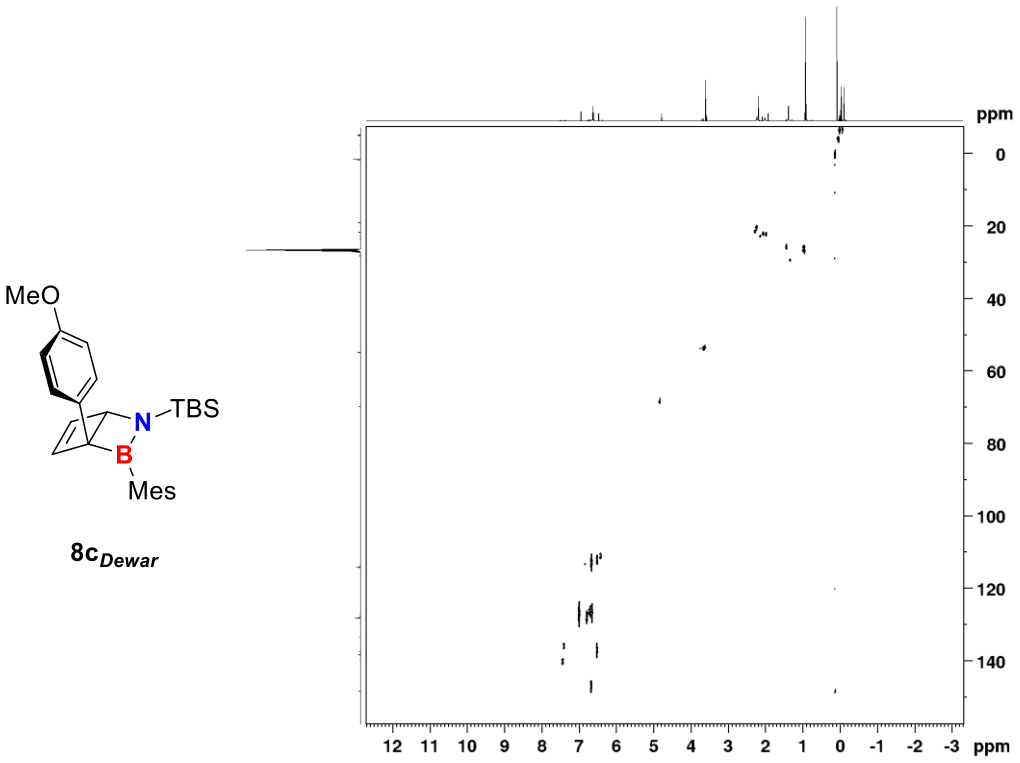


Figure S138. ^{1}H-^{13}C-HSQC-NMR spectrum of compound **8c**$_{Dewar}$ in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer.

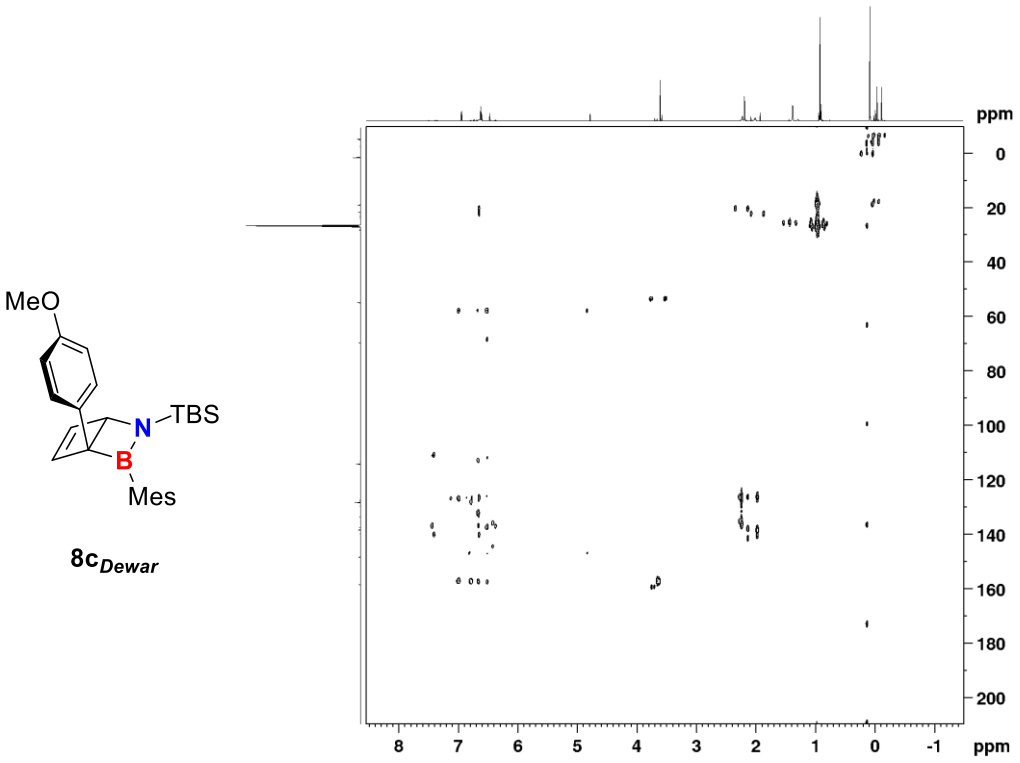
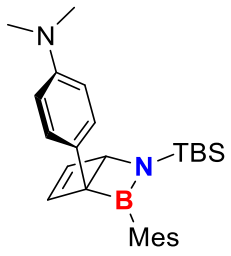


Figure S139. ^{1}H-^{13}C-HMBC-NMR spectrum of compound **8c**$_{Dewar}$ in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer.

NMR data of 8e$_{Dewar}$



8e$_{Dewar}$

$C_{28h39}BN_2Si$ (430.52 g/mol)

^{1}H-NMR (700 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 6.91 (dm, $^{3}J_{HH}$ = 8.95 Hz, 2H, H-18), 6.65 (br. s, 1H, H-14), 6.63 (br. s, 1H, H-14), 6.61 (ps. t, 1H, H-5), 6.49 (dm, $^{3}J_{HH}$ = 8.95 Hz, 2H, H-19), 6.46 (d, $^{4}J_{HH}$ = 2.35 Hz, 1H, H-4), 4.74 (d, $^{4}J_{HH}$ = 2.35 Hz, 1H, H-6), 2.77 (s, 6H, H-22), 2.23 (br. s, 3H, H-13), 2.19 (s, 3H, H-16), 2.06 (br. s, 3H, H-13), 0.92 (s, 9H, H-10), -0.04 (s, 3H, H-8), -0.12 (s, 3H, H-8) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (176 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 148.4 (C17), 147.5 (C5), 140.8 (C11), 138.5 (C12), 137.6 (C12), 137.1 (C4), 135.6 (C15), 128.2 (C14), 127.1 (C18), 126.6 (C14), 112.7 (C19), 111.7 (C20), 68.8 (C6) 57.9 (C3), 39.9 (C22), 27.1 (C10), 22.5 (C13), 21.6 (C13), 20.6 (C16), 17.9 (C9), -6.1 (C8), -6.3 (C8) ppm.

^{11}B-{^{1}H}-NMR (128 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 48.4 ppm.

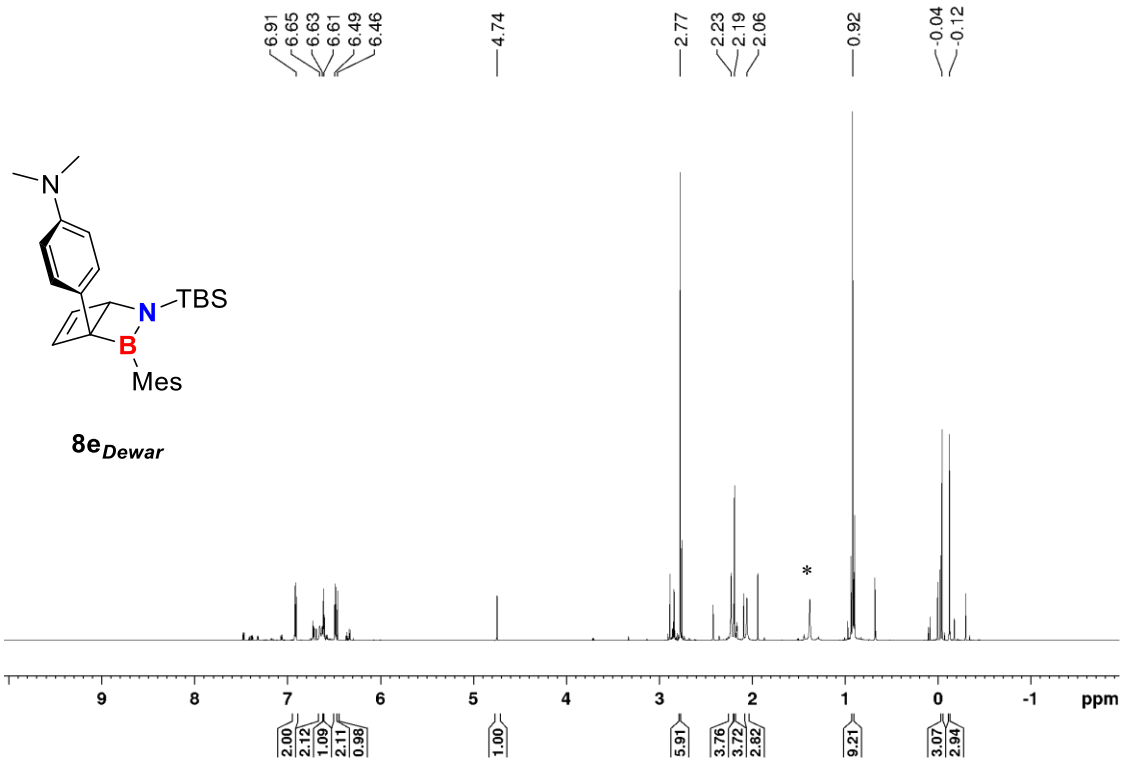


Figure S140. ^{1}H-NMR spectrum of compound **8e**$_{Dewar}$ in C_6D_{12} measured at a 700 MHz spectrometer. The solvent signal is marked with an asterisk.

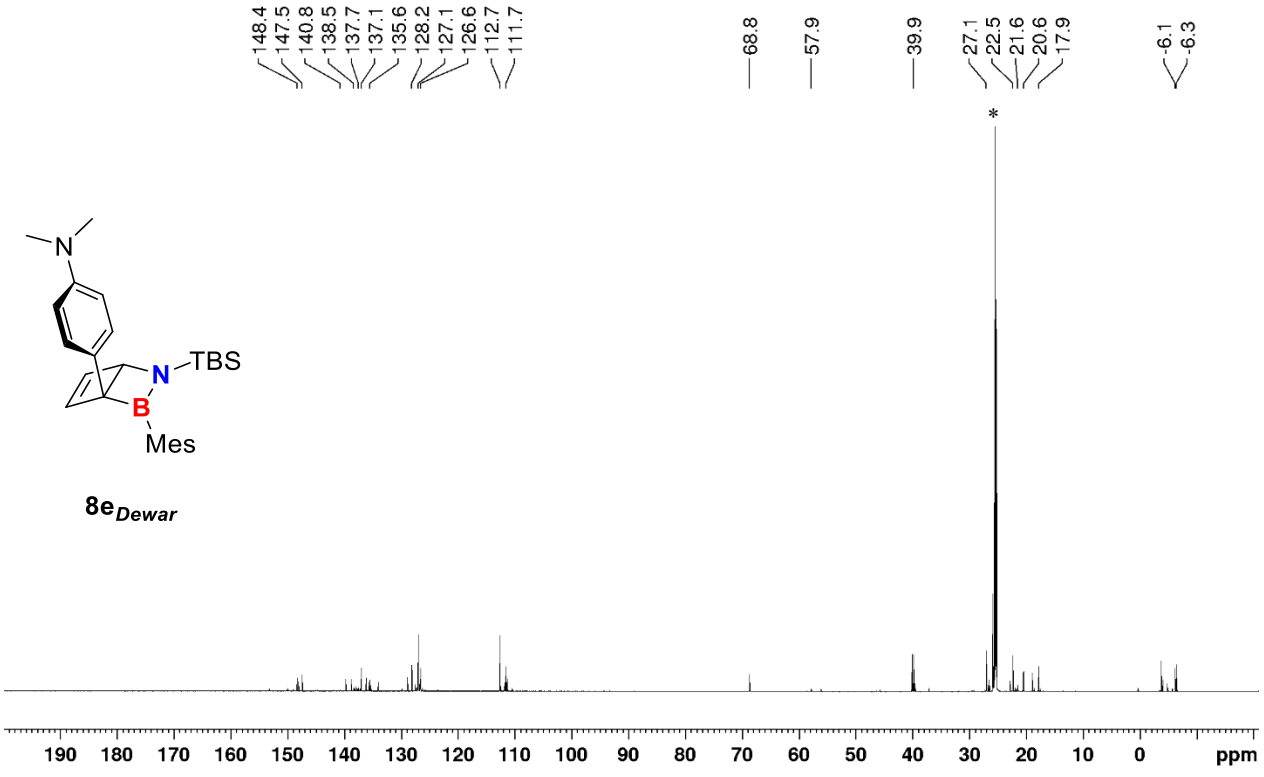


Figure S141. ^{13}C-{^{1}H}-NMR spectrum of compound **8e**$_{Dewar}$ in C_6D_{12} measured at a 700 MHz spectrometer. The solvent signal is marked with an asterisk.

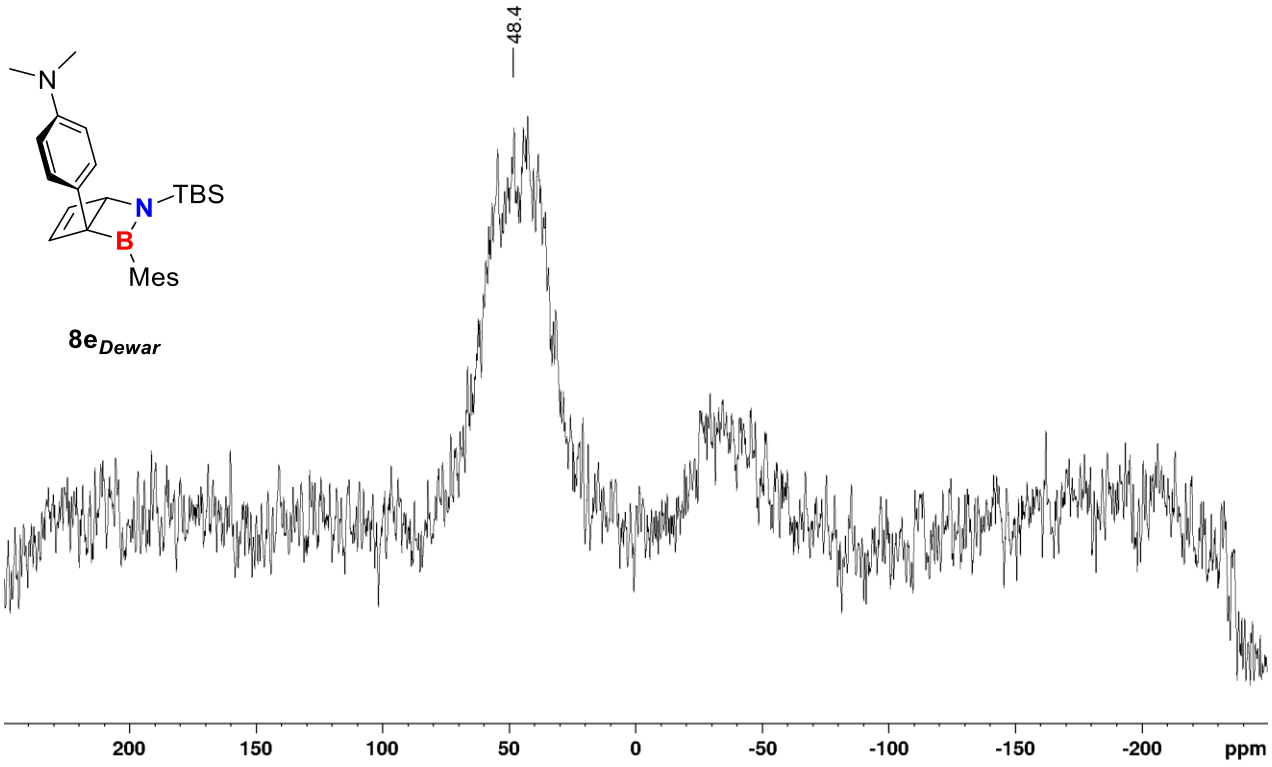


Figure S142. ^{11}B-{^{1}H}-NMR spectrum of compound **8e**$_{Dewar}$ in C_6D_{12} measured at a 400 MHz spectrometer.

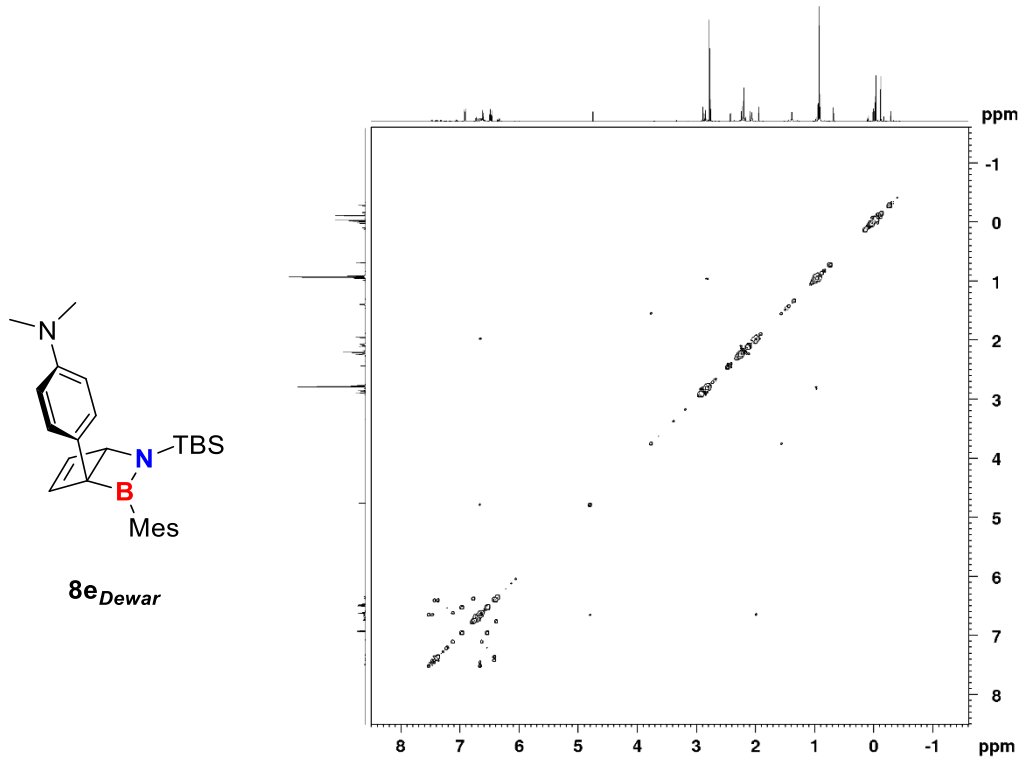


Figure S143. ^{1}H-^{1}H-COSY-NMR spectrum of compound **8e**$_{Dewar}$ in C_6D_{12} measured at a 700 MHz spectrometer.

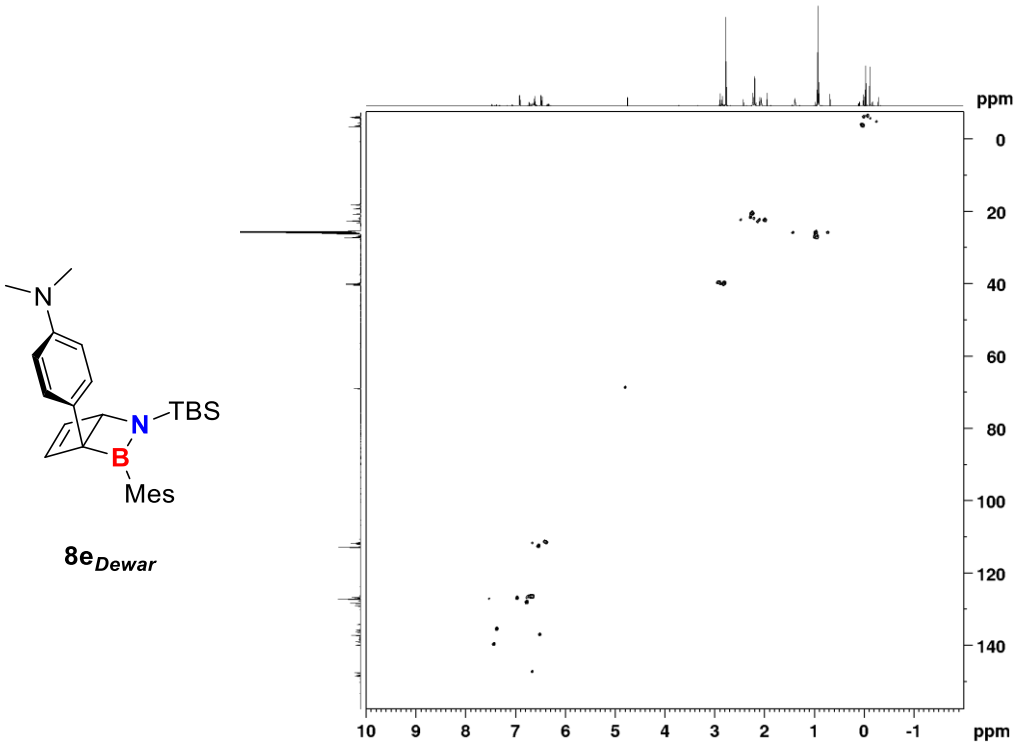


Figure S144. ^{1}H-^{13}C-HSQC-NMR spectrum of compound **8e**$_{Dewar}$ in C_6D_{12} measured at a 700 MHz spectrometer.

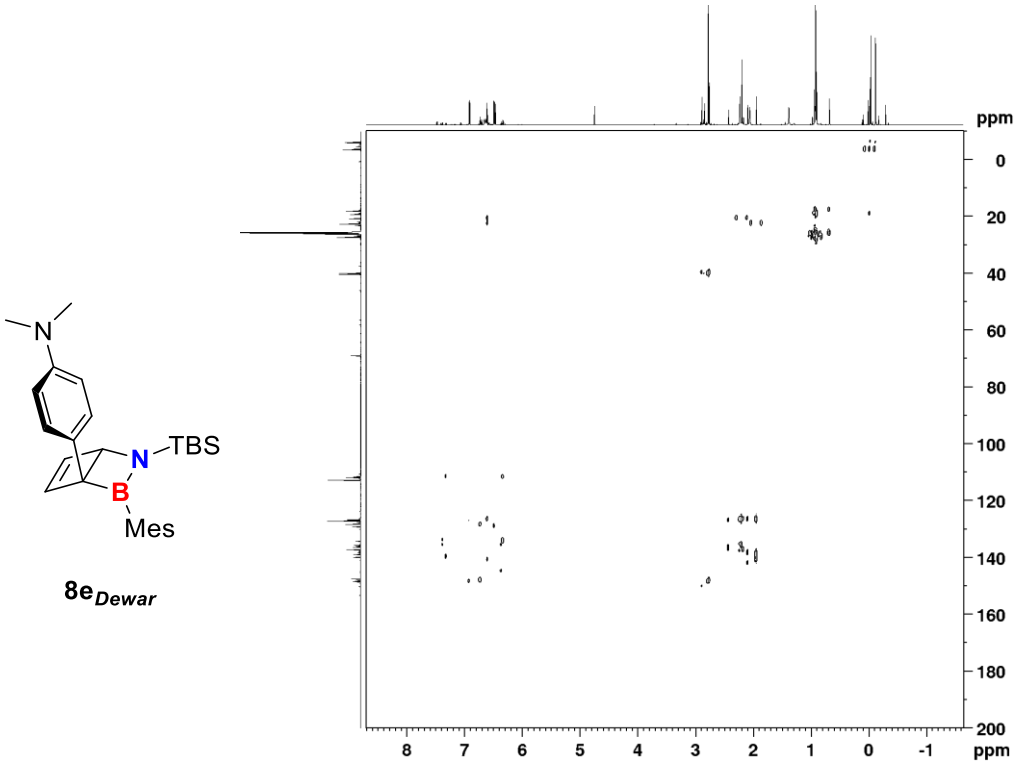
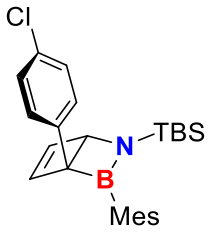


Figure S145. ^{1}H-^{13}C-HMBC-NMR spectrum of compound **8e**$_{Dewar}$ in C_6D_{12} measured at a 700 MHz spectrometer.

NMR data of 8f$_{Dewar}$



8f$_{Dewar}$

$C_{25}H_{33}BClNSi$ (421.89 g/mol)

^{1}H-NMR (600 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 7.04 (dm, $^{3}J_{HH}$ = 8.30 Hz, 2H, H-18), 6.97 (dm, $^{3}J_{HH}$ = 8.30 Hz, 2H, H-19), 6.64 (m, 3H, H-5/H-14), 6.49 (m, 1H, H-4), 4.84 (m, 1H, H-6), 2.23 (br. s, 3H, H-13), 2.19 (s, 3H, H-16), 1.97 (br. s, 3H, H-13), 0.92 (s, 9H, H-10), -0.03 (s, 3H, H-8), -0.10 (s, 3H, H-8) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (151 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 147.5 (C5), 142.0 (C20), 140.1 (C12), 139.3 (C11), 138.7 (C4), 138.5 (C3), 137.7 (C17), 131.9 (C15), 129.7 (C15), 128.8 (C19), 128.3 (C18), 127.7 (C14), 69.1 (C6), 59.2 (C3), 27.9 (C10), 23.2 (C13), 22.5 (C13), 21.4 (C16), 18.7 (C9), -5.3 (C8), -5.5 (C8) ppm.

^{11}B-{^{1}H}-NMR (192 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 52.4, 39.0 (corresponding dihydroazaborinine)

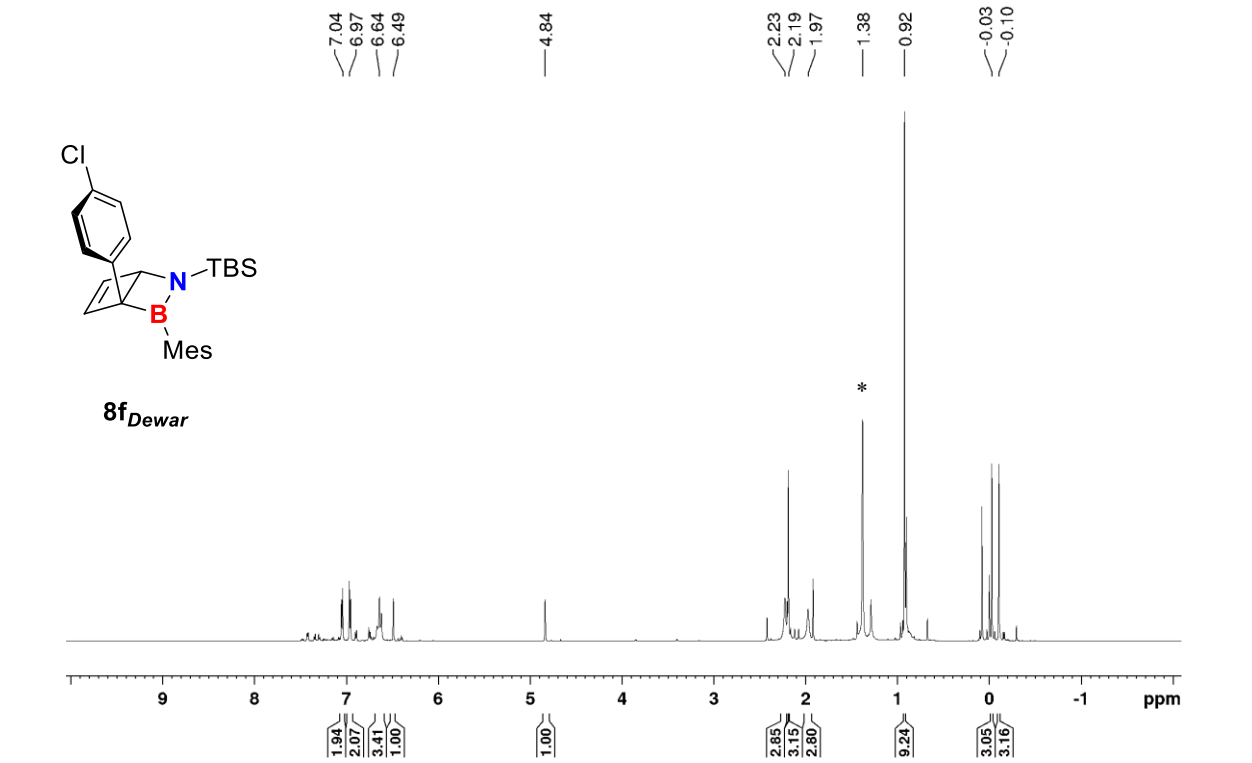


Figure S146. ^{1}H-NMR spectrum of compound **8f*Dewar*** in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer. The solvent signal is marked with an asterisk.

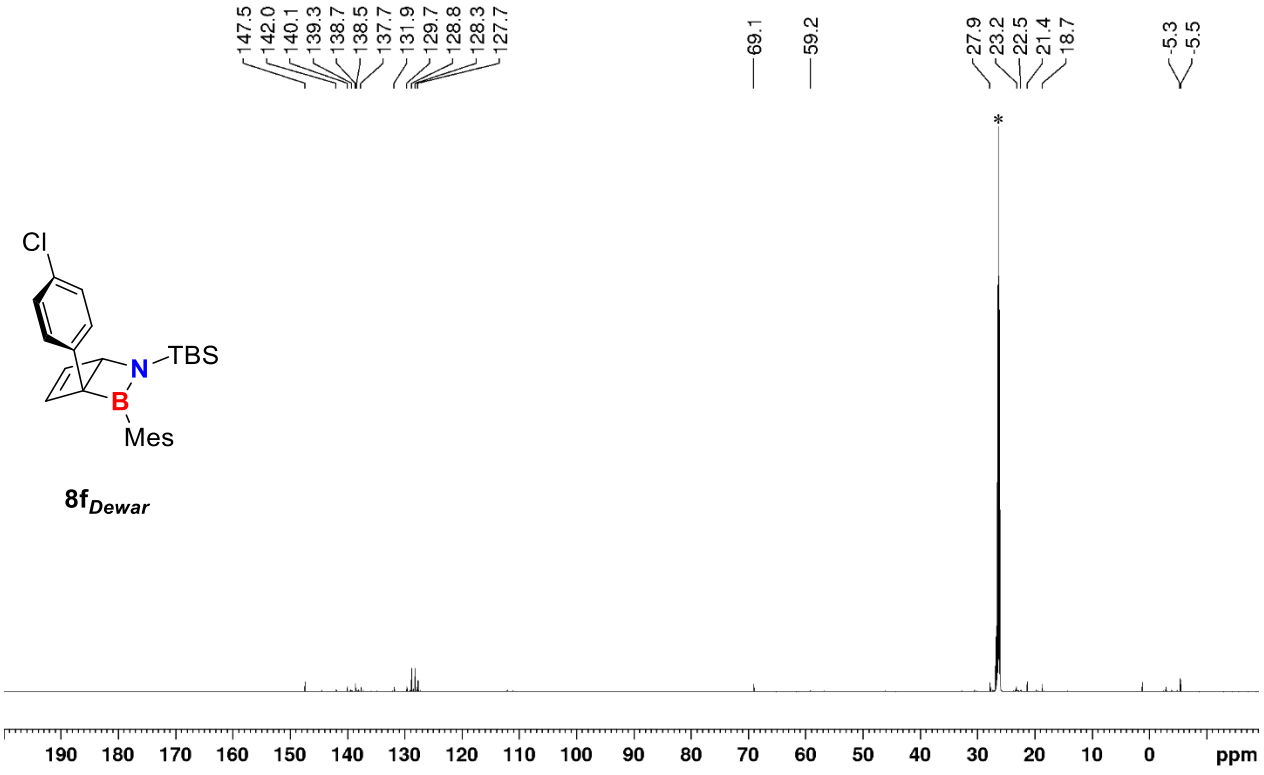


Figure S147. ^{13}C-{^{1}H}-NMR spectrum of compound **8f*Dewar*** in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer. The solvent signal is marked with an asterisk.

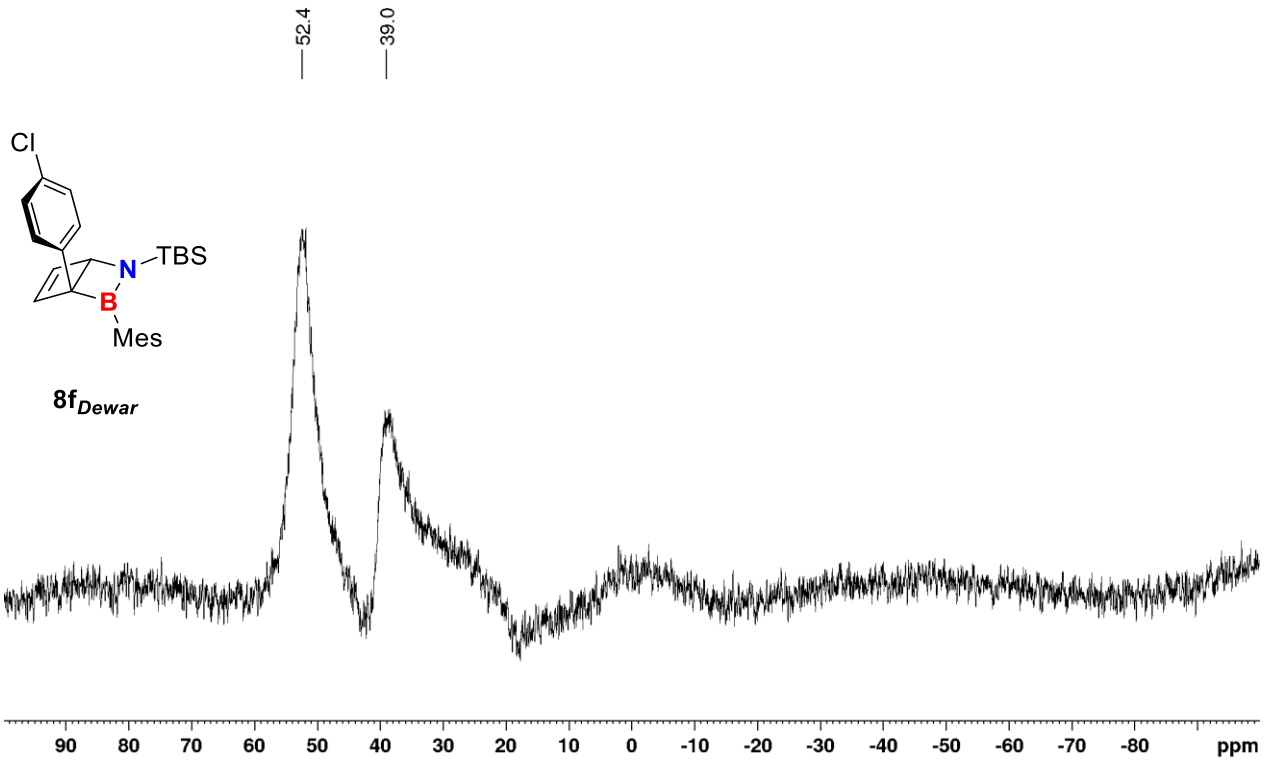


Figure S148. ^{11}B-{^{1}H}-NMR spectrum of compound **8f*Dewar*** in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer.

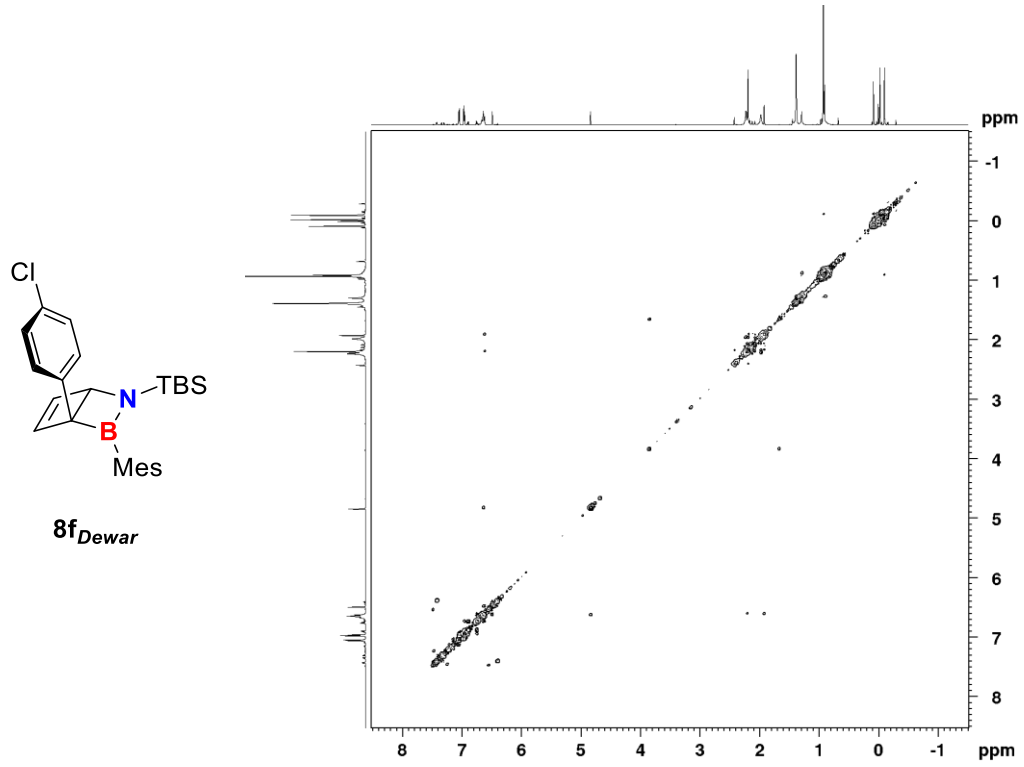


Figure S149. ^{1}H-^{1}H-COSY-NMR spectrum of compound **8f*Dewar*** in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer.

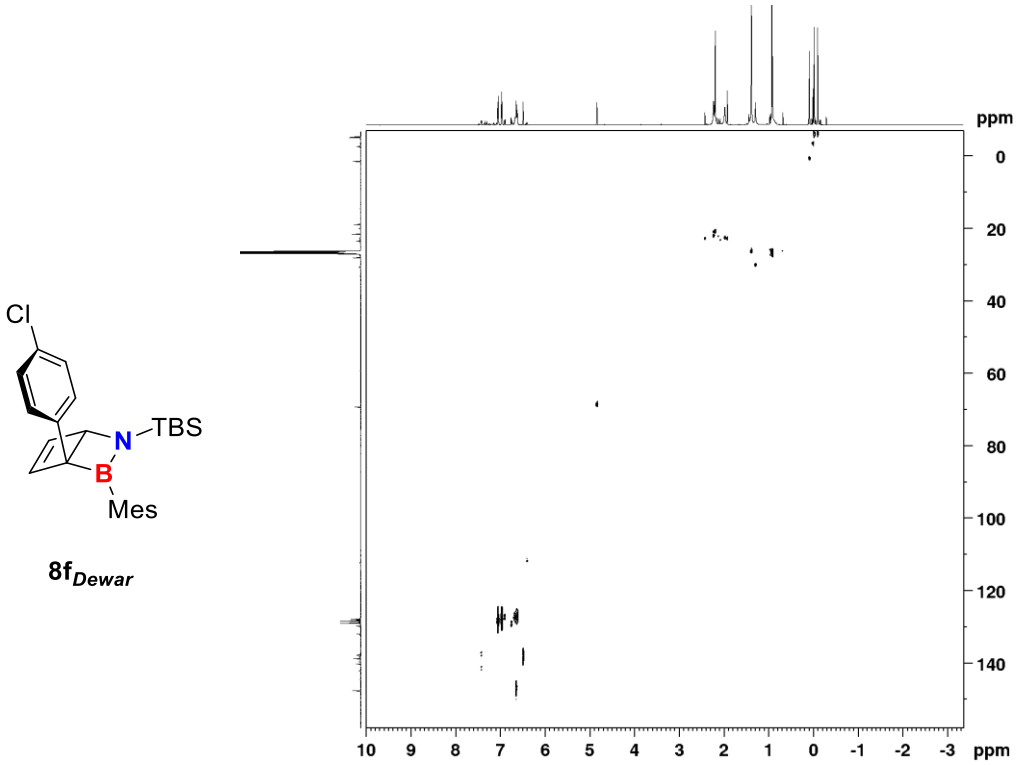


Figure S150. ^{1}H-^{13} C-HSQC-NMR spectrum of compound **8f*Dewar*** in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer.

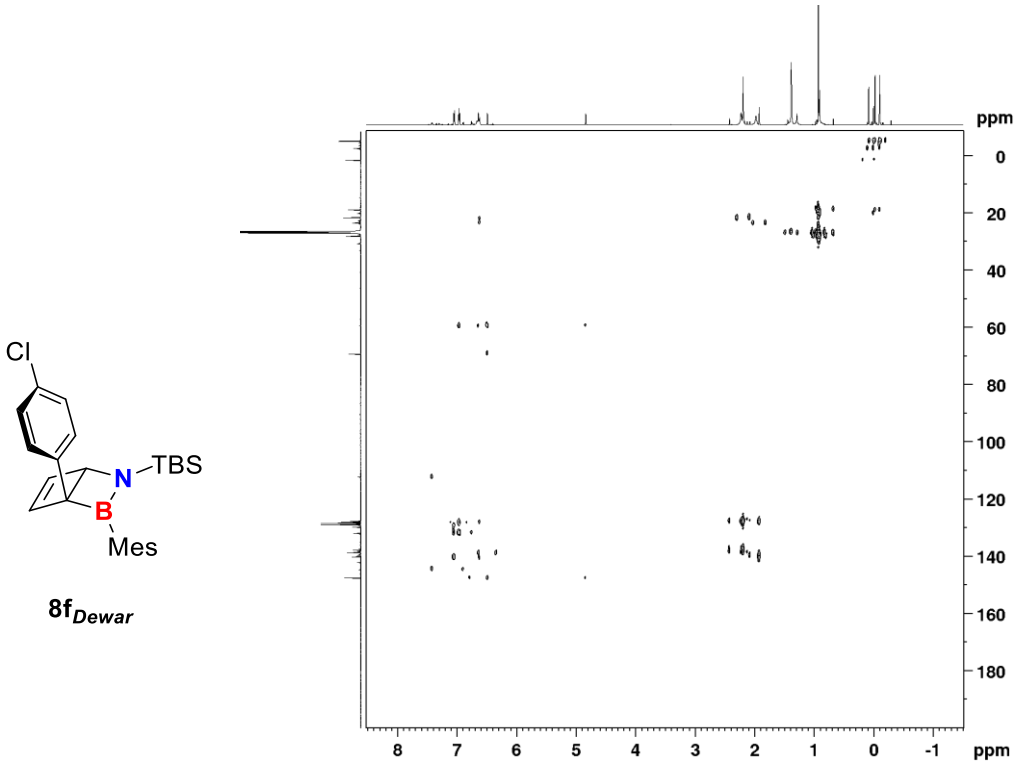
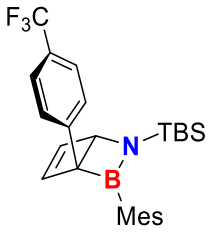


Figure S151. ^{1}H-^{13}C-HMBC-NMR spectrum of compound **8f*Dewar*** in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer.

NMR data of 8g*Dewar*



8g*Dewar*

$C_{26}H_{33}BF_3NSi$ (455.45 g/mol)

^{1}H-NMR (700 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 7.36 (d, $^3J_{HH}$ = 8.41 Hz, 2H, H-18),7.15 (d, $^3J_{HH}$ = 8.41 Hz, 2H, H-19), 6.69 (ps. t, 1H, H-5), 6.68 (br. s, 1H, H-14), 6.62 (br. s, 1H, H-14), 6.52 (d, $^4J_{HH}$ = 2.36 Hz, 1H, H-4), 4.92 (d, $^4J_{HH}$ = 2.36 Hz, 1H, H-6), 2.24 (br. s, 3H, H-13), 2.19 (s, 3H, H-16), 1.97 (br. s, 3H, H-13), 0.94 (s, 9H, H-10), -0.01 (s, 3H, H-8), -0.09 (s, 3H, H-8) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (176 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 147.0 (C5), 146.1 (C17), 139.3 (C12), 139.0 (C4), 138.5 (C15), 137.9 (C20), 135.7(C11), 127.8 (C14), 127.1 (C19), 125.6 (C18), 125.6 (C18), 69.1 (C6), 59.8 (C3), 26.8 (C10), 23.3 (C13), 22.6 (C13), 21.5 (C16), 18.8 (C9), -5.3 (C8), -5.5 (C8) ppm.

^{11}B-{^{1}H}-NMR (128 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 53.4 ppm.

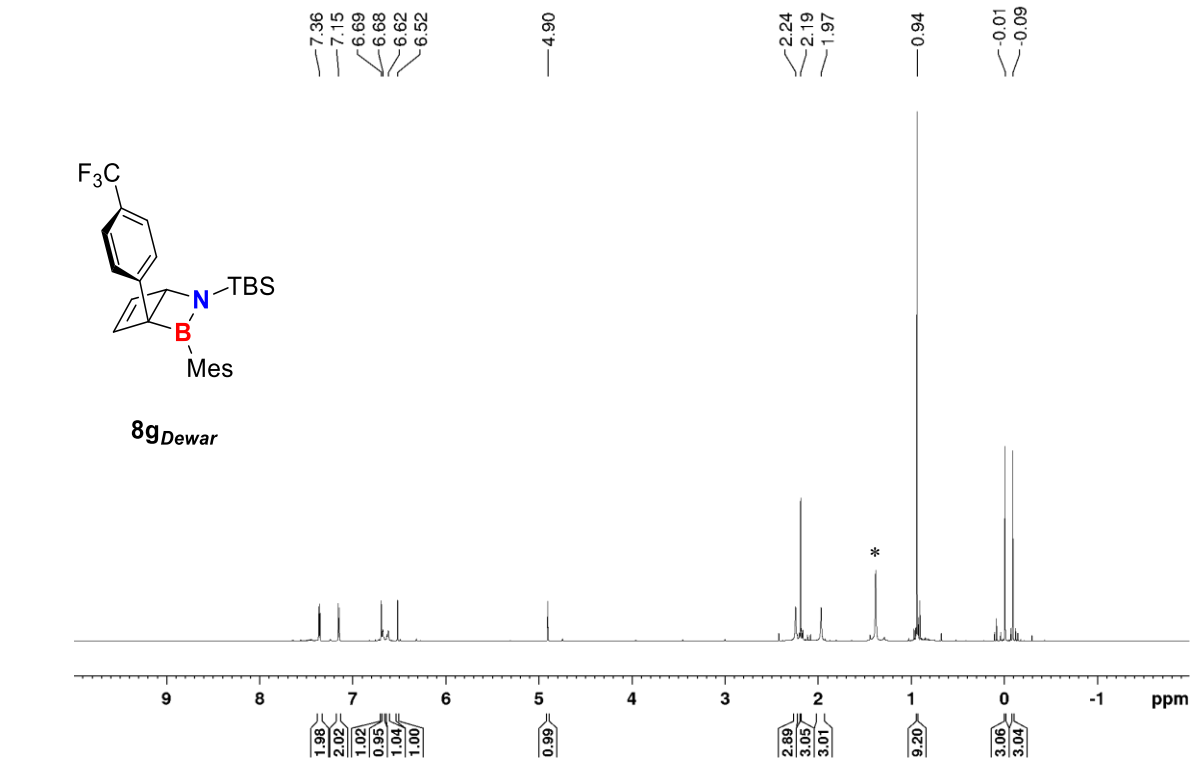


Figure S152. ^{1}H-NMR spectrum of compound **8g**$_{Dewar}$ in C_6D_{12} measured at a 700 MHz spectrometer. The solvent signal is marked with an asterisk.

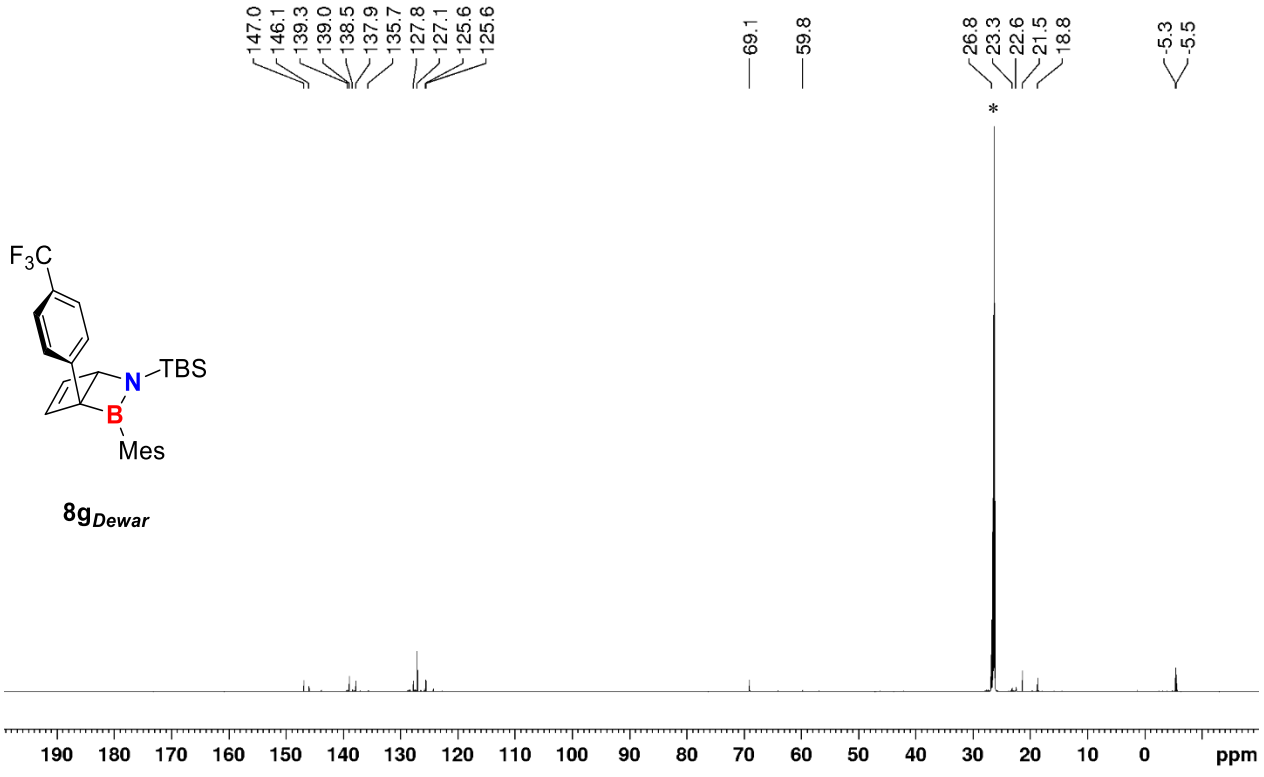


Figure S153. ^{13}C-{^{1}H}-NMR spectrum of compound **8g**$_{Dewar}$ in C_6D_{12} measured at a 700 MHz spectrometer. The solvent signal is marked with an asterisk.

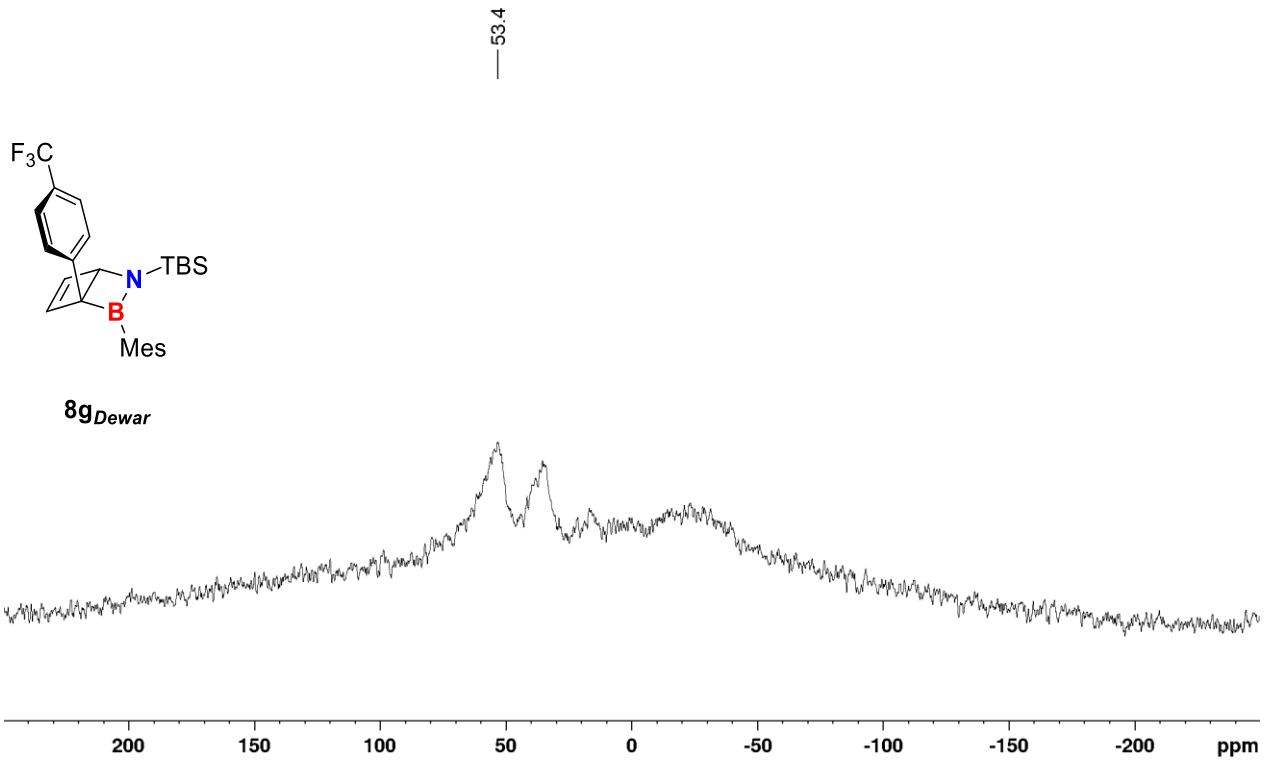


Figure S154. ^{11}B-{^{1}H}-NMR spectrum of compound **8g**$_{Dewar}$ in C_6D_{12} measured at a 400 MHz spectrometer.

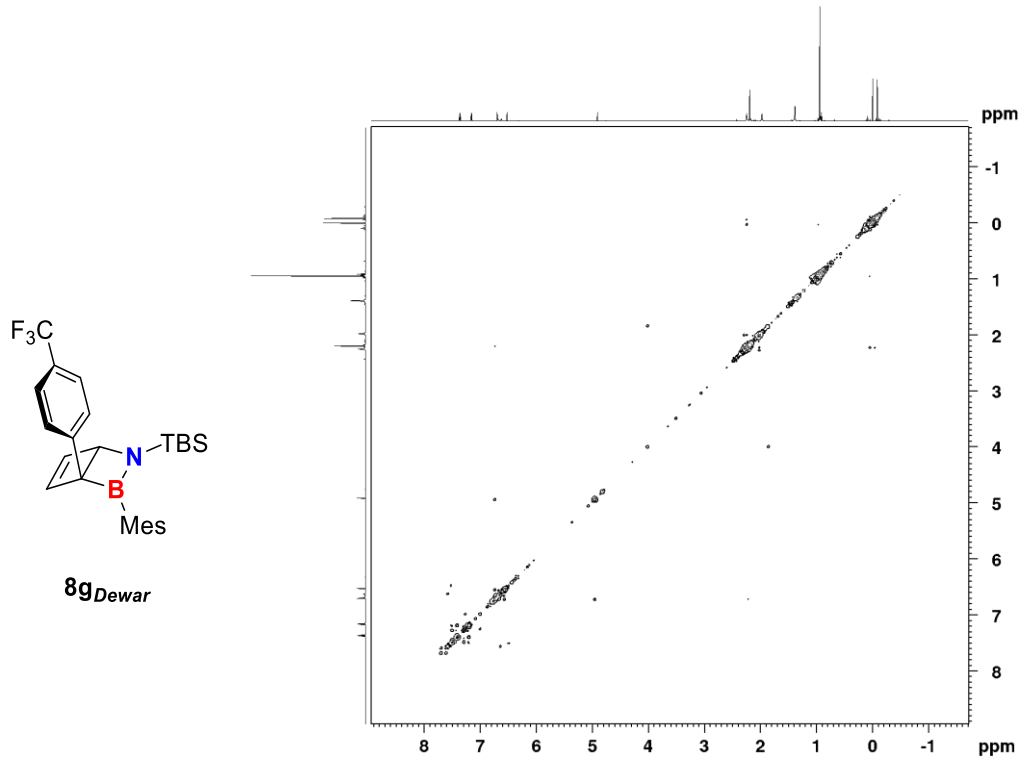


Figure S155. ^{1}H-^{1}H-COSY-NMR spectrum of compound **8g**$_{Dewar}$ in C_6D_{12} measured at a 700 MHz spectrometer.

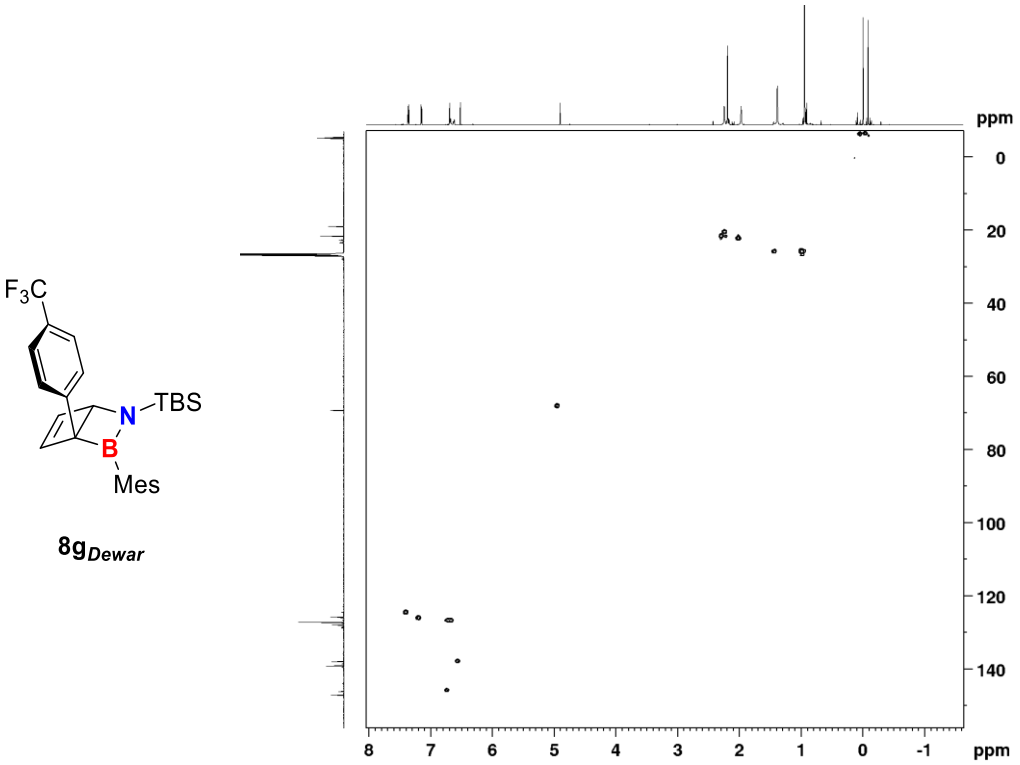


Figure S156. ^{1}H-^{13}C-HSQC-NMR spectrum of compound **8g**$_{Dewar}$ in C_6D_{12} measured at a 700 MHz spectrometer.

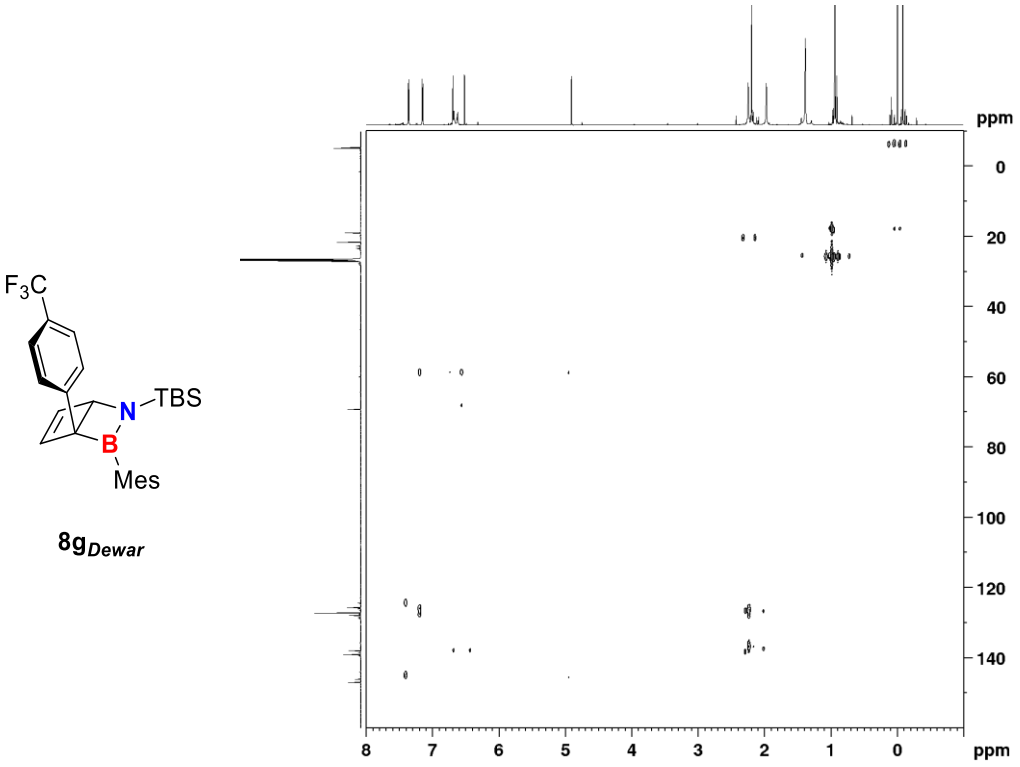
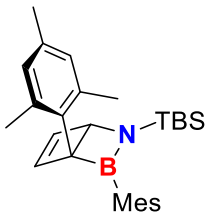


Figure S157. ^{1}H-^{13}C-HMBC-NMR spectrum of compound **8g**$_{Dewar}$ in C_6D_{12} measured at a 700 MHz spectrometer.

NMR data of 8h$_{Dewar}$



8h$_{Dewar}$

$C_{28}H_{40}BNSi$ (429.53 g/mol)

^{1}H-NMR (700 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 6.87 (ps. t, 1H, H-5), 6.62 (br. s, 1H, H-14), 6.56 (s, 2H, H-20), 6.46 (br. s, 1H, H-14), 6.41 (d, $^{4}J_{HH}$ = 2.58 Hz, 1H, H-4), 5.68 (d, $^{4}J_{HH}$ = 2.58 Hz, 1H, H-6), 2.26 (s, 3H, H-19), 2.18 (m, 6H, H-13), 2.14 (s, 3H, H-19), 2.11 (s, 3H, H-16), 1.65 (s, 3H, H-22), 0.95 (s, 9H, H-10), -0.05 (s, 3H, H-8), -0.11 (s, 3H, H-8) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (176 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 146.0 (C5), 138.7 (C21), 138.0 (C12), 137.0 (C18), 136.7 (C4), 134.5 (C17), 133.7 (C15), 130.4 (C20), 127.5 (C14), 127.3 (C14), 69.2 (C6), 63.8 (C3), 26.8 (C10), 22.8 (C19), 22.0 (C22), 21.4 (C13), 20.7 (C16), 18.9 (C9), -5.2 (C8), -5.8 (C8) ppm.

^{11}B-{^{1}H}-NMR (700 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 52.5 ppm.

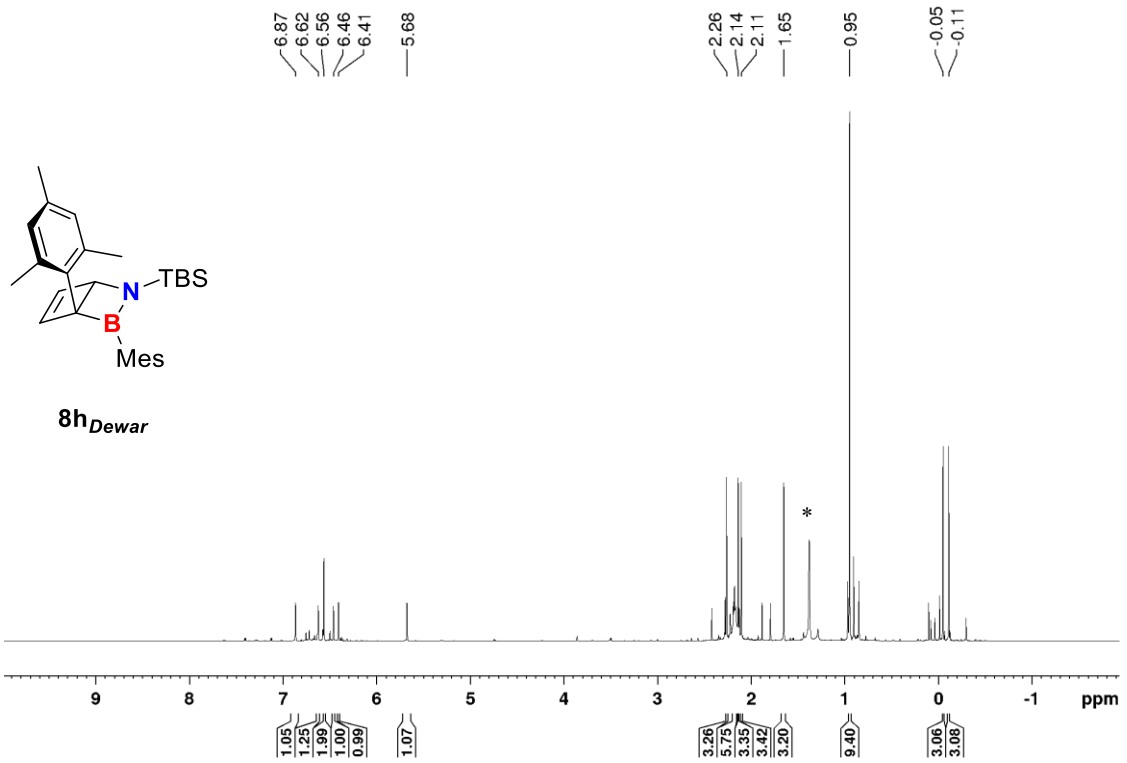


Figure S158. ^{1}H-NMR spectrum of compound **8h**$_{Dewar}$ in C_6D_{12} measured at a 700 MHz spectrometer. The solvent signal is marked with an asterisk.

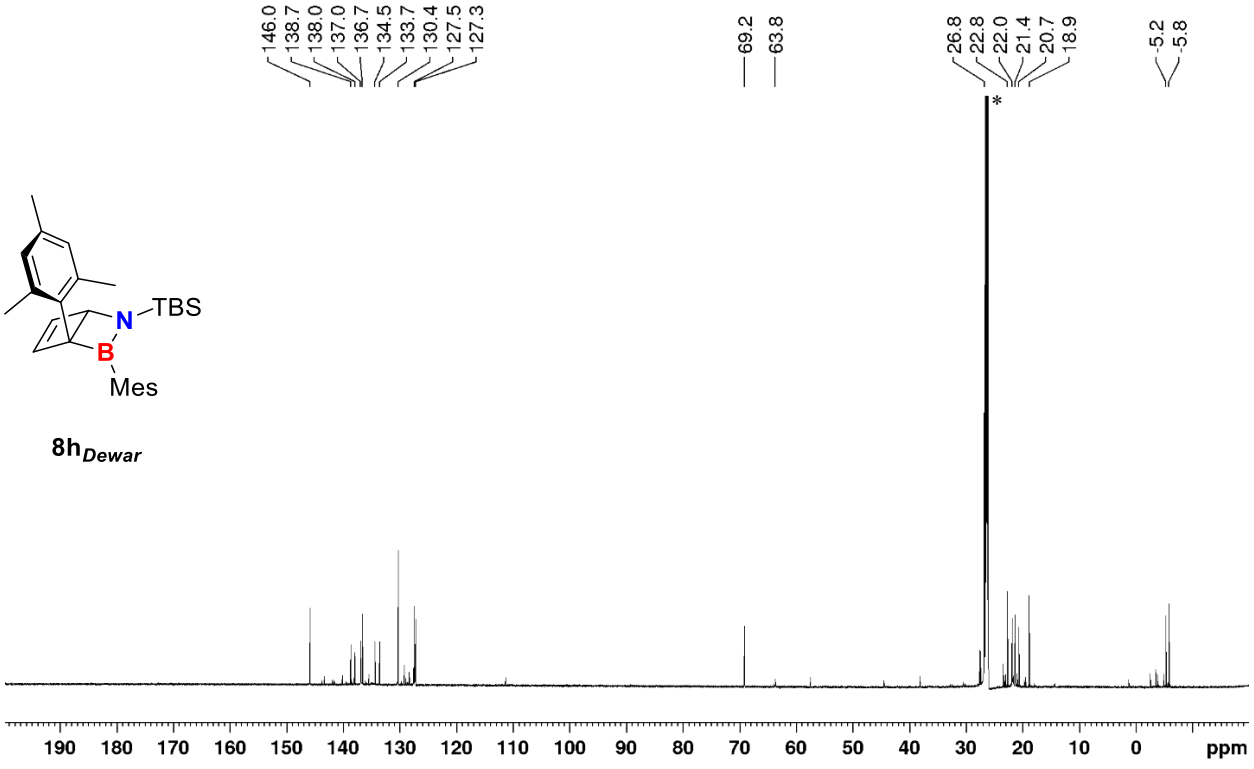


Figure S159. ^{13}C-{^{1}H}-NMR spectrum of compound **8h**$_{Dewar}$ in C_6D_{12} measured at a 700 MHz spectrometer. The solvent signal is marked with an asterisk.

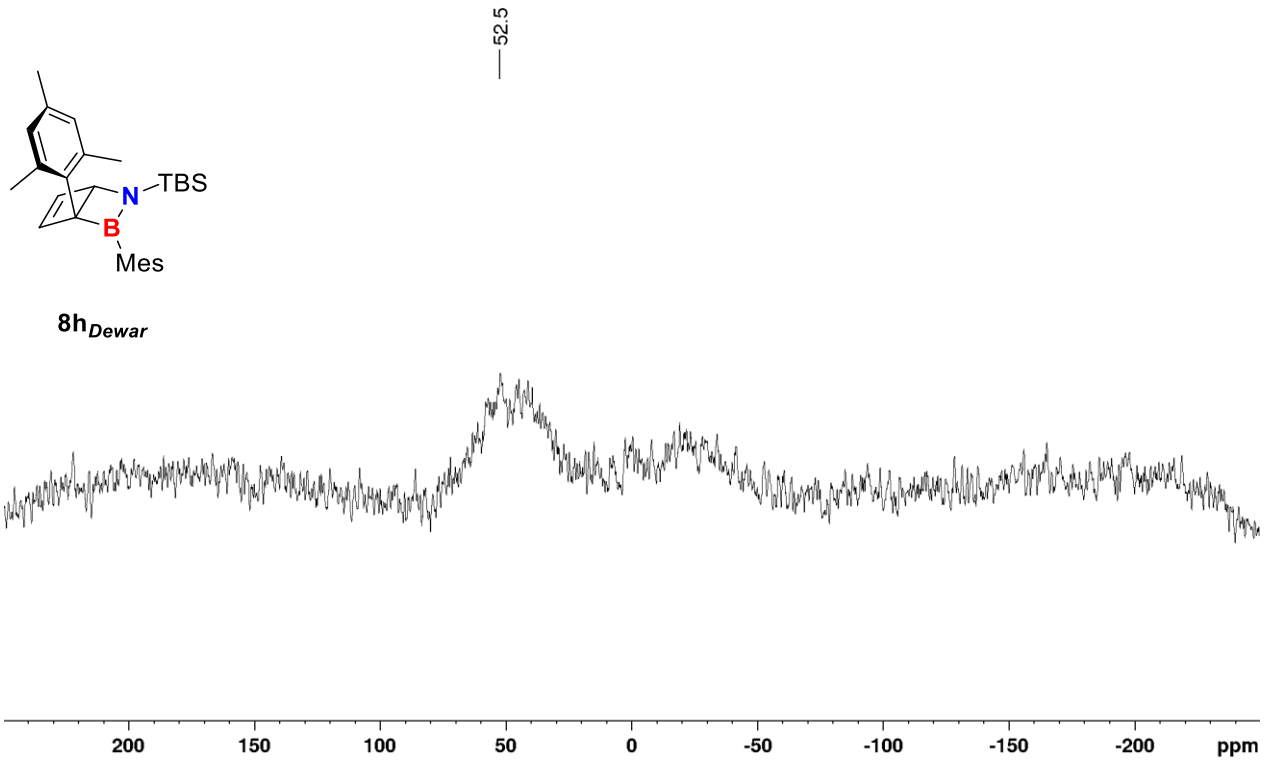


Figure S160. ^{11}B-{^{1}H}-NMR spectrum of compound **8h**$_{Dewar}$ in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer.

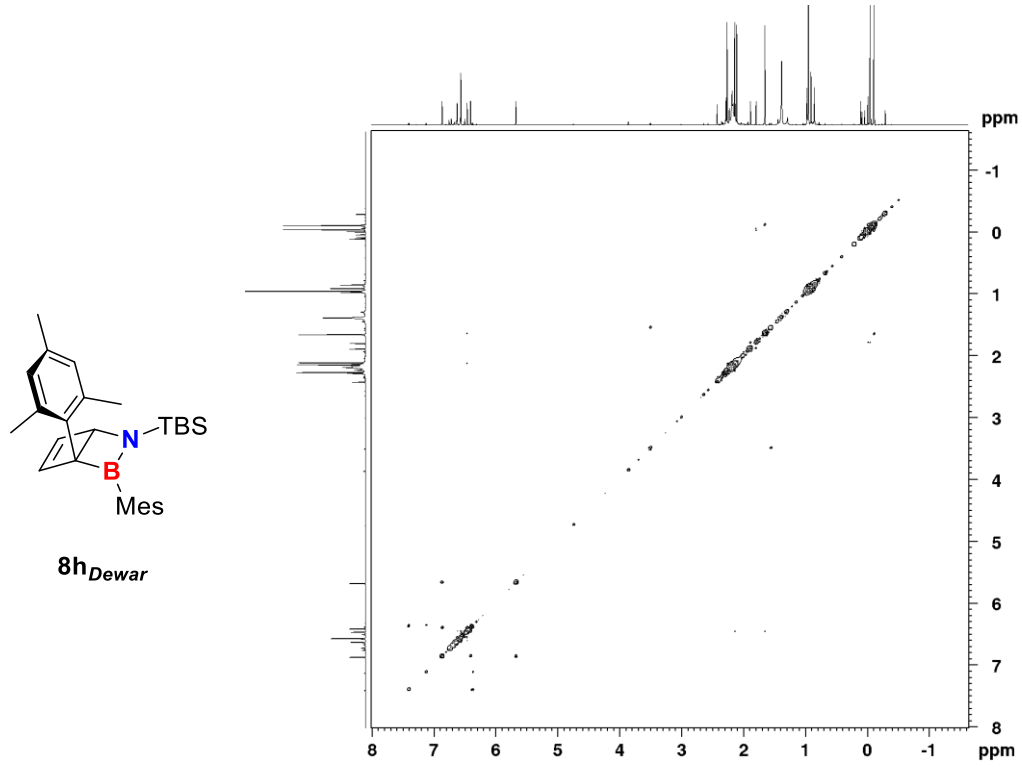


Figure S161. ^{1}H-^{1}H-COSY-NMR spectrum of compound **8h**$_{Dewar}$ in C_6D_{12} measured at a 700 MHz spectrometer.

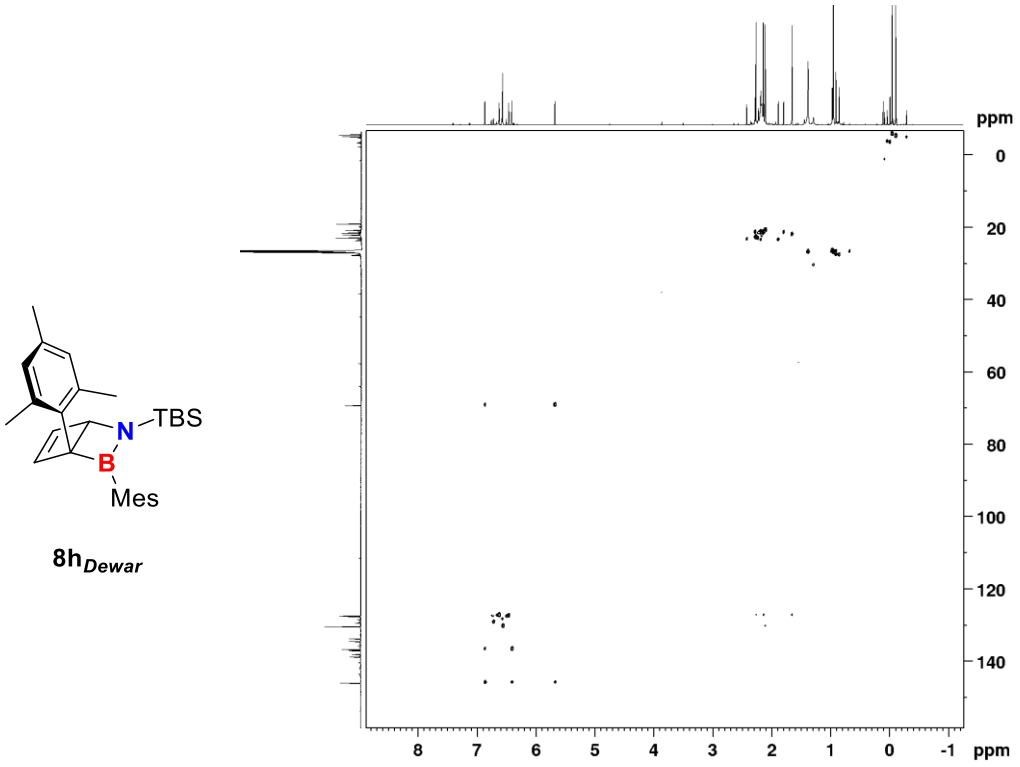


Figure S162. ^{1}H-^{13}C-HSQC-NMR spectrum of compound **8h**$_{Dewar}$ in C_6D_{12} measured at a 700 MHz spectrometer.

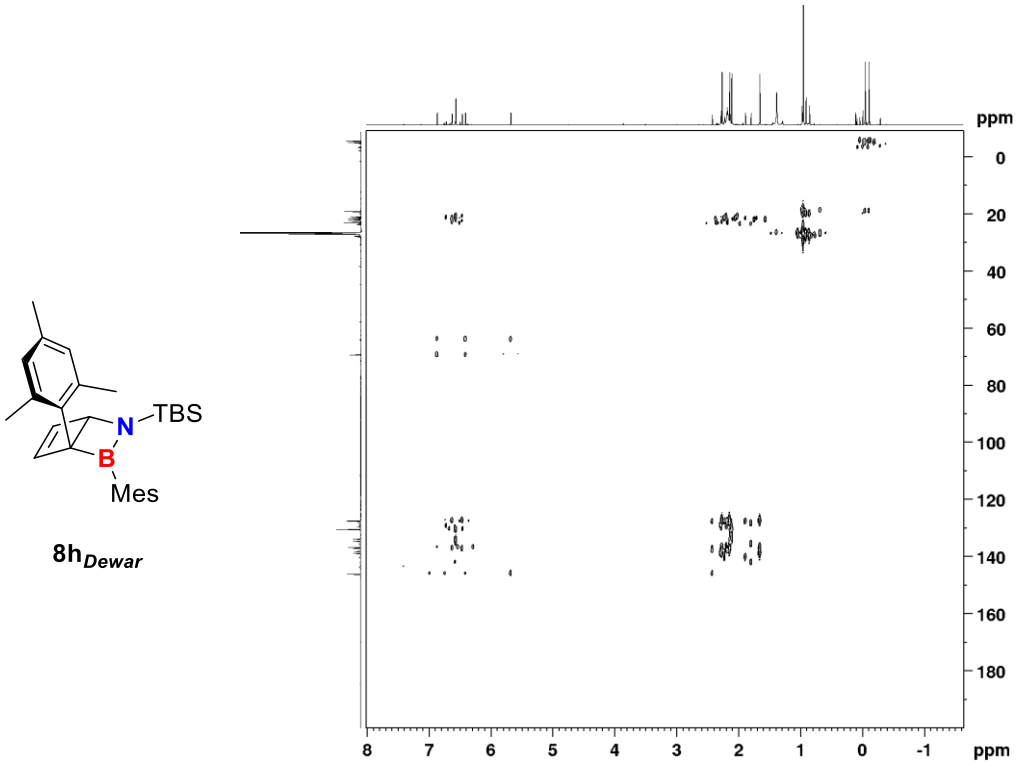
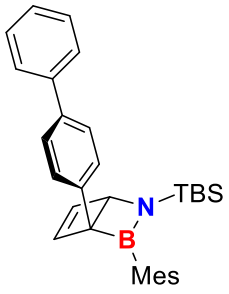


Figure S163. ^{1}H-^{13}C-HMBC-NMR spectrum of compound **8h**$_{Dewar}$ in C_6D_{12} measured at a 700 MHz spectrometer.

NMR data of 8j*Dewar*



8j*Dewar*

$C_{31}H_{38}BNSi$ (393.47 g/mol)

^{1}H-NMR (700 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 7.40 (m, 2H, H-18), 7.30 (m, 2H, H-22), 7.24 (m, 2H, H-19), 7.13 (m, 3H, H-23/H-24), 6.71 (ps. t, 1H, H-5), 6.67 (br. s, 1H, H-14), 6.62 (br. s, 1H, H-14), 6.51 (d, $^{4}J_{HH}$ = 2.32 Hz, 1H, H-4), 4.89 (d, $^{4}J_{HH}$ = 2.32 Hz, 1H, H-6), 2.26 (br. s, 3H, H-13), 2.19 (s, 3H, H-16), 2.03 (br. s, 3H, H-13), 0.94 (s, 9H, H-10), -0.01 (s, 3H, H-8), -0.09 (s, 3H, H-8) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (176 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 147.7 (C5), 142.5 (C20), 140.7 (C21), 139.3 (C17), 139.0 (C12), 138.6 (C4), 138.5 (C12), 137.5 (C15), 136.4 (br. C11), 128.9 (C19), 127.7 (C14), 127.5 (C22), 127.4 (C18), 127.0 (C23/C24), 69.4 (C6), 59.7 (C3), 26.9 (C10), 23.3 (C13), 22.6 (C13), 21.5 (C16), 18.8 (C9), -5.3 (C8), -5.4 (C8) ppm.

^{11}B-{^{1}H}-NMR (700 MHz, **C_6D_{12}**): δ =

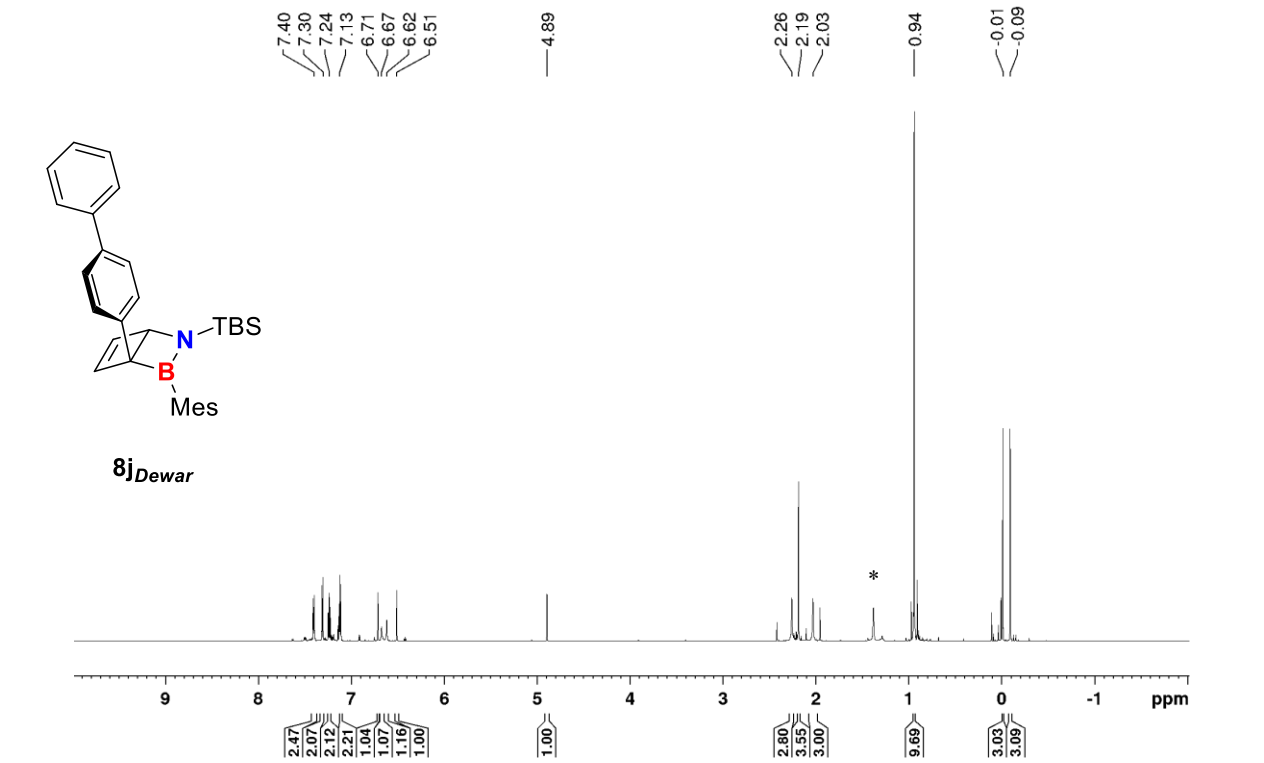


Figure S164. [1]H-NMR spectrum of compound **8j*Dewar*** in C6D12 measured at a 700 MHz spectrometer. The solvent signal is marked with an asterisk.

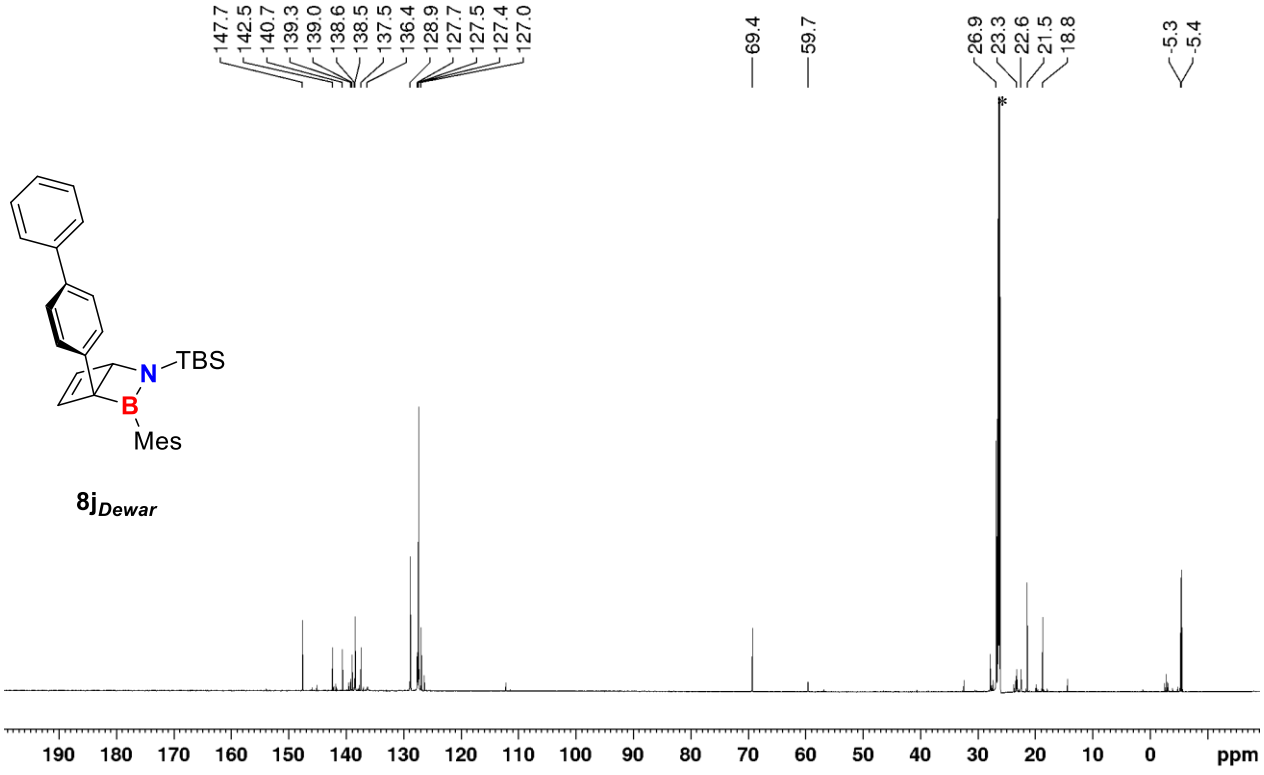


Figure S165. [13]C-{[1]H}-NMR spectrum of compound **8j*Dewar*** in C6D12 measured at a 700 MHz spectrometer. The solvent signal is marked with an asterisk.

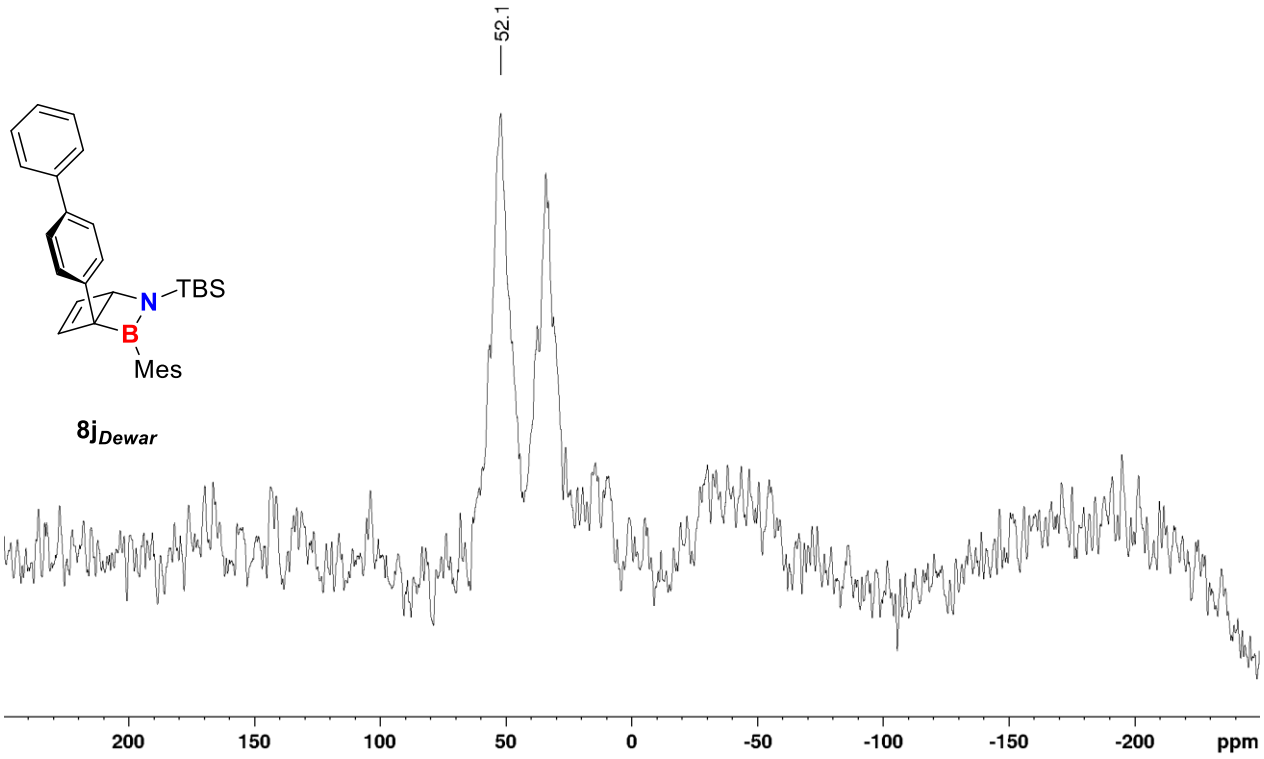


Figure S166. ^{11}B-{^{1}H}-NMR spectrum of compound **8j*Dewar*** in C_6D_{12} measured at a 400 MHz spectrometer.

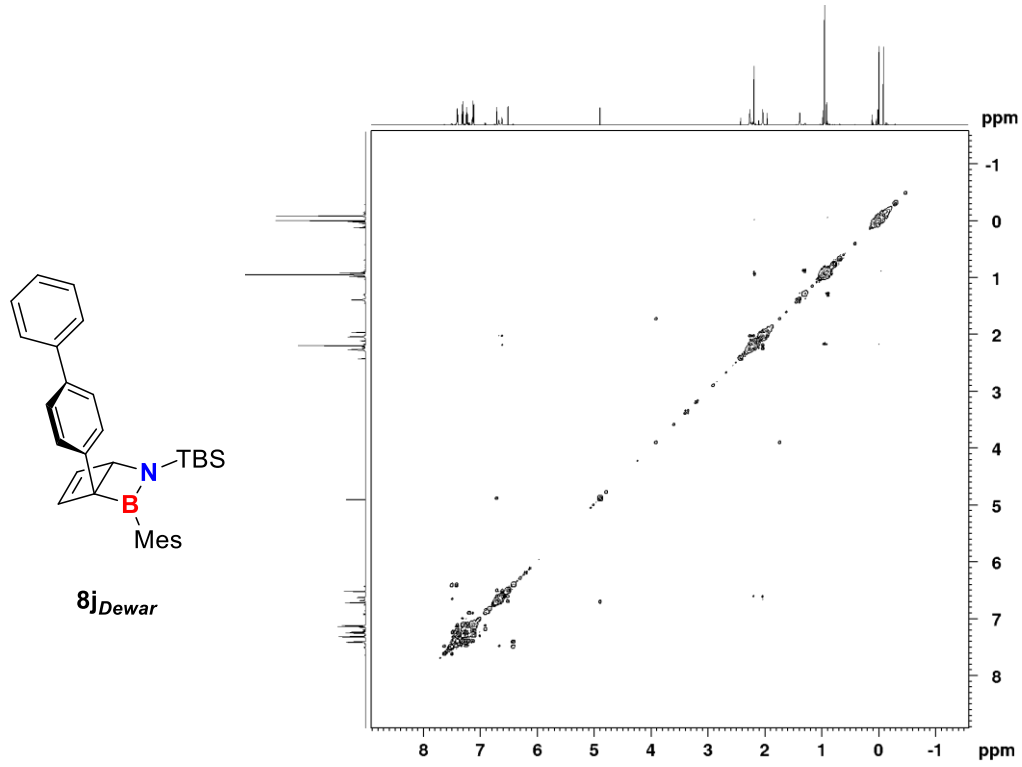


Figure S167. ^{1}H-^{1}H-COSY-NMR spectrum of compound **8j*Dewar*** in C_6D_{12} measured at a 700 MHz spectrometer.

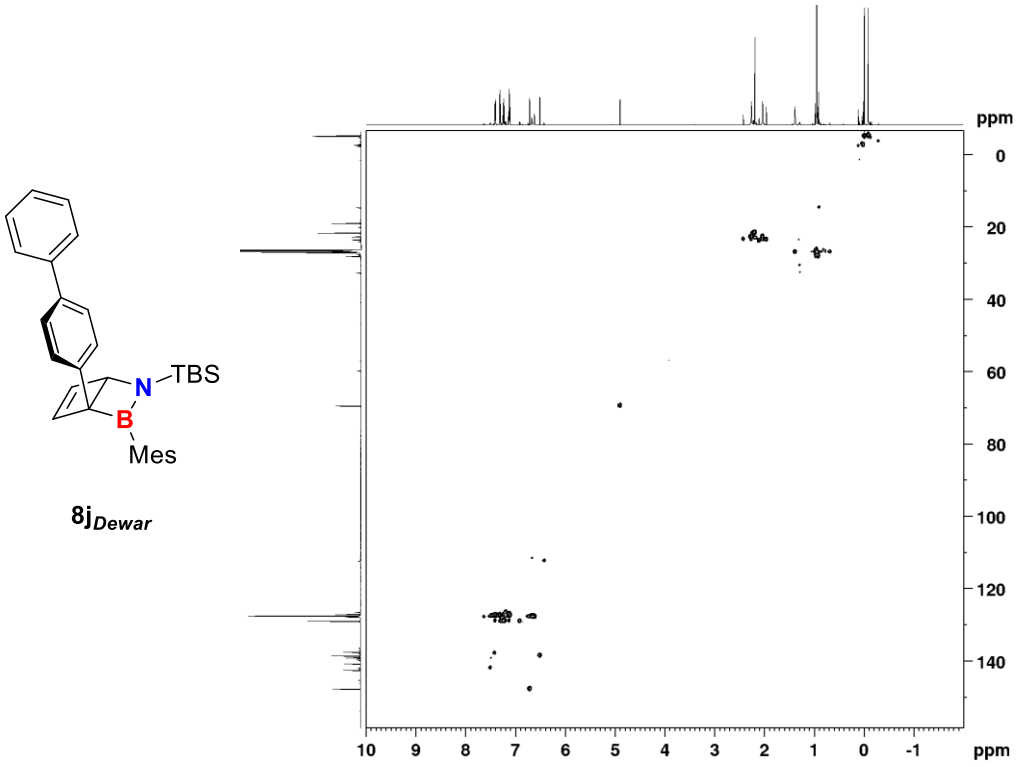


Figure S168. ^{1}H-^{13}C-HSQC-NMR spectrum of compound **8j*Dewar*** in C_6D_{12} measured at a 700 MHz spectrometer.

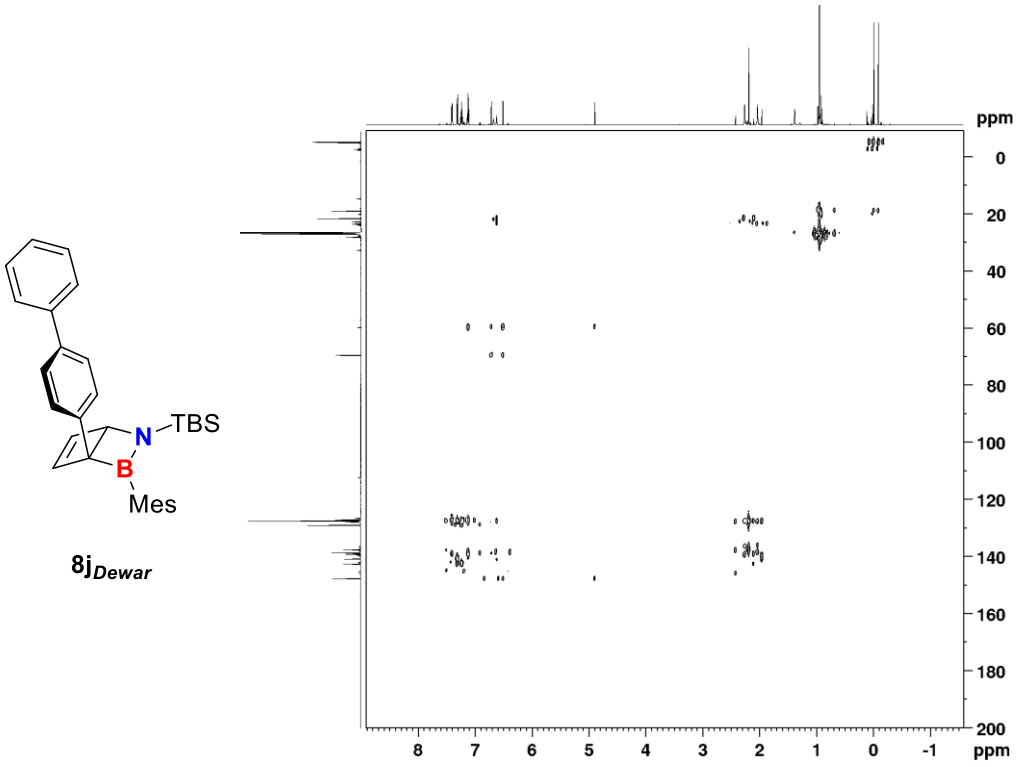
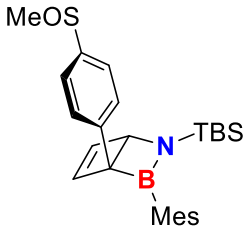


Figure S169. ^{1}H-^{13}C-HMBC-NMR spectrum of compound **8j*Dewar*** in C_6D_{12} measured at a 700 MHz spectrometer.

NMR data of 8k*Dewar*



8k*Dewar*

$C_{26}H_{36}BNO_2SSi$ (465.53 g/mol)

^{1}H-NMR (600 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 7.36 (dm, $^3J_{HH}$ = 8.15 Hz, 2H, H-), 7.18 ($^3J_{HH}$ = 8.15 Hz, 2H, H-), 6.70 (ps. q, 1H, H-5), 6.67 (br. s, 1H, H-14), 6.62 (br. s, 1H, H-14), 6.52 (d, $^4J_{HH}$ = 2.40 Hz, 1H, H-4), 4.90 (dd, $^3J_{HH}$ = 5.00 Hz, $^4J_{HH}$ = 2.40 Hz, 1H, H-6), 2.38 (s, 3H, H-22), 2.24 (br. s, 3H, H-13), 2.18 (s, 3H, H-16), 1.97 (br. s, 3H, H-13), 0.94 (s, 9H, H-10), -0.01 (s, 3H, H-8), -0.09 (s, 3H, H-8) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (151 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 147.1 (C5), 145.2 (C20), 144.6 (C17), 139.4 (C11), 138.9 (C4), 138.5 (C14), 137.8 (C15), 127.8 (C12), 127.6 (C18), 123.7 (C19), 69.3 (C6), 69.2 (C6), 59.8 (C3), 44.8 (C22), 27.9 (C10), 23.2 (C13), 22.5 (C13), 21.5 (C16), 18.8 (C9), -5.3 (C8), -5.5 (C8) ppm.

^{11}B-{^{1}H}-NMR (192 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 51.8 ppm.

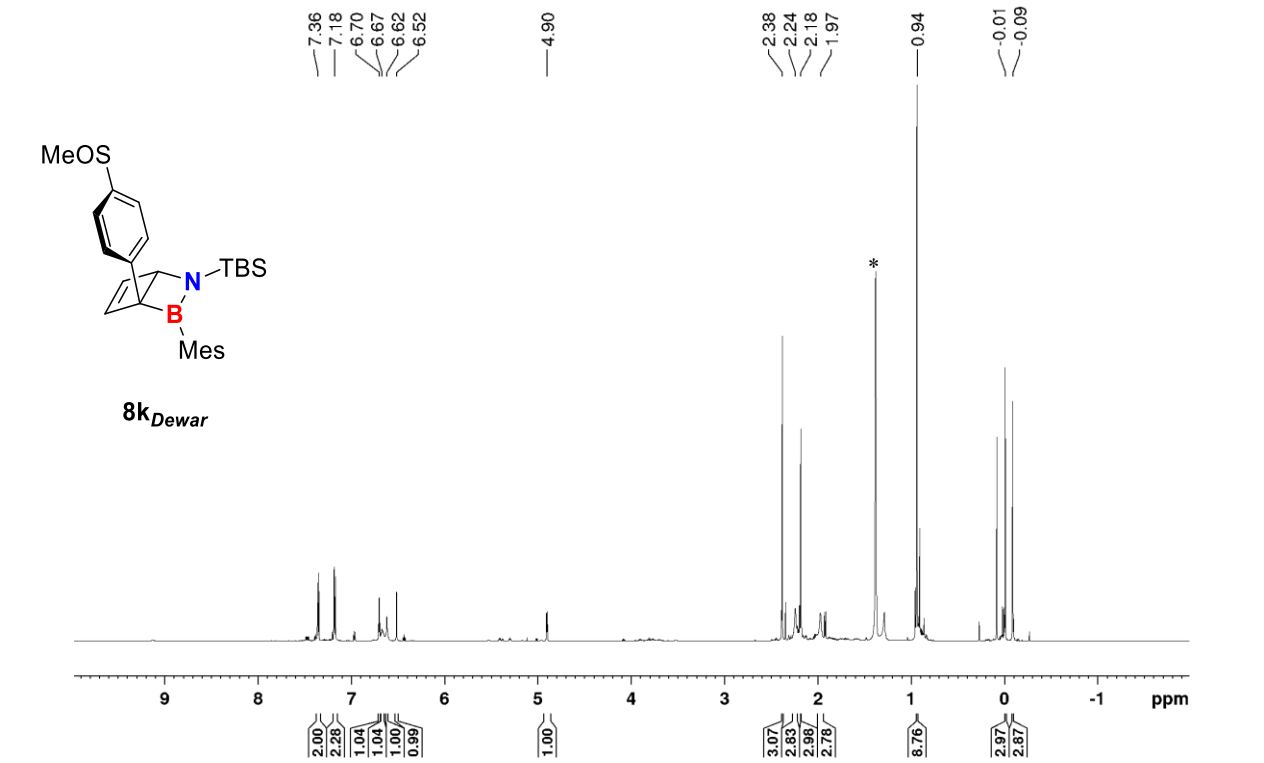


Figure S170. ^{1}H-NMR spectrum of compound **8k**$_{Dewar}$ in $C6D_{12}$ measured at a 600 MHz spectrometer. The solvent signal is marked with an asterisk.

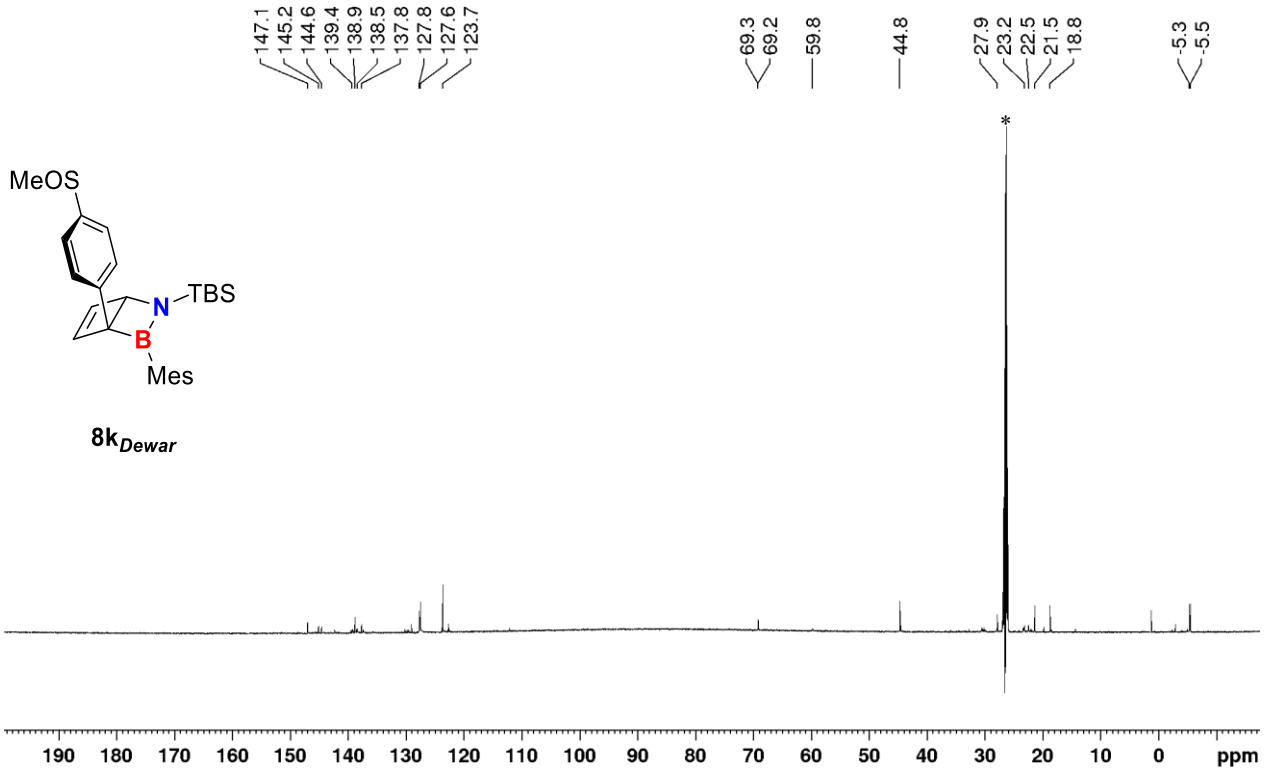


Figure S171. ^{13}C-{^{1}H}-NMR spectrum of compound **8k**$_{Dewar}$ in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer. The solvent signal is marked with an asterisk.

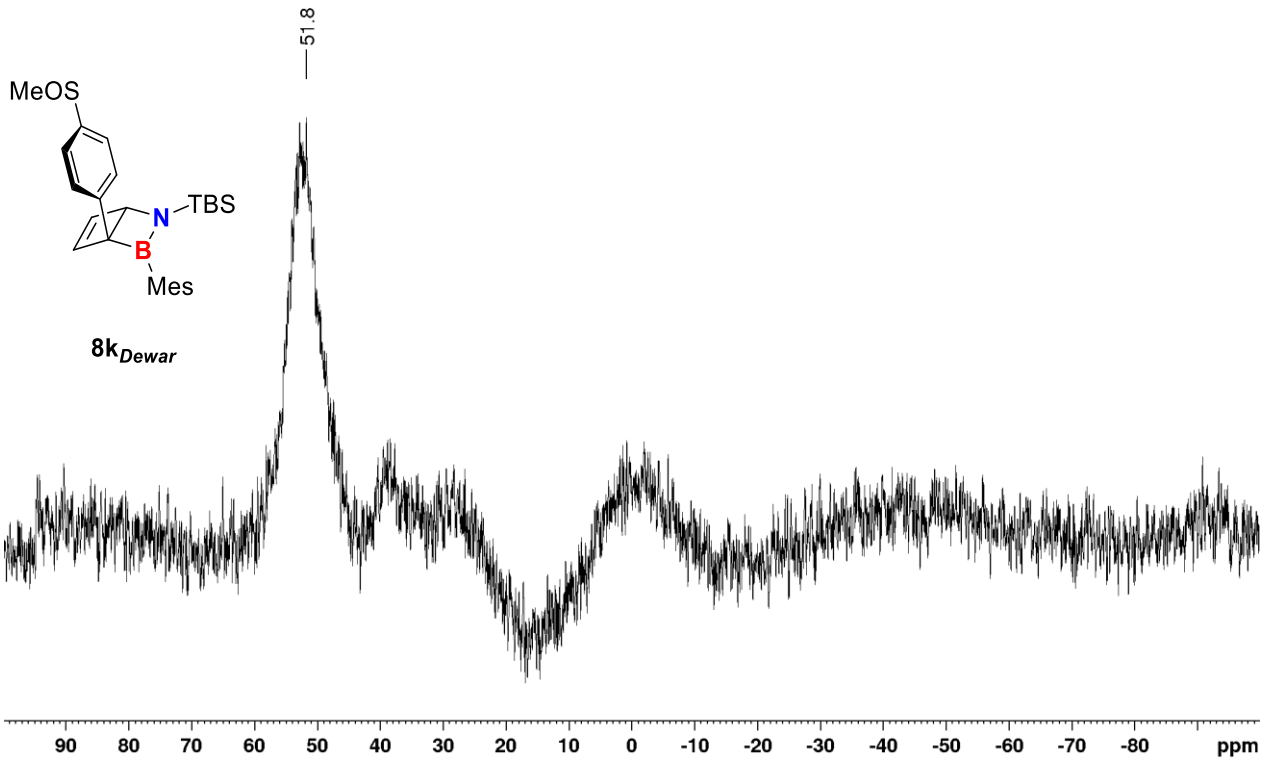


Figure S172. ^{11}B-{^{1}H}-NMR spectrum of compound **8k*Dewar*** in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer.

5. Kinetic experiments

Sample preparation

The dihydroazaborinine **8a**-**8k** except for **8d** were solved in deuterated cyclohexane. As their solubility varies drastically different concentrations were prepared (see Table S2). This solution was placed in a J. Young quartz tube and an irradiation as described in section 4 was conducted to obtain the *Dewar* isomer.

Table S2. Mass oft the dihydroazaborinine (in mg) and volume of C_6D_{12} (in mL) used for the preparations of the samples for the kinetic studies. The resulting concentration is given in M.

	M (g/mol)	m (mg)	V (mL)	c (M)
8a	387.26	11.1	0.60	0.05
		15.1	0.40	0.10
		12.4	0.45	0.07
8b	401.48	19.6	0.46	0.11
		21.5	0.55	0.10
		10.7	0.50	0.05
8c	417.48	14.0	0.45	0.03
		10.0	0.48	0.05
8e	430.52	20.8	0.48	0.10
8f	421.89	6.0	0.45	0.03
		12.4	0.45	0.07
8g	455.45	15.9	0.70	0.05
		21.1	0.50	0.10
8h	429.53	11.2	0.50	0.05
8i	393.47	23.8	0.60	0.10
8j	463.55	21.9	0.47	0.10
		14.7	0.45	0.07
8k	465.53	8.0	0.43	0.04

Experimental details

It was demonstrated earlier by Edel *et al*.,[15] that the thermal ring opening follows first order kinetics. In agreement with that, we observed first order kinetics for the dihydroazaborinines **8a**-**8k**. This result was highly reproducible as the kinetic for **8b**-**8k**, except for **8h**, was measured two times. For compound **8a** each temperature was measured three times. The thermal ring-opening of each compound was monitored using proton NMR spectroscopy at four different temperatures. Since the half-lives vary drastically, these four

temperatures had to be adjusted accordingly. The specific temperatures measured for each compound are listed in Table S3. The sample was allowed to reach the desired temperature, then every 2 min or every 5 min a ^{1}H NMR spectrum was recorded (16 scans; total experiment time = 126 s) until at least 40% conversion to the dihydroazaborinine were observed.

Table S3. Temperatures considered for the kinetic analysis in K.

Subst.	T_1 (K)	T_2 (K)	T_3 (K)	T_4 (K)
8a	338	333	328	323
8b	328	323	318	313
8c	318	313	308	303
8e	303	298	293	288
8f	323	318	313	308
8g	328	323	318	313
8h	338	333	328	323
8i	313	308	303	298
8j	323	318	313	308
8k	303	298	293	288

Table S4. Rate constants calculated from NMR data at the temperatures given in Table S3 under the estimation of a first order kinetic.

	k_{T1} ($s^{-1} \cdot 10^4$)	k_{T2} ($s^{-1} \cdot 10^4$)	k_{T3} ($s^{-1} \cdot 10^4$)	k_{T4} ($s^{-1} \cdot 10^4$)
8a	3.787	2.206	1.272	0.677
	2.677	1.528	1.146	0.654
	2.493	1.532	0.829	0.470
8b	1.928	1.095	0.592	0.421
	1.929	1.112	0.652	0.349
8c	2.146	1.215	0.703	0.361
	1.697	0.988	0.510	0.293
8e	3.335	1.808	1.003	0.550
	3.058	1.893	1.007	0.528
8f	0.789	0.557	0.242	0.169
	0.788	0.466	0.330	0.173
8g	1.400	0.604	0.454	0.258
	1.433	-	0.434	0.244
8h	0.934	0.510	0.291	0.159
8i	6.067	2.999	1.650	1.121
	6.591	3.674	1.641	1.162
8j	1.656	0.928	0.400	0.295
	1.281	0.736	0.415	0.219
8k	2.568	1.562	0.904	0.301
	2.625	1.535	0.913	0.320

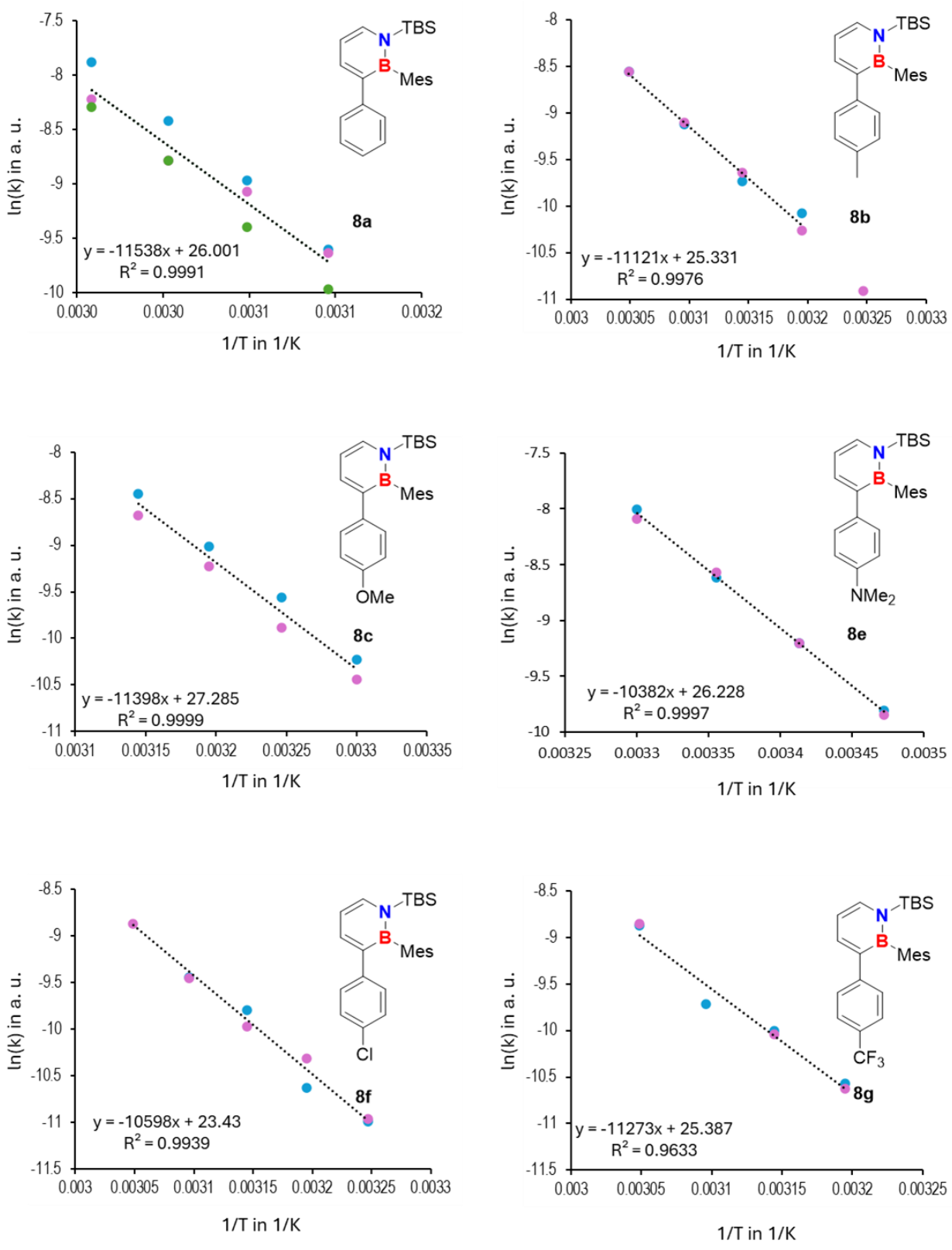
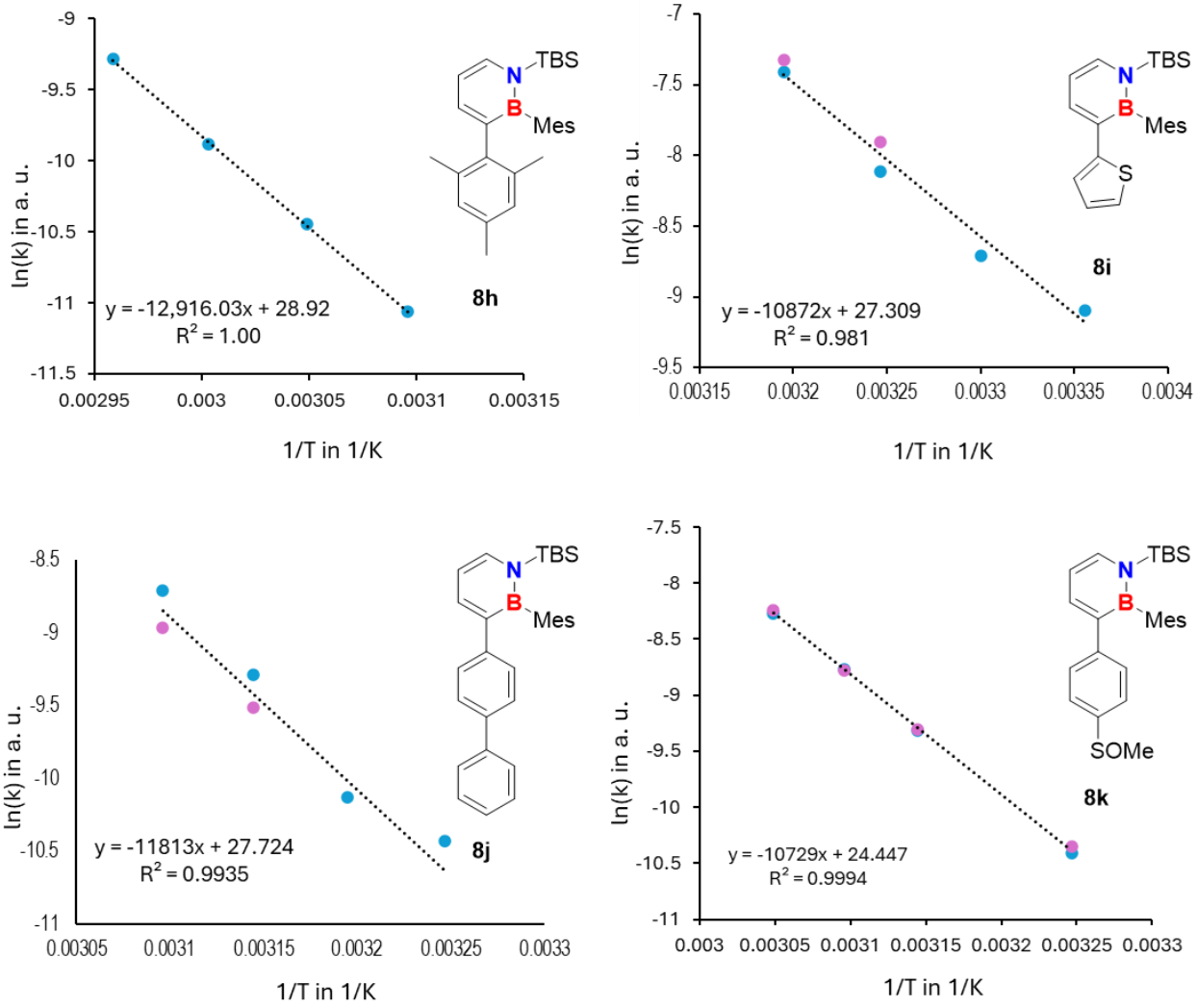


Figure S173. Arrhenius plots for the compounds **8a**-**8k**, except for **8d**. The first measurements are given in blue and the second measurements in pink. The unit of the rate constants used is s^{-1}, as the reaction is first order.

Figure S173 (continued)



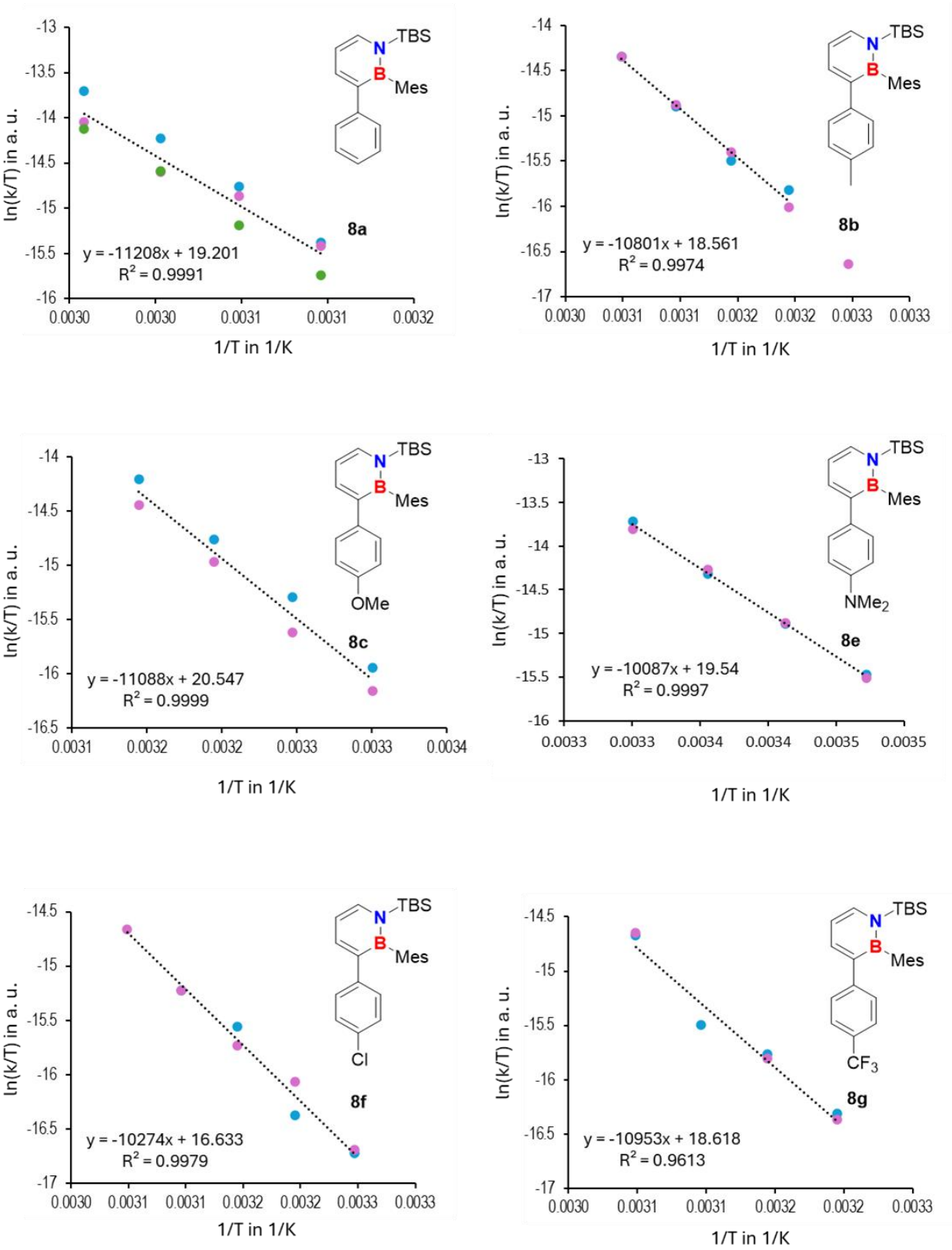
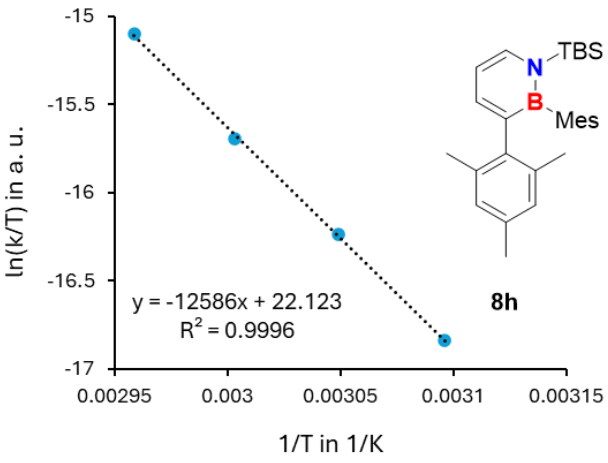
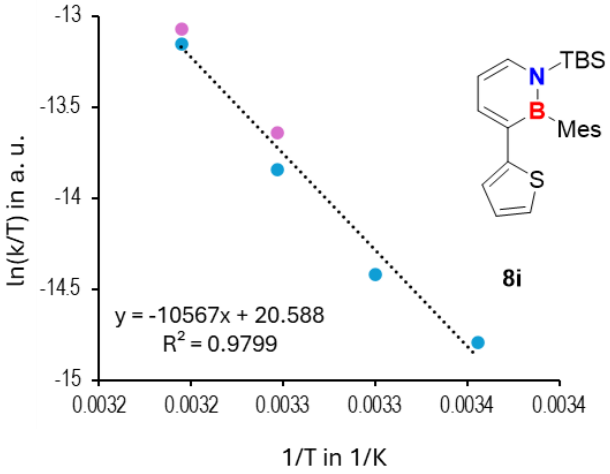
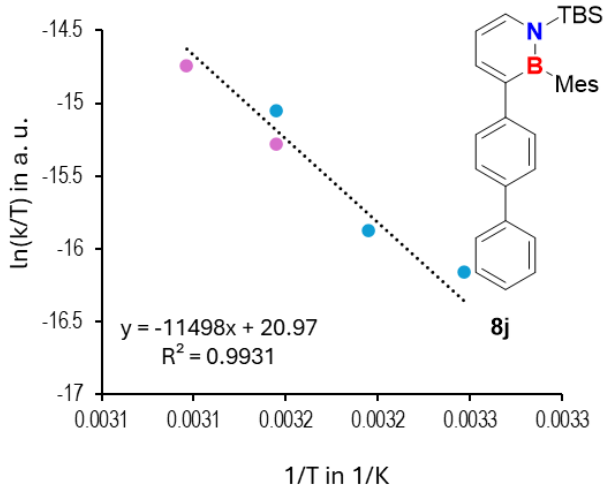


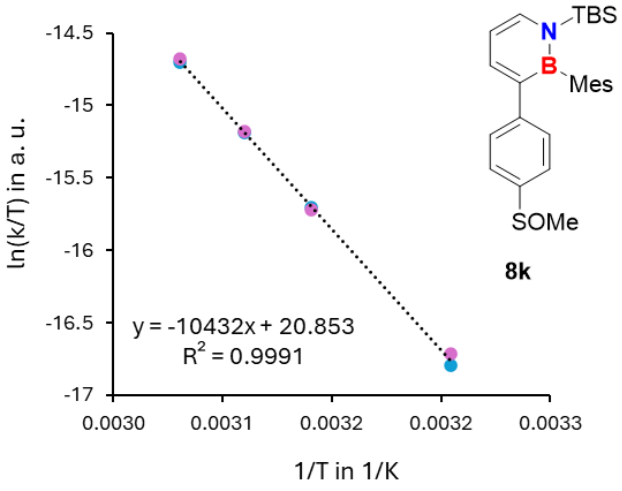
Figure S174. Eyring plots for the compounds **8a-8k**, except for **8d**. The first measurements are given in blue and the second measurements in pink. The unit of the rate constants used is s^{-1}, as the reaction is first order.

Figure S174 (continued)









The parameters from the linear regression of these Arrhenius and Eyring plots enable the determination of the following reaction barriers and half-life's.

Table S5. Activation barriers determined from the Arrhenius treatment, $\Delta H^{\ddagger}_{ro}$, $\Delta S^{\ddagger}_{ro}$ and $\Delta G^{\ddagger}_{ro}$ calculated from the parameters of an Eyring plot, as well as calculated data for **8a**, **8e** and **8k**.

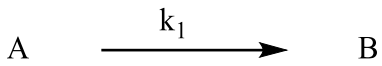
		8a	**8b**	**8c**	**8e**	**8f**	**8g**	**8h**	**8i**	**8j**	**8k**
Arrhenius	$E_{a1,\,exp}$ (kcal/mol)	22.93	22.10	22.65	20.63	21.06	22.40	25.66	21.60	23.47	17.18
	$t_{1/2,1}$ (d)	3.86	1.86	0.67	0.06	2.15	2.93	21.23	0.11	1.73	1.19
Eyring	$\Delta H^{\ddagger}_{ro}$ (kcal/mol)	22.27	21.46	22.03	20.04	20.43	21.76	25.01	21.00	22.85	16.55
	$\Delta S^{\ddagger}_{ro}$ (kcal/molK)	-0.009	-0.010	-0.006	-0.008	-0.014	-0.010	-0.003	-0.006	-0.006	-0.026
	$\Delta G^{\ddagger}_{ro}$ (kcal/mol)	24.97	24.54	23.94	22.54	24.63	24.81	25.98	22.88	24.50	24.28
Theory	$\Delta G^{\ddagger}_{ro}$ (kcal/mol)	29.43	-	-	28.30	-	-	-	-	-	27.80
	$\Delta\Delta G^{\ddagger}_{ro}$ (kcal/mol)	4.46			5.76						3.52

ro: ring opening

As can be seen from the difference in reaction barriers ($\Delta\Delta G^{\ddagger}_{ro}$), calculations and experiments show the same trend. However, there is a deviation of about 5 kcal/mol in the absolute values.

Time dependence (1. order kinetic)

For deriving the concentration dependence, the following assumptions are made. The reaction under consideration is of the type:



The processe is assumed to be irreversible, follow a first order kinetic and has the rate constants k_1. This is in very good agreement with our experimental findings. The initial concentration of compound A is $A_0 = 1$. While the initial concentrations of B is $B_0 = 0$.

If compound A follows a simple first order kinetic, its concentrations behavior is given as:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1 \cdot [A]$$

This equation can be transformed to

$$\frac{d[A]}{[A]} = -k_1 \cdot dt$$

An integration from A_0 to A (left side) or 0 to t (right side) respectively, results in

$$\ln[A] - \ln A_0 = -k_1 \cdot t$$

which finally rearranges to the well-known formula equation 1.

$$[\boldsymbol{A}] = \boldsymbol{A_0} \cdot \boldsymbol{e^{-k \cdot t}} \quad \textbf{(1)}$$

Hammett and Creary Parameters

The different Hammett parameters were sourced from Hansch *et al*.[16]

X	**8a** *H*	**8b** *Me*	**8j** *Ph*	**8c** *OMe*	**8i**	**8e** *NMe₂*	**8f** *Cl*	**8g** *CF₃*	**8k** *SOMe*
σ	0	-0.1	-0.01	-0.27	-0.09	-0.83	0.23	0.54	0.49
σ^+	0	-0.31	-0.18	-0.78	-	-1.7	0.11	0.61	-
σ^-	0	-0.17	0.02	-0.26	-	-0.12	0.19	0.65	0.73
$\sigma^\cdot$	0	0.11	0.46	0.24	-	0.90	0.12	0.08	0.18

Creary Plot

Beyond the extensively discussed correlations with the Hammett substituent σ^+ and σ^-, a reasonable correlation is likewise observed when employing Creary parameters.[17] These parameters are derived based on rearrangement rates that proceed *via* diradical intermediates and serve as a measure of a substituents ability to stabilize radical intermediates by resonance or inductive effects. As illustrated in the Figures S175 and S176, a deviation from the linear regression is, in this case, not observed for the CF_3 derivative **8g**, but rather for compound **8j** (X = Ph).

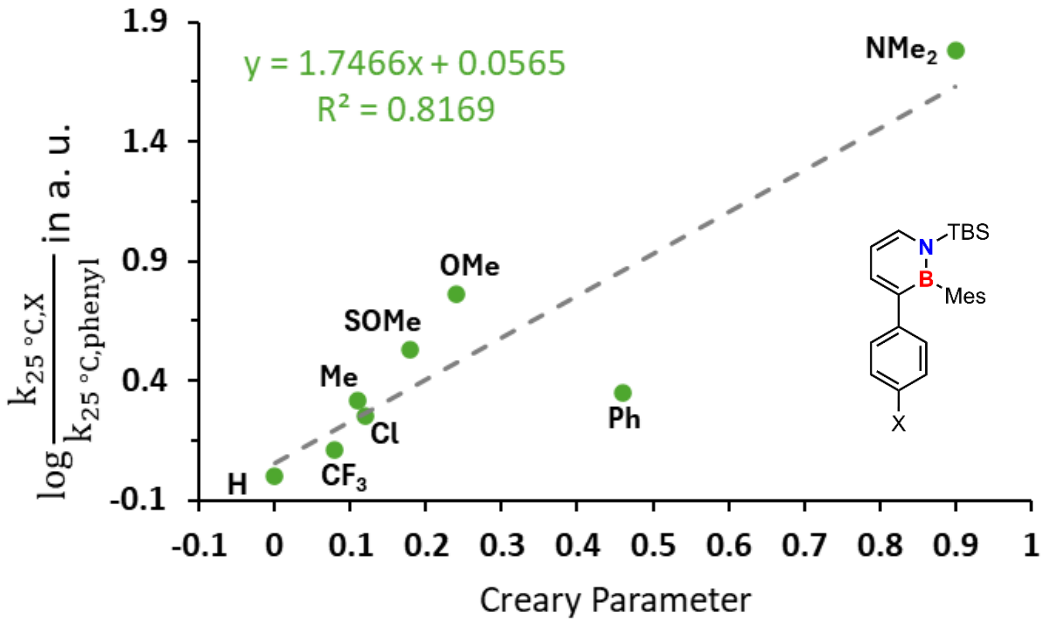


Figure S175. Creary plot of the investigated dihydroazaborinines upon inclusion of compound **8j** for the linear regression. The annotation at the individual points refers to the position marked with an X in the dihydroazaborinine on the right.

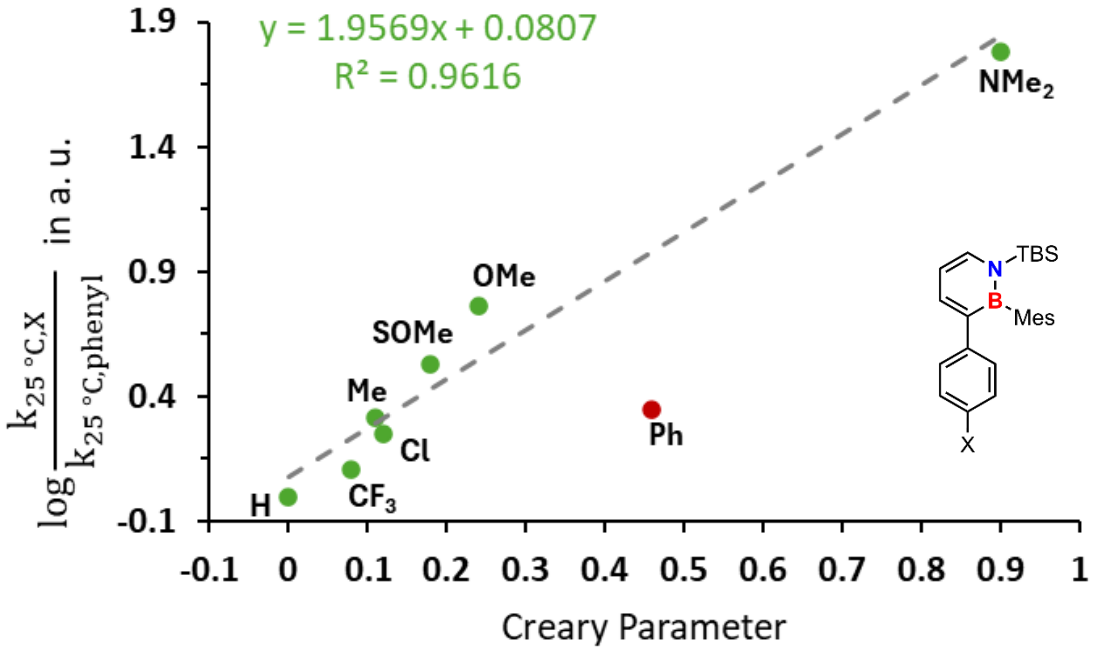


Figure S176. Creary plot of the investigated dihydroazaborinines excluding compound **8j** for the linear regression. The annotation at the individual points refers to the position marked with an X in the dihydroazaborinine on the right.

To assess whether any of the structures arising during the thermal ring-opening possess (partial) diradical character, the corresponding wavefunctions were tested for instabilities. All computed species relevant to the thermal ring opening of compounds **8a**, **8e**, and **8k** were examined computationally to test whether singlet instabilities exist for restricted wavefunctions. All wavefunctions were found to be stable under the considered perturbations. Consequently, the available computational data do not provide evidence for a diradical pathway in the thermal ring opening process.

7. Crystal structures

Refinement details

The implementation NoSpherA2 for non-spherical atom form factors in *Olex2* makes use of tailor made aspherical atomic form factors calculated from a Hirshfeld-partitioned electron density (ED), not from spherical atom form factors.[18] The electron density is calculated from a Gaussian basis set single determinant SCF wavefunction for a fragment of the crystal. This fragment can be embedded in an electrostatic crystal field by employing cluster charges or modelled using implicit solvation models, depending on the software used. This was computed using B3LYP/6-31G(d,p),[19-22] normal integration accuracy, a charge of 0 and a multiplicity of 1 with Orca 5.0.[23]

Table S6. Parameters and results of the X-ray diffraction measurement of compound **8j**.

Parameter	unit	8j
Molecular formula		$C_{31}H_{38}BNSi$
CCDC		2336783
$D_{calc.}$	g cm^{-3}	1.107
μ	mm^{-1}	0.863
Molar weight	g/mol	463.564
Colour		clear colorless
Shape		block-shaped
Size	mm^3	0.19×0.15×0.15
T/K		150.00(10)
Crystal System		triclinic
Space Group		P-1
a/Å		10.4913(7)
b/Å		12.3246(5)
c/Å		12.7384(5)
α/°		77.908(3)
β/°		68.387(4)
γ/°		65.507(5)
V	Å^3	1390.35(14)
Z		2
Z'		1
Wavelength	Å	1.54184
Radiation type		Cu K□
Θ_{min}	°	3.74
Θ_{max}	°	79.59
Measured Refl's.		47066
Indep't Refl's		5926
Refl's I≥2 σ(I)		5779
R_{int}		0.0136
Parameters		650
Restraints		0
Largest Peak		0.1289
Deepest Hole		-0.0807
GooF		1.5446
wR_2 (all data)		0.0297
wR_2		0.0296
R_1 (all data)		0.0122
R_1		0.0117

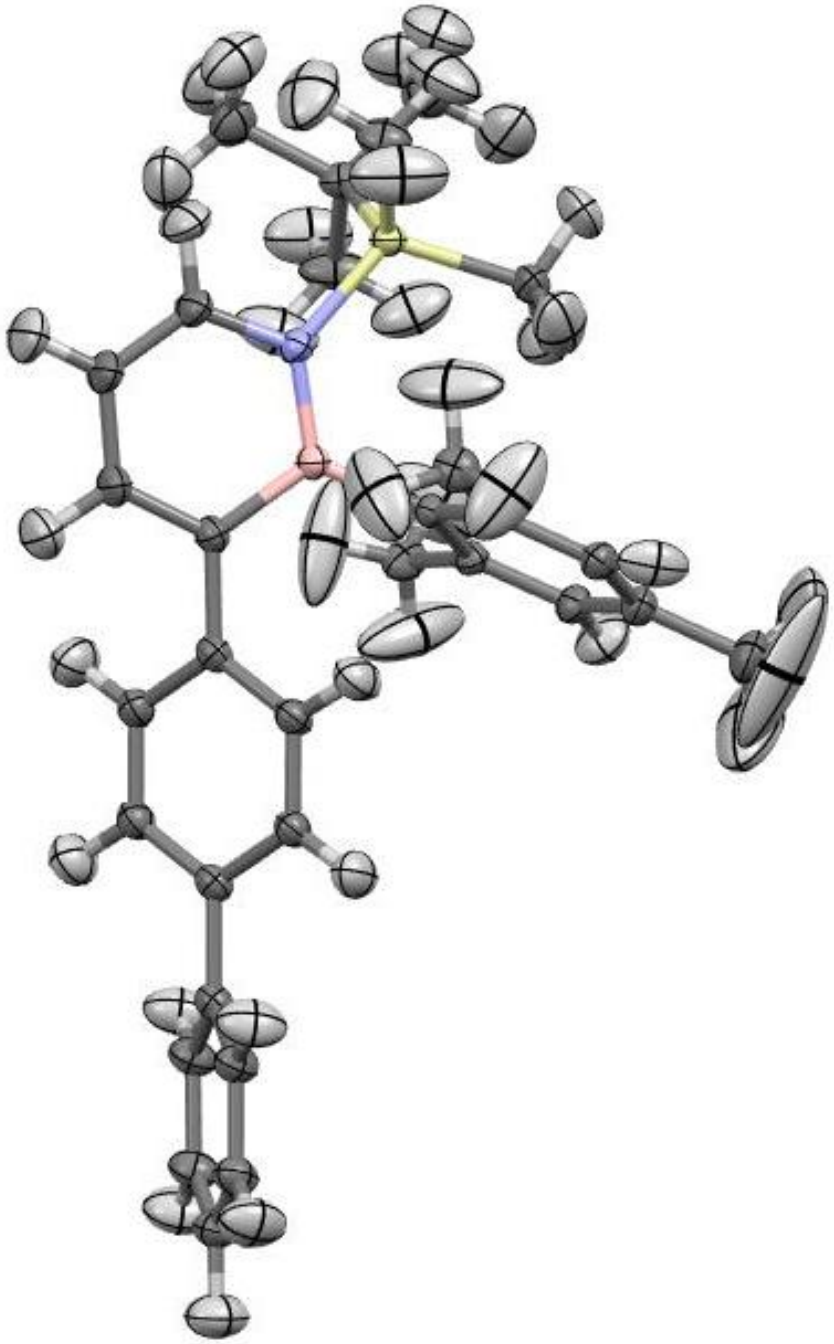


Figure S177. Crystal structure of **8j**. Thermal ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

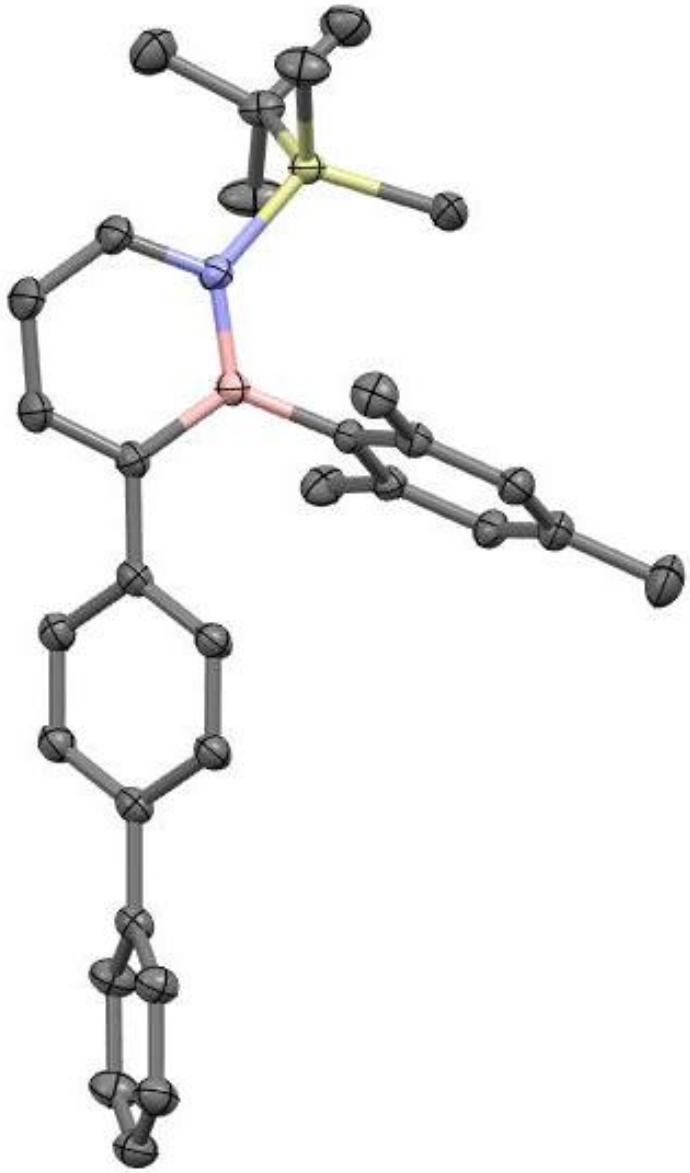


Figure S178. Crystal structure of **8j**. Hydrogens are omitted for clarity and thermal ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

Table S7. Parameters and results of the X-ray diffraction measurement of compound **2**.

Parameter	unit	2
Molecular formula		$C_{19}H_{29}BBrNSi$
CCDC		2290772
$D_{calc.}$	g cm^{-3}	1.249
μ	mm^{-1}	3.221
Molar weight	g/mol	390.262
Colour		clear colorless
Shape		plate-shaped
Size	mm^3	0.14×0.12×0.01
T/K		150.00(10)
Crystal System		monoclinic
Space Group		$P2_1/n$
a/Å		7.4120(2)
b/Å		14.9644(3)
c/Å		18.8926(4)
α/°		90
β/°		97.992(2)
γ/°		90
V	Å^3	2075.14(8)
Z		4
Z'		1
Wavelength	Å	1.54184
Radiation type		Cu K□
Θ_{min}	°	3.78
Θ_{max}	°	78.72
Measured Refl's.		58429
Indep't Refl's		4333
Refl's I≥2 σ(I)		4136
R_{int}		0.0333
Parameters		469
Restraints		7
Largest Peak		0.5664
Deepest Hole		-0.4811
GooF		1.1232
wR_2 (all data)		0.0432
wR_2		0.0428
R_1 (all data)		0.0214
R_1		0.0204

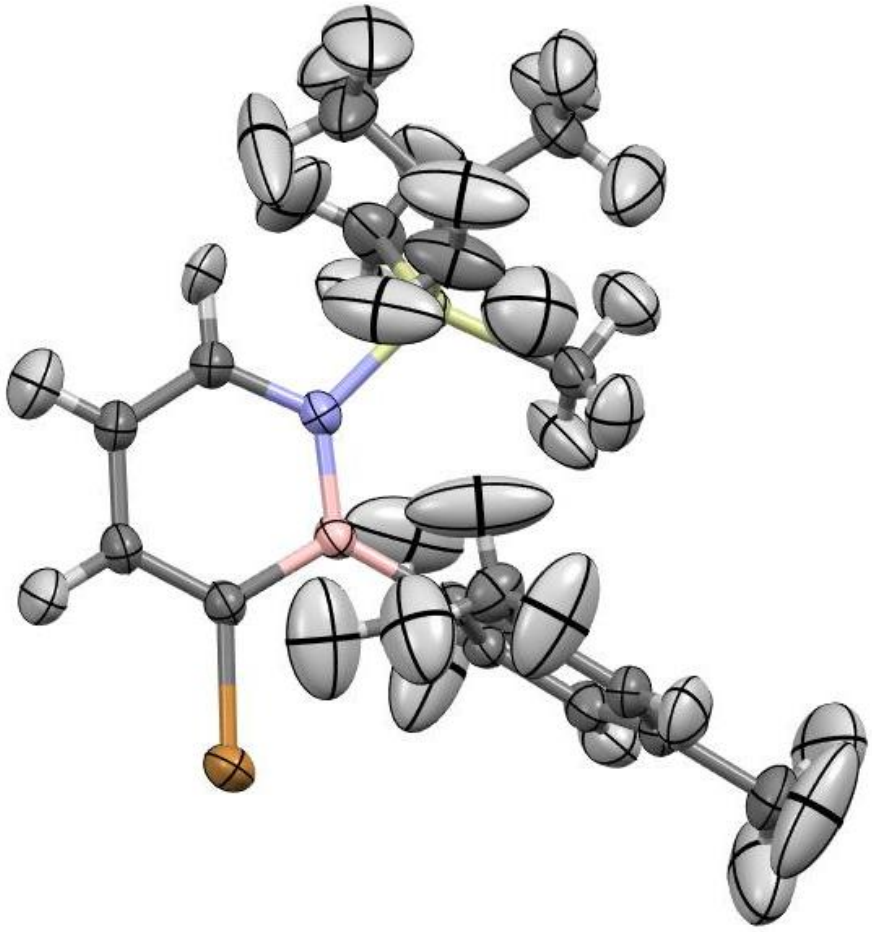


Figure S179. Crystal structure of **2**. Thermal ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

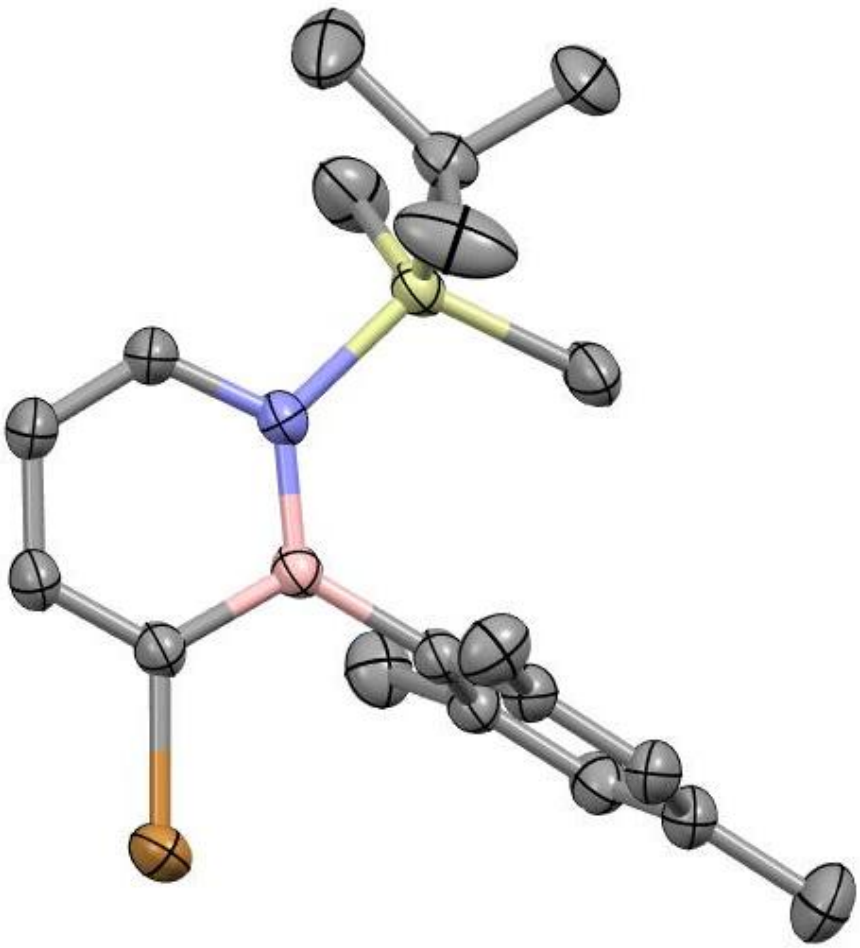


Figure S180. Crystal structure of **2**. Hydrogens are omitted for clarity and thermal ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

Table S8. Parameters and results of the X-ray diffraction measurement of compound **3**.

Parameter	unit	3
Molecular formula		$C_{19}H_{28}BBr_2NSi$
CCDC		2341277
$D_{calc.}$	g cm^{-3}	1.437
μ	mm^{-1}	5.260
Molar weight	g/mol	469.158
Colour		clear colorless
Shape		block-shaped
Size	mm^3	0.23×0.16×0.09
T/K		150.00(10)
Crystal System		monoclinic
Space Group		$P2_1/c$
a/Å		15.5465(1)
b/Å		12.7242(1)
c/Å		22.8100(2)
α/°		90
β/°		106.072(1)
γ/°		90
V	Å^3	4335.84(6)
Z		8
Z'		2
Wavelength	Å	1.54184
Radiation type		Cu K_α
Θ_{min}	°	2.96
Θ_{max}	°	78.86
Measured Refl's.		137963
Indep't Refl's		9107
Refl's I≥2 σ(I)		8888
R_{int}		0.0196
Parameters		968
Restraints		0
Largest Peak		0.6432
Deepest Hole		-0.3347
GooF		1.0683
wR_2 (all data)		0.0400
wR_2		0.0397
R_1 (all data)		0.0176
R_1		0.0169

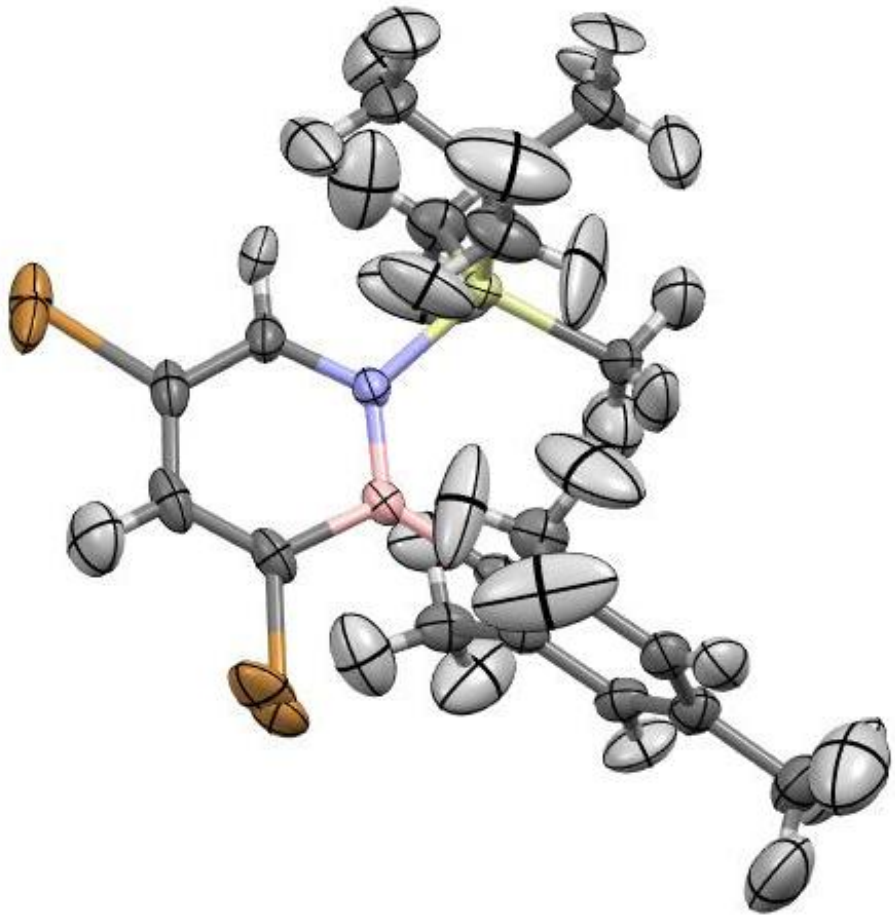


Figure S181. Crystal structure of **3**. Thermal ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

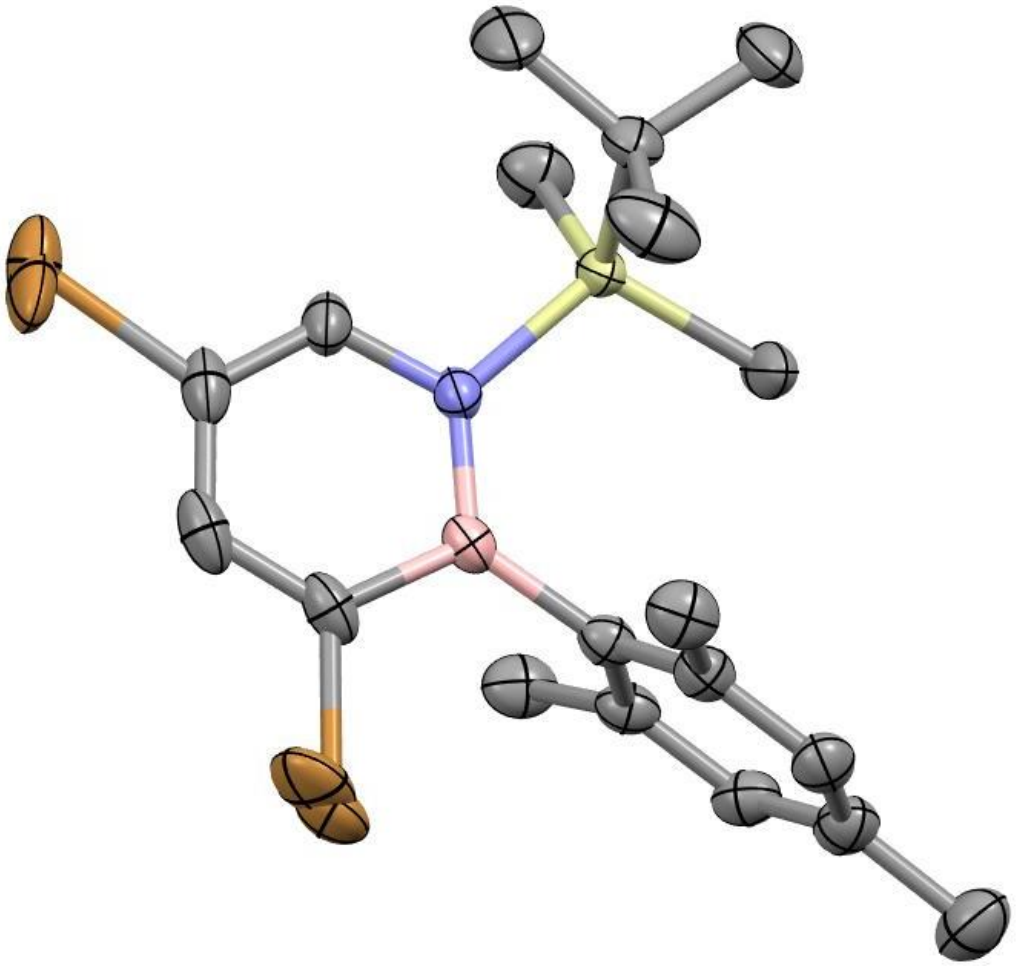


Figure S182. Crystal structure of **3**. Hydrogens are omitted for clarity and thermal ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

Table S9. Parameters and results of the X-ray diffraction measurement of compound **4**.

Parameter	unit	4
Molecular formula		$C_{19}H_{28}BBr_2NSi$
CCDC		2350121
$D_{calc.}$	g cm^{-3}	1.448
μ	mm^{-1}	5.300
Molar weight	g/mol	469.158
Colour		clear colorless
Shape		plate-shaped
Size	mm^3	0.22×0.07×0.01
T/K		150.00(10)
Crystal System		monoclinic
Space Group		$P2_1/c$
a/Å		7.1663(1)
b/Å		15.6167(3)
c/Å		19.4040(4)
α/°		90
β/°		97.800(2)
γ/°		90
V	Å^3	2151.49(7)
Z		4
Z'		1
Wavelength	Å	1.54184
Radiation type		Cu K_α
Θ_{min}	°	3.65
Θ_{max}	°	80.04
Measured Refl's.		74913
Indep't Refl's		4640
Refl's I≥2 σ(I)		4367
R_{int}		0.0356
Parameters		469
Restraints		23
Largest Peak		0.9558
Deepest Hole		-0.6210
GooF		1.0677
wR_2 (all data)		0.0644
wR_2		0.0633
R_1 (all data)		0.0302
R_1		0.0281

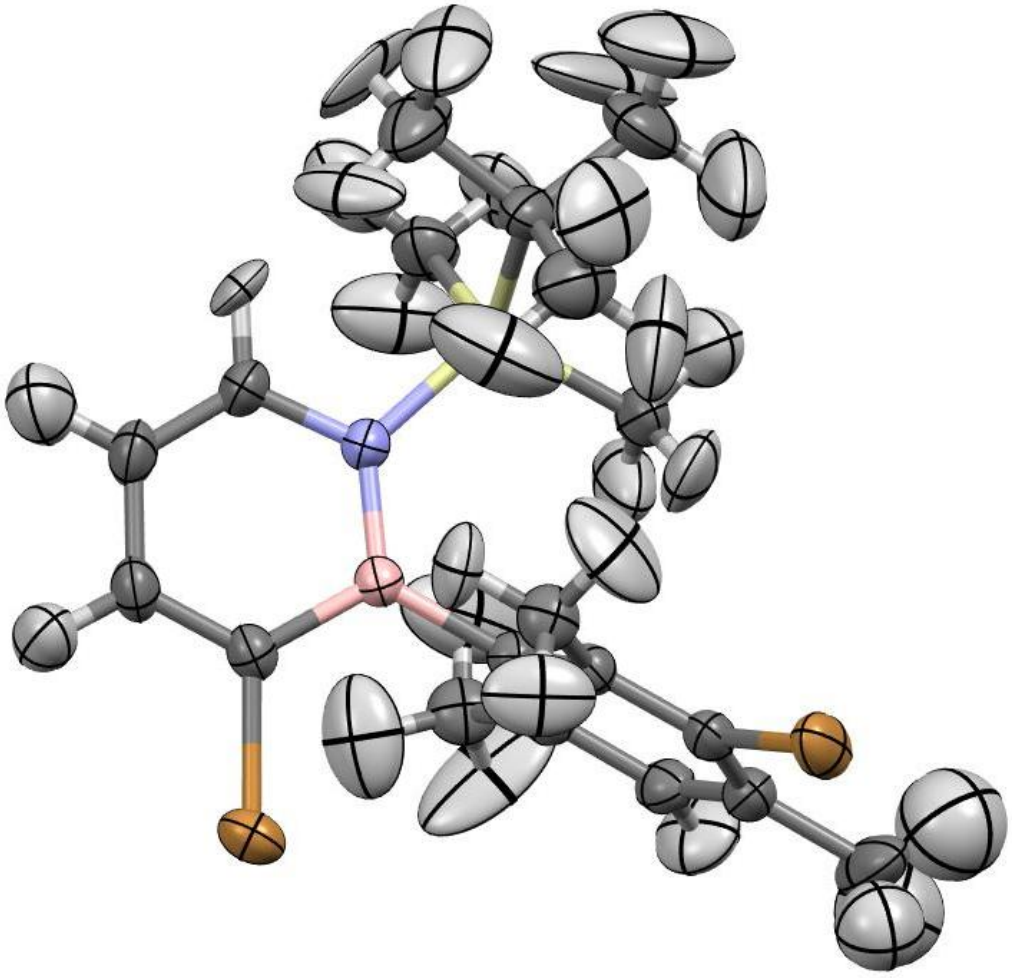


Figure S183. Crystal structure of **4**. Thermal ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

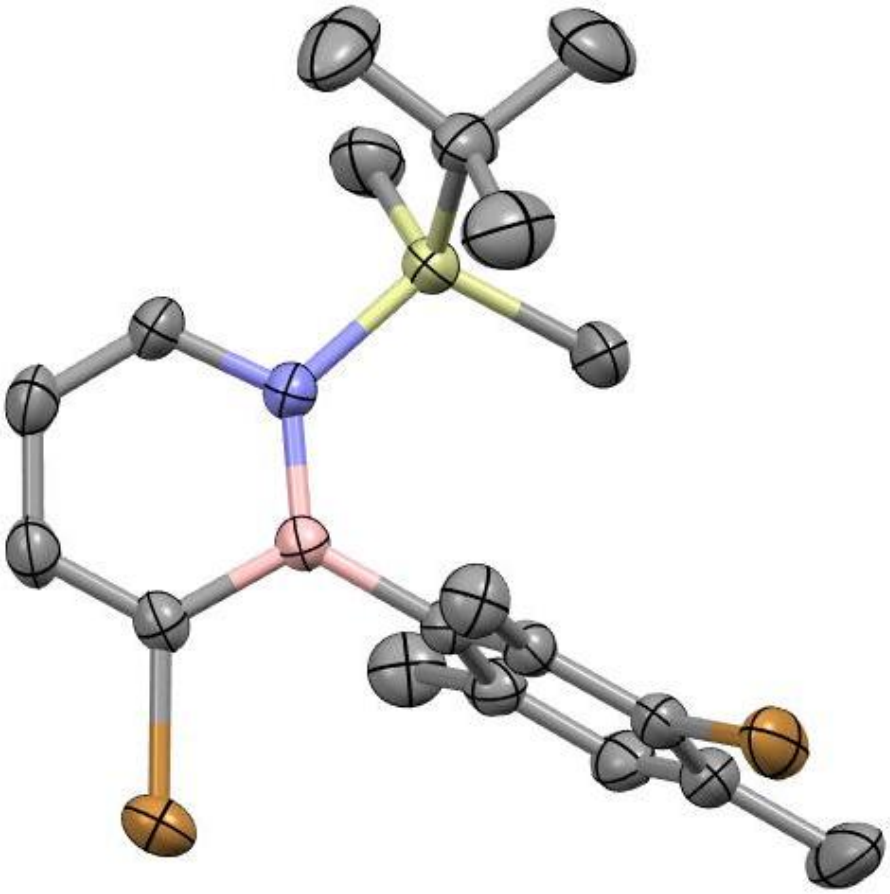


Figure S184. Crystal structure of **4**. Hydrogens are omitted for clarity and thermal ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

Table S10. Parameters and results of the X-ray diffraction measurement of compound **5**.

Parameter	unit	5
Molecular formula		$C_{19}H_{28b}Br_3NSi$
CCDC		2348307
$D_{calc.}$	g cm^{-3}	1.627
μ	mm^{-1}	7.206
Molar weight	g/mol	548.053
Colour		clear colorless
Shape		block-shaped
Size	mm^3	0.18×0.16×0.13
T/K		150.00(10)
Crystal System		orthorhombic
Space Group		*Pbca*
a/Å		13.4858(1)
b/Å		16.3267(1)
c/Å		20.3238(1)
α/°		90
β/°		90
γ/°		90
V	Å^3	4474.87(5)
Z		8
Z'		1
Wavelength	Å	1.54184
Radiation type		Cu K□
Θ_{min}	°	4.35
Θ_{max}	°	79.11
Measured Refl's.		129273
Indep't Refl's		4786
Refl's I≥2 σ(I)		4750
R_{int}		0.0194
Parameters		470
Restraints		0
Largest Peak		0.6327
Deepest Hole		-0.7114
GooF		1.0348
wR_2 (all data)		0.0332
wR_2		0.0331
R_1 (all data)		0.0179
R_1		0.0176

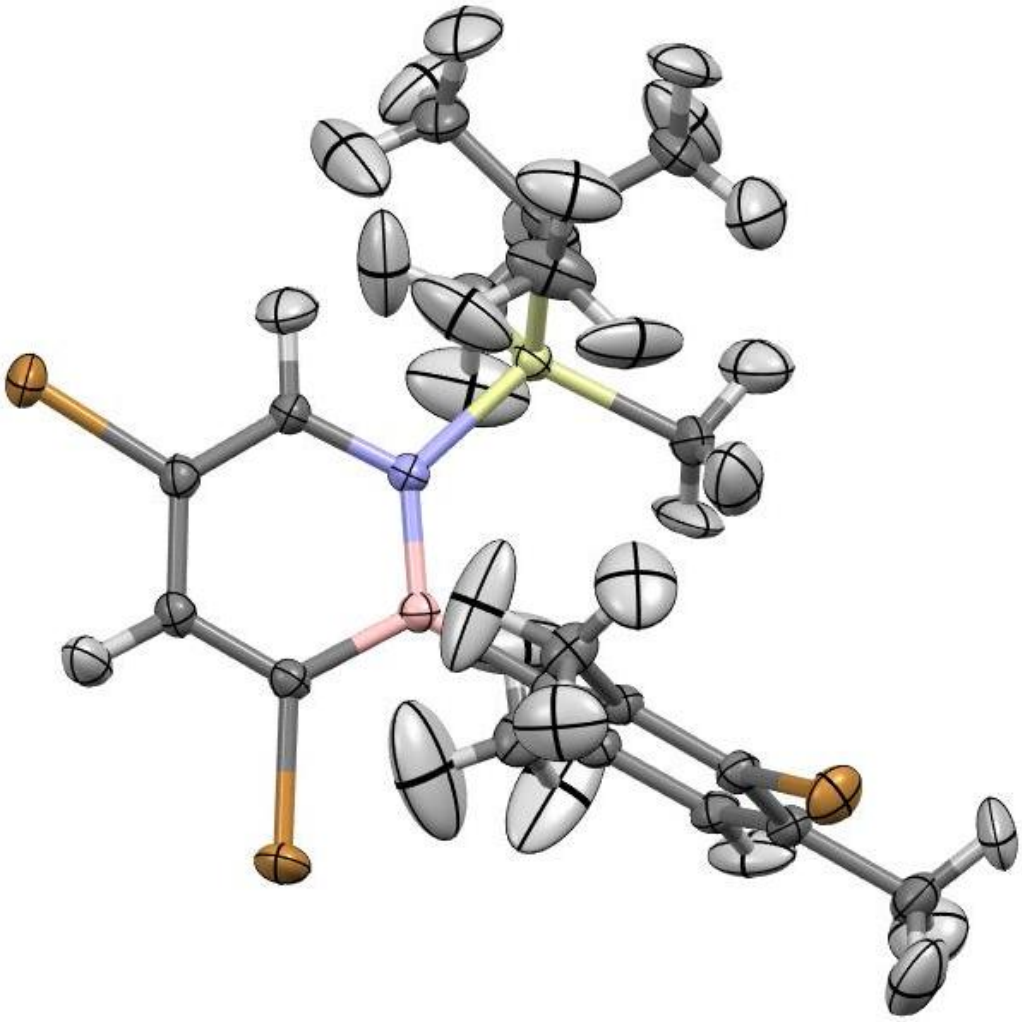


Figure S185. Crystal structure of **5**. Thermal ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

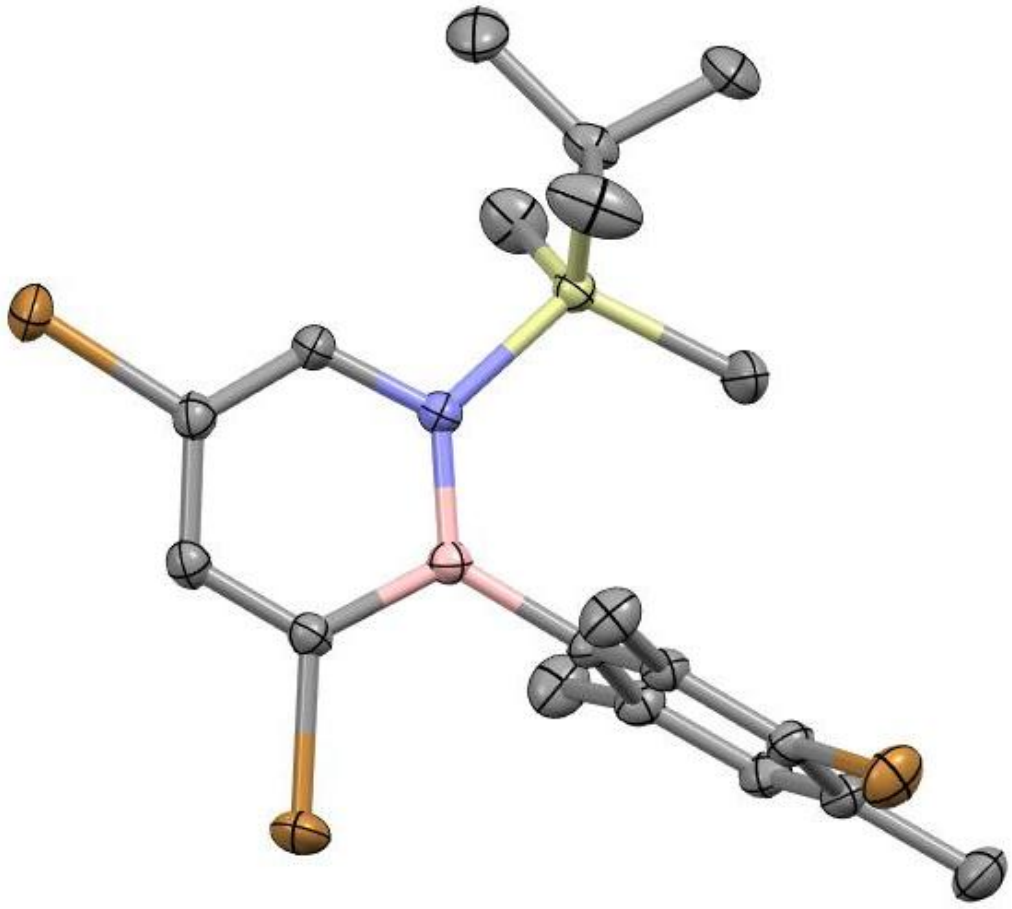


Figure S186. Crystal structure of **5**. Hydrogens are omitted for clarity and thermal ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

9. GC-FID Calibrations

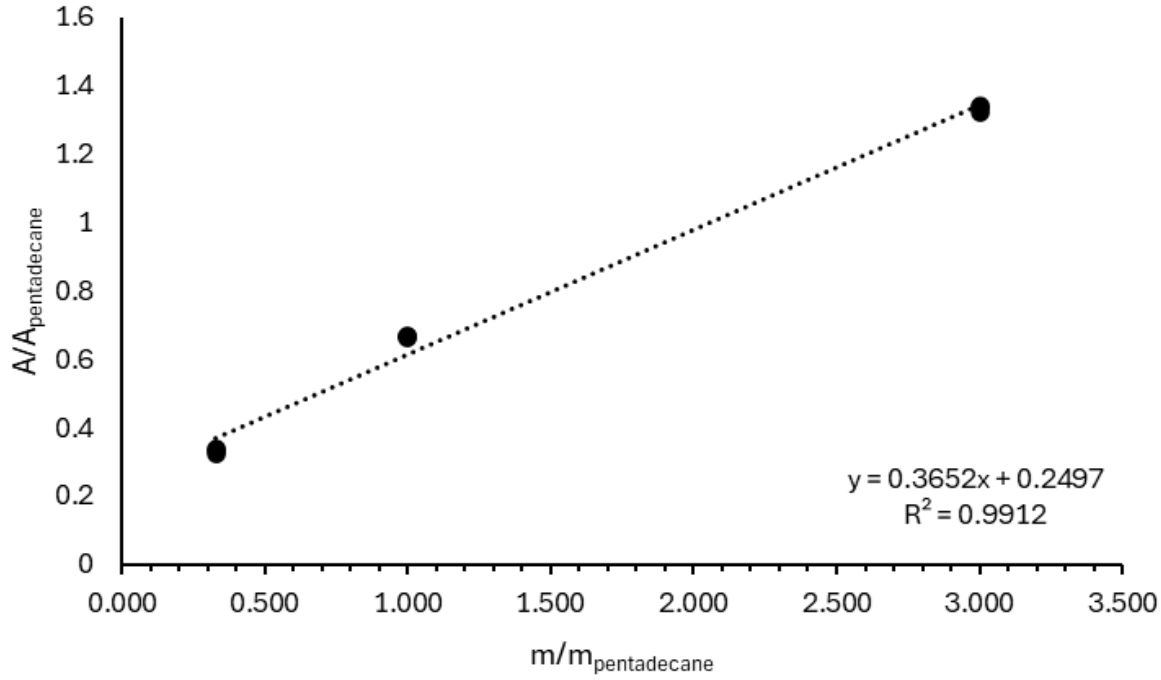


Figure S187. Calibration of **8a** with *n*-pentadecane on GC-FID.

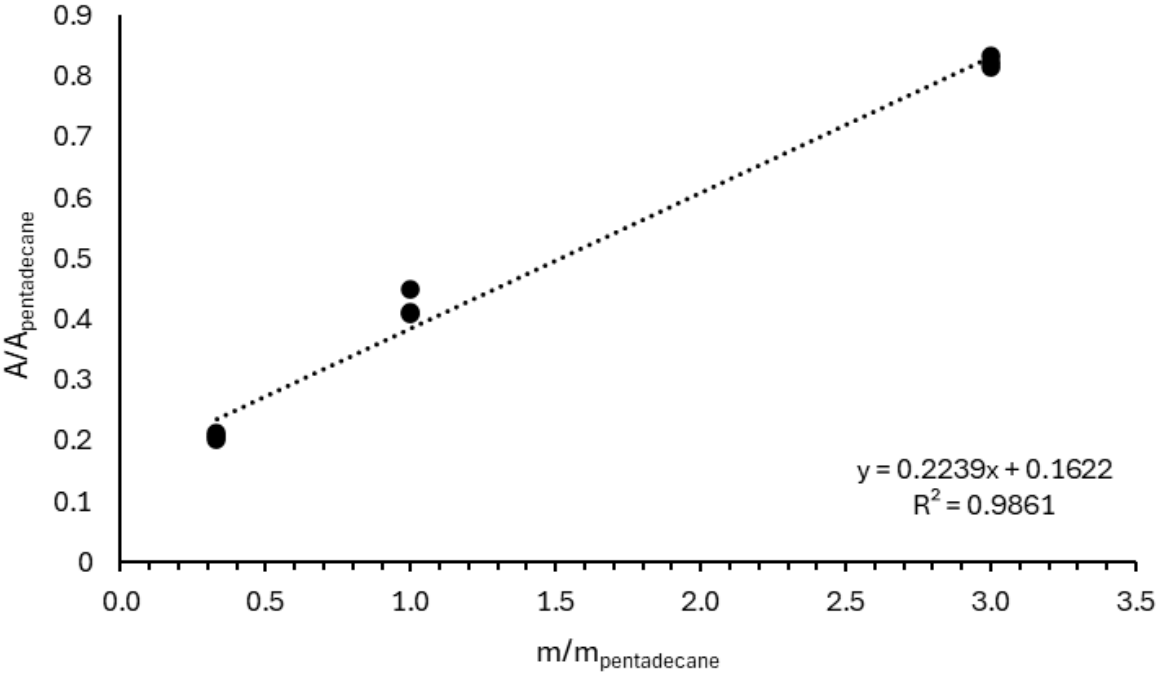


Figure S188. Calibration of **8b** with *n*-pentadecane on GC-FID.

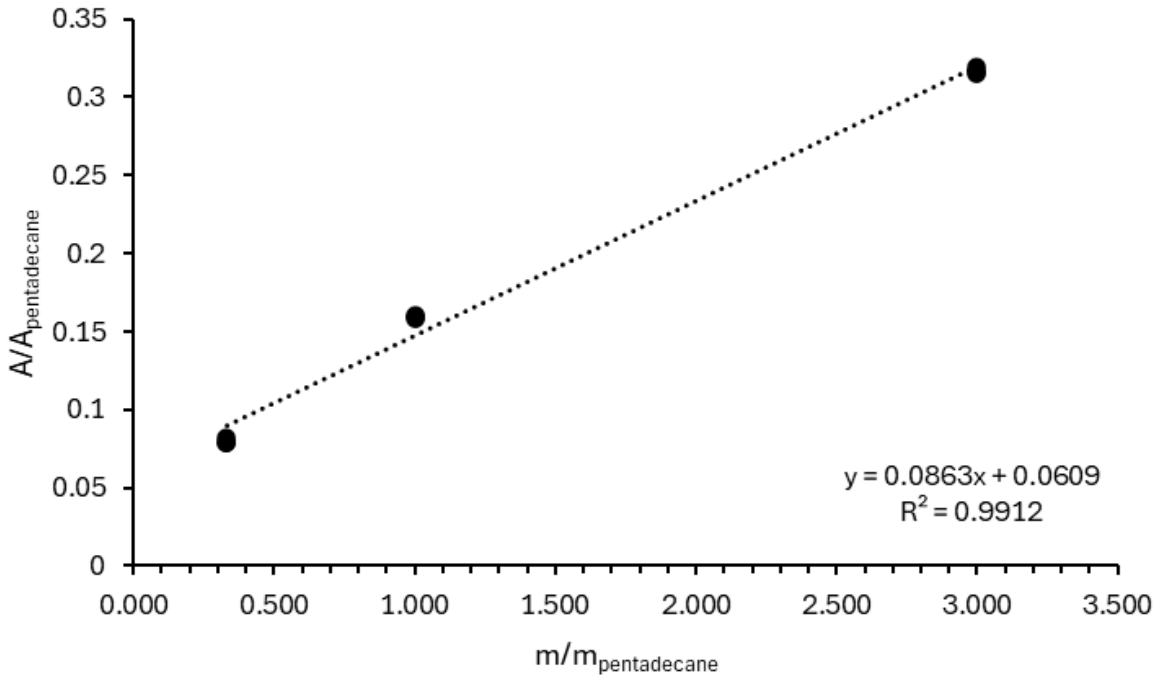


Figure S189. Calibration of **8c** with *n*-pentadecane on GC-FID.

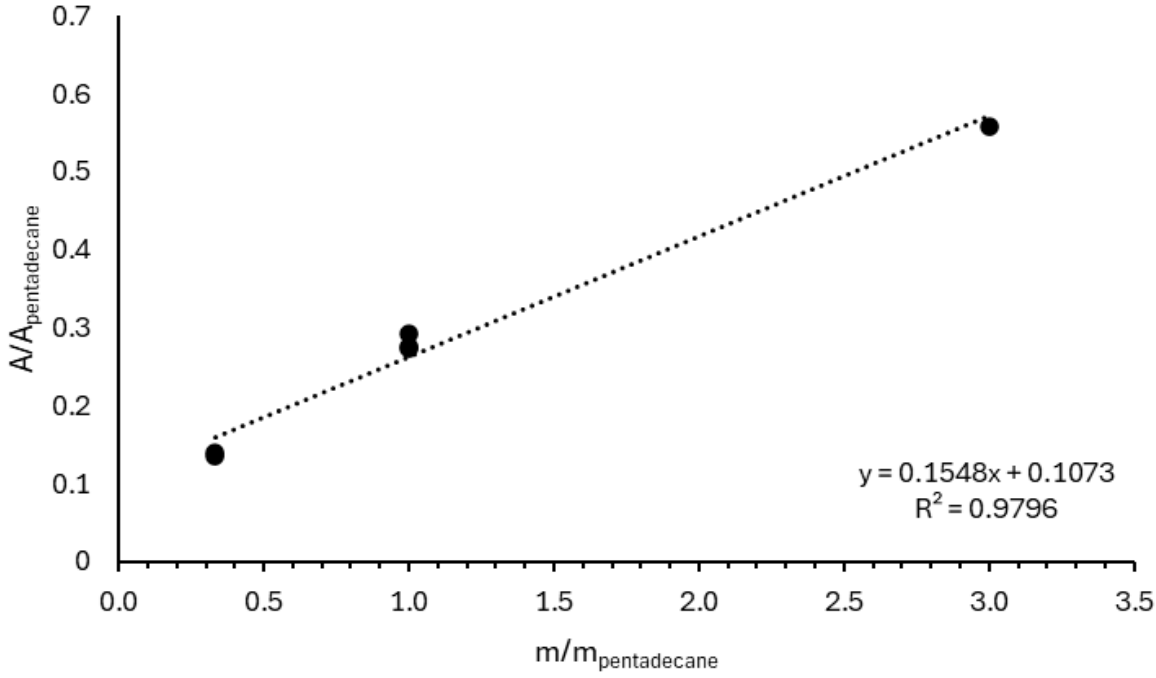


Figure S190. Calibration of **8e** with *n*-pentadecane on GC-FID.

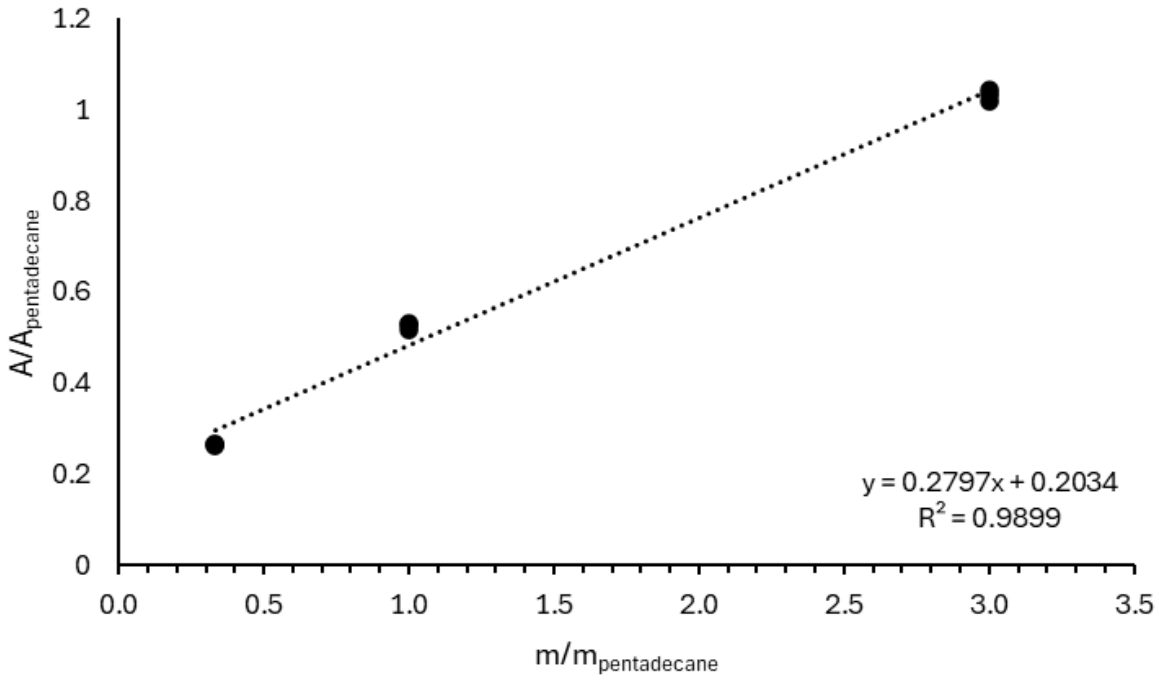


Figure S191. Calibration of **8f** with *n*-pentadecane on GC-FID.

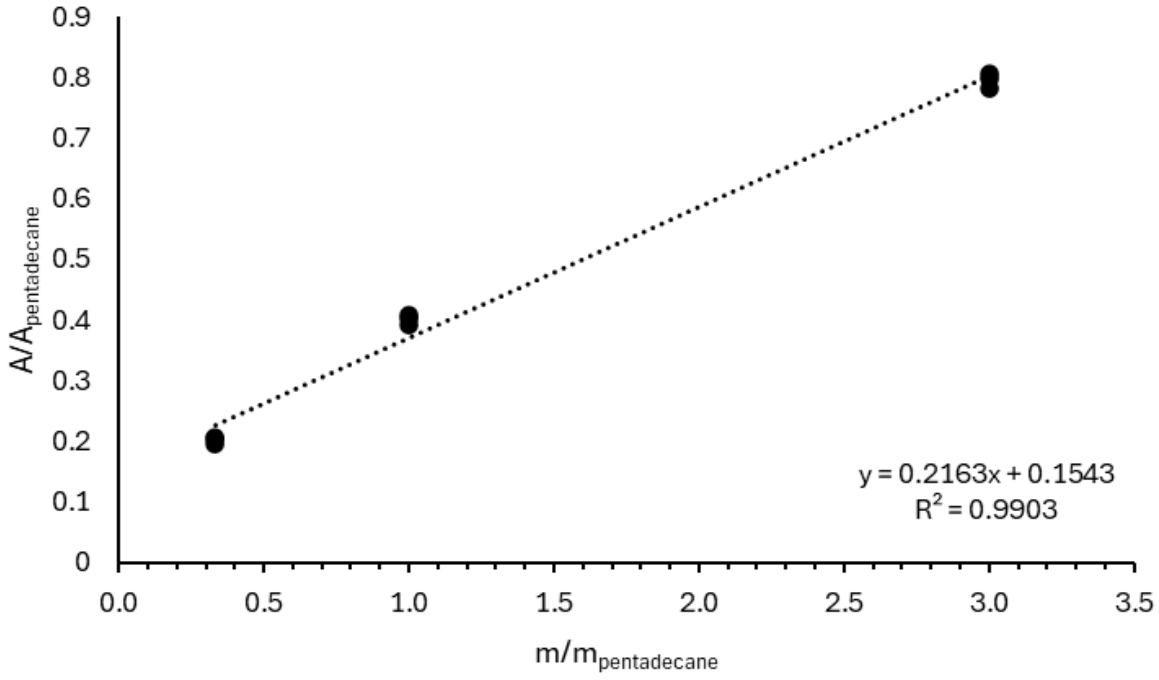


Figure S192. Calibration of **8g** with *n*-pentadecane on GC-FID.

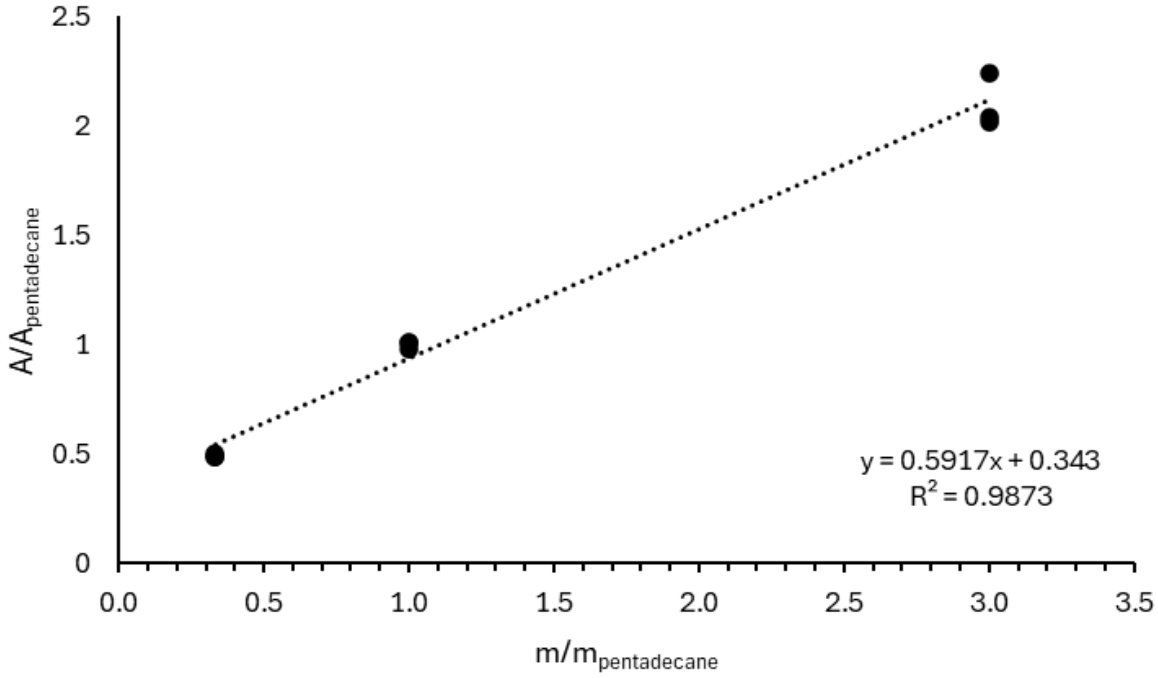


Figure S193. Calibration of **8h** with *n*-pentadecane on GC-FID.

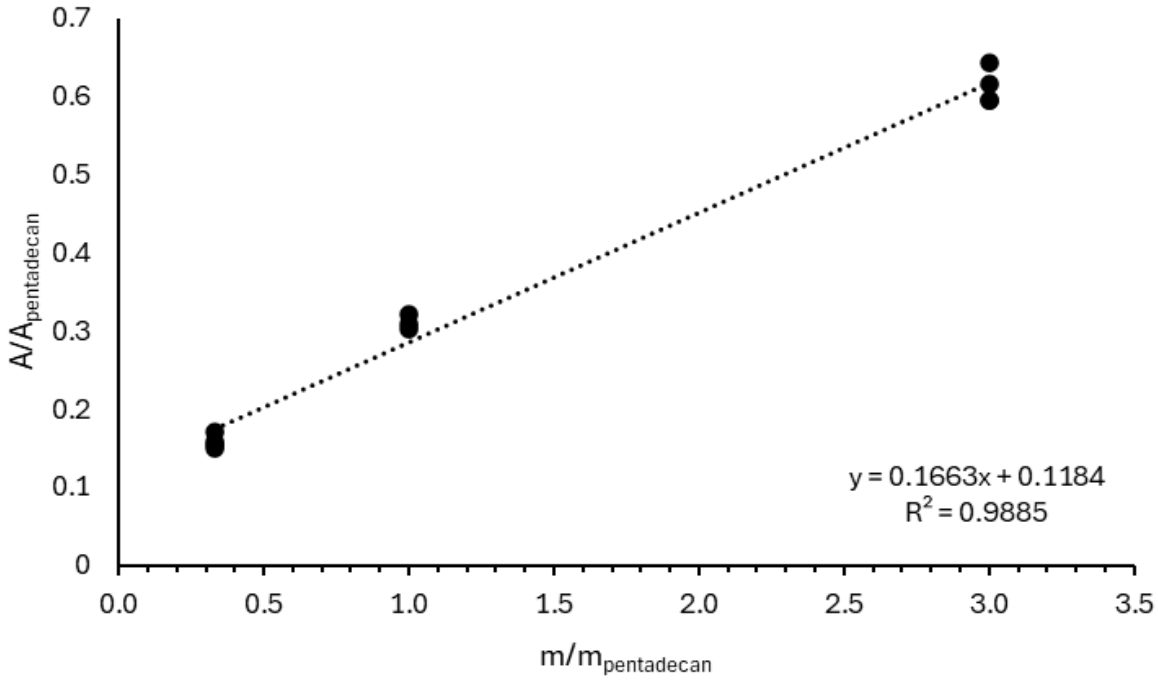


Figure S194. Calibration of **8j** with *n*-pentadecane on GC-FID.

8. Computations

Electronic structure computations: All geometries were optimized using the B3LYP functional[19-22] and the 6-311+G(d,p) basis set[24] in Gaussian 16.[25] The following coordinates are given in Å. Verification of the stationary points involved analytical frequency computations, confirming minima with zero imaginary vibrational frequencies and one imaginary vibrational frequency for transition states.

For a verification of the transitions states intrinsic reaction coordinates were calculated by using the local quadratic approximation.

Free energies were computed using standard thermochemistry equations implemented in Gaussian. In this section, total energies are given in Hartree/particle and kcal/mol.

The low-lying excited states were computed using time-dependent density functional theory employing the B3LYP functional (TD-B3LYP) as implemented[26] in Gaussian 16 in conjunction with the 6-311+G(d,p) basis set using the B3LYP/6-311+G(d,p) optimized geometries.

Relative energies of the optimized structures (B3LYP/6-311+G(d,p))

Table S11. Zero point vibrational energy (ZPVE) and Gibbs energy (G) of the optimized structures that occur during the thermal ring opening of **8a**, **8e** and **8k**. Relative Gibbs energies (G_{rel}) are given with respect to the corresponding *Dewar* isomers.

	ZPVE		Gibbs Energie (G)		$\Delta G^{‡}$	G_{rel}
	hartree/particle	kcal/mol	hartree/particle	kcal/mol	kcal/mol	kcal/mol
8a$_{Dewar}$	-1,342.05	-842,137.74	-1,342.11	-842,179.67		0.00
8a$_{TS1}$	-1,342.01	-842,114.64	-1,342.07	-842,154.54	25.13	25.13
8a$_{IM}$	-1,342.01	-842,115.85	-1,342.07	-842,155.56		24.11
8a$_{TS2}$	-1,342.01	-842,112.65	-1,342.07	-842,152.36	3.20	**27.31**
8a	-1,342.13	-842,189.30	-1,342.19	-842,228.66		-49.00
8e$_{Dewar}$	-1,475.98	-926,178.82	-1,476.05	-926,223.79		0.00
8e$_{TS1}$	-1,475.95	-926,160.05	-1,476.01	-926,203.10	20.69	20.69
8e$_{IM}$	-1,475.95	-926,161.63	-1,476.02	-926,204.86		18.93
8e$_{TS2}$	-1,475.94	-926,155.34	-1,476.01	-926,198.89	5.97	**24.90**
8e	-1,476.06	-926,230.64	-1,476.13	-926,273.60		-49.80
8k$_{Dewar}$	-1,854.75	-1,163,861.82	-1,854.82	-1,163,907.20		0.00
8k$_{TS1}$	-1,854.71	-1,163,838.93	-1,854.78	-1,163,882.60	24.61	24.61
8k$_{IM}$	-1,854.72	-1,163,840.26	-1,854.79	-1,163,883.76		23.44
8k$_{TS2}$	-1,854.71	-1,163,837.82	-1,854.78	-1,163,881.53	2.23	**25.67**
8k	-1,854.83	-1,163,913.97	-1,854.90	-1,163,957.36		-50.16

APT charges

Table S12. APT charges calculated for B, N, C3 and C6 during the thermal ring opening of **8a**$_{Dewar}$, **8e**$_{Dewar}$ and **8k**$_{Dewar}$.

	APT charge			
	B	N	C3	C6
8a$_{Dewar}$	0.9	-1.2	**-0.3**	0.2
8a$_{TS1}$	0.6	-1.2	-0.2	0.4
8a$_{IM}$	0.1	-1.0	**0.1**	0.4
8a$_{TS2}$	0.2	-1.2	-0.4	0.7
8a	0.6	-0.9	-0.3	0.1
8e$_{Dewar}$	0.9	-1.2	**-0.2**	0.2
8e$_{TS1}$	0.5	-1.3	0.1	0.3
8e$_{IM}$	-0.1	-1.2	**0.7**	0.5
8e$_{TS2}$	0.0	-1.4	-0.2	1.0
8e	0.6	-0.9	-0.2	0.1
8k$_{Dewar}$	0.9	-1.2	**-0.3**	0.2
8k$_{TS1}$	0.6	-1.2	-0.3	0.4
8k$_{IM}$	0.1	-1.1	**-0.1**	0.5
8k$_{TS2}$	0.6	-1.2	-0.4	0.4
8k	0.6	-0.9	-0.3	0.1

3c2e bond

The electrons of the 2e3c bond reside in the highest occupied molecular orbital (HOMO) of **8a$_{IM}$** and **8k$_{IM}$**. This HOMO is illustrated for **8a$_{IM}$**. If only the negative IsoValues are plotted and a certain angle is chosen, one can perceive the increased electron density between the three atoms.

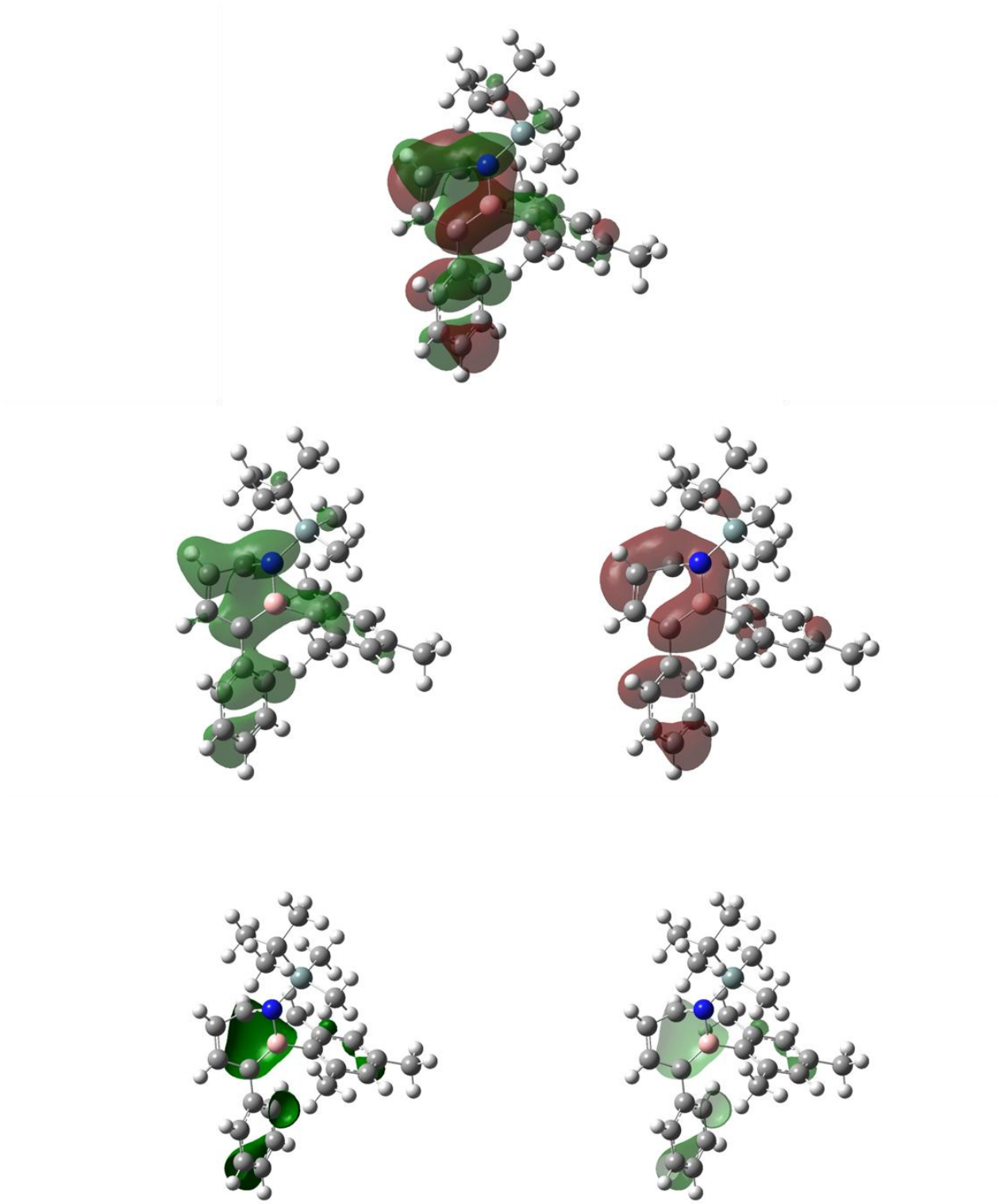
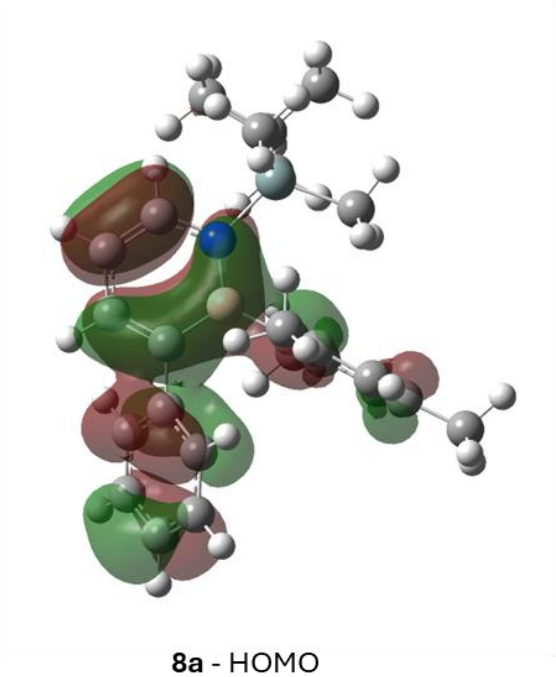


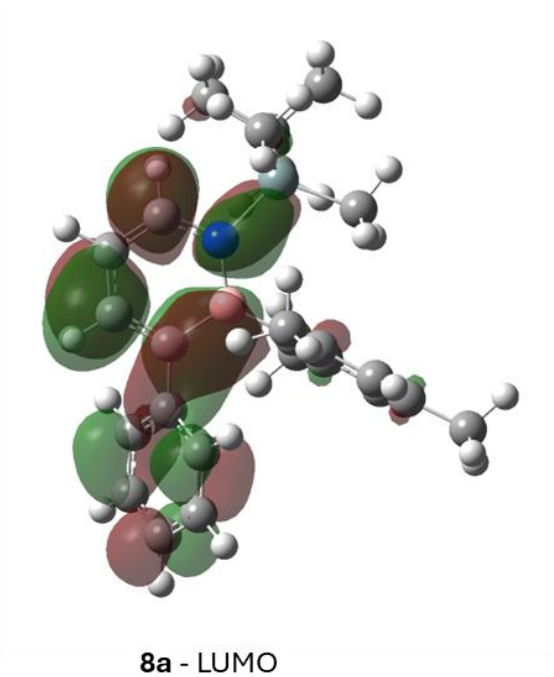
Figure S195. Illustration of the HOMO (2e3c bond) of **8a**$_{IM}$. Orbital lobes with positive IsoValues are shown in red, negative lobes are green.

Frontier orbitals of 8a, 8c, 8e and 8k

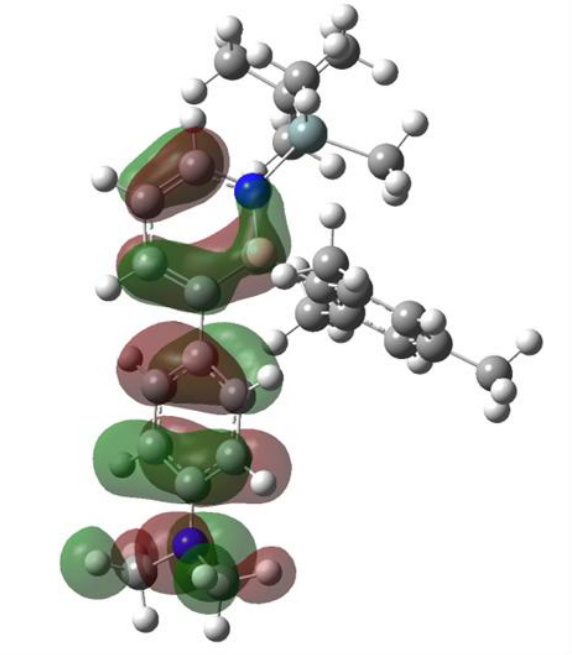
The longest wavelength absorption is due to an electronic transition S0 → S1 that is dominated by excitation of an electron from the highest occupied molecular orbital (HOMO) to the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) of the dihydroazaborinines. This process is qualitatively associated with charge transfer from the C3 substituent to the dihydroazaborinine ring. This transfer becomes more pronounced for substituents with stronger electronic effects. This may account for the experimentally observed bathochromic shift of the absorption maxima depending on the C3 substituent. For **8e** the strongest charge transfer is visible, while moderate effects are observed for **8c** and **8k**, and no effect can be qualitatively identified for **8a**.



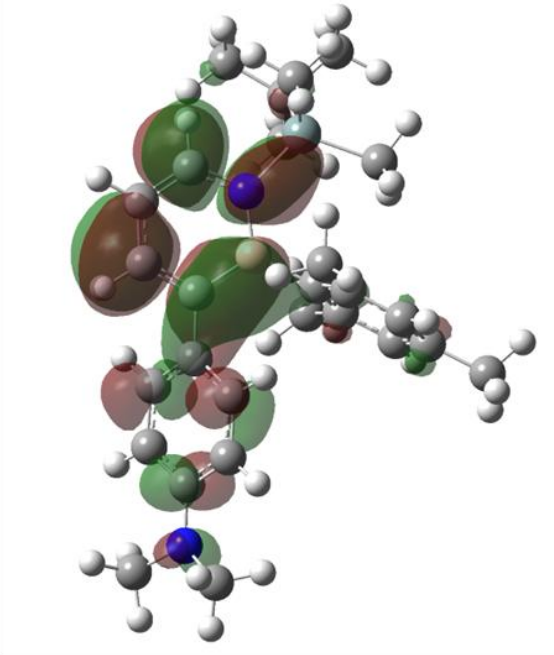
8a - HOMO



8a - LUMO

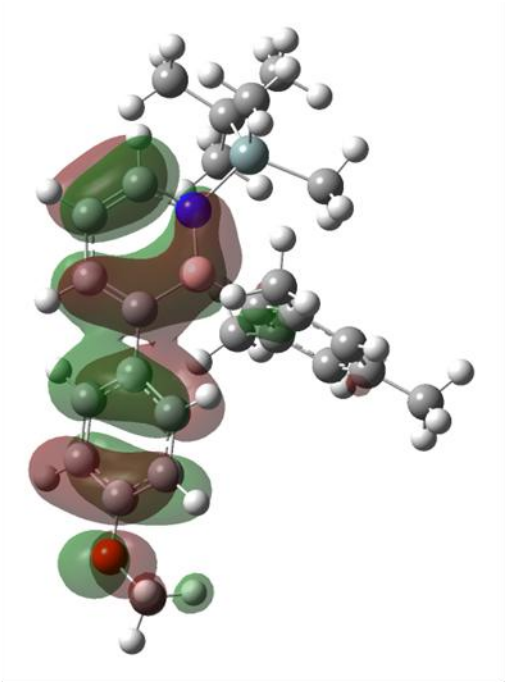


8e - HOMO

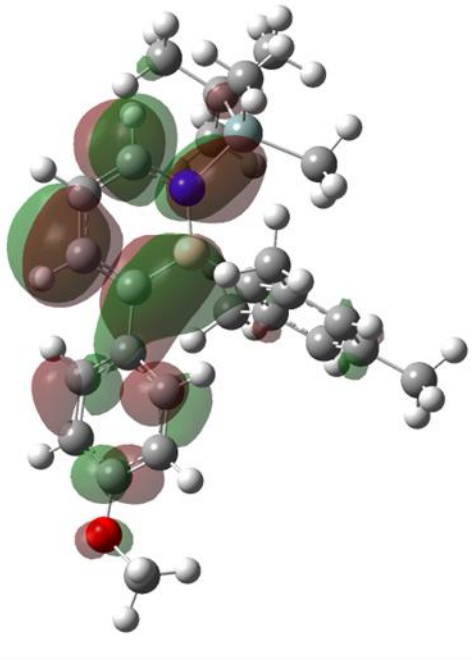


8e - LUMO

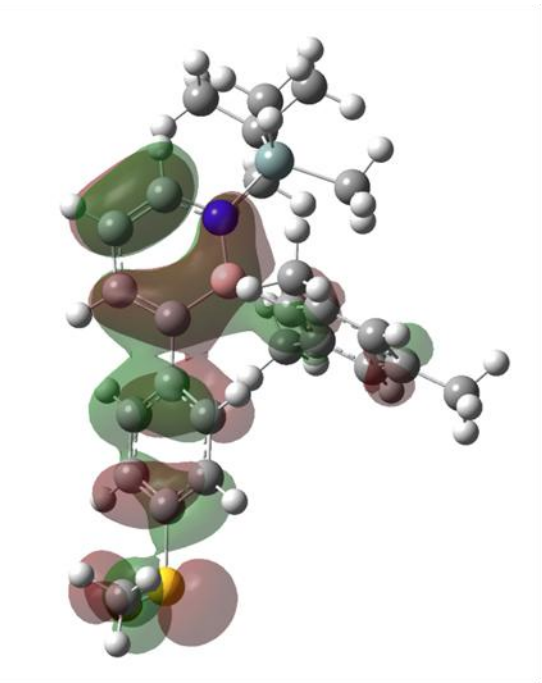
Figure S196. Frontier orbitals of the dihydroazaborinines **8a** and **8e**. Positive and negative IsoValues are shown with 60% transparency.



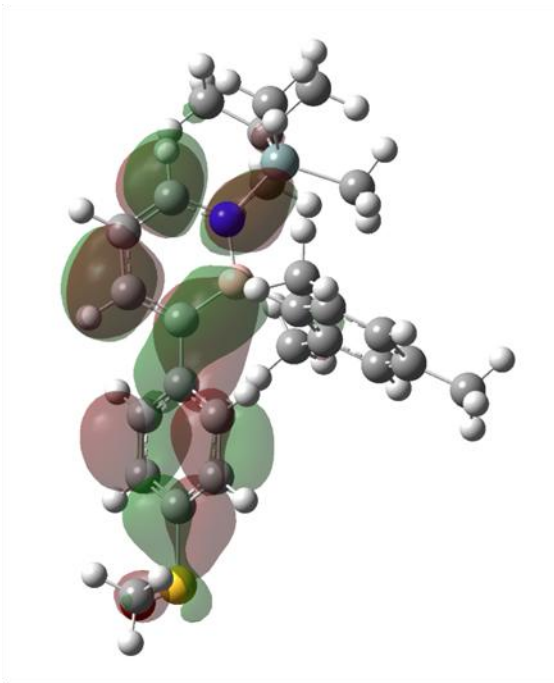
8c - HOMO



8c - LUMO



8k - HOMO



8k - LUMO

Figure S197. Frontier orbitals of the dihydroazaborinines **8c** and **8k**. Positive and negative IsoValues are shown with 60% transparency.

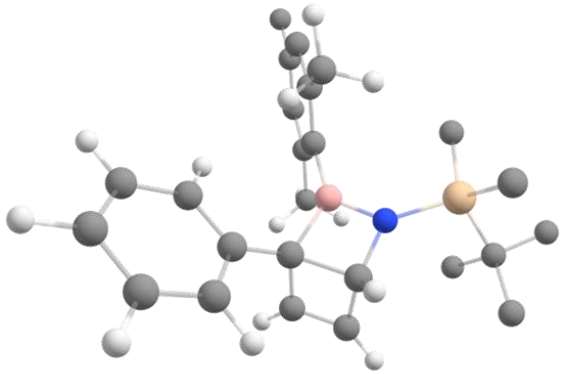
Absorption maxima

The UV-Vis absorption was calculated using TD- B3LYP/6-311+G(d,p).

Table 13. Measured absorption maximum λ_{max} (in nm) of the different C3 *p*-X-C6H4 substituted dihydroazaborinines in cyclohexane solution and calculated absorption maxima $\lambda_{max, clac}$ (in nm; TD-B3LYP/6-311+G(d,p)). The first row gives the *para* substituent of the phenyl ring attached to the C3, except for thiophene (8i), which is directly linked to the dihydroazaborinine C3.

X	**8a** *H*	**8b** *Me*	**8c** OMe	**8j** *Ph*	8i	**8e** NMe_2	**8f** *Cl*	**8g** CF_3	**8k** SOMe
λ_{max}	302	306	310	312	312	333	306	310	309
$\lambda_{max, calc}$	300	304	317	-	-	353	304	307	309

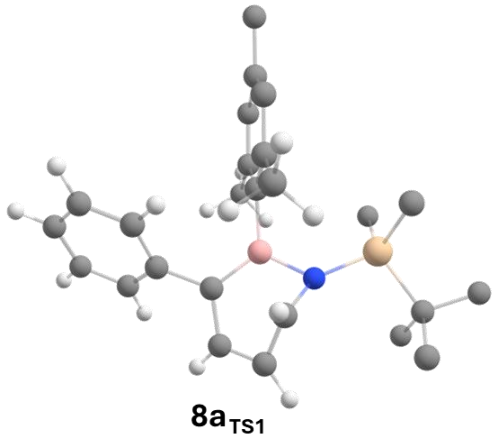
Coordinates 8a



8a$_{Dewar}$

C	-0.21758300	-1.93863000	2.22640900
C	-0.70790900	-1.55890200	0.82910400
C	0.75032500	-1.94660600	0.37834000
C	1.02581900	-2.25707100	1.84470800
H	-0.72460600	-1.91837100	3.18510300
H	0.93490600	-2.71592300	-0.37190400
H	1.92294800	-2.53909600	2.38173100
C	-0.95213200	1.30272600	0.15951700
C	-1.64575000	1.64917000	-1.02068700
C	-0.95517200	2.21339300	1.23800600
C	-2.30084500	2.87996900	-1.10660400
C	-1.61779200	3.43709600	1.11612600
C	-2.29467200	3.79313400	-0.05116100
H	-2.83258700	3.13012200	-2.02059300
H	-1.60815700	4.12725900	1.95543400
C	-0.25591600	1.87594300	2.53756200
H	-0.71708700	1.01181400	3.02685700
H	0.79713900	1.62553300	2.37933500
H	-0.29891800	2.71295300	3.23758000
C	-1.69615600	0.70090000	-2.19950000
H	-0.69775600	0.50647000	-2.60426100
H	-2.12290300	-0.26625000	-1.91806200
H	-2.30581100	1.11052200	-3.00750500
C	-2.97826100	5.13349200	-0.17772700
H	-3.31461800	5.50344400	0.79390800
H	-2.29771500	5.88395600	-0.59555100
H	-3.84666300	5.07757300	-0.83877000
C	2.21383700	1.90247900	-1.25782100
H	1.28463700	2.06160000	-1.80948700
H	2.15301400	2.49663900	-0.34276900
H	3.03346100	2.30032600	-1.86363800
C	2.66074400	-0.87164900	-2.53334500
H	2.71638100	-1.95270000	-2.37778200
H	1.79841600	-0.67533300	-3.17731000

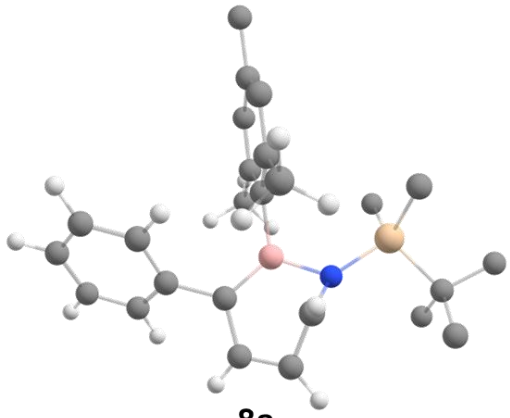
H	3.55810400	-0.57154100	-3.08284300
C	4.08023500	-0.17314400	0.15768500
C	3.87300000	0.40465900	1.57308600
H	4.78523700	0.28004500	2.17056900
H	3.64754100	1.47538400	1.54738300
H	3.05829300	-0.09441000	2.10370800
C	4.44714000	-1.66887400	0.26601800
H	5.34479700	-1.79285400	0.88518400
H	3.65278700	-2.26208800	0.72628600
H	4.66563800	-2.10642900	-0.71240000
C	5.25981300	0.56764300	-0.51204400
H	5.09046400	1.64666800	-0.56621300
H	6.17823900	0.41071700	0.06757800
H	5.45370200	0.20621900	-1.52697200
C	-1.96816700	-2.18835900	0.31008700
C	-1.96517500	-3.31220200	-0.52485100
C	-3.20737900	-1.64580600	0.68283500
C	-3.15957300	-3.87428400	-0.97615500
H	-1.02386300	-3.75827100	-0.82482100
C	-4.40082500	-2.21061900	0.24108100
H	-3.23174000	-0.76528600	1.31626000
C	-4.38245700	-3.32792200	-0.59398000
H	-3.13190100	-4.74332900	-1.62474800
H	-5.34653700	-1.77335800	0.54264700
H	-5.31081500	-3.76570500	-0.94320300
N	1.05224100	-0.54450300	-0.07524900
B	-0.23670100	-0.08541700	0.29418300
Si	2.49449200	0.07522100	-0.90678800



8a$_{TS1}$

C	0.87840900	0.95667400	0.02362000
C	0.98751800	1.80004300	-1.10398700
C	1.57157700	3.06424900	-0.98057800
C	2.05690500	3.53575100	0.23933400
C	1.95863700	2.69264400	1.34614700
C	1.38796100	1.42006400	1.25772300
H	1.65280100	3.69486500	-1.86192300
H	2.33781700	3.03252400	2.30615000
C	0.91523500	-1.81830600	0.01934000
C	0.14726000	-3.07033000	0.14691600
C	-1.01388300	-2.93869500	-0.50362400
H	0.46094700	-3.91735300	0.74720300
H	-1.92411600	-3.51890600	-0.40524100
B	0.16335100	-0.46563300	-0.01749700
N	-1.30952500	-0.54344300	-0.28410100
Si	-2.73617200	0.48019400	-0.06940100
C	-3.07772300	1.51235500	-1.61609200
H	-4.02205400	2.05678600	-1.51993100
H	-2.28789100	2.25236800	-1.76756400
H	-3.14252000	0.90115900	-2.52110800
C	-4.26704000	-0.63296700	0.29210200
C	-2.37589100	1.61873600	1.38130100
H	-2.20721400	1.06164700	2.30628200
H	-1.48831000	2.22531400	1.18849800
H	-3.21625300	2.29910800	1.54834300
C	-4.01755700	-1.50947700	1.53663000
H	-3.85766700	-0.90320300	2.43335600
H	-4.88757400	-2.15041900	1.72872900
H	-3.14552400	-2.15619800	1.41515100
C	-5.49620600	0.26470800	0.56189300
H	-5.34643100	0.91919800	1.42558900
H	-5.74835400	0.89298900	-0.29735300
H	-6.37395500	-0.35797900	0.77580400
C	-4.58232200	-1.53716700	-0.91810000
H	-5.45416700	-2.16815400	-0.70310100
H	-4.81737700	-0.95434900	-1.81369300
H	-3.75490900	-2.20847600	-1.16507600

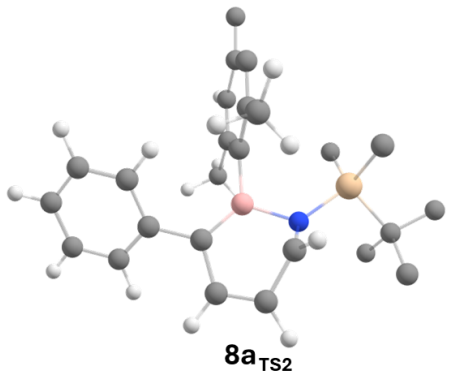
C	-0.92913400	-1.59055500	-1.11534100
H	-0.68061300	-1.43482800	-2.16505400
C	0.54709300	1.34440800	-2.47942300
H	1.21947100	0.57719800	-2.88064300
H	-0.45649700	0.91719500	-2.46888000
H	0.54805100	2.17603100	-3.18740300
C	1.34399300	0.55698000	2.50115100
H	0.35450900	0.12128400	2.66357200
H	2.05203100	-0.27447600	2.42873700
H	1.60367700	1.13900500	3.38819000
C	2.64502900	4.92084500	0.36338800
H	3.42090500	4.95706800	1.13216500
H	3.08604700	5.25303400	-0.57961800
H	1.87675600	5.65154500	0.64047600
C	2.39126100	-1.92846500	-0.08554800
C	3.07032500	-2.92972700	0.63966500
C	3.17417000	-1.06117500	-0.86672800
C	4.45707100	-3.03328400	0.61000900
H	2.51287900	-3.62422900	1.25614000
C	4.56016300	-1.17855200	-0.91313000
H	2.69387000	-0.29127700	-1.45230400
C	5.21316300	-2.16037400	-0.17077000
H	4.94731800	-3.80414600	1.19475200
H	5.13144100	-0.49689800	-1.53382900
H	6.29314900	-2.24816400	-0.20399800



8a$_{IM}$

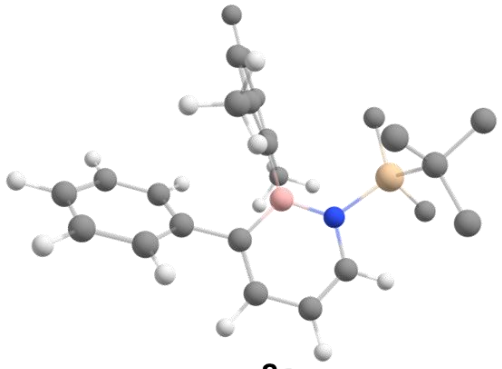
C	0.72177500	0.92695300	-0.15048300
C	0.83299000	1.75992300	-1.28755600
C	1.22397800	3.09562500	-1.14469700
C	1.52012000	3.65087300	0.10020900
C	1.44252200	2.81636400	1.21475400
C	1.06058100	1.47589200	1.10856000
H	1.30821800	3.71575700	-2.03322600
H	1.69504800	3.21482500	2.19390000
C	1.22389100	-1.79698200	-0.18936600
C	0.57006800	-3.06929800	-0.44840200
C	-0.65461400	-2.90096600	-0.97704400
H	0.97667300	-4.02752900	-0.14543100
H	-1.45488100	-3.63484500	-0.97137200
B	0.26452600	-0.60182100	-0.20831300
N	-1.31848600	-0.82856200	-0.07321800
Si	-2.68698000	0.28128100	0.19550300
C	-2.88534700	1.55767200	-1.18293800
H	-3.77640500	2.16897400	-1.00925200
H	-2.02404500	2.22934300	-1.20884600
H	-2.99124400	1.10098900	-2.17097600
C	-4.24635900	-0.85465800	0.25876400
C	-2.44593600	1.15960900	1.83841600
H	-2.26732000	0.45675200	2.65543200
H	-1.60193000	1.85063500	1.79326800
H	-3.33830300	1.74241200	2.08604000
C	-4.11036800	-1.89323600	1.39141500
H	-4.02474600	-1.41655100	2.37251000
H	-4.99713700	-2.53944600	1.41979000
H	-3.23346400	-2.53068300	1.25459500
C	-5.49456700	0.01569100	0.52897900
H	-5.42582800	0.55208900	1.47991300
H	-5.66546900	0.75188100	-0.26200500
H	-6.38816400	-0.61902600	0.57960400
C	-4.44607000	-1.59170700	-1.08112200
H	-5.34618400	-2.21802500	-1.03614500
H	-4.57589800	-0.89854100	-1.91780100

H	-3.60768200	-2.25236700	-1.31854400
C	-0.92360700	-1.45296700	-1.22533900
H	-1.06141500	-1.04601500	-2.22677800
C	0.57817600	1.24165800	-2.68790300
H	1.05881500	0.27425800	-2.85416700
H	-0.49022600	1.11224600	-2.88815400
H	0.96173600	1.94106900	-3.43407800
C	1.08205400	0.62142200	2.35851000
H	0.25535500	-0.09010900	2.38848700
H	2.00753800	0.03754300	2.40877700
H	1.03377300	1.24027100	3.25766700
C	1.89902100	5.10598200	0.23739100
H	2.58473800	5.26272900	1.07380100
H	2.37906200	5.48070400	-0.67001500
H	1.01500500	5.72752300	0.41961900
C	2.69018300	-1.76258700	-0.04534700
C	3.37168900	-2.86597000	0.51414900
C	3.46930600	-0.65459400	-0.43174300
C	4.74892700	-2.84888100	0.70122300
H	2.81596300	-3.73715500	0.83770000
C	4.85076700	-0.65179700	-0.26894200
H	2.98969800	0.20572000	-0.87504200
C	5.50048200	-1.74346500	0.30456700
H	5.23724700	-3.70517100	1.15350500
H	5.42177200	0.21221100	-0.59076400
H	6.57621100	-1.73471400	0.43870100



C	-0.69677700	0.92950700	0.08585000
C	-0.75984300	1.74234600	1.24122500
C	-1.08992300	3.09570600	1.12472200
C	-1.37902400	3.68098100	-0.10937700
C	-1.35294700	2.86320500	-1.23912400
C	-1.02155100	1.50764700	-1.16171800
H	-1.14024100	3.70441200	2.02349600
H	-1.60264500	3.28868300	-2.20738600
C	-1.26908600	-1.77353200	0.20456200
C	-0.63063200	-3.07768900	0.37313500
C	0.60905700	-3.05660000	0.87662300
H	-1.09631900	-4.00235700	0.04904000
H	1.32117200	-3.87648500	0.86612400
B	-0.34257900	-0.61430400	0.14416600
N	1.28010500	-0.84992600	0.17133700
Si	2.67693800	0.28226000	-0.02145800
C	3.00859100	1.26160200	1.55586800
H	3.95489400	1.80331000	1.46283700
H	2.22208600	2.00088200	1.72209500
H	3.08168100	0.63418300	2.44832100
C	4.16171800	-0.89021500	-0.39969900
C	2.38283200	1.44442700	-1.46090100
H	2.10158800	0.90999200	-2.37079000
H	1.59998400	2.17020500	-1.23913100
H	3.30435500	1.99662900	-1.66958000
C	3.87711900	-1.73263700	-1.66130100
H	3.71658100	-1.10501300	-2.54279300
H	4.73216300	-2.38515100	-1.87808900
H	2.99543200	-2.36647600	-1.53871000
C	5.42132700	-0.02854100	-0.64965300
H	5.29868700	0.64447600	-1.50269700
H	5.69221500	0.57541300	0.22151600
H	6.27674700	-0.67817200	-0.87121500
C	4.44819100	-1.83498600	0.78427800
H	5.31538200	-2.46747000	0.55750200
H	4.67710100	-1.28957800	1.70483000
H	3.61367100	-2.51245000	0.98921600
C	1.10980300	-1.68278600	1.18579600
H	1.46757400	-1.43877700	2.19389600

C	-0.54864000	1.16447500	2.62441900
H	-1.21885500	0.31890000	2.80408700
H	0.47022000	0.79675800	2.77251300
H	-0.73818600	1.91663600	3.39331600
C	-1.07611400	0.67056200	-2.42041700
H	-0.25683800	-0.05007400	-2.47277700
H	-2.00543900	0.09262000	-2.45570700
H	-1.03924100	1.29922500	-3.31328600
C	-1.69984500	5.15227400	-0.21787100
H	-2.17787500	5.52442900	0.69161400
H	-0.79020900	5.74325800	-0.37379300
H	-2.36735800	5.35358100	-1.05918000
C	-2.73694300	-1.70899300	0.06113300
C	-3.45291300	-2.77082500	-0.53524100
C	-3.49775400	-0.60423900	0.49556400
C	-4.83345700	-2.72304300	-0.70022500
H	-2.92156400	-3.64088500	-0.90188400
C	-4.87901800	-0.55977100	0.33595900
H	-3.00071900	0.22705800	0.97511700
C	-5.56155800	-1.61685600	-0.26493800
H	-5.34212100	-3.55618000	-1.17407300
H	-5.42650000	0.30690400	0.69158800
H	-6.63806500	-1.58123700	-0.38781900



8a

C	-0.59952400	-3.02247400	-0.81962100
C	-1.10393000	-1.79196900	-0.45868400
C	1.64331500	-2.16914400	-1.04280500
C	0.76690100	-3.20784600	-1.13882100
H	-1.26155000	-3.88269500	-0.89103500
H	2.68532900	-2.33455200	-1.28517800
H	1.13196500	-4.17508300	-1.46133000
C	-0.64943700	0.88287500	-0.16568900
C	-0.85423800	1.74099800	-1.26957300
C	-1.01905000	1.34556900	1.11517200
C	-1.37416700	3.02369000	-1.07724500
C	-1.52263500	2.63966000	1.27558200
C	-1.70294300	3.50009400	0.19249900
H	-1.53020100	3.66516200	-1.94065800
H	-1.79477000	2.97855400	2.27167700
C	-0.92381200	0.44664800	2.32841000
H	-1.71225900	-0.31285700	2.30872200
H	0.02964300	-0.08332500	2.37631200
H	-1.03726800	1.01780000	3.25275900
C	-0.53012800	1.29267200	-2.68058100
H	0.54996300	1.23453400	-2.85334600
H	-0.93380700	0.29879400	-2.89542100
H	-0.94041500	1.98805000	-3.41619000
C	-2.22340800	4.90377600	0.38949200
H	-2.91021300	4.95915400	1.23777900
H	-1.40375500	5.60388900	0.58703000
H	-2.75099200	5.26180600	-0.49800200
C	2.31002000	2.00482400	-0.17240800
H	1.72486400	2.41542600	-0.99515900
H	1.75467900	2.19138700	0.74711000
H	3.25023400	2.56370900	-0.12412100
C	3.73686600	0.09021200	-2.04770300
H	4.16428500	-0.89513800	-2.24519900
H	3.10613800	0.35367900	-2.90192300
H	4.56409400	0.80588700	-2.01964700
C	3.79933800	-0.42287900	1.05468200
C	2.94842700	-0.45040800	2.34060900
H	3.56887200	-0.74584900	3.19596600

H	2.51932800	0.52817300	2.57389400
H	2.12920800	-1.17078800	2.26732400
C	4.40338300	-1.82685800	0.83888600
H	5.01148500	-1.88370200	-0.06933400
H	5.05967900	-2.07754000	1.68161400
H	3.63703200	-2.60334000	0.78719800
C	4.96890400	0.57128200	1.25492100
H	4.62134200	1.57784600	1.50027000
H	5.60015100	0.23413100	2.08600400
H	5.61054800	0.64068100	0.37077000
C	-2.55049600	-1.71616200	-0.10841100
C	-3.40547600	-0.74671100	-0.65529300
C	-3.10968000	-2.65011300	0.78123900
C	-4.76104500	-0.72018900	-0.33623400
H	-3.00938900	-0.01203700	-1.34365800
C	-4.46399300	-2.62197200	1.10587200
H	-2.46683700	-3.39541500	1.23738200
C	-5.29825400	-1.65576900	0.54660500
H	-5.39970100	0.03544100	-0.78084100
H	-4.86533900	-3.35141100	1.80131600
H	-6.35269100	-1.62994400	0.79799300
N	1.28281200	-0.89122200	-0.65921400
B	-0.13011600	-0.59751500	-0.41064900
Si	2.74368700	0.19906200	-0.44269500

IRC 8a

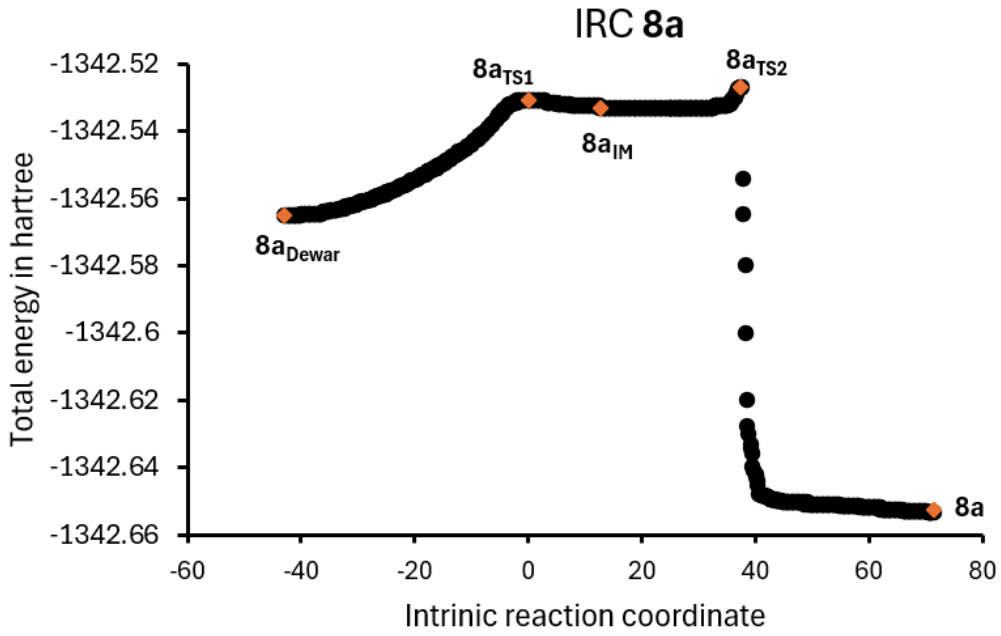
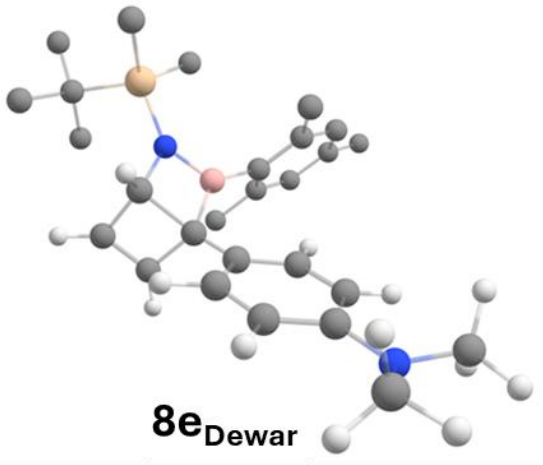


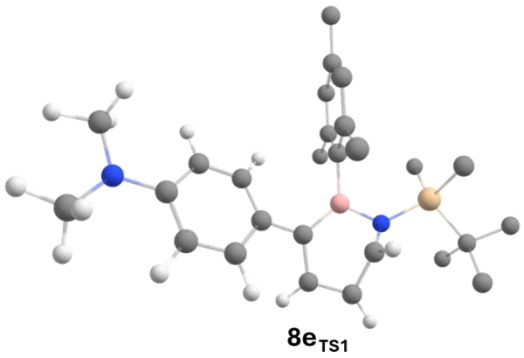
Figure S198. Intrinsic reaction coordinate of the thermal ring opening of **8a**$_{Dewar}$. The total energies of the optimized structures are shown in orange. All energies are given in hartree.

Coordinates 8e



C	-0.05903700	-1.45217000	2.43881200
C	-0.47420000	-0.93268100	1.06150000
C	0.62094600	-1.93598100	0.52887700
C	0.87821100	-2.29545200	1.98657700
H	-0.41036600	-1.18628200	3.43035000
H	0.36962100	-2.72535300	-0.18059900
H	1.61097300	-2.92850600	2.47184700
C	0.48341600	1.71947100	0.19051800
C	-0.05328600	2.29019300	-0.98426200
C	0.93593800	2.58000200	1.21402700
C	-0.11244600	3.67974100	-1.11855200
C	0.86724300	3.96474400	1.04383000
C	0.34895400	4.53708800	-0.11872100
H	-0.53255800	4.10304200	-2.02696200
H	1.22276200	4.61193800	1.84117900
C	1.48583200	2.01869900	2.50783400
H	0.71429000	1.48025500	3.06788400
H	2.30054600	1.31065600	2.33011000
H	1.86766900	2.81338500	3.15225800
C	-0.57345000	1.41725700	-2.10643700
H	0.22934500	0.83294600	-2.56760000
H	-1.32337900	0.70641100	-1.74783300
H	-1.03416600	2.02071700	-2.89145900
C	0.31118200	6.03582400	-0.29903800
H	0.19694600	6.55044600	0.65827700
H	1.23757300	6.40038900	-0.75716300
H	-0.51426800	6.33894400	-0.94785200
C	3.45321500	0.82521400	-1.47272600
H	2.64240600	1.35782000	-1.97435200
H	3.73819800	1.41766800	-0.59987900
H	4.30759700	0.79949200	-2.15572500
C	2.53767200	-1.90860400	-2.57337300
H	2.13888500	-2.90098900	-2.34502200
H	1.78747000	-1.38209700	-3.17074300

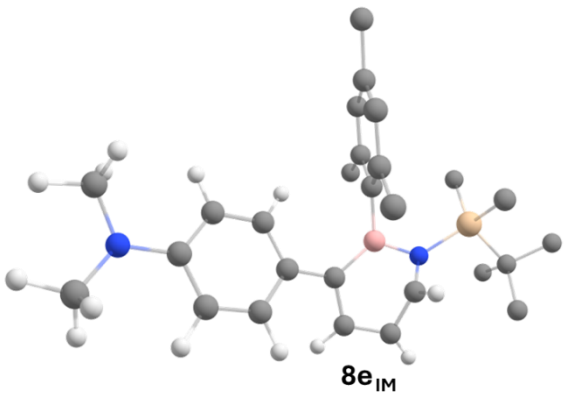
H	3.42334800	-2.04570200	-3.20120600
C	4.35289200	-1.80195400	-0.03633900
C	4.53804900	-1.14392500	1.34672700
H	5.35828100	-1.62963000	1.89096000
H	4.79021400	-0.08216600	1.26245400
H	3.63822000	-1.22433400	1.96160400
C	4.05010900	-3.30432800	0.14993200
H	4.85706500	-3.78374700	0.71888500
H	3.12051600	-3.47886800	0.69756900
H	3.97527000	-3.82631000	-0.80845500
C	5.67304000	-1.66935300	-0.82887000
H	5.98133200	-0.62640500	-0.94330900
H	6.48091200	-2.19188200	-0.30106500
H	5.60268200	-2.11087400	-1.82812300
C	-1.92670400	-0.98213800	0.67658100
C	-2.54025100	-2.13827700	0.18383200
C	-2.74283500	0.14410100	0.83453100
C	-3.89276600	-2.17635900	-0.13979400
H	-1.95420000	-3.04069500	0.04468100
C	-4.09865400	0.12308300	0.52624400
H	-2.30685800	1.06934400	1.19645800
C	-4.71802500	-1.04659500	0.03842400
H	-4.30191000	-3.09887400	-0.52810900
H	-4.67033100	1.03047500	0.66386600
N	1.45467300	-0.82333600	-0.04444300
B	0.53061300	0.16320200	0.38543300
Si	2.94002300	-0.92577100	-1.01027600
C	-6.82371600	0.16101200	-0.31731000
H	-6.46384500	0.82360200	-1.11988400
H	-7.87503200	-0.06009900	-0.50078300
H	-6.76604000	0.70852500	0.62665800
N	-6.08478000	-1.08873100	-0.23901500
C	-6.61168300	-2.20791200	-1.00274400
H	-7.69227000	-2.09810400	-1.09252500
H	-6.18520100	-2.27578800	-2.01583100
H	-6.42220500	-3.15429900	-0.49014200



8e$_{TS1}$

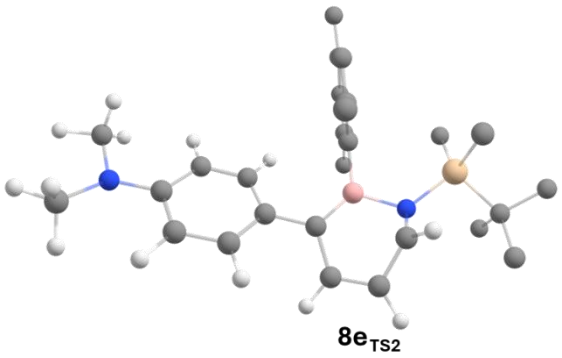
C	-0.17414000	1.26730400	0.16040200
C	-0.20161800	2.12372500	1.28282700
C	0.05953600	3.48864300	1.12916000
C	0.36082900	4.04356100	-0.11513900
C	0.41180000	3.18588000	-1.21501400
C	0.15250500	1.81728600	-1.09707800
H	0.02997200	4.13246700	2.00429400
H	0.66565200	3.59124300	-2.19090100
C	0.53137600	-1.39370900	0.60985700
C	0.08011400	-2.74210600	1.00670600
C	-1.20369000	-1.82564900	-0.52048100
C	-1.05195100	-3.01710600	0.34679100
H	0.57334900	-3.32756600	1.77806200
H	-1.82953700	-3.73956700	0.56912900
B	-0.52395200	-0.27120200	0.36844300
N	-1.89908000	-0.75927600	0.08147500
Si	-3.47955000	-0.05469100	-0.28291800
C	-3.54528800	0.58836000	-2.06045200
H	-4.54638800	0.95345700	-2.30979300
H	-2.85011100	1.42242100	-2.18832100
H	-3.28525100	-0.18097300	-2.79343400
C	-4.82954400	-1.40953300	-0.04595300
C	-3.76819000	1.37760300	0.90118200
H	-3.77295900	1.05481600	1.94516600
H	-2.99543300	2.14075200	0.78613000
H	-4.73344000	1.84885300	0.69270600
C	-6.22457500	-0.78745500	-0.28129000
H	-6.33510000	-0.38895100	-1.29424900
H	-7.00230100	-1.54988100	-0.14685800
H	-6.43928900	0.02093700	0.42381700
C	-4.63563300	-2.56137500	-1.05470800
H	-4.70889700	-2.21518700	-2.09006800
H	-3.66969400	-3.06052000	-0.93746700
H	-5.41178500	-3.32429200	-0.91169500
C	-4.77855600	-1.97498300	1.38861200
H	-5.54151500	-2.75375600	1.51638100
H	-3.80642800	-2.41659300	1.62027800
H	-4.97664500	-1.20143000	2.13679200
C	0.27556500	0.93952000	-2.32333500

H	1.06123000	0.18944000	-2.19114700
H	-0.65454500	0.40494800	-2.53502900
H	0.52358500	1.53100300	-3.20738600
C	0.60277200	5.52607700	-0.27062200
H	1.29757400	5.73346200	-1.08837400
H	-0.33018400	6.05631400	-0.49296500
H	1.01467000	5.96133300	0.64328000
C	-0.46455100	1.57766100	2.67105800
H	0.38883500	0.99315200	3.03190700
H	-0.63871000	2.38562600	3.38522400
H	-1.33288000	0.91497700	2.69446000
H	-0.94428300	-1.81925700	-1.57743300
C	1.98512000	-1.22860300	0.39173800
C	2.76877000	-2.33016000	-0.00477300
C	2.68334100	-0.02449000	0.60345800
C	4.14226300	-2.25058100	-0.17655400
H	2.27950900	-3.27720800	-0.20522200
C	4.05732800	0.07181800	0.44543800
H	2.14405500	0.86059700	0.90924100
C	4.83513300	-1.04244400	0.05839300
H	4.67421600	-3.13534000	-0.49820500
H	4.52679300	1.02778800	0.63219300
N	6.21313500	-0.95683800	-0.07134500
C	6.94394100	-2.05669400	-0.68009600
H	8.01034800	-1.83643500	-0.64565200
H	6.78307800	-2.98642200	-0.12797300
H	6.66026300	-2.22770500	-1.72925500
C	6.85352300	0.34907000	-0.05497400
H	7.93245500	0.21576200	-0.12595200
H	6.52894700	0.99193800	-0.88637800
H	6.64883200	0.87454400	0.88152200



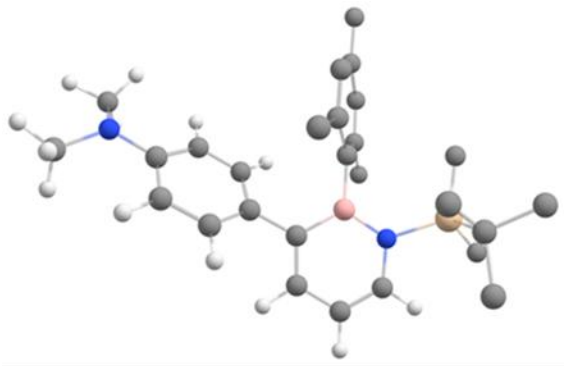
C	0.20404400	1.08321300	0.15255600
C	-0.02126500	1.74672700	1.38170500
C	-0.21525300	3.13105900	1.41029300
C	-0.19998700	3.90567600	0.24942200
C	-0.01182000	3.24623500	-0.96378000
C	0.17918100	1.86133400	-1.02877200
H	-0.38901300	3.61731500	2.36689400
H	-0.02127000	3.82062000	-1.88688400
C	-0.69151100	-1.52943800	-0.10439400
C	-0.21224800	-2.90087700	0.04613500
C	1.00664200	-2.93764600	0.61015300
H	-0.72157500	-3.75531100	-0.38803600
H	1.69762900	-3.77478600	0.57307900
B	0.45353400	-0.49218400	0.03240700
N	1.98063300	-0.92547400	-0.14467000
Si	3.51099000	-0.02609400	-0.15098200
C	3.72340600	1.03656600	1.40012800
H	4.69241600	1.54531000	1.39075700
H	2.94577100	1.80358300	1.44278400
H	3.67107600	0.45178400	2.32295900
C	4.90934500	-1.35868200	-0.21910400
C	3.62122400	1.07909600	-1.66997200
H	3.41821000	0.53282400	-2.59391000
H	2.91673600	1.91002600	-1.60285300
H	4.62627900	1.50501300	-1.74604800
C	4.75303000	-2.22880500	-1.48345900
H	4.83533500	-1.63465300	-2.39875400
H	5.54148700	-2.99207500	-1.51879800
H	3.78715600	-2.73935300	-1.50534600
C	6.28527000	-0.65715000	-0.26426500
H	6.39471400	-0.01816300	-1.14529100
H	6.46527600	-0.04182600	0.62248000
H	7.08611700	-1.40647900	-0.30686600
C	4.87085900	-2.26872000	1.02553600
H	5.68269700	-3.00627900	0.97831900
H	5.00107000	-1.70303100	1.95324500
H	3.93354800	-2.82573000	1.10050400
C	1.44334000	-1.55528500	0.97284600
H	1.66409900	-1.26264200	1.99850500

C	-0.07477700	0.99387700	2.69417100
H	-0.65624000	0.07375600	2.60750900
H	0.92621800	0.71386600	3.03952800
H	-0.52540700	1.61041900	3.47556500
C	0.27755800	1.22170700	-2.40005800
H	0.86156000	0.30190400	-2.38824400
H	-0.71804200	0.96137600	-2.77933900
H	0.72711500	1.90650500	-3.12349000
C	-0.36651300	5.40545400	0.31037300
H	-0.75340000	5.80282400	-0.63123600
H	-1.05211400	5.69903600	1.10976000
H	0.59119400	5.90113500	0.50564000
C	-2.12562600	-1.29275500	-0.12662500
C	-3.03491000	-2.28843500	0.30342000
C	-2.70797800	-0.08490400	-0.57343900
C	-4.40489200	-2.11531100	0.26940900
H	-2.64860600	-3.21974100	0.70033200
C	-4.07541400	0.10692500	-0.61636300
H	-2.06833000	0.72455100	-0.89080600
C	-4.97380000	-0.90861400	-0.20715500
H	-5.03845000	-2.91551600	0.62617400
H	-4.45083600	1.05689200	-0.97062500
N	-6.33689300	-0.73071800	-0.26771500
C	-6.88884600	0.56675000	-0.63004400
H	-6.54677500	0.87938200	-1.62119700
H	-7.97471100	0.49463400	-0.66178200
H	-6.61709300	1.34995200	0.08977500
C	-7.23136100	-1.74361200	0.27251900
H	-7.10987900	-1.87230500	1.35641600
H	-8.26123800	-1.44882700	0.07813000
H	-7.06662100	-2.71272500	-0.20786100



C	0.22551900	1.06460100	0.02426200
C	0.25450300	1.87897500	-1.12810400
C	0.07220100	3.26184600	-1.01623900
C	-0.14427200	3.87556500	0.21613400
C	-0.19208600	3.06180500	1.35118600
C	-0.02265300	1.67780400	1.27559100
H	0.10045500	3.87189200	-1.91533500
H	-0.37826400	3.51694500	2.32045200
C	-0.69100100	-1.52005500	-0.20467700
C	-0.24187600	-2.91102800	-0.22071000
C	1.65666400	-1.93059900	0.79691200
C	0.98021600	-3.14841000	0.27468600
H	-0.82964500	-3.68919600	-0.70119100
H	1.56841800	-4.05078000	0.13381400
B	0.38946100	-0.50386000	-0.12827300
N	1.96051000	-0.95518700	-0.05106200
Si	3.49164700	-0.00474900	0.14241300
C	3.66875900	0.59931300	1.92115200
H	4.64821100	1.06647400	2.06207600
H	2.90940800	1.35391900	2.14006000
H	3.57978100	-0.19749900	2.66430800
C	4.89347700	-1.25845200	-0.29248700
C	3.56850700	1.45376900	-1.03218600
H	3.38888800	1.16525600	-2.06953800
H	2.84920700	2.22752900	-0.76398700
H	4.56942400	1.89300100	-0.97723800
C	6.25571400	-0.53323400	-0.19197300
H	6.45156000	-0.15535200	0.81616200
H	7.06599500	-1.22988600	-0.43923600
H	6.32993200	0.30679400	-0.88786300
C	4.91424700	-2.45643100	0.67769700
H	5.04414000	-2.14632100	1.71908300
H	4.00506200	-3.06117300	0.61312500
H	5.75051100	-3.12238700	0.43088900
C	4.71274900	-1.78280700	-1.73317800
H	5.51828500	-2.48506000	-1.98218200
H	3.76204300	-2.30709900	-1.85960500
H	4.74859600	-0.97434300	-2.46928300
C	-0.15430600	0.85553200	2.53807100
H	-0.95357200	0.11667300	2.43787400

H	0.76104600	0.30188900	2.76786400
H	-0.38046000	1.49204600	3.39655800
C	-0.35360100	5.36710800	0.32490400
H	-0.06933700	5.87762900	-0.59785900
H	-1.40455100	5.60361400	0.52384900
H	0.23373700	5.79417100	1.14282400
C	0.41752000	1.27891500	-2.50864700
H	-0.55479100	0.98556800	-2.92032200
H	0.86265400	1.99747700	-3.20162300
H	1.03510200	0.37920400	-2.49918000
H	2.03159400	-1.91391900	1.82810600
C	-2.13988700	-1.27106300	-0.20965000
C	-3.03930000	-2.24610400	0.27102300
C	-2.73841700	-0.08258700	-0.67470600
C	-4.41595900	-2.06669800	0.27724000
H	-2.64783900	-3.17109400	0.68028800
C	-4.11131400	0.11568600	-0.66969000
H	-2.11446100	0.71448300	-1.05353300
C	-4.99985600	-0.87875700	-0.20792300
H	-5.03413500	-2.86060700	0.67400400
H	-4.49053300	1.05738100	-1.04287800
N	-6.38413200	-0.70263600	-0.24864100
C	-7.22945600	-1.62393900	0.49244200
H	-8.27413400	-1.37308700	0.30820400
H	-7.07592900	-2.65135800	0.15379100
H	-7.05168100	-1.59175300	1.57907600
C	-6.91487800	0.63373100	-0.46363600
H	-8.00275300	0.58003700	-0.50670400
H	-6.63362600	1.34077300	0.33257800
H	-6.57063500	1.04177500	-1.41689600



8e

C	-0.19233600	-2.79128800	-1.05982800
C	-0.54542400	-1.52078000	-0.65694300
C	2.15807800	-2.25629900	-1.11929200
C	1.15240100	-3.15356000	-1.31481900
H	-0.96072000	-3.54530700	-1.21600600
H	3.17951200	-2.55487100	-1.31713100
H	1.39748500	-4.14700100	-1.67017400
C	0.26414700	1.04631400	-0.19867300
C	0.24520700	1.97402700	-1.26413000
C	-0.11002800	1.49870800	1.08468900
C	-0.09906700	3.30830900	-1.03056200
C	-0.43535800	2.84281400	1.28797300
C	-0.42987600	3.76875000	0.24439000
H	-0.11334800	4.00396900	-1.86562100
H	-0.71480500	3.17141000	2.28554200
C	-0.20821500	0.54009900	2.25082500
H	-1.05645500	-0.13957000	2.12060500
H	0.68566400	-0.07940900	2.35136700
H	-0.35209000	1.07652600	3.19158800
C	0.58088900	1.54747300	-2.67919300
H	1.64997500	1.34319700	-2.80232700
H	0.05380500	0.63203500	-2.96371800
H	0.31345100	2.32656100	-3.39661800
C	-0.75774300	5.22230600	0.48943000
H	-1.48116800	5.33686500	1.30066300
H	0.13867900	5.78699600	0.76987600
H	-1.17322100	5.69379100	-0.40466500
C	3.34226300	1.73341500	0.02454800
H	2.86229100	2.26572000	-0.79652500
H	2.77074200	1.94631800	0.92839300
H	4.34664700	2.15129700	0.14801500
C	4.59359800	-0.25771200	-1.89444600
H	4.88130600	-1.28254500	-2.13835800
H	4.05783700	0.14852400	-2.75751000
H	5.51417700	0.32236300	-1.77869200
C	4.41343200	-0.94101000	1.16998600
C	3.49189600	-0.92989300	2.40655000

H	4.01573800	-1.35856700	3.27021200
H	3.18487000	0.08263600	2.68366800
H	2.58928300	-1.52486700	2.24301300
C	4.84347000	-2.39775300	0.89486800
H	5.48924200	-2.48218200	0.01523500
H	5.41381500	-2.77987400	1.75081100
H	3.98793800	-3.06232400	0.75666700
C	5.68783500	-0.12428900	1.49413400
H	5.45954400	0.90332100	1.78744800
H	6.22060000	-0.59052800	2.33187300
H	6.38373400	-0.08864100	0.64985600
C	-1.98179400	-1.25835800	-0.36967400
C	-2.66645700	-0.13275400	-0.84947200
C	-2.73958900	-2.16669200	0.38625400
C	-4.01812500	0.07318300	-0.60207300
H	-2.14005600	0.59890800	-1.44822600
C	-4.08984400	-1.97309100	0.65216500
H	-2.25531800	-3.04703900	0.79622800
C	-4.77010600	-0.83501200	0.17188200
H	-4.48448800	0.95472300	-1.01975900
H	-4.60737200	-2.71239000	1.24799300
N	1.95438900	-0.95784300	-0.68647400
B	0.58357600	-0.48128000	-0.49548200
Si	3.53525100	-0.09867400	-0.33557900
C	-6.83064400	0.42222900	-0.26702400
H	-6.89073500	0.21629800	-1.34717700
H	-7.84503300	0.49607400	0.12485700
H	-6.35721000	1.39780700	-0.13293500
N	-6.11400100	-0.60725100	0.46808500
C	-6.90944000	-1.69985700	1.00394200
H	-6.49475000	-2.05828200	1.94941900
H	-7.91704400	-1.33784200	1.20781300
H	-6.98164800	-2.55627700	0.31549700

IRC 8e

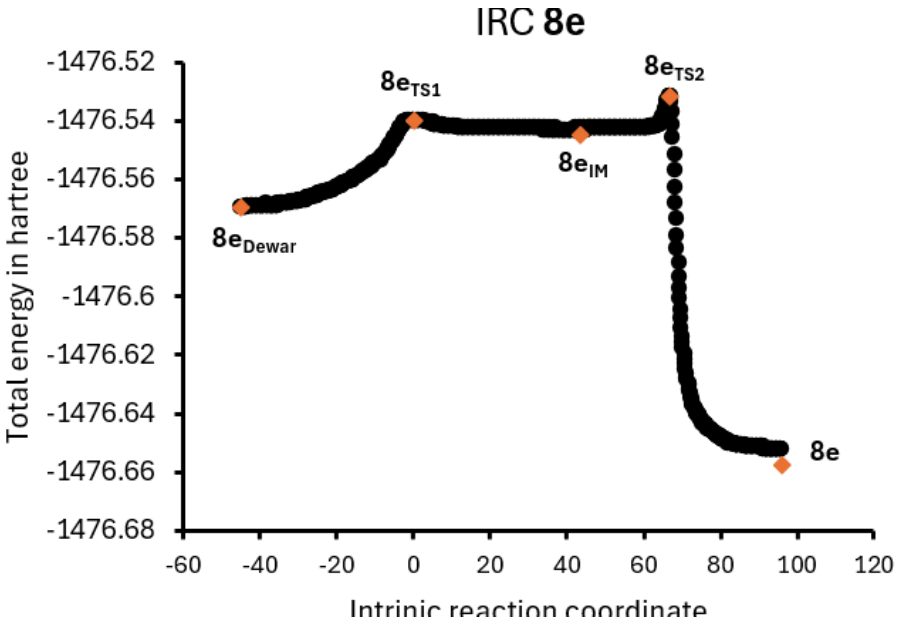
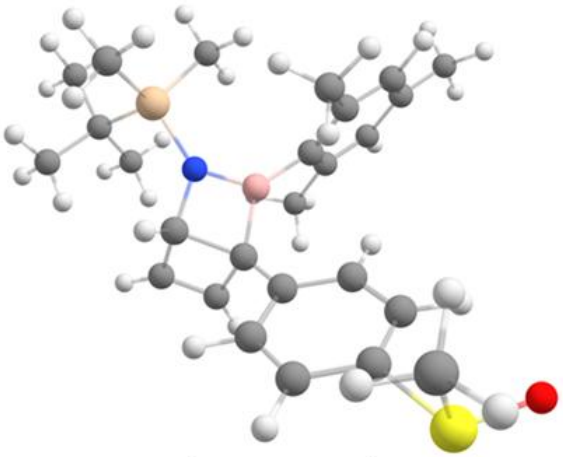


Figure S199. Intrinsic reaction coordinate of the thermal ring opening of **8e**$_{Dewar}$. The total energies of the optimized structures are shown in orange. All energies are given in hartree.

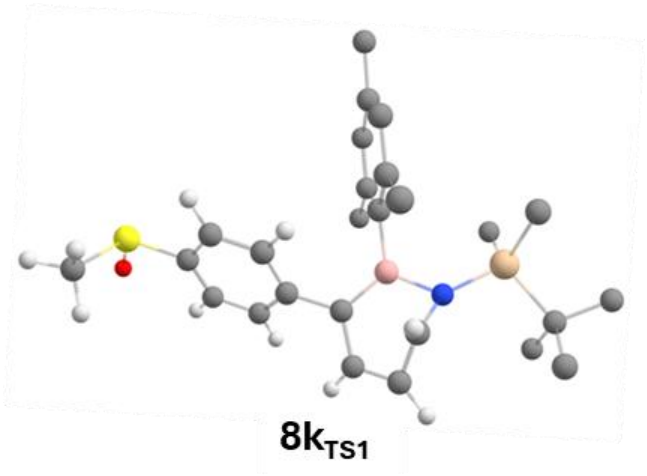
Coordinates of 8k



8k$_{Dewar}$

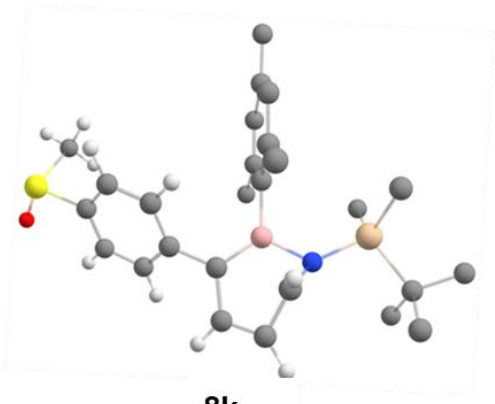
C	-0.24025800	-1.46226900	-2.46407000
C	0.20588500	-0.98633600	-1.08127100
C	-0.92247500	-1.94781600	-0.55215900
C	-1.20770900	-2.27103600	-2.01415900
H	0.11080300	-1.19213300	-3.45396100
H	-0.70889300	-2.76338300	0.13948500
H	-1.97265700	-2.86272700	-2.50114600
C	-0.62972900	1.69810000	-0.19633000
C	-0.01540600	2.24359300	0.95227900
C	-1.09008900	2.57778000	-1.19960500
C	0.10870800	3.62838000	1.08376000
C	-0.95399600	3.95804700	-1.03270600
C	-0.36006400	4.50602800	0.10477000
H	0.58682600	4.03212300	1.97202200
H	-1.31660000	4.62114800	-1.81341600
C	-1.71503600	2.04471700	-2.47119300
H	-0.97366000	1.53435300	-3.09527200
H	-2.50835000	1.32110500	-2.26415900
H	-2.14521000	2.85183100	-3.06775200
C	0.51704500	1.34635900	2.04922100
H	-0.28381500	0.77121000	2.52510400
H	1.24341800	0.62590500	1.66152100
H	1.01152100	1.92996500	2.82846700
C	-0.24854500	6.00109700	0.28269900
H	-0.20092900	6.51506900	-0.68026300
H	-1.11522900	6.39798500	0.82320500
H	0.64294700	6.26930000	0.85493900
C	-3.59223900	0.90218300	1.53791500
H	-2.74673700	1.37794400	2.03968700
H	-3.85622700	1.52940900	0.68308200
H	-4.43726400	0.90712900	2.23281700
C	-2.79727500	-1.89853400	2.56286900
H	-2.45214900	-2.90402700	2.30611000

H	-2.01280000	-1.42176100	3.15802700
H	-3.67724800	-2.00721100	3.20399900
C	-4.64707100	-1.64711200	0.05954900
C	-4.82078700	-0.95016100	-1.30574800
H	-5.67434800	-1.38043100	-1.84496500
H	-5.01523900	0.12117000	-1.19504200
H	-3.93743400	-1.06456000	-1.93902500
C	-4.42025000	-3.15779000	-0.16377400
H	-5.25788100	-3.58492400	-0.72966400
H	-3.50890700	-3.36464500	-0.73079000
H	-4.35605100	-3.70444800	0.78148100
C	-5.94686900	-1.46792900	0.87654000
H	-6.20259800	-0.41406900	1.01714900
H	-6.78690600	-1.93958500	0.35141400
H	-5.88287800	-1.93353100	1.86518700
C	1.65848100	-1.07522000	-0.72208600
C	2.18536800	-2.12020400	0.04907800
C	2.53952400	-0.08897200	-1.19148500
C	3.54533400	-2.17764300	0.34755800
H	1.53376000	-2.90636500	0.41170600
C	3.90077500	-0.13858600	-0.90520300
H	2.15036200	0.73112900	-1.78544500
C	4.39173300	-1.17742600	-0.12214200
H	3.93541100	-3.00592200	0.93127600
H	4.59039900	0.61016500	-1.27938200
N	-1.70285500	-0.80912200	0.04421700
B	-0.75072900	0.14784600	-0.38532300
Si	-3.18131000	-0.86221600	1.03059000
S	6.18800400	-1.25100100	0.20155800
O	6.82770300	-0.13566100	-0.60063100
C	6.12578700	-0.66291600	1.94351900
H	5.68060600	0.33206800	1.95729200
H	5.54435800	-1.36517200	2.54235400
H	7.15684700	-0.62514100	2.29594300



C	-0.26303700	1.15363400	0.03390100
C	-0.27111400	1.99715600	-1.09882000
C	0.12513300	3.33266000	-0.98089500
C	0.53283100	3.87581300	0.23741300
C	0.54931800	3.03437900	1.34988900
C	0.16698600	1.69290100	1.26769200
H	0.11969900	3.96311500	-1.86593300
H	0.86905800	3.43167300	2.30946600
C	0.19554600	-1.57942000	0.04307900
C	-0.36568800	-2.93360700	0.18270800
C	-1.54253600	-2.98791700	-0.45213200
H	0.08206400	-3.71895700	0.78221900
H	-2.35353700	-3.69672600	-0.33230500
B	-0.75686100	-0.35889100	-0.00060400
N	-2.20119700	-0.66379700	-0.26037500
Si	-3.76199800	0.15535600	-0.07274000
C	-4.21580600	1.13662000	-1.62239100
H	-5.22626700	1.54784200	-1.53742100
H	-3.53146000	1.97716200	-1.76110300
H	-4.18576500	0.52626100	-2.52967200
C	-5.12167600	-1.16878200	0.25648800
C	-3.58852900	1.32422500	1.38747700
H	-3.35439600	0.79131700	2.31240400
H	-2.79558000	2.05405900	1.20984900
H	-4.52044200	1.87535100	1.54491700
C	-4.77870800	-1.99857000	1.51086100
H	-4.73128100	-1.37474600	2.40850100
H	-5.55098900	-2.75880700	1.68411200
H	-3.81936000	-2.51236100	1.41437800
C	-6.47448100	-0.45862000	0.49198400
H	-6.44243400	0.21288300	1.35505800
H	-6.79461400	0.12390500	-0.37675900
H	-7.25708700	-1.20185700	0.68904700
C	-5.27142700	-2.10996100	-0.95722900
H	-6.04654100	-2.86149900	-0.76071400
H	-5.56712900	-1.56866500	-1.86082500

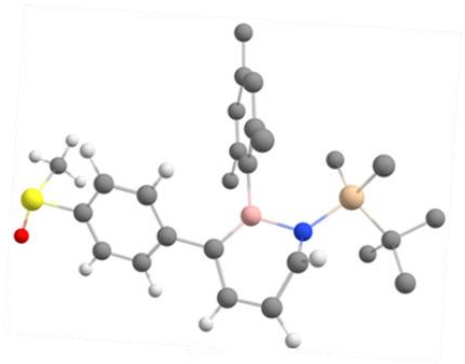
H	-4.34906200	-2.65364600	-1.18132700
C	-1.67380700	-1.65212000	-1.07966700
H	-1.45190700	-1.47461200	-2.13227200
C	-0.63359200	1.47736500	-2.47426600
H	0.17173100	0.86432400	-2.89560100
H	-1.53228400	0.85999300	-2.45761700
H	-0.80714600	2.29981100	-3.17150600
C	0.23566100	0.84168300	2.51847900
H	-0.68237100	0.26952000	2.67688500
H	1.05654800	0.11987800	2.46098100
H	0.39992400	1.46204000	3.40230200
C	0.91758100	5.33103000	0.35360300
H	1.66181800	5.48504000	1.13872700
H	1.33046700	5.71049900	-0.58415700
H	0.04760000	5.94928500	0.60209800
C	1.66936700	-1.45129300	-0.05333800
C	2.49534300	-2.30358600	0.71115600
C	2.30597700	-0.50442900	-0.87347600
C	3.87960500	-2.18911600	0.68363000
H	2.05322800	-3.05783000	1.35031900
C	3.69238000	-0.39335000	-0.92108400
H	1.71094900	0.14626400	-1.49700900
C	4.47295100	-1.22263800	-0.12623800
H	4.48660500	-2.86106400	1.28264500
H	4.17998300	0.32192200	-1.57428800
S	6.28950700	-1.08983700	-0.23987300
C	6.54505800	-0.19400800	1.34657500
H	7.61610000	-0.00752000	1.42932600
H	5.99495100	0.74621800	1.30544600
H	6.20212100	-0.81716200	2.17359500
O	6.59316800	-0.09622000	-1.34302600



8k$_{IM}$

C	-0.43244300	1.09266400	-0.21777600
C	-0.52009900	1.94440800	-1.34323500
C	-0.29068700	3.31681200	-1.20382100
C	0.03086300	3.89204100	0.02631300
C	0.14670200	3.04332100	1.12624100
C	-0.06974200	1.66568200	1.02276900
H	-0.35729200	3.95228200	-2.08290000
H	0.41954400	3.46119000	2.09166600
C	0.42202800	-1.52847100	-0.36201400
C	-0.04765300	-2.88833800	-0.57283500
C	-1.32048400	-2.91176300	-1.00379400
H	0.52424500	-3.76907900	-0.30247200
H	-2.00554900	-3.75036200	-0.92784800
B	-0.68709500	-0.48144600	-0.27304400
N	-2.20852900	-0.92333500	-0.07855700
Si	-3.70139900	-0.01573300	0.29022800
C	-4.17096900	1.21628600	-1.06175000
H	-5.13114700	1.68610300	-0.82697500
H	-3.42460200	2.01085700	-1.13314400
H	-4.26928400	0.75024600	-2.04613500
C	-5.07303400	-1.36190400	0.45111400
C	-3.46557400	0.89117400	1.91732500
H	-3.14326800	0.22010500	2.71680700
H	-2.72344100	1.68587900	1.81942600
H	-4.40743700	1.35385900	2.22725800
C	-4.71161000	-2.37060000	1.56109500
H	-4.62516800	-1.88647500	2.53841000
H	-5.49391900	-3.13564300	1.64510300
H	-3.76555000	-2.87807800	1.35755300
C	-6.40934300	-0.67682600	0.81753400
H	-6.34952900	-0.13668300	1.76691600
H	-6.73879800	0.02787800	0.04837600
H	-7.19810000	-1.43182400	0.92436800
C	-5.26108200	-2.11871200	-0.87953500
H	-6.05784200	-2.86638300	-0.77821800
H	-5.54686600	-1.45039700	-1.69745700
H	-4.35729500	-2.65465800	-1.18310300
C	-1.81253600	-1.52361500	-1.23733600

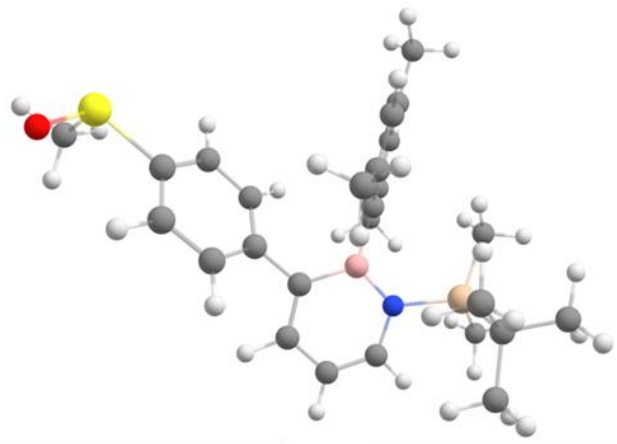
H	-2.03247900	-1.14169700	-2.23471400
C	-0.81786800	1.40973200	-2.72880500
H	-0.20497500	0.53569000	-2.96531600
H	-1.86456000	1.10911000	-2.83536900
H	-0.62372600	2.17103400	-3.48738800
C	0.14914600	0.80859100	2.25187800
H	-0.58384800	0.00406600	2.33229200
H	1.13738300	0.33692800	2.22298300
H	0.09745700	1.40940000	3.16287900
C	0.23081000	5.38239600	0.16207700
H	0.64683200	5.81443900	-0.75158500
H	-0.71996200	5.89044100	0.35880500
H	0.90482500	5.62112200	0.98827500
C	1.87371100	-1.27010300	-0.32958400
C	2.74606600	-2.22281700	0.23906300
C	2.44959800	-0.09170100	-0.84414100
C	4.11597700	-2.00081700	0.32186900
H	2.34792100	-3.14315000	0.64825300
C	3.82114600	0.12458800	-0.78981500
H	1.82044100	0.65361900	-1.30808100
C	4.64686000	-0.82101000	-0.18563400
H	4.78388400	-2.73276100	0.76273000
H	4.23722100	1.02825700	-1.22433600
C	6.47840100	0.65415000	1.22653200
H	6.03443200	0.20309000	2.11407800
H	7.52559400	0.89939300	1.40524200
H	5.92679000	1.54246300	0.91609800
S	6.45564400	-0.58578900	-0.13224100
O	7.04917900	-1.85722600	0.44036300



8k$_{TS2}$

C	0.46883200	1.09028700	0.17140300
C	0.58073500	1.90073700	1.32511000
C	0.43070400	3.28641200	1.22058500
C	0.15759900	3.90930700	0.00104300
C	0.01281700	3.09909100	-1.12508400
C	0.16022500	1.71052800	-1.05965100
H	0.51324700	3.89372600	2.11785300
H	-0.22595900	3.55776500	-2.08083000
C	-0.47151100	-1.50547800	0.34785500
C	-0.01253300	-2.88859700	0.47900400
C	1.24644100	-3.03761600	0.90416800
H	-0.61627800	-3.73922900	0.18256100
H	1.83994800	-3.94538100	0.85027300
B	0.60871100	-0.48828600	0.21920100
N	2.17325200	-0.94772300	0.14367800
Si	3.70373100	-0.02523600	-0.14475900
C	4.24372600	0.93307300	1.38672800
H	5.24646600	1.34299000	1.23162800
H	3.57075300	1.77306300	1.57191100
H	4.28176500	0.31956100	2.29090900
C	4.99047200	-1.40037700	-0.56039900
C	3.49530500	1.13515700	-1.60031900
H	3.10363100	0.62411000	-2.48233800
H	2.82696100	1.96320500	-1.36259100
H	4.47033100	1.55597700	-1.86446800
C	4.52847900	-2.22213800	-1.78253500
H	4.41100800	-1.59763700	-2.67296400
H	5.27343600	-2.99136200	-2.02118900
H	3.57548500	-2.72508100	-1.60065800
C	6.34172400	-0.72636000	-0.89487100
H	6.26924900	-0.06216800	-1.76048700
H	6.73689000	-0.14656200	-0.05541200
H	7.08758300	-1.49276200	-1.13768600
C	5.20524400	-2.34926300	0.63534400
H	5.96382200	-3.10113900	0.38538400
H	5.55462100	-1.82073900	1.52739900
H	4.29730600	-2.89963800	0.90045200
C	1.94352700	-1.74449400	1.17739800

H	2.38101400	-1.54713700	2.16362400
C	0.79107400	1.29540800	2.69659900
H	0.03117300	0.53968500	2.91550600
H	1.76291000	0.80323700	2.78983100
H	0.73935600	2.06215100	3.47249400
C	-0.07473900	0.89287700	-2.31066000
H	0.62770100	0.06127200	-2.39897500
H	-1.07880800	0.45602600	-2.30094300
H	0.01100800	1.51138100	-3.20715800
C	0.03451300	5.41088100	-0.09543800
H	-0.37432300	5.83764900	0.82380100
H	1.01252300	5.87568800	-0.26351800
H	-0.61328400	5.70546600	-0.92440600
C	-1.91834200	-1.23296700	0.30733600
C	-2.82766400	-2.20418300	-0.17118700
C	-2.47604800	-0.00989300	0.74254100
C	-4.19592600	-1.96721000	-0.23892500
H	-2.46236200	-3.16248900	-0.51832300
C	-3.84265900	0.23091700	0.69036400
H	-1.83122000	0.75654500	1.14689700
C	-4.70080000	-0.74241200	0.18066100
H	-4.88252900	-2.72286200	-0.60481600
H	-4.23299300	1.17405800	1.06125400
C	-6.53878900	0.61865800	-1.33856100
H	-6.12790700	0.06572300	-2.18352100
H	-7.58525800	0.86810700	-1.51660500
H	-5.96003400	1.52135500	-1.13840600
S	-6.50060400	-0.47137200	0.14340400
O	-7.14132000	-1.77973400	-0.27964200



8k

C	-0.08353900	-2.73163200	-1.04208100
C	-0.37497500	-1.44263100	-0.65032600
C	2.28535900	-2.29759100	-1.10721900
C	1.24200200	-3.15327100	-1.29948300
H	-0.88533200	-3.45223300	-1.18774500
H	3.29239600	-2.64338600	-1.30237600
H	1.44355700	-4.15832000	-1.64844700
C	0.53718800	1.08985900	-0.20977000
C	0.55463400	2.00817100	-1.28389800
C	0.18003200	1.56679900	1.06944700
C	0.25707700	3.35543500	-1.06271700
C	-0.09815800	2.92346400	1.25977800
C	-0.06014400	3.83867400	0.20760000
H	0.27023500	4.04404500	-1.90350000
H	-0.36477800	3.27123100	2.25420400
C	0.04920100	0.62521800	2.24655800
H	-0.86119900	0.02268200	2.16243200
H	0.88785800	-0.07077100	2.31363800
H	-0.00644500	1.17569000	3.18838100
C	0.88356200	1.55889100	-2.69359700
H	1.94822300	1.32966400	-2.81108200
H	0.33752100	0.65256200	-2.97184600
H	0.63667200	2.33634300	-3.41993900
C	-0.33745300	5.30478300	0.43852000
H	-1.05380200	5.45235100	1.25044800
H	0.57901400	5.84040800	0.71062500
H	-0.73889500	5.78121800	-0.45923000
C	3.64323900	1.64079700	0.01645900
H	3.18475400	2.18866100	-0.80661700
H	3.08251200	1.88046600	0.92033600
H	4.66381100	2.01823000	0.13712900
C	4.80814200	-0.41347600	-1.89401500
H	5.04804400	-1.45136400	-2.13438300
H	4.29111900	0.01433600	-2.75805300
H	5.75499900	0.12328800	-1.78177300
C	4.59801700	-1.07332600	1.17585100

C	3.67605200	-1.01664000	2.41097600
H	4.18034500	-1.46251700	3.27728900
H	3.41157900	0.00915100	2.68296000
H	2.74952400	-1.57451500	2.25002100
C	4.96435400	-2.54850800	0.90656000
H	5.60616000	-2.66477600	0.02771300
H	5.51722400	-2.95142500	1.76415500
H	4.08107000	-3.17669200	0.77190800
C	5.90653300	-0.31119400	1.49824700
H	5.72277400	0.72647200	1.78730500
H	6.41712700	-0.79671500	2.33859000
H	6.60464100	-0.30944900	0.65508200
C	-1.80058800	-1.11535900	-0.37102300
C	-2.42431100	0.02856300	-0.89758800
C	-2.57387000	-1.96718100	0.43686300
C	-3.76389900	0.30143400	-0.64021800
H	-1.85732300	0.71313600	-1.51359600
C	-3.91584100	-1.70465600	0.70197200
H	-2.10753200	-2.83755300	0.88540800
C	-4.50582200	-0.57606400	0.14777600
H	-4.21781800	1.19862600	-1.04980900
H	-4.50757100	-2.34866400	1.34331200
N	2.14202600	-0.99165000	-0.68162300
B	0.79484200	-0.45036000	-0.49455900
Si	3.76329600	-0.19861300	-0.33381700
S	-6.24922300	-0.21526300	0.55220200
C	-6.96072400	-0.71494300	-1.06895900
H	-6.55130000	-0.07963400	-1.85542500
H	-6.72025900	-1.76379400	-1.24335600
H	-8.03951200	-0.57747400	-0.99124100
O	-6.69784700	-1.26185400	1.55319900

IRC 8k

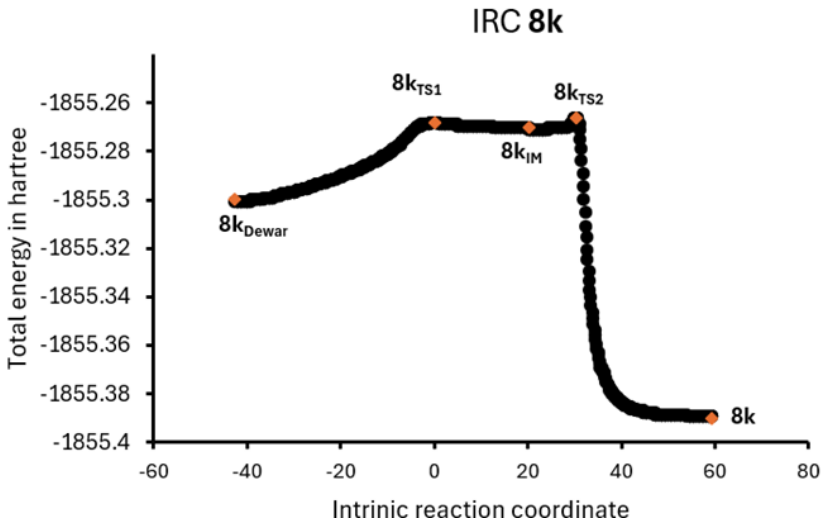


Figure S200. Intrinsic reaction coordinate of the thermal ring opening of **8k**$_{Dewar}$. The total energies of the optimized structures are shown in orange. All energies are given in hartree.

References

(1) Sheldrick, G. *Acta Crystallographica Section C* **2015**, *71*, 3-8.
(2) Dolomanov, O.; Bourhis, L.; Gildea, R.; Howard, J.; Puschmann, H. *J. Appl. Cryst. J. Appl. Cryst* **2009**, *42*, 339-341.
(3) Bourhis, L. J.; Dolomanov, O. V.; Gildea, R. J.; Howard, J. A.; Puschmann, H. *Acta Crystallogr A Found Adv* **2015**, *71*, 59-75.
(4) Richter, R. C.; Biebl, S. M.; Einholz, R.; Walz, J.; Maichle-Mössmer, C.; Ströbele, M.; Bettinger, H. F.; Fleischer, I. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, *63*, e202411078.
(5) Lamm, A. N.; Liu, S.-Y. *Mol. Biosyst.* **2009**, *5*, 1303-1305.
(6) Yang, K.; Mao, Y.; Zhang, Z.; Xu, J.; Wang, H.; He, Y.; Yu, P.; Song, Q. *Nat. Commun* **2023**, *14*, 4438.
(7) Miyaura, N.; Ishiyama, T.; Sasaki, H.; Ishikawa, M.; Sato, M.; Suzuki, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 314-321.
(8) Kudo, N.; Perseghini, M.; Fu, G. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1282-1284.
(9) Billingsley, K. L.; Anderson, K. W.; Buchwald, S. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3484-3488.
(10) Li, C.; Xiao, G.; Zhao, Q.; Liu, H.; Wang, T.; Tang, W. *Org. Chem. Front.* **2014**, *1*, 225-229.
(11) Brown, A. N.; Li, B.; Liu, S.-Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8932-8935.
(12) Valencia, I.; García-García, P.; Sucunza, D.; Mendicuti, F.; Vaquero, J. J. *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 16259-16267.
(13) Wood, A.; Travis, E. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1928**, *50*, 1226-1228.
(14) Brown, H. C.; Mandal, A. K. *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 916-917.
(15) Edel, K.; Yang, X.; Ishibashi, J. S. A.; Lamm, A. N.; Maichle-Mössmer, C.; Giustra, Z. X.; Liu, S.-Y.; Bettinger, H. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 5296-5300.
(16) Hansch, C.; Leo, A.; Taft, R. W. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165-195.
(17) Creary, X.; Mehrsheikh-Mohammadi, M. E.; McDonald, S. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3254-3263.
(18) Kleemiss, F.; Dolomanov, O. V.; Bodensteiner, M.; Peyerimhoff, N.; Midgley, L.; Bourhis, L. J.; Genoni, A.; Malaspina, L. A.; Jayatilaka, D.; Spencer, J. L.; et al. *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 1675-1692.
(19) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215-241.
(20) Ditchfield, R.; Hehre, W. J.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 724-728.
(21) Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257-2261.
(22) Francl, M. M.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J.; Binkley, J. S.; Gordon, M. S.; DeFrees, D. J.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654-3665.
(23) Neese, F. *WIREs Computational Molecular Science* **2012**, *2*, 73-78.
(24) McLean, A. D.; Chandler, G. S. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639-5648.
(25) *Gaussian 16 Rev. C.01*; Wallingford, CT, 2016.
(26) Bauernschmitt, R.; Ahlrichs, R. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *256*, 454-464.

Switching Shapes: Reversible Three Species Photoisomerization of Substituted 1,2-Dihydro-1,2-azaborinines

Sonja M. Biebl,[a†] Jonas N. Lienert,[b†] Markus Ströbele,[c] Josef Wachtveitl,[b,*] Holger F. Bettinger[a,*]

[a] Institut für Organische Chemie, Eberhard Karls Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen, E-Mail: holger.bettinger@uni-tuebingen.de

[b]Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Goethe-Universität Frankfurt, Max von Laue-Straße 7, 60438 Frankfurt am Main, E-Mail: wveitl@theochem.uni-frankfurt.de

[c] Institut für Anorganische Chemie, Eberhard Karls Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen

[†]These authors contributed equally to this work and should be considered joint first author.

Abstract

Derivatives of 1,2-dihydro-1,2-azaborinines generally undergo selective photochemical electrocyclic ring-closure reactions to the corresponding Dewar isomers (2-aza-3-borabicyclo[2.2.0]hex-5-ene). Depending on the substitution pattern, these photoreactions can also yield benzvalene (3-aza-4-boratricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexane) analogues. Here, we report the synthesis of 1,2,3,5-tetrasubstituted dihydroazaborinines by transition metal catalyzed late stage functionalization and the investigation of their photophysical and photochemical properties using transient absorption spectroscopy. The introduction of aryl groups at the 3- and 5-positions induces a pronounced bathochromic shift of the absorption maximum. Under broad-spectrum irradiation (280-400 nm), quantitative conversion to the benzvalene isomer can be achieved. The initial photoisomerization proceeds via excitation to the singlet excited state (S_1) yielding the Dewar isomer, whereas the subsequent conversion of this intermediate occurs through a long-lived charge transfer state. Notably, the second isomerization step is accompanied by migration of the aryl substituent at the C3 position. Once formed, the benzvalene isomers exhibit exceptional thermal stability. Cycloreversion to the Dewar isomer

and even to the dihydroazaborinine structure can be triggered photochemically through targeted excitation, during both processes the substituents return to their original positions.

Introduction

The photoisomerization of benzene to various polycyclic, non-aromatic isomers gained considerable attention from both experimental[1-6] and theoretical[7-9] perspectives. These investigations offer profound insights into the excited-state behavior of conjugated π systems and have significant implications for understanding reaction mechanisms and designing photo responsive materials. In particular, isomerizations to Dewar benzene (bicyclo[2.2.0]hexa-2,5-diene, **D**), benzvalene (tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexa-3-ene, **V**), fulvene (5-methylene-1,3-cyclopentadiene, **F**), and prismane (tetracyclo[2.2.0.0.0]hexane, **P**) were observed and investigated.[10]

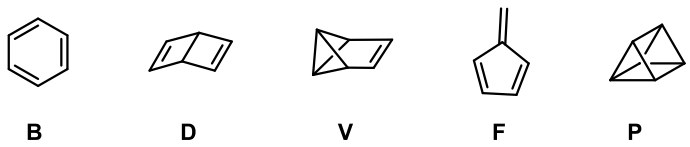


Figure 1. Benzene (**B**) an its four most studied valence isomers: Dewar isomer (**D**), benzvalene (**V**), fulvene (**F**) and prismane (**P**).

Due to the loss of aromatic stabilization and - in some cases - significant Baeyer strain, these isomers lie energetically well above benzene.[8, 11] Nevertheless, some of these species are reasonably stable, as thermal, orbital symmetry-allowed cycloreversions would lead to unfavorable products. For instance, the allowed conrotatory ring-opening of Dewar benzene would result in the formation of the unknown highly strained trans-benzene (cis,cis,trans-cyclohexa-1,3,5-triene), and thus the forbidden disrotatory path to benzene is slowly proceeding.[11-13] Depending on phase and excitation wavelength, different ratios of isomers are retrieved.[2, 14] Still, it must be noted that the quantum yield of such valence isomerizations is typically very low (< 0.05%) and benzene itself remains the predominant species in the reaction mixture.[2]

This behavior changes fundamentally upon isoelectronic replacement of a CC unit in the benzene ring with a BN pair.[15] The resulting 1,2-dihydro-1,2-azaborinines (^{BN}**B**s) undergo selective and almost quantitative photoisomerization reactions.[15-18] Such reactivity was first observed in 2012 by Bettinger, Liu *et al.* during cryogenic matrix isolation experiments investigating the unsubstituted parent compound.[15] Upon UV irradiation at 254 nm, exclusively the formation of the Dewar isomer (^{BN}**D**) was observed, with no detectable side products.[15]

Similar behavior was later on demonstrated for 1,2- and 1,2,3-substituted dihydroazaborinines under irradiation in the 280-400 nm range (**Figure 2**a).[16, 18, 19] Moreover, steric effects introduced by the substituents increase the kinetic stability of the Dewar isomers, which persist even at room temperature for up to half a year.[16, 17, 20]

In 2024, Liu and coworkers reported the selective formation of a benzvalene isomer (***BN*V**) employing 1,2,5-substituted species under UV irradiation (280-400 nm).[21, 22] Their experiments suggest that the benzvalene isomer is not formed directly from the 1,2,5-substituted dihydroazaborinine, but rather arises as a subsequent reaction product of the initially formed Dewar isomer.[21] This mechanistic proposal is supported by deuterium labeling at C3, which reveals an interchange of the C3 and C4 positions over the course of the isomerization (**Figure 2b**).[21] This observation cannot be accounted for by any electrocyclization pathway, irrespective of it being allowed or forbidden under the Woodward–Hoffmann rules.[11] As illustrated in **Figure 2c**, the direct photoisomerization of a dihydroazaborinine to benzvalene necessitates substantial distortion toward a *s-trans*-benzene-like conformation to enable the constructive orbital overlap for a symmetry-allowed [π2s+π2s] cyclization and is not capable of achieving the C3 to C4 deuterium migration.[11] The same applies for the electrocyclization of the cyclobutene moiety in the Dewar isomer's carbon backbone. While this transformation could theoretically proceed via a photochemical [σ2s+π2s] or [σ2a+π2a] pathway to yield the corresponding bicyclobutane derivative, it does not accommodate the observed deuterium migration.[11, 23]

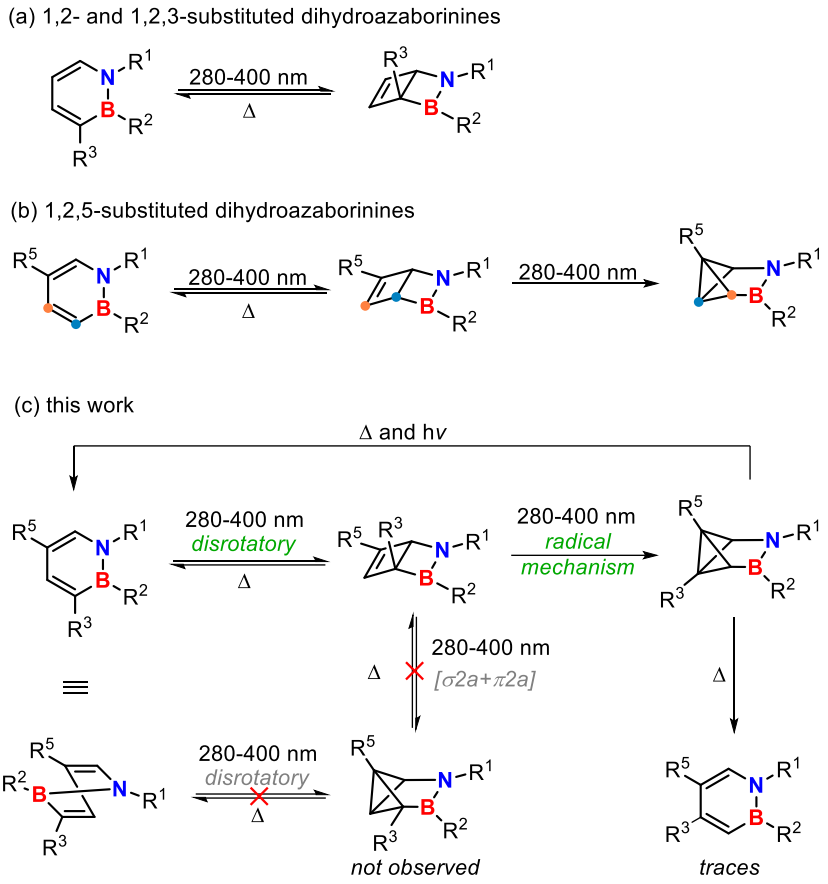


Figure 2. Photoisomerization behavior of 1,2-dihydro-1,2-azaborinines (**^{BN}Bs**) with varying substitution patterns. The substituents R^3 and R^5 at the carbon backbones are aryl substituents in all examples shown. The pericyclic reactions written in grey generate **^{BN}V** in an orbital symmetry allowed fashion but are not observed experimentally.

In case of the **^{BN}D** a thermal[16, 17] as well as a catalytic[20, 24] back reaction is feasible, offering various applications in the field of molecular switches.[25] Bettinger and Hauler identified a stepwise process using multiconfiguration SCF (CASSCF) and coupled cluster theory CCSD(T) for the uncatalyzed ring opening reaction back to **^{BN}B** (see **Figure 3a**).[26] This mechanism is more favorable compared to the conventional con- or disrotatory pathways. Moreover a systematic, experimental study on 1,2,3-substituted **^{BN}Bs** revealed that the boron center plays a pivotal role in the electrocyclic ring opening by enabling a three-center-two-electron bond, which in turn allows switching the electronic preference of the mechanism by substituents. [19] However, bulky substituents at the boron and the nitrogen heteroatoms lead to a concerted mechanism of the thermal cycloreversion.[16] Considering the benzvalene, no experimental data for the thermal ring opening of the BN compound is available to date.

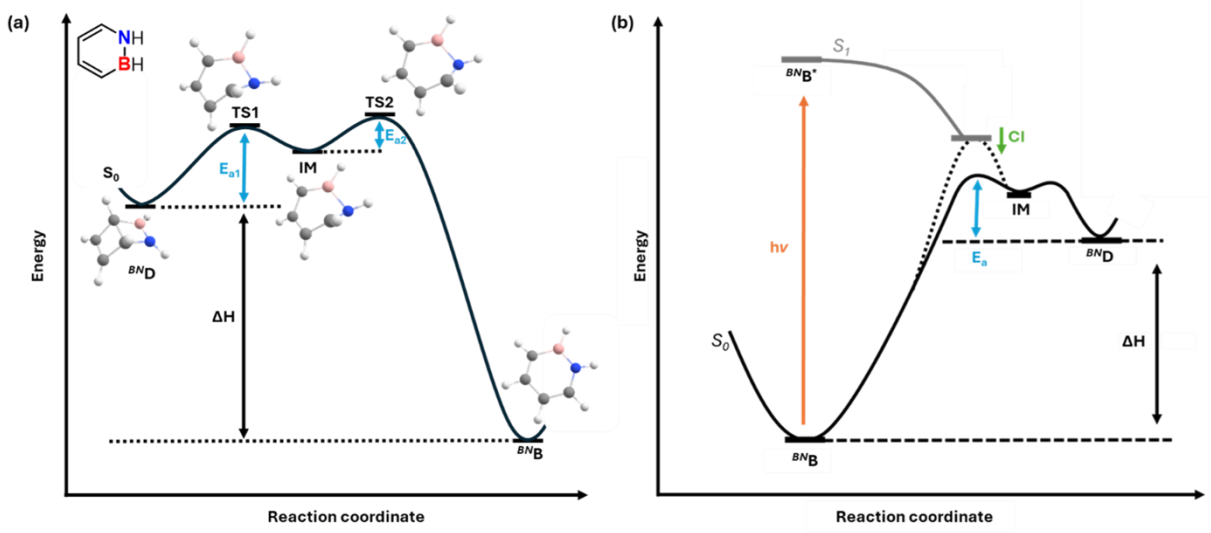


Figure 3. Mechanism of the thermal ring opening of 1,2-diyhdro-1,2-azaborinine (a) and energy profile of the photochemical rearrangement of the parent dihydroazaborinine (b). Both are based on calculations. The processes are illustrated schematically and are not correct to scale.[26, 27] Aza: dihydroazaborinine, TS1: first transition state, TS2: second transition state, IM: intermediate.

To enable a targeted application of the unique photochemical behavior, mechanistic insights into the photoisomerizations to ^{BN}**D** and ^{BN}**V** are essential. However, not only for extensively substituted compounds, but also for slightly modified or even unsubstituted derivatives corresponding studies are rare. To date, no experimental data has been reported, and available insights are derived exclusively from theoretical investigations concerning ^{BN}**D**. According to multireference ab initio computations on the photoisomerization of the parent dihydroazaborinine Su *et al.* found that the isomerization is initiated by a vertical S_0/S_1 excitation to the Franck Condon region (FC).[27] Subsequent radiation-free decay back to the S_0 potential energy surface is feasible through a conical intersection, which offers access to barrierless ground state relaxation paths to the reactant or the ^{BN}**D** (**Figure 3b**).[27] Additional investigations focusing on the landscape of the excited state show that the S_1 PES is flat in proximity to FC with a negligible barrier of 0.5 kcal/mol along the minimum energy path of the isomerization.[28, 29] As the S_1/S_0 CI is lower in energy than the S_1 FC point by 23.8 kcal/mol (in case of the parent species) a reasonable driving force towards the formation of ^{BN}**D** is given.[30, 31] Beyond these high-level computations, experimental insights into the mechanism of both photochemical isomerizations (^{BN}**D** and ^{BN}**V**) are not available.

We examined the synthesis, characterization and reactivity of a series of 1-(*tert*-butyldimethylsilyl)-2-pentamethylphenyl-3,5-*bis*-aryl (^{BN}**B3**) substituted compounds and found that the nature of the substituent affects the UV-Vis absorption of the ^{BN}**B3**. Similar to the behavior of 1,2,5-trisubstituted species the photoisomerization proceeds through the ^{BN}**D**

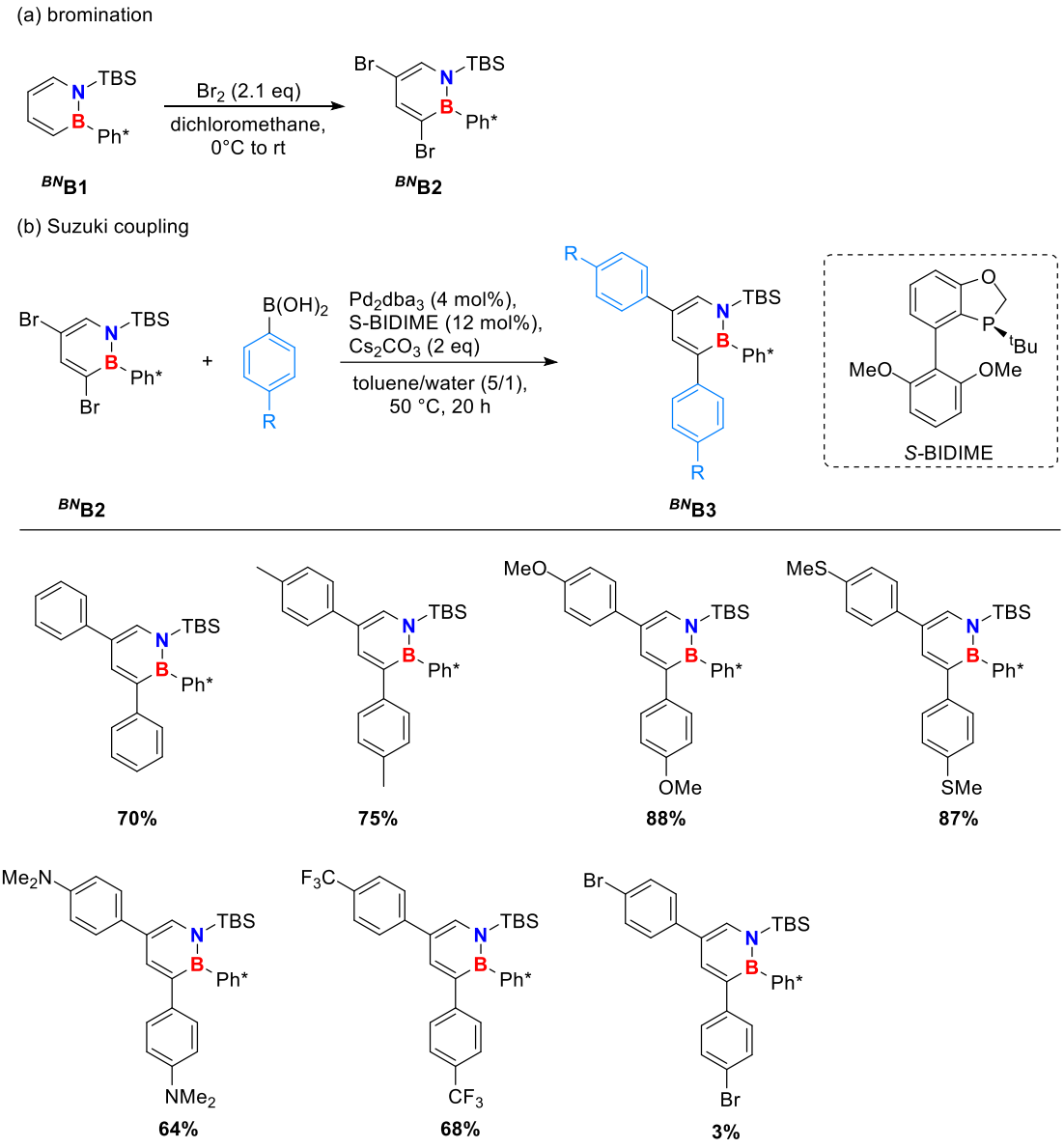
isomer to ^{BN}**V** as the final photoproduct (280-400 nm).[21] Depending on the irradiation wavelength quantitative conversion to the benzvalene or photo stationary equilibria consisting of ^{BN}**B**, ^{BN}**D** and ^{BN}**V** are observed. The excited-state dynamics of the photoisomerization were examined for the *p*-(dimethylaminophenyl) derivative by time-resolved spectroscopy. Such investigations are essential for advancing the mechanistic understanding of the isomerization process and thus improve property predictions.

Results and discussion

Synthesis

^{BN}**B1** was synthesized based on a previously published protocol (for details see ESI). [19] Its twofold bromination is selective towards the carbon positions C3 (first bromination) and C5 (second bromination) and achieved using elemental bromine. A key factor for a clean synthesis devoid of side products is the presence of the pentamethylphenyl substituent (Ph*) at the boron center. Unlike other sterically demanding groups such as mesityl, it does preclude competing electrophilic aromatic substitution processes. The brominated carbon position of ^{BN}**B2** could be assigned by NMR. Moreover, these NMR spectra are in excellent agreement with twofold brominated species just differing in the R^2 at boron.[19] For these species the position of the bromination was proven by single crystal diffraction in our previous work. [19]

To achieve the arylation of C3 and C5, a Suzuki cross coupling protocol that we previously developed for the functionalization of the C3 position was applicable (**Scheme 1**).[19] Initial experiments with phenylboronic acid revealed the necessity to increase the catalyst and ligand loadings compared to the previous protocol. As two consecutive cross-coupling steps are now required, a doubling of both catalyst and ligand loadings proved essential for achieving reasonable yields. As there are no further changes in the catalytic system apart from that, it still remains highly similar to a protocol for 2,1-BN-naphthalenes published earlier by Song and coworkers.[32]



Scheme 1. Synthesisi towards the brominated dihydroazaborinine ^{BN}**B2** and its conversion in a Suzuki cross-coupling reaction affording 3,5-aryl-substituted ^{BN}**B3**s starting from literature known ^{BN}**B1**. Ph*: pentamethylphenyl.

To evaluate the applicability of this method, cross-coupling reactions were performed using various boronic acids bearing different para-substituents. The system exhibited excellent tolerance toward boronic acids with electron-donating substituents (EDG). In contrast, significantly lower yields were obtained with electron-withdrawing groups (EWG). In these cases, even the weak inductive effect of a chlorine substituent caused significantly reduced conversion. This reaction mixture contained a substantial amount of the singly coupled product and only traces of the anticipated product ^{BN}**B3**$_{Cl}$, which could not be isolated in pure form after multiple purification attempts. Surprisingly, this issue was mitigated upon introduction of the more strongly electron-withdrawing CF_3 substituent. Although the overall conversion remained significantly lower than that observed for the EDG-substituted derivatives, the target compound

could be isolated after size-exclusion chromatography. As expected, the use of *p*-bromophenylboronic acid resulted in the formation of numerous side products, primarily due to homo-coupling processes. Despite this, small amounts of the desired product could still be isolated after multiple purification steps.

In case of ^{BN}**B1** and ^{BN}**B3**$_{\mathbf{Ph}}$ single crystals suitable for X-Ray diffraction were grown by vapor diffusion (**Figure 4**). For both structures the heterocycle and the pentamethylphenyl substituent are approximately perpendicular to each other. This is reflected in a C3-B-C11-C12 dihedral angle of 90.9° for ^{BN}**B1** and 85.2° for ^{BN}**B3**. Moreover, the boron substituent in ^{BN}**B3** is almost parallel to the phenyl ring at C3 (dihedral C11-C12-C18-C19 = 18.5 °). This indicated π-π interactions between these moieties. The phenyl rings exhibit inclinations of 45.3 ° (C5; C4-C5-C22-C23 dihedral) and 49.2 ° (C3; B-C3-C18-C19 dihedral) relative to the central heteroaromatic ring.

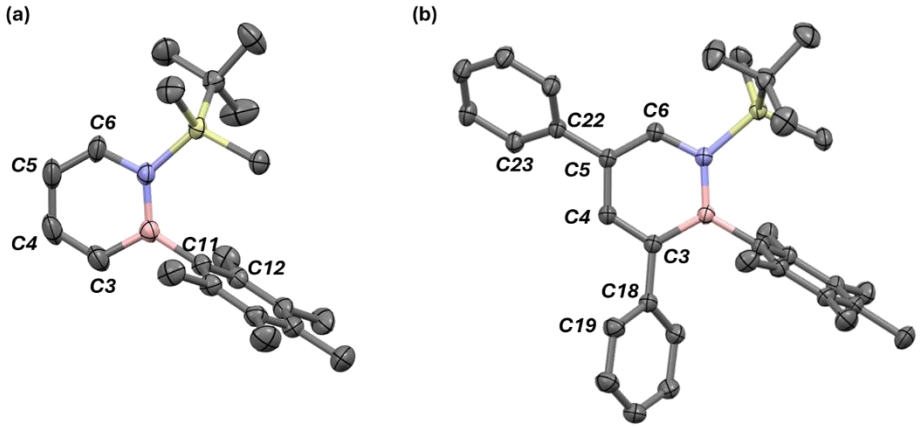


Figure 4. Molecular structures of ^{BN}**B1** (CCDC 2428116) and ^{BN}**B3**$_{\mathbf{Ph}}$ (CCDC 2424411) in the solid state of the different brominated dihydroazaborinines synthesized. Hydrogen atoms are omitted for clarity. Thermal ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

UV-Vis spectra

Most of the coupling products (^{BN}**B3**) are colorless solids, while ^{BN}**B3**$_{\mathbf{NMe2}}$ appears to have a pale-yellow tone. This observation is also reflected in the UV–Vis absorption spectra of the compounds. All molecules show three distinct absorption bands whose relative intensities vary with different substitution patterns. With increasing electron-donating character of the para-substituent (X, **Figure 5**), the absorption maximum undergoes a progressive bathochromic shift.

Although ^{BN}**B3**$_{NMe2}$ and ^{BN}**B3**$_{SMe}$ display similar primary absorption maxima, ^{BN}**B3**$_{NMe2}$ features a significantly red-shifted secondary band, which extends just into the visible region.

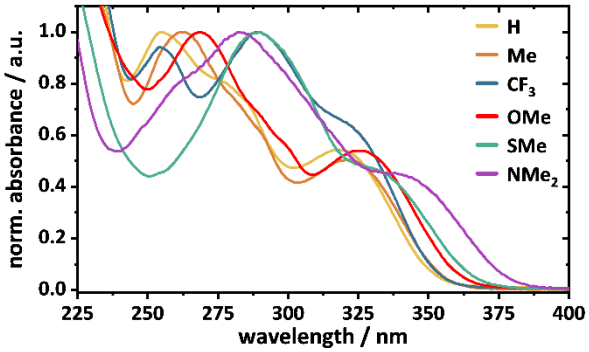


Figure 5. UV-Vis absorption spectra for the 3,5-arylated dihydroazaborinines synthesized using the Suzuki cross coupling protocol described above. The legend gives the para substituent of the phenyl ring attached to C3 and C5. The absorption maxima are normalized to 1 a. u.

Interestingly, the electron-withdrawing CF_3 substituent likewise causes a noticeable bathochromic shift, yielding absorption maxima similar to those of ^{BN}**B3**$_{SMe}$.

Fluorescence

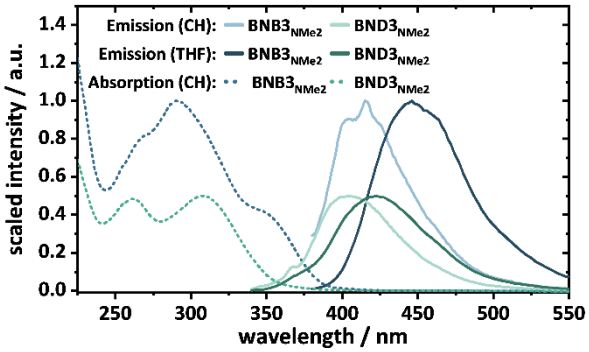


Figure 6. Emission spectra of ^{BN}**B3**$_{NMe2}$ (blue) and ^{BN}**D3**$_{NMe2}$ (green, prepared as the 385 nm photo stationary state) in cyclohexane (dark) and tetrahydrofuran (light). Absorption spectra in cyclohexane of both compounds are given as a reference. All ^{BN}**B3**$_{NMe2}$ spectra are normalized to 1 and all ^{BN}**D3**$_{NMe2}$ are normalized to 0.5 for clarity.

Emission spectra of the dihydroazaborinine (^{BN}**B3**$_{NMe2}$) and Dewar isomer (^{BN}**D3**$_{NMe2}$) (see below for its formation) of the amine substituted compound were measured in cyclohexane (CH) and tetrahydrofuran (THF). Both isomers display solvatochromism in the more polar solvent (**Figure 6**). The emission maximum of ^{BN}**B3**$_{NMe2}$ shifts from 415 nm to 445 nm and less pronounced from 405 nm to 420 nm for ^{BN}**D3**$_{NMe2}$. This effect can be attributed to charge separation in the excited state, which has been observed for boron doped aryl compounds before.[33-37] In particular, 1,2-BN substituted aryl systems possess a charge transfer state in close energetic proximity of a local excited state.[38, 39] For 1,2-dihydro-1,2-azaborinines and its isomers such a CT has not yet been reported but its appearance seems likely in the literature context.

Photoisomerization

UV-Irradiation (280-400 nm, mercury lamp) of 0.05 to 0.1 M solutions of the different dihydroazaborinines ^{BN}**B3** in cyclohexane led to the formation of the corresponding ^{BN}**D3** isomers in the first place. Once small amounts of ^{BN}**D3** were present in solution, the formation of the corresponding ^{BN}**V3** derivative became apparent. This is particularly evident from two characteristic ^{1}H NMR signals which, in comparison with the data reported by Liu *et al.*, can be assigned to a ^{BN}**V** framework.[21] Upon an extended irradiation in the wavelength range of 280-400 nm, complete conversion to ^{BN}**V3** was achieved. The concentration profiles of ^{BN}**B3$_{Ph}$**, ^{BN}**D3$_{Ph}$**, and ^{BN}**V3$_{Ph}$**, monitored by NMR spectroscopy, were consistent with a consecutive reaction mechanism in which ^{BN}**D3$_{Ph}$** acts as an intermediate (**Figure 7a**).

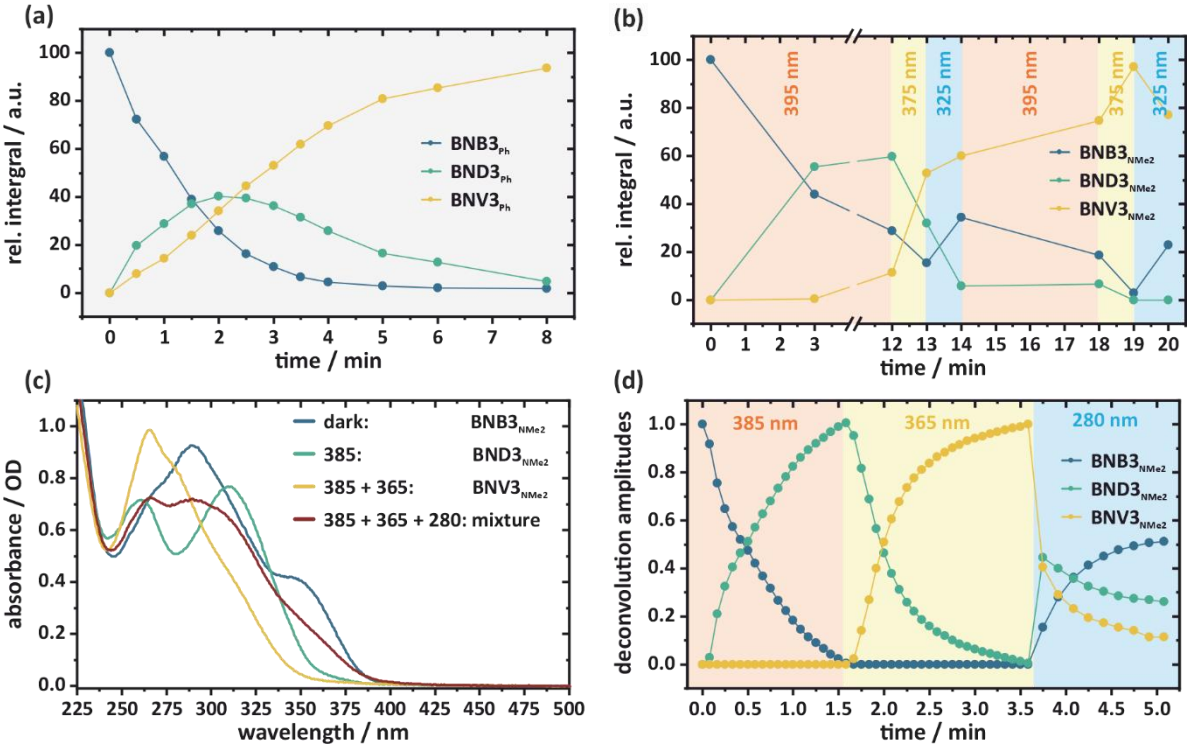


Figure 7. (a) Ratios of ^{BN}**B**, ^{BN}**D**, and ^{BN}**V** determined by ^{1}H NMR spectroscopy during irradiation with different wavelengths. Quantitative conversion to the benzvalene isomer under broadband irradiation (280-400 nm) on the example of ^{BN}**B3$_{Ph}$**. (b) Long-wavelength excitation of ^{BN}**B3$_{NMe2}$** to a photostationary mixture and subsequent irradiation with higher-energy light to ^{BN}**B3$_{NMe2}$** using a 325 nm LED. (c) Absorption spectra changes after illumination with 385 nm, 365 nm and 280 nm LEDs. Pure spectra were obtained by spectral deconvolution and their amplitudes to the corresponding photostationary states in (c) are plotted in (d).

To determine whether this secondary transformation is of thermal or photochemical nature, a mixture of the three isomers, generated by five minutes of irradiation, was heated to 50 °C for one hour. Under these conditions, only a slight decrease in the signals of ^{BN}**D3$_{Ph}$** was observed, accompanied by a corresponding increase in the signals of ^{BN}**B3$_{Ph}$**. The ^{1}H NMR signal of ^{BN}**V3$_{Ph}$** remained unchanged, indicating that the conversion of ^{BN}**D3$_{Ph}$** to ^{BN}**V3$_{Ph}$** cannot be attributed to thermal activation by residual heat from the light source.

Due to its bathochrmically shifted absorption onset ^{BN}**B3**$_{NMe2}$ was selected for further investigation. When narrowband irradiation using LEDs is applied, complete conversion to ^{BN}**V** is no longer observed. Instead, wavelength-dependent photo stationary equilibria are established. Irradiation near the absorption onset of ^{BN}**B3**$_{NMe2}$ (395 nm) leads to an increased formation of ^{BN}**D3**$_{NMe2}$ compared to ^{BN}**V3**$_{NMe2}$. Subsequent excitation with a 375 nm LED promotes conversion to ^{BN}**D3**$_{NMe_2}$ and ^{BN}**V3**$_{NMe2}$, resulting in a mixture of ^{BN}**B**/^{BN}**D**/^{BN}**V** with a ratio of 15/32/53 determined by ^{1}H NMR spectroscopy (**Figure 7b**). Targeted sequential irradiation with 395 nm and 375 nm LEDs generates nearly 100% ^{BN}**V3**$_{NMe2}$. Absorption spectra of all three individual isomers could be obtained through spectral deconvolution by following the NMR determined ratios. **Figure 7c** illustrates the switching after illumination with 385, 365 and 280 nm LEDs whereas the deconvolution amplitudes of the pure compounds are plotted in **Figure 7d**.

With 385 nm and 365 nm irradiation nearly quantitative conversion to ^{BN}**D**$_{NMe2}$ and, respectively, ^{BN}**V**$_{NMe2}$ could be reached. Furthermore, exciting ^{BN}**V**$_{NMe2}$ with 280 nm in **Figure 7c** leads to an unexpected increase in ^{BN}**D**$_{NMe2}$ and ^{BN}**B**$_{NMe2}$ absorption, clearly suggesting a photoinduced back reaction. NMR experiments with excitation at 325 nm confirm this trend and yield a ^{BN}**B**/^{BN}**D**/^{BN}**V** 34/6/60 ratio (**Figure 7b**). Depending only on steady-state analysis, it remains unclear whether this back isomerization proceeds directly from ^{BN}**V**$_{NMe2}$ to ^{BN}**B**$_{NMe2}$ or involves ^{BN}**D**$_{NMe2}$.

Transient absorption spectroscopy of ^{BN}**B3**$_{NMe2}$

To gain insight into the switching mechanisms and participating intermediates ultrafast transient absorption spectroscopy was carried out. To isolate the ^{BN}**B** to ^{BN}**D** isomerization, a sample of ^{BN}**B3**$_{NMe2}$ was excited with a 370 nm laser pulse (**Figure 8a**). UV and Vis parts were measured and fitted individually and scaled to match their corresponding signal intensities.

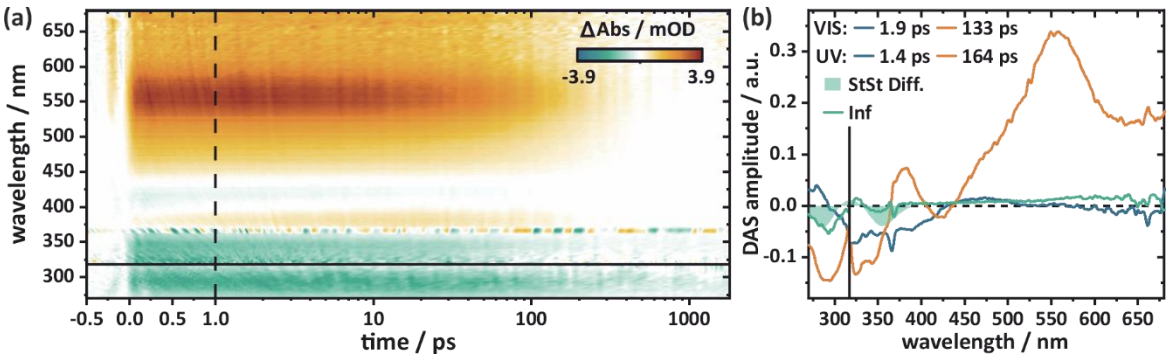


Figure 8. (a) Transient absorption difference spectra of ^{BN}**B3**$_{NMe2}$ excited with 370 nm in reference to the ground state absorption. (b) Decay associated spectra (DAS) describing the kinetics of (a). Positive DAS amplitudes account for decay of

positive or rise of negative absorption whereas negative DAS amplitudes indicate rise of positive or decay of negative signals. UV and Vis parts were measured and fitted individually and scaled by the infinite DAS amplitude, indicated by the black line.

According to the observed steady state switching behavior a more red-shifted illumination would be preferable. Unfortunately, the data quality of the excitation with 386 nm is compromised due to low optical density at this wavelength. Nonetheless, the extracted dynamics agree excellently with those obtained from 370 nm excitation (see ESI, **Figure S87**). Therefore, we present the 370 nm dataset in the following.

Immediately after 370 nm excitation a broad positive signal indicating excited state absorption (ESA) ranging from 450 to over 650 nm is visible accompanied by a weaker ESA band at 375 nm (**Figure 8a**). Negative signals at the ^{BN}**B3**$_{\mathbf{NMe2}}$ ground state absorption wavelengths below 370 nm are labeled as ground state bleach (GSB) whereas the other weak negative band detected at 425 nm hints to stimulated emission (SE) from the excited state which is in good agreement with the steady state fluorescence spectra (**Figure 6**). All signals vanish around 200 ps except the GSB which remains throughout the whole measurement window of 1.8 ns. Global lifetime analysis[40] reveals the kinetics of the observed photoreaction (**Figure 8b**). A first lifetime of 1.9 ps (1.4 ps in the UV measurement) depicts a slight bathochromic shift of the broad ESA signal. The second ESA around 375 nm undergoes the same trend and emerges from the GSB. Presumably, even a third ESA signal hides underneath the negative GSB hinted by positive and negative DAS amplitudes at 300 and 330 nm, respectively. This red shifting of excited state absorption could stem from leaving the Franck Condon region and settling into the S_1 minimum. However, this would imply an unusually long lifetime for such a process. A more likely explanation follows the steady state fluorescence, which displays a significant bathochromic shift in polar solvents due to a literature known charge transfer states.[38, 39] We propose a similar scheme here with a short lived local excited state (1.9 ps) and a later decaying CT state. This hypothesis is consistent with the shift in SE and appearance of another ESA band at 375 nm. The CT state then persists for 133 ps (164 ps in the UV measurement) depicted by the pronounced second lifetime, whose DAS shows decay of all excited state bands (ESA, SE) back to the ground state. Remains of ground state bleaching at 300 and 350 nm are present in a third, infinite lifetime. Above 550 nm some leftover ESA decay or noise spikes are visible in this lifetime as well. Comparing this DAS with the scaled steady state absorption measurements, where the ^{BN}**B3**$_{\mathbf{NMe2}}$ spectrum has been subtracted from the ^{BN}**D3**$_{\mathbf{NMe2}}$ spectrum (**Figure 8b**, green shaded area) reveals a convincing similarity. In conclusion, a clean photoconversion from ^{BN}**B3**$_{\mathbf{NMe2}}$ to ^{BN}**D3**$_{\mathbf{NMe2}}$ is assumed. It is unclear however, when and from which excited state the Dewar isomer is formed since its presence is only detected by remaining

ground state bleach. Prefulvene like intermediates found by theoretical studies could not be observed.[30]

Transient absorption spectroscopy of ^{BN}**D3**$_{NMe2}$

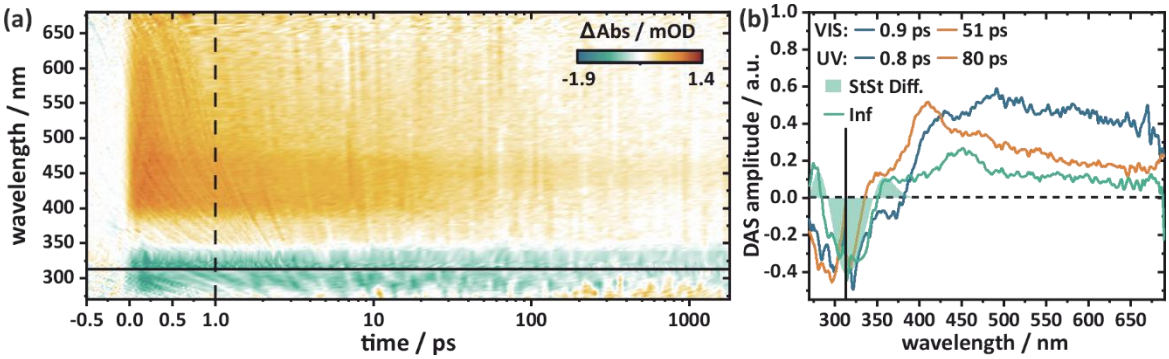


Figure 9. (a) Transient absorption difference spectra of ^{BN}**D3**$_{NMe2}$ (PSS 385 nm from ^{BN}**B3**$_{NMe2}$) excited with 332 nm in reference to the ground state absorption. (b) Decay associated spectra (DAS) describing the kinetics of (a). Positive DAS amplitudes account for decay of positive or rise of negative absorption whereas negative DAS amplitudes indicate rise of positive or decay of negative signals. UV and Vis parts were measured and fitted individually and scaled by the infinite DAS amplitude, indicated by the black line.

^{BN}**D3**$_{NMe2}$ was prepared nearly quantitively by illuminating the corresponding ^{BN}**B3**$_{NMe2}$ with a 385 nm LED to the photo stationary state. 332 nm was selected as the excitation wavelength for the transient absorption experiment to ensure maximum Dewar absorption compared with the other isomers (see **Figure 7c**). The map in **Figure 9a** exhibits a broad positive excited state signal above 350 nm starting immediately after excitation and stretching over the whole timescale in varying intensity. GSB is visible below 350 nm and remains throughout the measurement window as well. Another positive band indicative of photoproduct absorption arises after 100 ps at 275 nm. Three lifetimes are needed to describe the data after carrying out global lifetime analysis. A fast lifetime of 0.9 ps (0.8 ps in the UV measurement) can be attributed to excited state decay of presumably a local excited state. Negative contributions in this DAS below 350 nm show relaxation back to the initial ground state. Interestingly, another small negative DAS feature hints at a rise of a positive signal at 375 nm. After this first lifetime, a second excited state with a different spectrum decays back to the ground state in 51 ps (80 ps in the UV measurement). Around this time another positive signal arises, indicated by the negative DAS contribution at 280 nm. We propose that this second excited state occurs due to a charge separation between aryl and boron in agreement with the solvent dependency of the steady state fluorescence spectra. The infinity lifetime displays positive and negative features in the UV region reminiscent of the scaled steady state absorption. In fact, subtracting 40% ^{BN}**B**$_{NMe2}$ and 40% ^{BN}**V**$_{NMe2}$ spectra from the ^{BN}**D**$_{NMe2}$ absorption resembles the infinity lifetime very well (**Figure 9b**, green shaded area). Additional positive contributions could be attributed to a triplet or long-lived CT states. TCSPC (time-correlated single photon counting)

measurements (see ESI, **Figure S89a**) reveal a relatively short lifetime of 2.2 ns, which its known for CT states e.g. in BODIPY systems.[41] In contrast triplet states usually persist on timescales of hundreds of ns to µs.[42] Further evidence for a long lived CT state is provided by the similarity of the band structure observed after 50 ps and at the infinite lifetime. In combination with the earlier lifetimes, it seems like ^{BN}**D**$_{NMe2}$ switches in both directions. The local excited state is responsible for the formation of ^{BN}**B**$_{NMe2}$ on a sub-ps timescale, while the later appearing CT state yields ^{BN}**V**$_{NMe2}$. Another hint to the bidirectional switching can be found in the absorption spectrum of the Dewar isomer before and after the ultrafast measurement, displaying both the >350 nm absorption features of ^{BN}**B**$_{NMe2}$ and the 270 nm absorption maximum of the ^{BN}**V**$_{NMe2}$ (see ESI, **Figure S88**).

Transient absorption spectroscopy of ^{BN}**V3**$_{NMe2}$

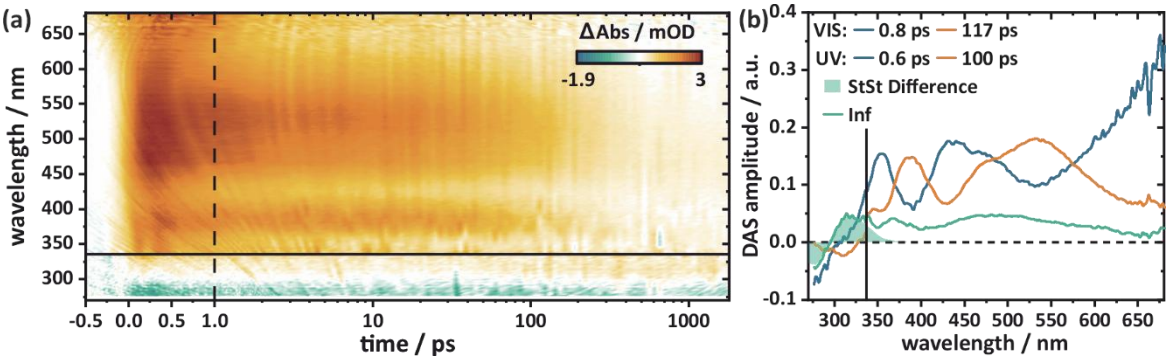


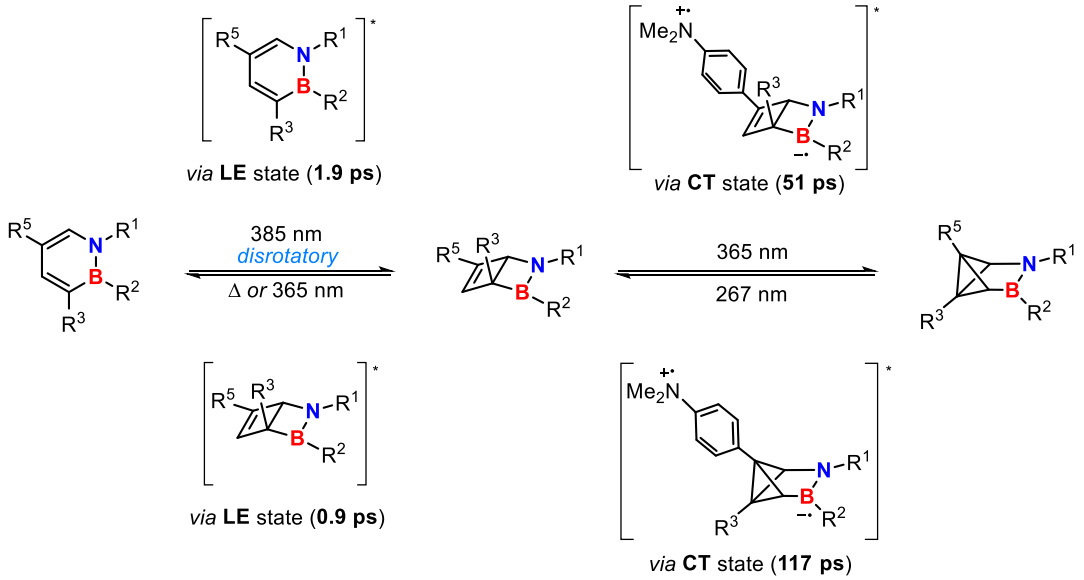
Figure 10. (a) Transient absorption difference spectra of ^{BN}**V3**$_{NMe2}$ (PSS 365 nm from ^{BN}**B3**$_{NMe2}$) excited with 267 nm in reference to the ground state absorption. (b) Decay associated spectra (DAS) describing the kinetics of (a). Positive DAS amplitudes account for decay of positive or rise of negative absorption whereas negative DAS amplitudes indicate rise of positive or decay of negative signals. UV and Vis parts were measured and fitted individually and scaled by the infinite DAS amplitude, indicated by the black line.

To isolate the dynamics of the benzvalene isomer, ^{BN}**B3**$_{NMe2}$ was treated with 365 nm light to reach a ^{BN}**V3**$_{NMe2}$-rich photo stationary state. Excitation with a 267 nm laser pulse leads to a broad ESA above 325 nm, similar to the other isomers (**Figure 10a**). GSB is present below 300 nm. Both signals extend over the measured timeframe of 1.8 ns, indicative of a long excited state or photoproduct formation. Global lifetime analysis reveals more complex dynamics with a fast excited state decay back to the benzvalene ground state of 0.8 ps (0.6 ps in the UV measurement). Interestingly, dips in the 0.8 ps DAS at 400 and 550 nm suggest the buildup of a second excited state (**Figure 10b**). We postulate this state to be of similar charge-transfer nature as the one found for ^{BN}**D3**$_{NMe2}$ and ^{BN}**B3**$_{NMe2}$. Its decay around 117 ps (100 ps in the UV measurement) barely changes the ground state bleaching, but produces a new positive signal at 325 nm. Considering the infinite remains of this feature as well as the scaled steady state absorption differences of ^{BN}**V3**$_{NMe2}$ and ^{BN}**D3**$_{NMe2}$ (**Figure 10b**, green shaded area) renders a back switching from the benzvalene to the Dewar isomer highly plausible. Other positive bands

above 350 nm in the infinity DAS probably decay with the TCSPC measured lifetime of 3.7 ns (see ESI, **Figure S89b**). Since these remains resemble the earlier DAS at 117 ps, and 3.7 ns would constitute a unusually fast triplet decay, we again propose that a long-lived CT state is responsible for these residues. As this process describes the back switching from the previously discussed Dewar to benzvalene excitation, mimicking of involved states is possible.

Mechanistic considerations

Both the steady-state and transient absorption spectra consistently indicate that photochemical excitation of ^{BN}**B3**$_{NMe2}$ initially leads to the formation of ^{BN}**D3**$_{NMe2}$. This process can be selectively addressed by excitation near the long-wavelength absorption onset. In doing so transient absorption measurements assign a short lifetime of 1.9 ps to the local excited state, in agreement with quantum-chemical calculations.[30] Whether a prefulvene-like intermediate forms during relaxation along the excited state surface cannot be stated with certainty. However, considering the second lifetime of 133 ps and the steady-state fluorescence, the involvement of a charge-transfer state appears more likely. On the other hand, back isomerization from ^{BN}**D3**$_{NMe2}$ to ^{BN}**B3**$_{NMe2}$ involves a local excited state which hints at a forward reaction in similar fashion.



Scheme 2. Proposed mechanism for the photochemical formation of ^{BN}**V3** in a follow-up reaction from ^{BN}**D3** based on the transient absorption measurements. The lifetimes correspond to the measurement in the vis measurements. LE: local excited, CT: charge transfer.

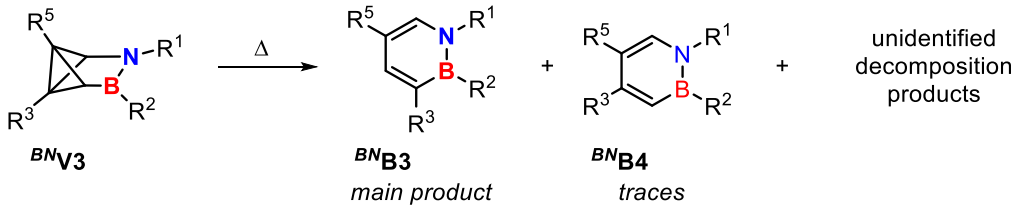
Irradiation of ^{BN}**D3**$_{NMe2}$ results in the rapid formation (0.9 ps) of ^{BN}**B3**$_{NMe2}$ from a singlet excited state, while an additional excited species with a longer lifetime (51 ps) gives rise to the formation of ^{BN}**V3**$_{NMe2}$. TCSPC measurements together with fluorescence spectra indicate that this state, as well as further positive contributions, can be attributed to a long-lived charge-

transfer state. Calculated detachment and attachment densities suggest that, in this CT state, a radical cation is localized at the NMe_2 group of the C5 substituent, while a radical anion is formed at the boron center (see **Scheme 2** and ESI **Figure S86**). Very similar to this process, $^{BN}\mathbf{V}_{\mathbf{NMe2}}$ also exhibits an initial short-lived excited state (0.8 ps). This state can relax either to the ground state or into a comparable CT state (117 ps). Once again, calculations support a similar formation of a radical anion on the boron atom, this time via the C3 or C5 aryl substituent (see ESI **Figure S86** for calculated attachment and detachment densities). This CT state, in turn, enables a back-reaction to $^{BN}\mathbf{D}_{\mathbf{NMe2}}$.

Thermal ring opening of $^{BN}\mathbf{V3}$

Upon harsh heating (>125 °C), a slow back-conversion of $^{BN}\mathbf{V3}_{\mathbf{Ph}}$ was detected by NMR spectroscopy. Mesitylene was chosen as the solvent due to its high boiling. Each 5 minutes a ^{1}H NMR spectrum was measured over the course of at least four hours, and this experiment was repeated at four different temperatures. However, attempts to fit the measured data using zero-, first-, or second-order kinetic models failed to produce a linear correlation in an Arrhenius or Eyring plot (see ESI, **Figure S74**). Additionally, a gradual decrease in the overall NMR signal intensity was observed at elevated temperatures, accompanied by a yellow to orange coloration of the solution. Both findings provide evidence for thermal decomposition of one or more components at these high temperatures.

The main product detectable by NMR spectroscopy recorded after heating of $^{BN}\mathbf{V3}_{\mathbf{Ph}}$ matches the original spectrum of $^{BN}\mathbf{B3}_{\mathbf{Ph}}$ prior to irradiation. The positions of the two phenyl substituents were unambiguously assigned by 2D NMR spectroscopy to C3 and C5. However, besides degradation products, additional low-intensity signals were observed that correspond to the related isomer $^{BN}\mathbf{B4}_{\mathbf{Ph}}$ (**Scheme 3**). In addition, in the case of heating of $^{BN}\mathbf{V3}_{\mathbf{NMe2}}$, small amounts of the $^{BN}\mathbf{B4}_{\mathbf{NMe2}}$ derivative were successfully isolated by column chromatography after the thermal cycloreversion and could be fully characterized. Still, $^{BN}\mathbf{B3}_{\mathbf{NMe2}}$ is unequivocally identified as the main product of the thermal ring opening reaction.



Scheme 3. Products of the thermal ring-opening generated by heating temperatures above 120 °C for several hours.

The evident decomposition, as well as the presence of multiple thermal reaction pathways, provides a plausible explanation for the lack of a consistent correlation in the kinetic analysis. The fundamentally different yet parallel occurring processes cannot be analyzed individually due to overlapping NMR signals, which distort the experimental data for anticipated thermal ring-opening of ^{BN}**V3** to ^{BN}**D3** or ^{BN}**B3**.

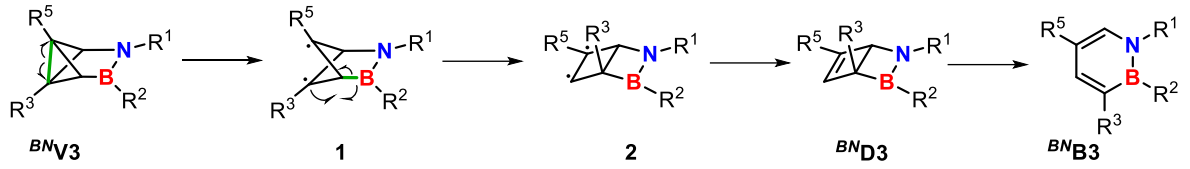
Before discussing possible mechanisms for formation of ^{BN}**B3** from ^{BN}**V3**, we briefly summarize the available data for the *all*-carbon benzvalene to benzene isomerization. The thermally allowed [σ2s+ σ2a] (disrotatory-disrotatory) cycloreversion of the bicyclobutane fragment would produce highly strained *trans*-benzene, but the involvement of the adjacent double bond facilitates a six electron concerted process with a highly unsymmetric transition state of strong diradical character.[43, 44] Differentiation between concerted and stepwise pathways is difficult in pericyclic reactions involving diradical species. What is observed appears to be an allowed concerted process, but at the same time not a synchronous double electrocyclic reaction.[43] Depending on the level of theory, calculations result in a concerted or a stepwise process with the diradical, so called prefulvene (bicyclo[3.1.0]hexenyl-6-yl), intermediate.[7, 45] Based on such intermediates, the isomerization of benzene to benzvalene and back is proposed as a mechanistic rationale for phenomena such as the topomerization of ^{2}H-[28] or ^{13}C-labeled[7] benzene at elevated temperatures.

The small amounts of ^{BN}**B4** represent the product of the concerted thermal ring-opening of ^{BN}**V3**. Quantum chemical calculations (M062X/6-311+G(d,p)), exemplified for ^{BN}**B3$_{Ph}$**, demonstrate that the concerted thermal ring-opening of ^{BN}**V3$_{Ph}$** is strongly disfavored. The calculated activation barrier amounts to 47.1 kcal mol^{-1}, whereas the energy difference between ^{BN}**V3$_{Ph}$** and ^{BN}**B3$_{Ph}$** is only 41.4 kcal mol^{-1}. In contrast to the thermal ring-opening of ^{BN}**D**,[16, 17, 20] this reaction is therefore not self-propagating. Moreover, the applied temperatures of up to 135 °C appear insufficient to overcome the activation barrier and thus to facilitate this transformation.

In contrast, the formation of ^{BN}**B3** requires the migration of an aryl substituent, a transformation that cannot be described via a concerted mechanism. The bicyclo[1.1.0]butane motif present in ^{BN}**V** is widely utilized in thermal, photochemical, or catalyzed strain-release transformations.[46] Its high reactivity is associated with the so-called “inverted” bridgehead bond, in which the smaller lobes of the hybrid orbitals overlap to form the C–C σ-bond, while the larger lobes point outward.[47] The bridgehead bond between the two three-membered rings is susceptible to both

nucleophilic and electrophilic activation and can undergo homolytic cleavage upon exposure to UV light.[48]

In the case of the studied ^{BN}**V**, such homolytic bond cleavage would lead to well-stabilized benzylic radicals, thereby providing a thermodynamically favorable starting point for thermal back reactions (**Scheme 4**).



Scheme 4. Proposal for the mechanism of the thermal ring-opening of ^{BN}**V** taking into account the migration of R^3.

Such intermediates facilitate a radical boron shift to yield the ^{BN}**D** isomer. In the thermal scenario the half-lives of ^{BN}**D** are substantially lower than those of ^{BN}**V**,[19] which is in accordance with the absence of ^{BN}**D** signals in the NMR. However, based on the available data, alternative ring-opening mechanisms, whether concerted or stepwise in nature, cannot be ruled out.

Conclusion

We successfully applied a previously optimized method for the Suzuki cross-coupling of C3-brominated ^{BN}**B** to C3,C5-dibrominated species and synthesized the C3,C5-arylated dihydroazaborinins ^{BN}**B3** in good yields. Due to the two aryl substituents, the absorption wavelengths of these compounds are bathochromically shifted into the UV-A region. Particularly strongly electron-donating groups produce a red shift that extends slightly into the visible spectrum for ^{BN}**B3**$_{NMe2}$. Under broadband irradiation (280–400 nm) these compounds undergo an isomerization to the corresponding benzvalene isomer (^{BN}**V**), with the Dewar isomer (^{BN}**D**) as an intermediate. During this isomerization, the C3-aryl substituent migrates to the adjacent carbon atom. A more detailed study of this photoisomerization using transient absorption spectroscopy further provides a convincing picture of a two-step switching process. Specifically, ^{BN}**B3**$_{NMe2}$ isomerizes cleanly to ^{BN}**D3**$_{NMe2}$ after excitation into its red absorption edge. A second photon targeting ^{BN}**D3**$_{NMe2}$ enables both back-switching to ^{BN}**B3**$_{NMe2}$ and isomerization to ^{BN}**V3**$_{NMe2}$. In contrast, ^{BN}**V3**$_{NMe2}$ displays unprecedented photochemistry, undergoing isomerization to ^{BN}**D3**$_{NMe2}$ upon UV-C irradiation. This photochemical switching between ^{BN}**D3**$_{NMe2}$ and ^{BN}**V3**$_{NMe2}$ involves charge-transfer states, which constitute a plausible pathway to facilitate the C3–C4 boron shift. Given the exceptional thermal stability of ^{BN}**V3**, precise photochemical control of this back reaction is feasible. Taken together, we demonstrate a complete three-state photoswitch with individually addressable isomers. To the best of our

knowledge, this represents the first report of back-switching from ^{BN}**D** without auxiliaries or catalysts, as well as the first ^{BN}**V** derivative with photo switching properties.

Acknowledgements

We are grateful for financial support of this work by the German Research Foundation (DFG) within the Research Unit FOR 5499 “Molecular Solar Energy Management – Chemistry of MOST Systems” (project 496207555). H. F. B. and S. M. B. acknowledge funding from the Fonds der Chemischen Industrie (Kekulé scholarship S.M.B). The computations on the concerted ring opening of ^{BN}**V**$_3$ were performed on theBwForCluster 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. The computations on detachment and attachment densities were carried out on a computational cluster of the group of Prof. Irene Burghardt.

References

1. Wilzbach, K. E.; Ritscher, J. S.; Kaplan, L., Benzvalene, the Tricyclic Valence Isomer of Benzene. *J. Am. Chem. Soc.* **1967,** *89* (4), 1031-1032.
2. Bryce-Smith, D.; Gilbert, A., The organic photochemistry of benzene—I. *Tetrahedron* **1976,** *32* (12), 1309-1326.
3. Johnstone, D. E.; Sodeau, J. R., Matrix-controlled photochemistry of benzene and pyridine. *The Journal of Physical Chemistry* **1991,** *95* (1), 165-169.
4. Harman, P. J.; Kent, J. E.; O'Dwyer, M. F.; Griffith, D. W. T., Photochemistry of benzene isomers. 2. Benzvalene and Dewar benzene. *The Journal of Physical Chemistry* **1981,** *85* (19), 2731-2733.
5. Ward, H. R.; Wishnok, J. S., Vacuum ultraviolet photolysis of benzene. *J. Am. Chem. Soc.* **1968,** *90* (20), 5353-5357.
6. Bryce-Smith, D.; Gilbert, A.; Robinson, D. A., Direct Transformation of the Second Excited Singlet State of Benzene into Dewar-Benzene. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1971,** *10* (10), 745-746.
7. Bettinger, H. F.; Schreiner, P. R.; Schaefer, H. F.; Schleyer, P. v. R., Rearrangements on the C6H6 Potential Energy Surface and the Topomerization of Benzene. *J. Am. Chem. Soc.* **1998,** *120* (23), 5741-5750.
8. Pieri, E.; Lahana, D.; Chang, A. M.; Aldaz, C. R.; Thompson, K. C.; Martínez, T. J., The non-adiabatic nanoreactor: towards the automated discovery of photochemistry. *Chem. Sci.* **2021,** *12* (21), 7294-7307.
9. Dreyer, J.; Klessinger, M., The photochemical Formation of Fulvene from Benzene via Prefulvene–a Theoretical Study. *Chem. Eur. J.* **1996,** *2* (3), 335-341.
10. Van Tamelen, E. E., Valence bond isomers of aromatic systems. *Acc. Chem. Res.* **1972,** *5* (5), 186-192.
11. Woodward, R. B.; Hoffmann, R., The Conservation of Orbital Symmetry. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1969,** *8* (11), 781-853.
12. Havenith, R. W. A.; Jenneskens, L. W.; van Lenthe, J. H., Disrotatory versus conrotatory electrocyclic ring opening of Dewar benzene: the conrotatory pathway is preferred and does not involve trans-benzene. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **1999,** *492* (1), 217-224.
13. Houk, K. N.; Li, Y.; Evanseck, J. D., Transition Structures of Hydrocarbon Pericyclic Reactions. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1992,** *31* (6), 682-708.
14. Kaplan, L.; Wilzbach, K. E., Photolysis of benzene vapor. Benzvalene formation at wavelengths 2537-2370 A. *J. Am. Chem. Soc.* **1968,** *90* (12), 3291-3292.
15. Brough, S. A.; Lamm, A. N.; Liu, S.-Y.; Bettinger, H. F., Photoisomerization of 1,2-Dihydro-1,2-Azaborine: A Matrix Isolation Study. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012,** *51* (43), 10880-10883.
16. Edel, K.; Yang, X.; Ishibashi, J. S. A.; Lamm, A. N.; Maichle-Mössmer, C.; Giustra, Z. X.; Liu, S.-Y.; Bettinger, H. F., The Dewar Isomer of 1,2-Dihydro-1,2-azaborinines: Isolation, Fragmentation, and Energy Storage. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018,** *57* (19), 5296-5300.
17. Biebl, S. M.; Richter, R. C.; Ströbele, M.; Fleischer, I.; Bettinger, H. F., High energy density dihydroazaborinine dyads and triad for molecular solar thermal energy storage. *Chem. Sci.* **2025,** *16* (33), 15231-15238.
18. Marwitz, A. J. V.; Matus, M. H.; Zakharov, L. N.; Dixon, D. A.; Liu, S.-Y., A Hybrid Organic/Inorganic Benzene. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009,** *48* (5), 973-977.

19. Biebl, S. M.; Ziemann, P.; Ströbele, M.; Bettinger, H. F., Mechanistic Insight into the Thermal Ring Opening of the Dewar Isomer of 1,2-Dihydro-1,2-azaborinines. *JACS Au* **2025**.
20. Richter, R. C.; Biebl, S. M.; Einholz, R.; Walz, J.; Maichle-Mössmer, C.; Ströbele, M.; Bettinger, H. F.; Fleischer, I., Inside Cover: Facile Energy Release from Substituted Dewar Isomers of 1,2-Dihydro-1,2-Azaborinines Catalyzed by Coinage Metal Lewis Acids (Angew. Chem. Int. Ed. 30/2024). *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024,** *63* (30), e202411078.
21. Ozaki, T.; Bentley, S. K.; Rybansky, N.; Li, B.; Liu, S.-Y., A BN-Benzvalene. *J. Am. Chem. Soc.* **2024,** *146* (36), 24748-24753.
22. Ozaki, T.; Liu, S.-Y., Boron-Nitrogen-Containing Benzene Valence Isomers. *Chem. Eur. J.* **2024,** *30* (55), e202402544.
23. Maier, G.; Schneider, M., A Direct Cyclobutene-Bicyclobutane Valence Isomerization. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1973,** *12* (2), 162-163.
24. Hussain, Z.; Einholz, R.; Biebl, S. M.; Franz, E.; Müller, A.; Dreuw, A.; Bettinger, H. F.; Brummel, O.; Libuda, J., Heterogeneously Catalyzed Energy Release in Azaborinine-based Molecular Solar Thermal Systems. *Top. Catal.* **2025**.
25. Wang, Z.; Erhart, P.; Li, T.; Zhang, Z.-Y.; Sampedro, D.; Hu, Z.; Wegner, H. A.; Brummel, O.; Libuda, J.; Nielsen, M. B.; Moth-Poulsen, K., Storing energy with molecular photoisomers. *Joule* **2021,** *5* (12), 3116-3136.
26. Bettinger, H. F.; Hauler, O., Ring opening of 2-aza-3-borabicyclo[2.2.0]hex-5-ene, the Dewar form of 1,2-dihydro-1,2-azaborine: stepwise versus concerted mechanisms. *Beilstein J. Org. Chem.* **2013,** *9*, 761-766.
27. Su, M.-D., Mechanistic Investigations on the Photoisomerization Reactions of 1,2-Dihydro-1,2-Azaborine. *Chem. Eur. J.* **2013,** *19* (29), 9663-9667.
28. Zimmermann, G.; Nüchter, M.; Remmler, M.; Findeisen, M.; Hopf, H.; Ernst, L.; Mlynek, C., Das Thermogramm einer C6H6-Chemie im Temperaturbereich von 450 bis 730°C. *Chem. Ber.* **1994,** *127* (9), 1747-1753.
29. Kim, J.; Moon, J.; Lim, J. S., Theoretical Investigation of the Reaction Mechanism of the Photoisomerization of 1,2-Dihydro-1,2-azaborine. *ChemPhysChem* **2015,** *16* (8), 1670-1675.
30. Jeong, S.; Park, E.; Kim, J.; Kim, K. H., Ultrafast photoisomerization mechanism of azaborine revealed by nonadiabatic molecular dynamics simulations. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2023,** *25* (26), 17230-17237.
31. Arpa, E. M.; Stafström, S.; Durbeej, B., Photochemical formation of the elusive Dewar isomers of aromatic systems: why are substituted azaborines different? *Physical Chemistry Chemical Physics* **2024,** *26* (15), 11295-11305.
32. Yang, K.; Mao, Y.; Zhang, Z.; Xu, J.; Wang, H.; He, Y.; Yu, P.; Song, Q., Construction of C-B axial chirality via dynamic kinetic asymmetric cross-coupling mediated by tetracoordinate boron. *Nat. Commun* **2023,** *14* (1), 4438.
33. Liu, Z.-q.; Fang, Q.; Wang, D.; Cao, D.-x.; Xue, G.; Yu, W.-t.; Lei, H., Trivalent Boron as an Acceptor in Donor–π–Acceptor-Type Compounds for Single- and Two-Photon Excited Fluorescence. *Chem. Eur. J.* **2003,** *9* (20), 5074-5084.
34. Aydogan-Sun, Y.; Horz, M.; Weber, R.; Heinz, M.; Braun, M.; Heckel, A.; Burghardt, I.; Wachtveitl, J., Energy transfer booster: how a leaving group controls the excited state pathway within a caging BASHY–BODIPY dyad. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2025,** *27* (10), 5064-5079.

35. Ma, L.; Kuang, Z.; Zhang, H.; Wan, Y.; Guo, Y.; Xia, A.; Li, Y., Modulating the Charge Transfer Coupling in Boron-Dipyrromethene Homodimers by π-Bridge Units. *The Journal of Physical Chemistry B* **2025,** *129* (13), 3428-3435.
36. Dong, J.; Chen, L.; Yang, D.-T., Rethinking boron's role in intramolecular charge transfer: from an acceptor to a donor–acceptor regulator. *Chem. Sci.* **2025,** *16* (22), 9577-9603.
37. Aydogan-Sun, Y.; Egyed, A.; Winter, A. H.; Wachtveitl, J., Breaking Bonds with Short-Wave Infrared Light: BODIPY Photocages for Two-Photon Activation in the 900–1500 nm NIR-II Window. *J. Am. Chem. Soc.* **2025,** *147* (31), 28002-28014.
38. Yang, J.; Ding, W.-L.; Li, Q.-S.; Li, Z.-S., Incorporation of a Boron–Nitrogen Covalent Bond Improves the Charge-Transport and Charge-Transfer Characteristics of Organoboron Small-Molecule Acceptors for Organic Solar Cells. *Molecules* **2023,** *28* (2), 811.
39. Scholz, A. S.; Massoth, J. G.; Stoess, L.; Bolte, M.; Braun, M.; Lerner, H.-W.; Mewes, J.-M.; Wagner, M.; Froitzheim, T., NBN- and BNB-Phenalenyls: the Yin and Yang of Heteroatom-doped π Systems. *Chem. Eur. J.* **2024,** *30* (27), e202400320.
40. Slavov, C.; Hartmann, H.; Wachtveitl, J., Implementation and Evaluation of Data Analysis Strategies for Time-Resolved Optical Spectroscopy. *Anal. Chem.* **2015,** *87* (4), 2328-2336.
41. Ali, F.; Gehrmann, E.; Zhang, T.; Kashif, Q. Q.; Anand, R. K.; Phillips, D. L.; Winter, A. H., Symmetry-breaking photoinduced charge transfer state in a near-IR absorbing meso-linked BODIPY dimer. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2025,** *27* (20), 10730-10738.
42. Dong, Y.; Elmali, A.; Zhao, J.; Dick, B.; Karatay, A., Long-Lived Triplet Excited State Accessed with Spin–Orbit Charge Transfer Intersystem Crossing in Red Light-Absorbing Phenoxazine-Styryl BODIPY Electron Donor/Acceptor Dyads. *ChemPhysChem* **2020,** *21* (13), 1388-1401.
43. Dewar, M. J. S.; Kirschner, S., Conversion of benzvalene to benzene. *J. Am. Chem. Soc.* **1975,** *97* (10), 2932-2933.
44. Merz, K. M.; Scott, L. T., The C6H6 potential-energy surface: automerization of benzene. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993,** (4), 412-414.
45. Palmer, I. J.; Ragazos, I. N.; Bernardi, F.; Olivucci, M.; Robb, M. A., An MC-SCF study of the S1 and S2 photochemical reactions of benzene. *J. Am. Chem. Soc.* **1993,** *115* (2), 673-682.
46. Koo, Y.; Jeong, J.; Hong, S., Recent Advances in Catalytic Asymmetric Transformations of Bicyclobutane: A Versatile Building Block for Enantiopure Bioisosteric Molecules. *ACS Catalysis* **2025,** *15* (10), 8078-8093.
47. Laplaza, R.; Contreras-Garcia, J.; Fuster, F.; Volatron, F.; Chaquin, P., Dependence of hydrocarbon sigma CC bond strength on bond angles: The concepts of “inverted”, “direct” and “superdirect” bonds. *Computational and Theoretical Chemistry* **2022,** *1207*, 113505.
48. Kelly, C. B.; Milligan, J. A.; Tilley, L. J.; Sodano, T. M., Bicyclobutanes: from curiosities to versatile reagents and covalent warheads. *Chem. Sci.* **2022,** *13* (40), 11721-11737.

Supporting Information

Switching Shapes: Reversible Three Species Photoisomerization of Substituted 1,2-Dihydro-1,2-azaborinines

Sonja M. Biebl,[a†] Jonas Lienert,[b†] Markus Ströbele,[c] Josef Wachtveitl,[b,*] Holger F. Bettinger[a,*]

Table of Contents

1. Methods 4

2. Analytics 5

3. Synthesis 8

3,5-Dibromo-1-(*tert*-butyldimethylsilyl)-2-pentamethylphenyl-1,2-dihydro-1,2-azaborine . 8

Catalytic system 13

Substrate scope (boronic acid) 13

100 µmol experiments (^{BN}B3) 14

NMR data of ^{BN}**B3$_{H}$** 15

NMR data of ^{BN}**B3$_{Me}$** 19

NMR data of ^{BN}**B3$_{OMe}$** 23

NMR data of ^{BN}**B3$_{SMe}$** 27

NMR data of ^{BN}**B3$_{NMe2}$** 31

NMR data of ^{BN}**B3$_{CF3}$** 35

NMR data of ^{BN}**B3$_{Br}$** 40

4. Irradiation experiments 44

^{BN}V3 scope 45

NMR data of ^{BN}**V3$_{H}$** 46

NMR data of ^{BN}**V3$_{Me}$** 51

NMR data of ^{BN}**V3$_{OMe}$** 54

NMR data of ^{BN}**V3$_{SMe}$** 57

NMR data of ^{BN}**V3$_{NMe2}$** 60

5. Kinetic experiments 63

Sample preparation 63

Experimental details 63

Determination of the reaction order 63

Time dependence (0. order kinetic) 64

Time dependence (1. order kinetic) 64
Time dependence (2. order kinetic) 65
Order of the thermal cycloreversion of ^{BN}**V3** 66
Arrhenius treatment of the measured data 68
6. Thermal cycloreversion of ^{BN}V3 71
NMR data of ^{BN}**B4**$_{NMe2}$ 72
7. Crystal structures 76
8. Computations 83
Relative energies of the optimized structures (B3LYP/6-311+G(d,p)) 83
IRC – concerted ring opening 99
9. Ultrafast Spectroscopy 100
References 101

1. Methods

Synthesis: Unless otherwise noted, all experiments were carried out under inert conditions using Schlenk technique with argon or nitrogen as the protective gas or in a glove box (UNIlab Pro, MBraun). Glassware was dried before use by heating. Commercial triethylamine (water content ~ 0.2%) was refluxed over KOH for two hours and then distilled before use. The remaining chemicals used were employed as received from the manufacturer without further purification. Anhydrous solvents were obtained from Thermo Fisher Scientific Inc., Acros Organics B.V. B.A., Sigma-Aldrich or, in the case of dichloromethane, diethyl ether, n-hexane, tetrahydrofuran and toluene, from an SPS-800 solvent drying system by the manufacturer MBraun.

Spectral deconvolution: Pure Spectra of $^{BN}\mathbf{B}_{\mathbf{NMe2}}$ and $^{BN}\mathbf{V}_{\mathbf{NMe2}}$ are obtained, the former as the starting compound and the latter after intense UV radiation as indicated by NMR experiments. These spectra are then fitted with multiple Gaussian functions. Solvent-subtracted fits consisting of four Gaussians for $^{BN}\mathbf{B}_{\mathbf{NMe2}}$ (or three Gaussians for $^{BN}\mathbf{V}_{\mathbf{NMe2}}$) are then used to deconvolute spectra additionally containing the third isomer, BND_{NMe2}. Figure S1c shows a spectrum prepared by 395 and 375 nm LEDs with a NMR determined ratio of $^{BN}\mathbf{B}_{\mathbf{NMe2}}/^{BN}\mathbf{D}_{\mathbf{NMe2}}/^{BN}\mathbf{V}_{\mathbf{NMe2}}$ 15/32/53. Scaling $^{BN}\mathbf{B}_{\mathbf{NMe2}}$ and $^{BN}\mathbf{V}_{\mathbf{NMe2}}$ fits according to these amplitudes and subtracting them from the original data yields a spectrum with only $^{BN}\mathbf{D}_{\mathbf{NMe2}}$ present. These remains are then fitted by two Gaussians to obtain a pure $^{BN}\mathbf{D}_{\mathbf{NMe2}}$ fit. The deconvolution ratio of these fits is then $^{BN}\mathbf{B}_{\mathbf{NMe2}}/^{BN}\mathbf{D}_{\mathbf{NMe2}}/^{BN}\mathbf{V}_{\mathbf{NMe2}}$ 25/30/45, which is in good agreement with the NMR ratios mentioned above. Differences most likely stem from the difficult subtraction of solvent contributions.

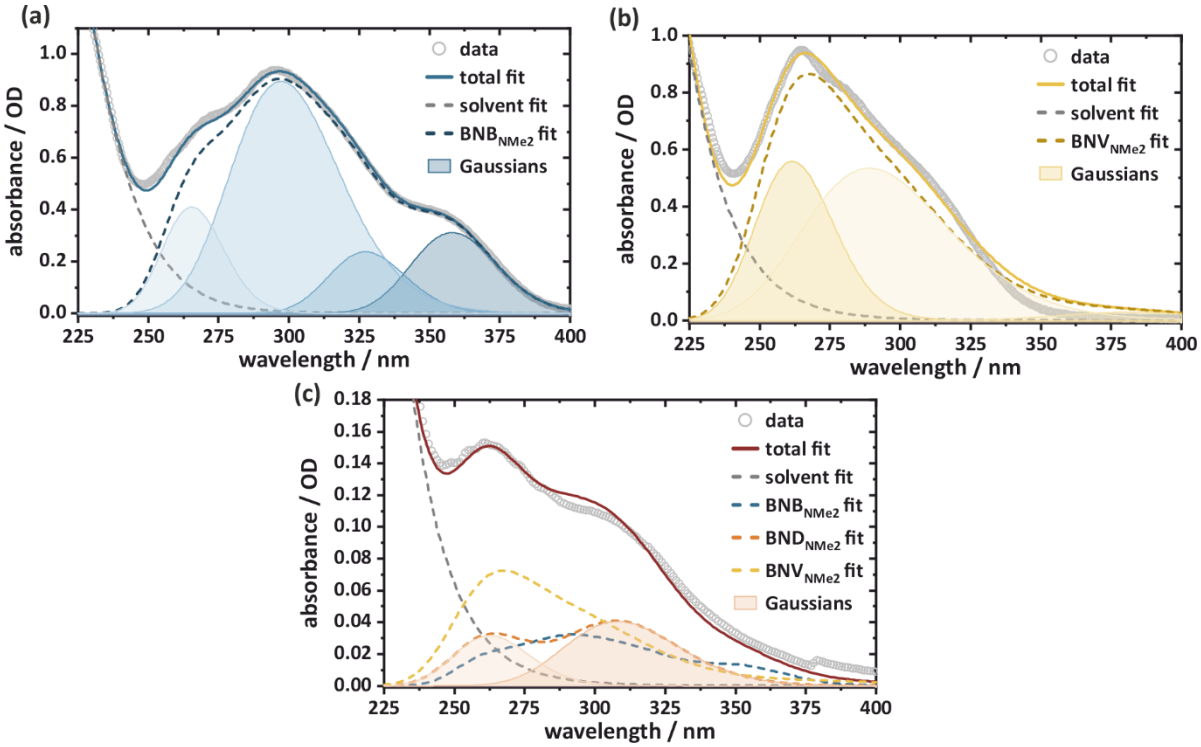


Figure S1: Deconvolution of a pure **BNB$_{NMe2}$** (a) and **BNV$_{NMe2}$** (b) spectrum, fitted by four/three Gaussians for the compound and an additional Gaussian for the solvent. (c) Scaling the **BNB$_{NMe2}$** and **BNV$_{NMe2}$** fits according to NMR data and subtracting them from a 375 nm PSS leaves pure **BND$_{NMe2}$** to be fitted with two Gaussians.

2. Analytics

NMR Spectroscopy: The acquisition of ^{1}H, ^{13}C-{^{1}H}, and ^{11}B-{1H} NMR spectra were performed on a Bruker Advance III HD 400 MHz instrument (^{1}H spectra) at 101 MHz (^{13}C-{^{1}H} spectra), and 128 MHz (^{11}B-{1H} spectra). Complementarily, spectra of these nuclei were recorded on a Bruker Advance III HD 300 MHz NanoBay at 300 MHz (^{1}H spectra), 76 MHz (^{13}C-{^{1}H} spectra), and 96 MHz (^{11}B-{1H} spectra). For high-temperature NMR measurements (kinetic experiments) a Bruker AvanceIII HEX 400 spectrometer was employed. The 2D characterizations were carried out using a Bruker Avance III HDX 600 spectrometer with a measuring frequency of 600 MHz (^{1}H spectra), 151 MHz (^{13}C-{^{1}H} spectra) or 192 MHz (^{11}B-{1H} spectra) and on a Bruker Avance III HDX 700 with a measuring frequency of 700 MHz (^{1}H spectra) or 176 MHz (^{13}C-{^{1}H} spectra). All obtained NMR spectra were referenced to the solvent peak. Deuterated dichloromethane (5.32 ppm), benzene (7.16 ppm), chloroform (7.26 ppm), cyclohexane (1.38 ppm), or mesitylene (2.26 ppm) from Sigma-Aldrich or Deutero were used for referencing.

MPLC Chromatography: Column chromatographic purifications were performed using the puriFlash 430 in combination with pre-packed silica gel columns (particle size: 30 μm) from Interchim. Detection was carried out using a puriFlash One Series UV detector (DAD 200-600 nm) from the same manufacturer.

All solvents used were of HPLC-grade purity. Solvent mixtures are indicated as V/V ratio.

GPC Chromatography: The size exclusion chromatography was conducted on a Recycling Preparative HPLC and GPC (LaboAC LC-7080 Plus II) device and a JAIGEL-2.5 HR Plus column both from Japan Analytical Industrie Co.

UV/VIS Spectroscopy: For determining the absorption maxima of the presented 1,2-substituted 1,2-dihydro-1,2-azaborinines, a Specord S600 from Analytik Jena was used, operated with the accompanying Specord software (Version 2.0.2). The wavelength range covered was from 180 nm to 960 nm. All solvents used had a cut-off wavelength below 250 nm and were water- and oxygen-free.

(NMR-)Irradiation experiments: As light source an Osram HBO-500-W/2 high pressure mercury lamp in an Oriel housing with quartz optics and a dichroic mirror (280-400 nm or 230-260 nm) was applied. Additional filters from *Schott* were used as indicated in the experimental section. Alternatively heatsink mounted, collimated LEDs (M395L5, M385L3, M375L4, M365L3, M340L5, M325L5, M300L4, M280L6) from Thorlabs GmBH were used and focused with a telescope and a plano-cylindrical lens. Photostationary states for UV-Vis and Ultrafast transient absorption analysis were reached using the same LEDs.

The samples for the kinetic studies prepared in quartz glas J.-Young-NMR tubes as the reaction vessel.

X-Ray Crystallography: Crystaly suitable for X-Ray diffraction were grown by evaporation with *n*-hexane and dichloromethane at room temperature. Single crystals were selected, coated with Parabar 10312 and fixed on a microloop.

Data were collected on a XtaLAB Synergy, Dualflex, HyPix diffractometer using *w* scans with Cu K_a radiation. The crystal was kept at a steady temperature during data collection. The diffraction pattern was indexed and the total number of runs and images was based on the strategy calculation from the program CrysAlisPro 1.171.42.49, which was also used for refining the unit cell. The structure was solved with the **ShelXT** 2018/2 solution program[1-3]

using dual methods and by using **Olex2** 1.5-ac5-024 as the graphical interface.[4] The model was refined with **olex2.refine** 1.5-ac5-024 using full matrix least squares minimisation on $\boldsymbol{F^2}$.[5]

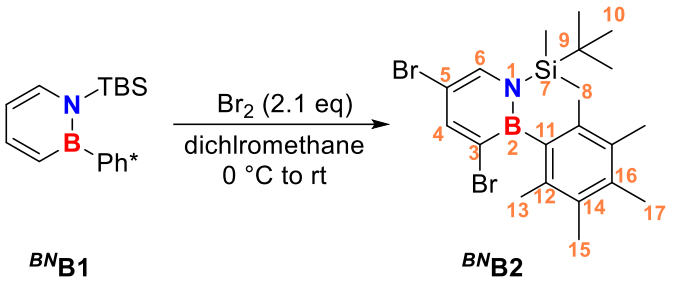
Mass spectrometry: High resolution mass spectra were recorded on a HR-ESI/APCI-TOF device (maXis 4G, Bruker) or a HR-ESI-Orbitrap-MS (Q exactive HF, Thermo Scientific) for ESI ionization. The sample was dissolved in dichloromethane and injection was carried out using a syringe pump.

Ultrafast transient absorption spectroscopy: The laser system providing the fundamental beam is based on a Spitfire ACE 120 from Spectra Physics with 800 nm, 6 W, 1 kHz, 100 fs. It is split into pump and probe beams. Excitation of samples with specific wavelengths is achieved by a classic two-stage NOPA setup with prisms for pulse compression and sum-frequency generation for UV pulses. Probe beams are generated through a supercontinuum in a CaF_2 crystal, pumped with the fundamental of 800 nm for Vis and with 400 nm for UV white light. During a measurement, the pump-probe probe scheme is detected in a TecSpec MMS UV-VISII Spectrometer by Tec5 AG.

3. Synthesis

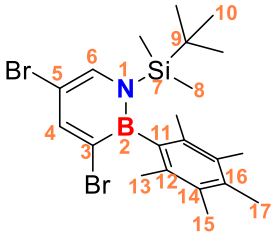
1-(*tert*-Butyldimethylsilyl)-2-mesityl-1,2-dihydro-1,2-azaborine (**1**) was synthesized according to Richter *et al*.[6]

3,5-Dibromo-1-(*tert*-butyldimethylsilyl)-2-pentamethylphenyl-1,2-dihydro-1,2-azaborine



^{BN}**B1** ^{BN}**B2**

The synthesis is based on a procedure by Bettinger *et al*.[7] 1-(*tert*-butyldimethylsilyl)-2-pentamethylphenyl-1,2-dihydro-1,2-azaborine (^{BN}**B1**) (0.8385 g, 2.5 mmol, 1 eq) was solved in dichloromethane (10 mL) and cooled to 0 °C. A solution of bromine (0.265 mL, 5.2 mmol, 2.1 eq) in dichloromethane (10 mL) was added dropwise over 1 h. The reaction mixture was stirred for 30 minutes at 0 °C. The solution was allowed to reach room temperature and stirred for another 30 minutes, before a saturated solution of Na_2S0_3 (20 mL) was added. The aqueous layer was extracted three times with *n*-hexane (15 mL) and the combined organic layers were dried over $MgSO_4$. After removing of the solvent, the crude product was purified by column chromatography (silica, *n*-hexane/dichloromethane gradient). The product was obtained as colorless solid/crystals (1.1549 g, 94%).



^{BN}B2

$C_{21}H_{32}BBr_2NSi$ (497.20 g/mol)

^{1}H-NMR (700 MHz, **CD_2Cl_2**): δ = 7.98 (d, $^4J_{HH}$ = Hz, 1H, H-4), 7.59 (d, $^4J_{HH}$ = Hz, 1H, H-6), 2.26 (s, 3H, H-17), 2.18 (s, 6H, H-15), 2.00 (s, 6H, H-13), 0.91 (s, 9H, H-10), -0.06 (s, 6H, H-8) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (100 MHz, **CD_2Cl_2**): δ = 149.6, 139.5, 138.3, 134.8, 134.6, 132.9, 131.9, 104.2, 27.4, 21.7, 19.4, 16.7, 16.1, -3.1 ppm.

^{11}B-{^{1}H}-NMR (128 MHz, **CD_2Cl_2**): δ = 40.5 ppm.

HR-MS (APCI): m/z calc. For [M+Na]+ 518.06624, found 518.06624.

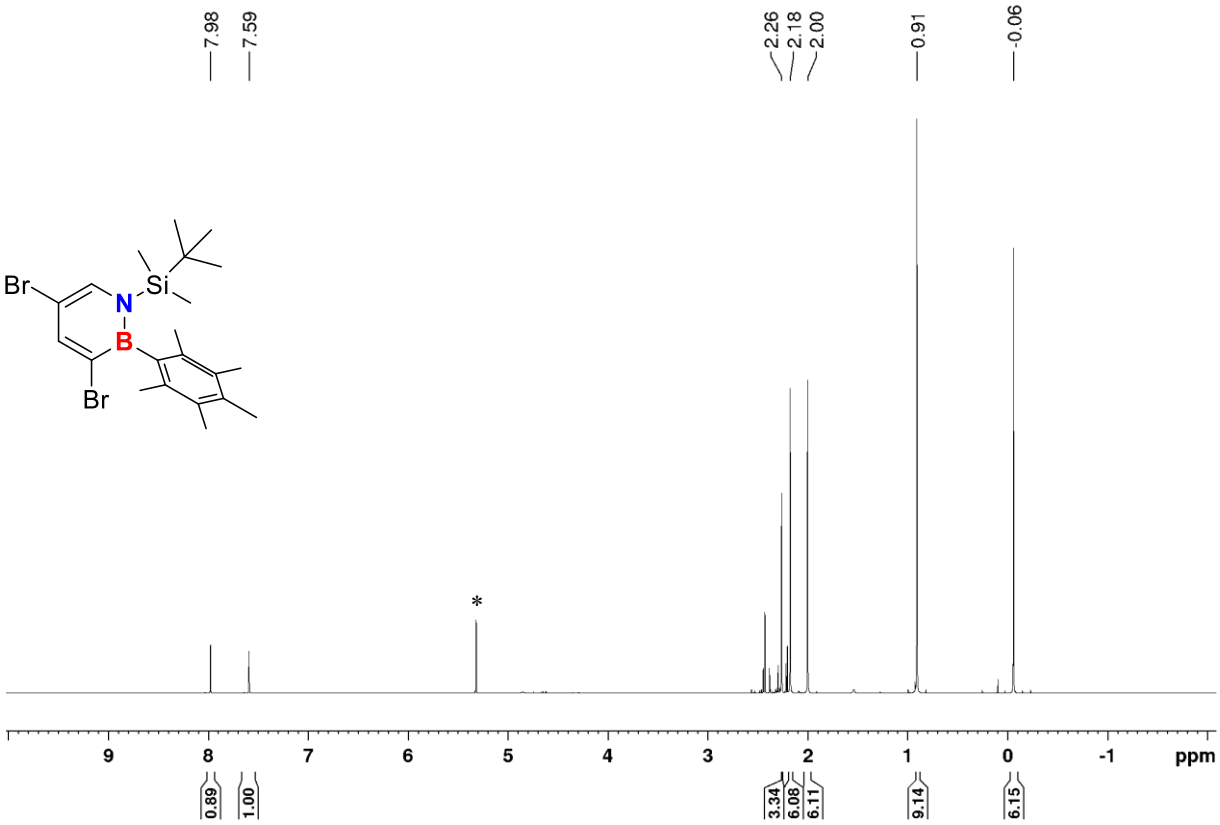


Figure S2. ^{1}H-NMR spectrum of compound ^{BN}**B2** in CD_2Cl_2 measured at a 700 MHz spectrometer. The solvent signal is marked with an asterisk.

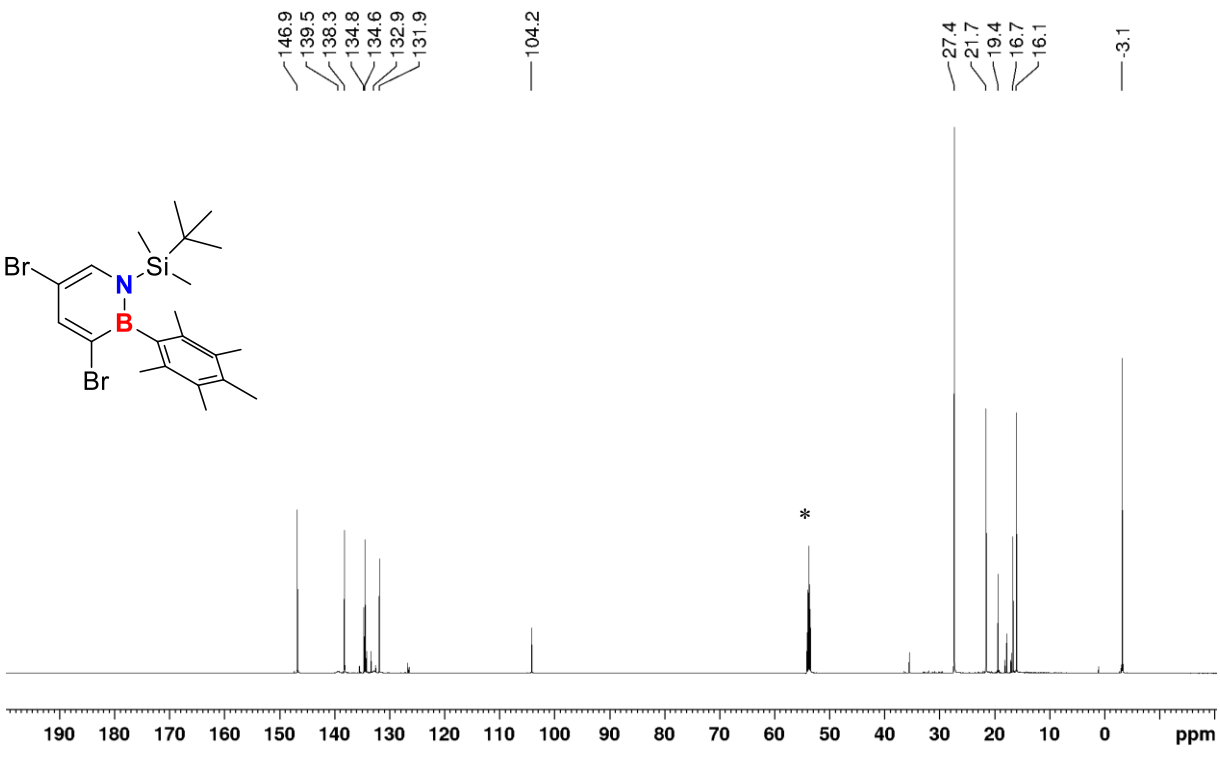


Figure S3. . ^{13}C-{^{1}H}-NMR spectrum of compound ^{BN}**B2** in CD_2Cl_2 measured at a 700 MHz spectrometer. The solvent signal is marked with an asterisk.

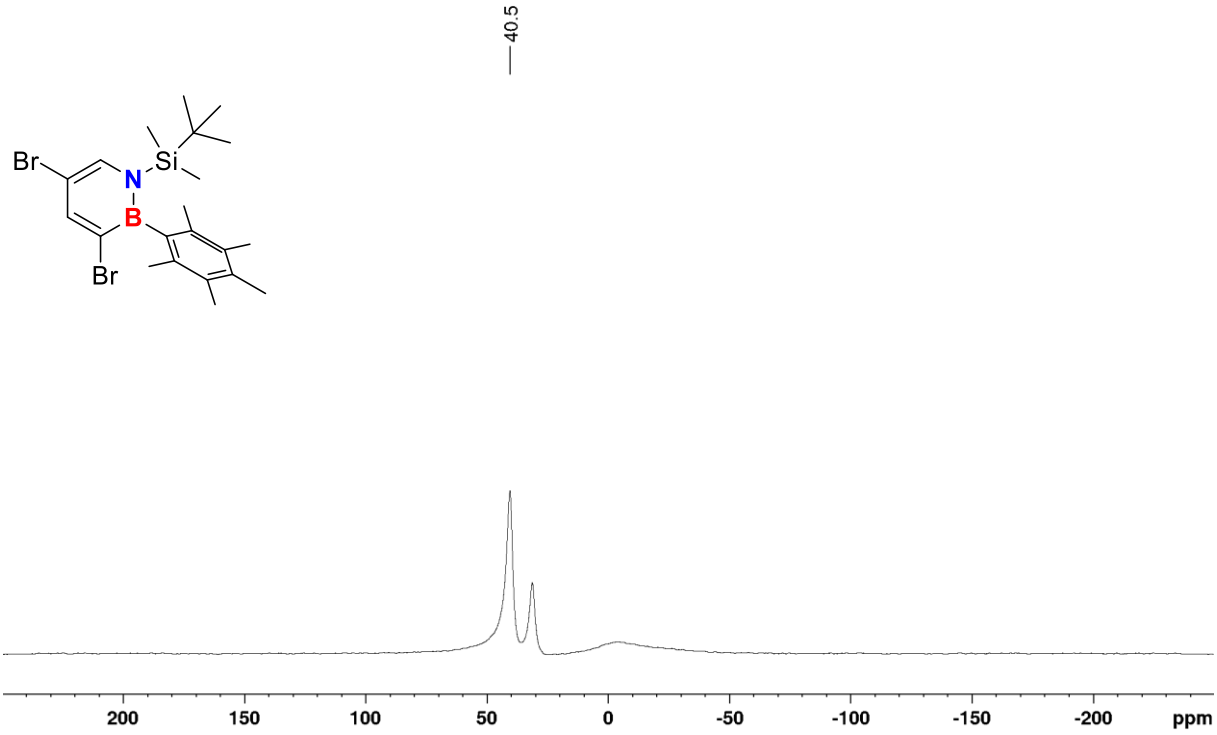


Figure S4. ^{11}B-{^{1}H}-NMR spectrum of compound ^{BN}**B2** in CD_2Cl_2 measured at a 400 MHz spectrometer.

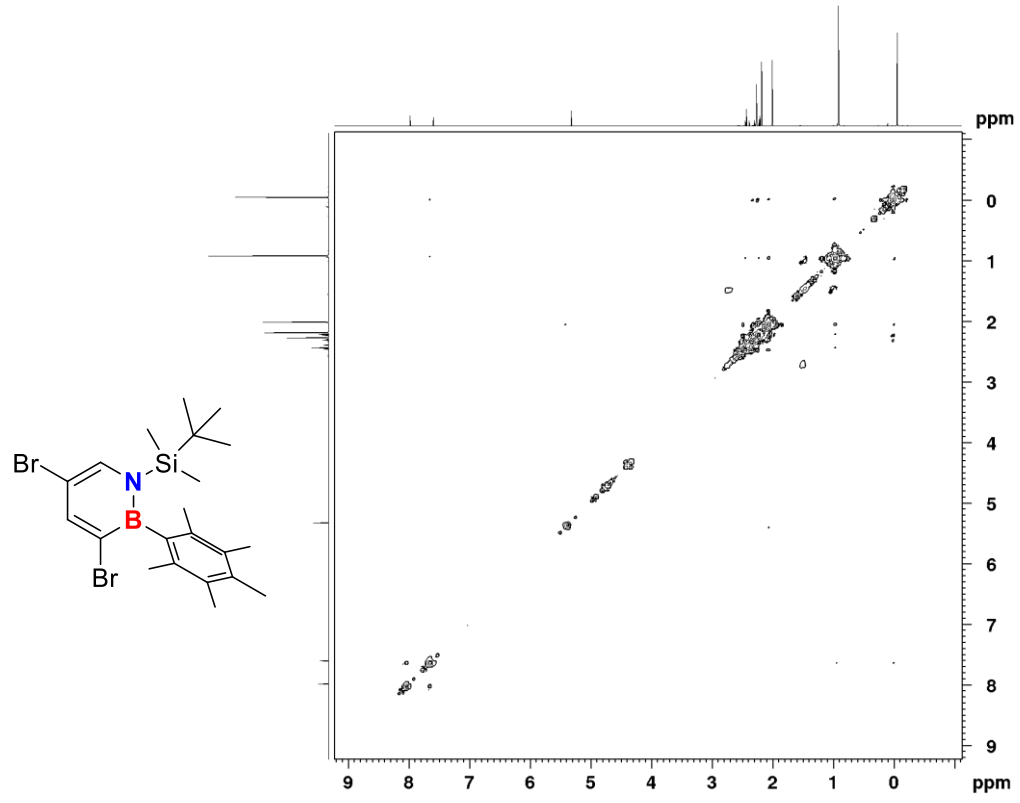


Figure S5. ^{1}H-^{1}H-COSY-NMR spectrum of compound ^{BN}**B2** in CD_2Cl_2 measured at a 700 MHz spectrometer.

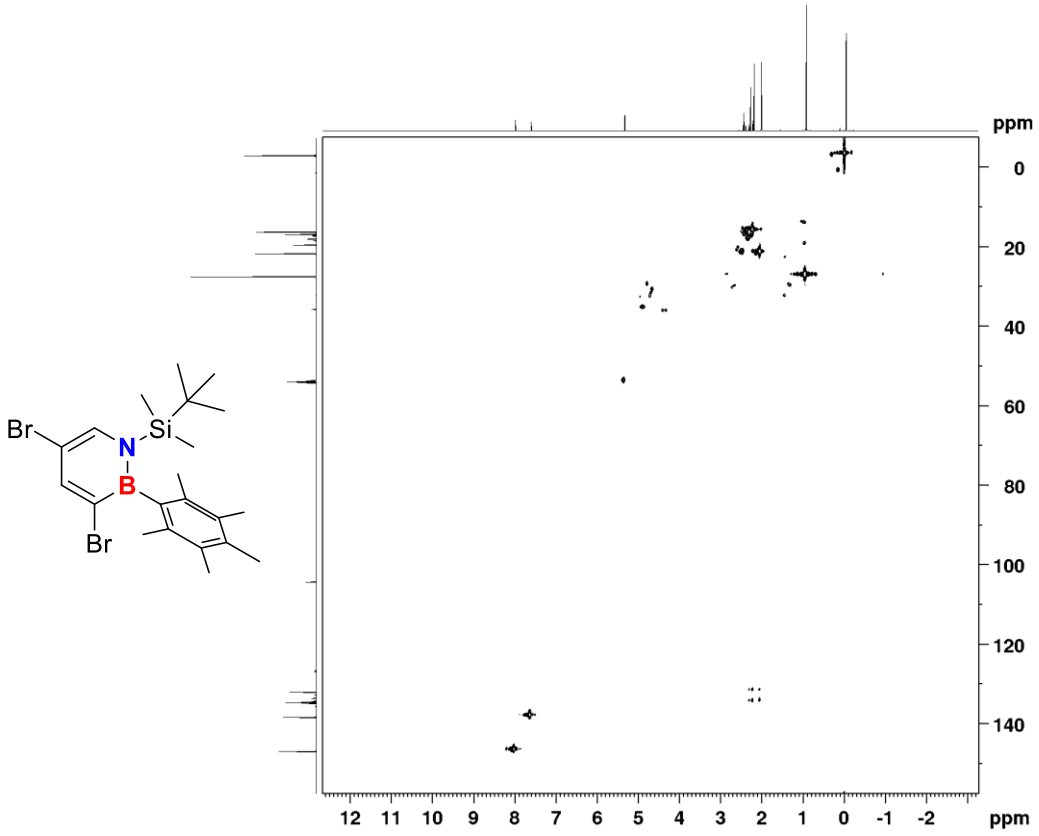


Figure S6. ^{1}H-^{13}C-HSQC-NMR spectrum of compound ^{BN}**B2** in CD_2Cl_2 measured at a 700 MHz spectrometer.

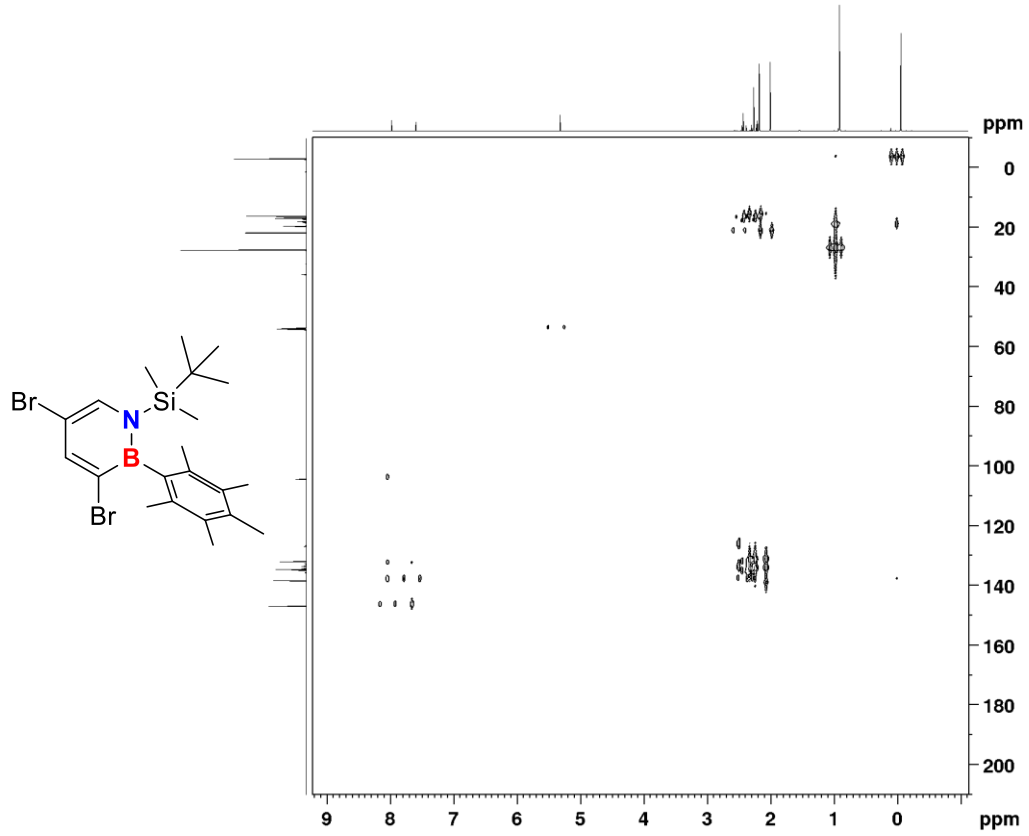
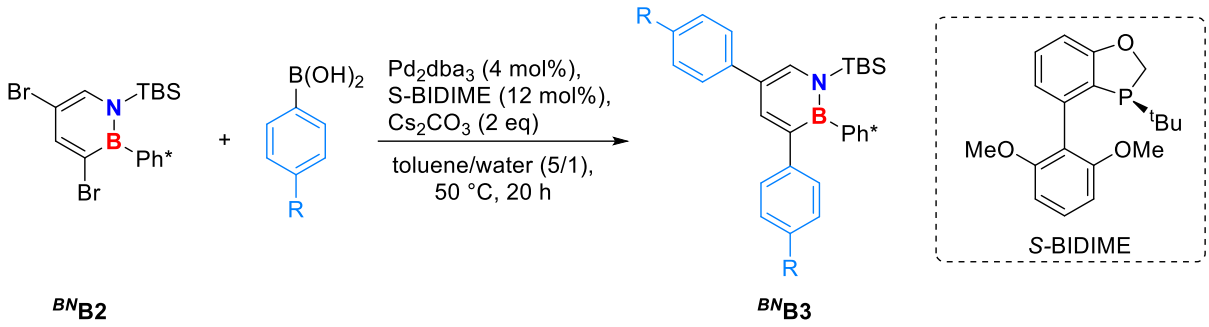


Figure S7. ^{1}H-^{13}C-HMBC-NMR spectrum of compound ^{BN}**B2** in CD_2Cl_2 measured at a 700 MHz spectrometer.

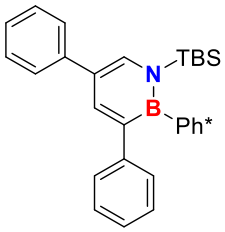
Catalytic system

The composition of the catalytic system is identical to previously optimized reaction conditions form the Suzuki coupling of the C3 position of dihydroazaborinins developed in our group.[7]

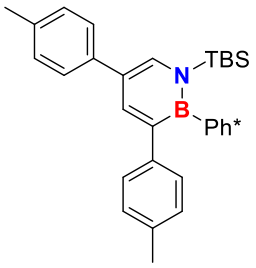


^{BN}**B2** ^{BN}**B3**

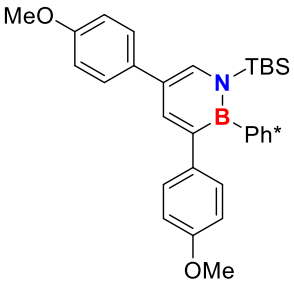
Substrate scope (boronic acid)



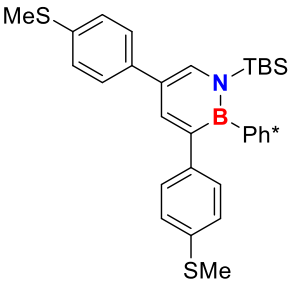
70%



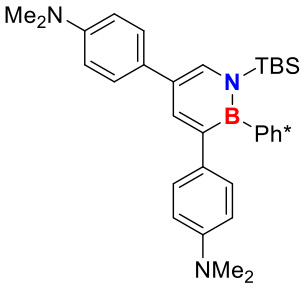
75%



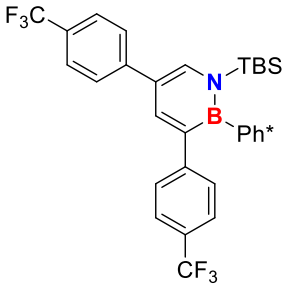
88%



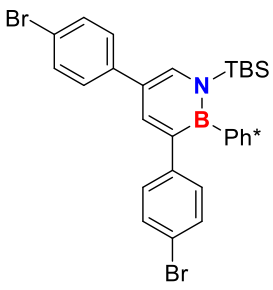
87%



64%



68%

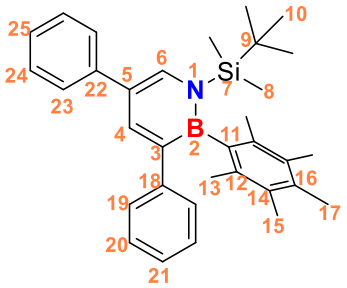


3%

100 µmol experiments (^{BN}B3)

3,5-Dibromo-1-(*tert*-butyldimethylsilyl)-2-pentamethylphenyl-1,2-dihydro-1,2-azaborinine (0.05 g, 0.1 mmol, 1 eq), 4-R-phenylboronic acid (0.13 mmol, 1.3 eq), dry Cs_2CO_3 (0.065 g, 2 mmol, 2 eq), $Pd_2(dba)_3$ (3.7 mg, 0.004 mmol, 4 mol%) and S-BIDIME (4 mg, 0.012 mmol, 12 mol%) were solved in dry, degassed toluene (1.5 mL) and degassed water (0.3 mL). The reaction mixture was allowed to stir for 16 h at 50 °C. Distilled water (2 mL) was added and the aqueous layer was extracted three times with *n*-hexane (2 mL). The combined organic layers were dried over $MgSO_4$. After removing of the solvent, the crude product was purified by column chromatography (silica, n-hexane/dichloromethane gradient). The product was obtained as colorless solid in the case of ^{BN}**B3$_{H}$**, ^{BN}**B3$_{Me}$**, ^{BN}**B3$_{OMe}$**, ^{BN}**B3$_{SMe}$**, ^{BN}**B3$_{CF3}$** and ^{BN}**B3$_{Br}$**. Compound ^{BN}**B3$_{NMe2}$** was a pale-yellow solid.

NMR data of ***$^{BN}B3_H$***



$^{BN}B3_H$

$C_{33}H_{42}BNSi$ (491.60 g/mol)

^{1}H-NMR (400 MHz, **CD_2Cl_2**): δ = 7.77 (d, $^4J_{HH}$ = 1.39 Hz, 1H, H-4), 7.67 (d, $^4J_{HH}$ = 1.39 Hz, 1H, H-6), 7.47 (m, 2H, H-19), 7.28 (m, 2H, H-24), 7.15 (m, 1H, H-23), 6.90 (m, 5H, H-19/H-20), 2.18 (s, 3H, H-17), 2.06 (s, 6H, H-15), 1.94 (s, 6H, H-13), 0.95 (s, 9H, H-10), -0.01 (s, 6H, H-8) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (100 MHz, **CD_2Cl_2**): δ = 146.3 (C4), 142.4, 141.7 (C6), 141.6, 136.3, 135.0, 133.9, 131.7, 129.1, 128.8, 127.6, 127.0, 126.6, 125.9, 125.5, 32.5, 28.1, 27.0, 26.8, 23.5, 22.2, 19.9, 16.7, 16.1, 14.1, -2.6 ppm.

^{11}B-{^{1}H}-NMR (128 MHz, **CD_2Cl_2**): δ = 39.9 ppm.

HR-MS (ESI): m/z calc. For [M+Na]+ 514.30779, found 514.30816.

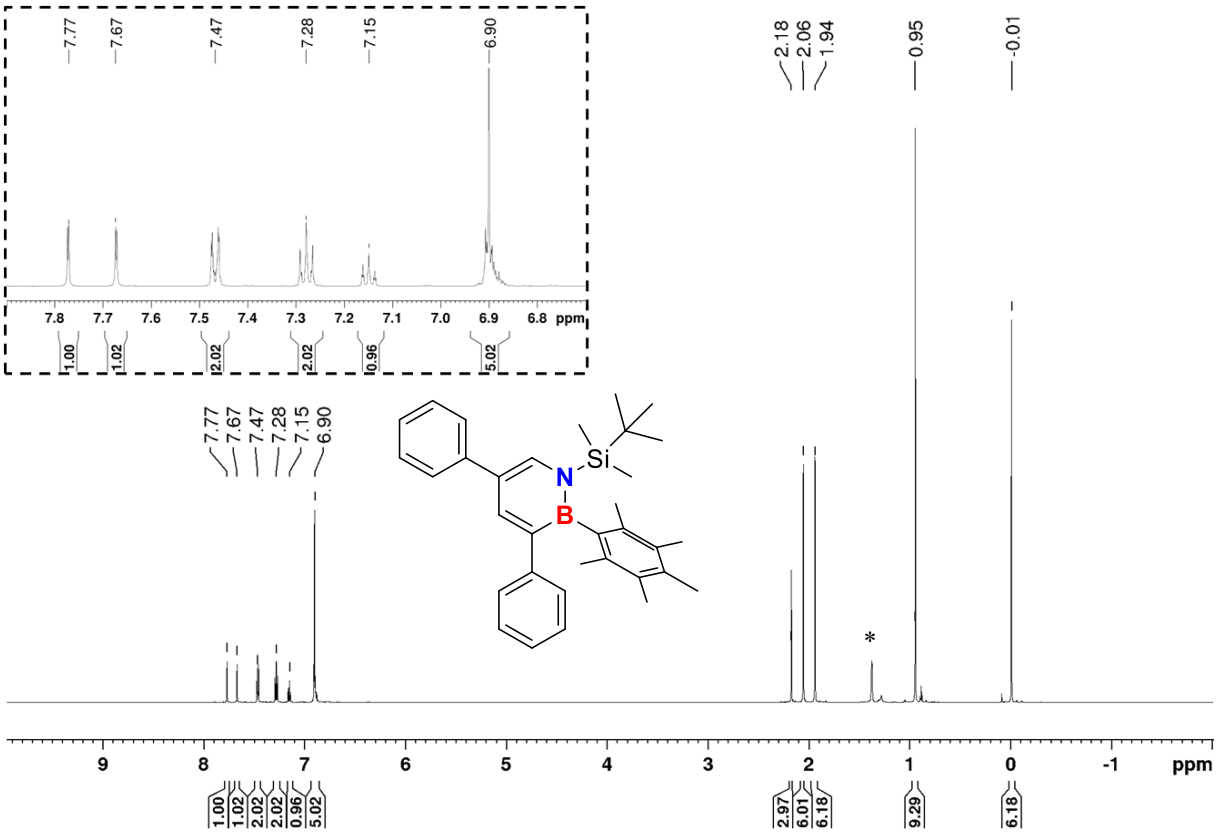


Figure S8. ^{1}H-NMR spectrum of compound ^{BN}**B3$_{H}$** in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer. The solvent signal is marked with an asterisk.

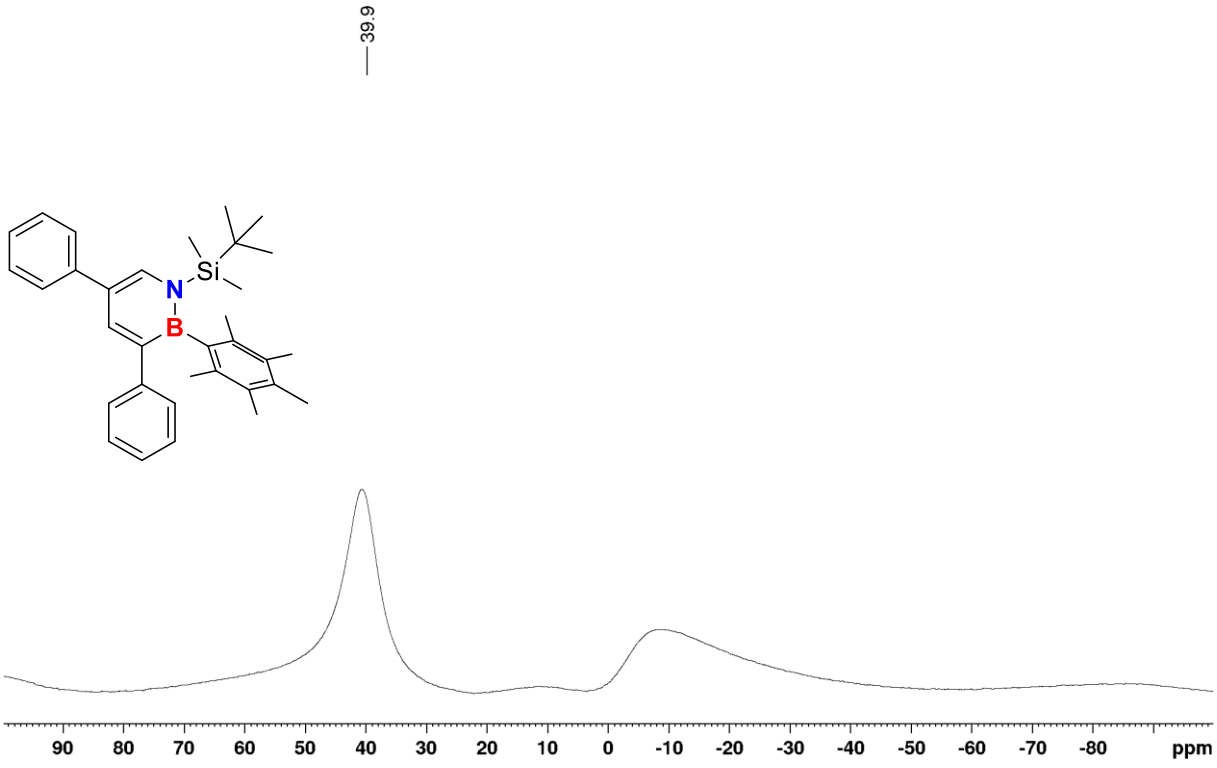


Figure S9. ^{11}B-{^{1}H}-NMR spectrum of compound ^{BN}**B3$_{H}$** in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer.

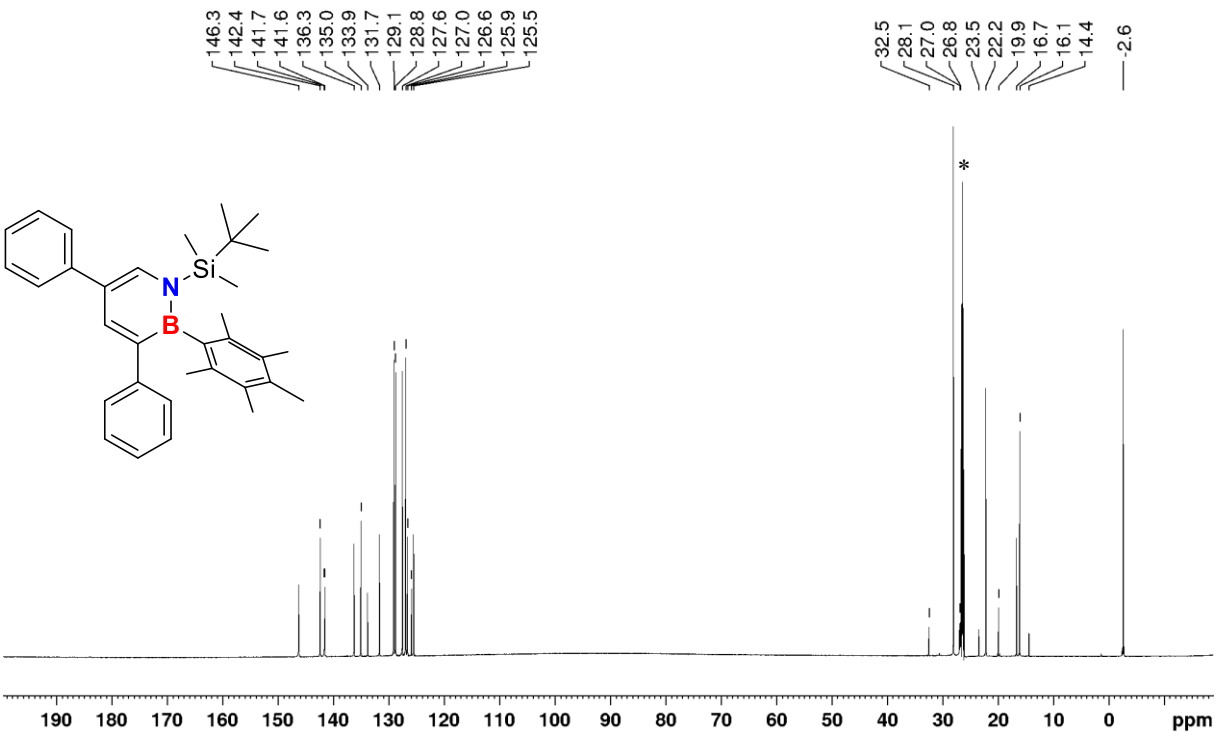


Figure S10. ^{13}C-{^{1}H}-NMR spectrum of compound ^{BN}**B3$_H$** in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer. The solvent signal is marked with an asterisk.

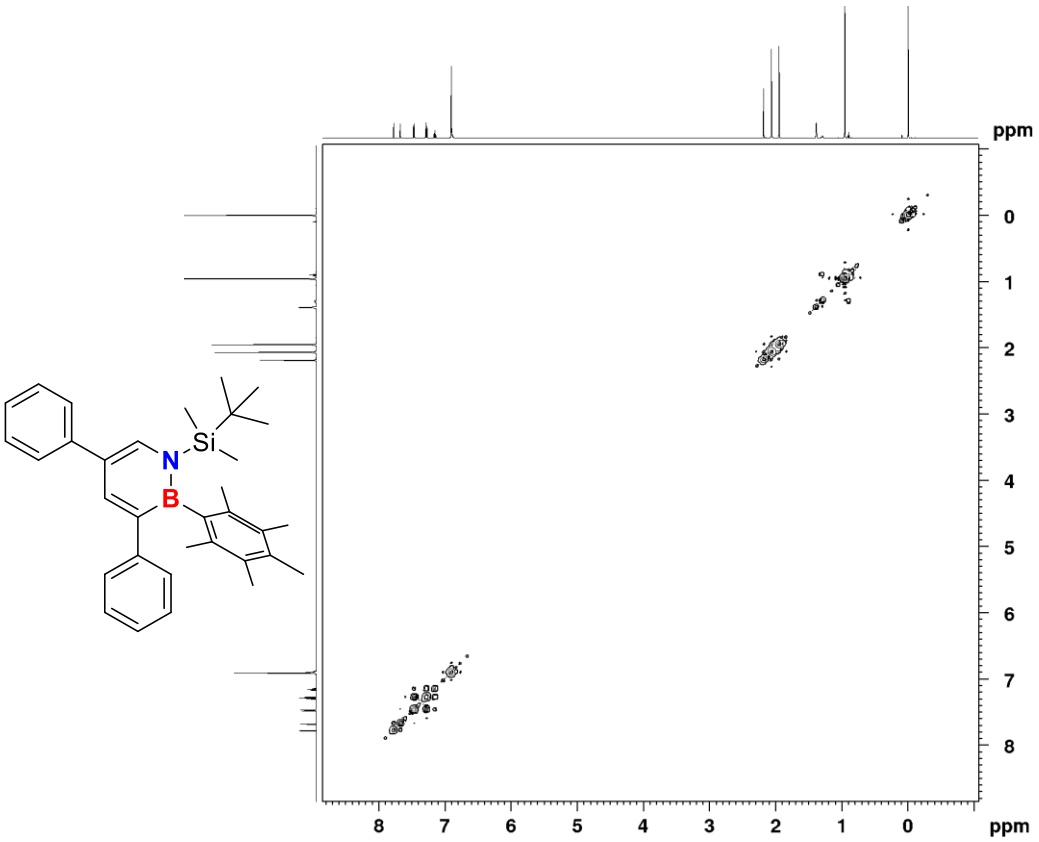


Figure S11. ^{1}H-^{1}H-NMR spectrum of compound ^{BN}**B3$_H$** in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer.

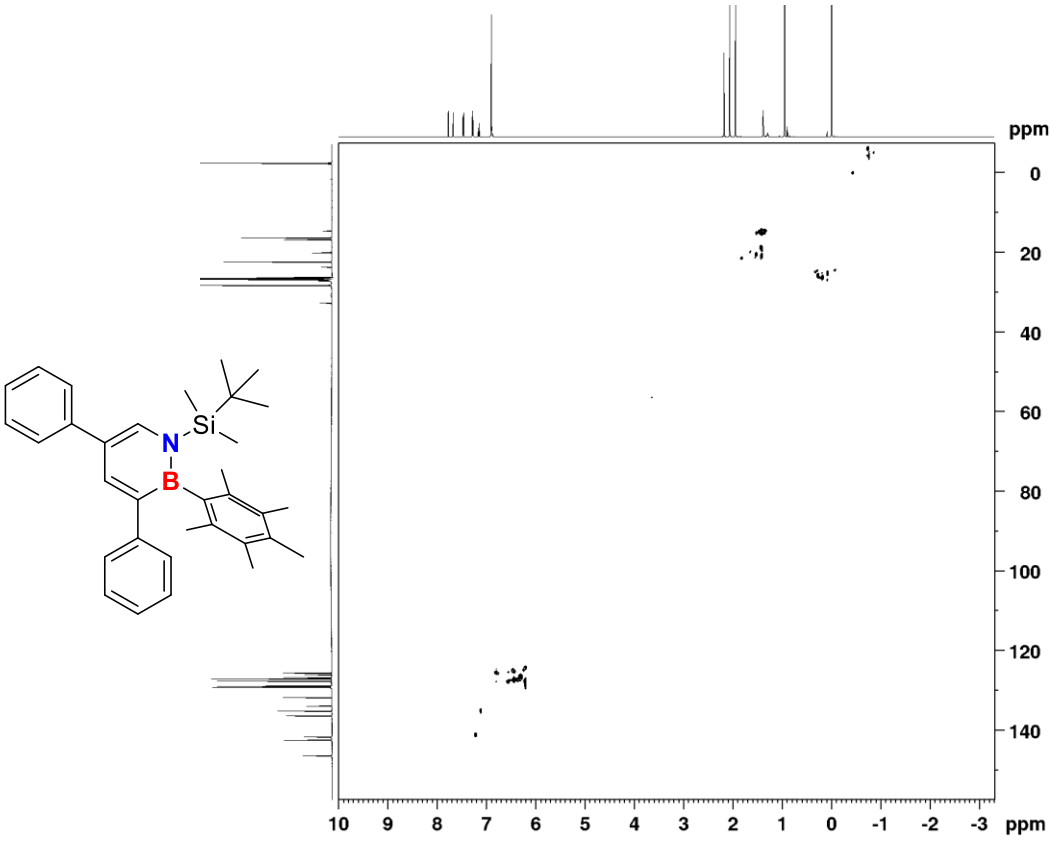


Figure S12. ^{1}H -^{13}C-HSQC-NMR spectrum of compound ^{BN}**B3$_{H}$** in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer.

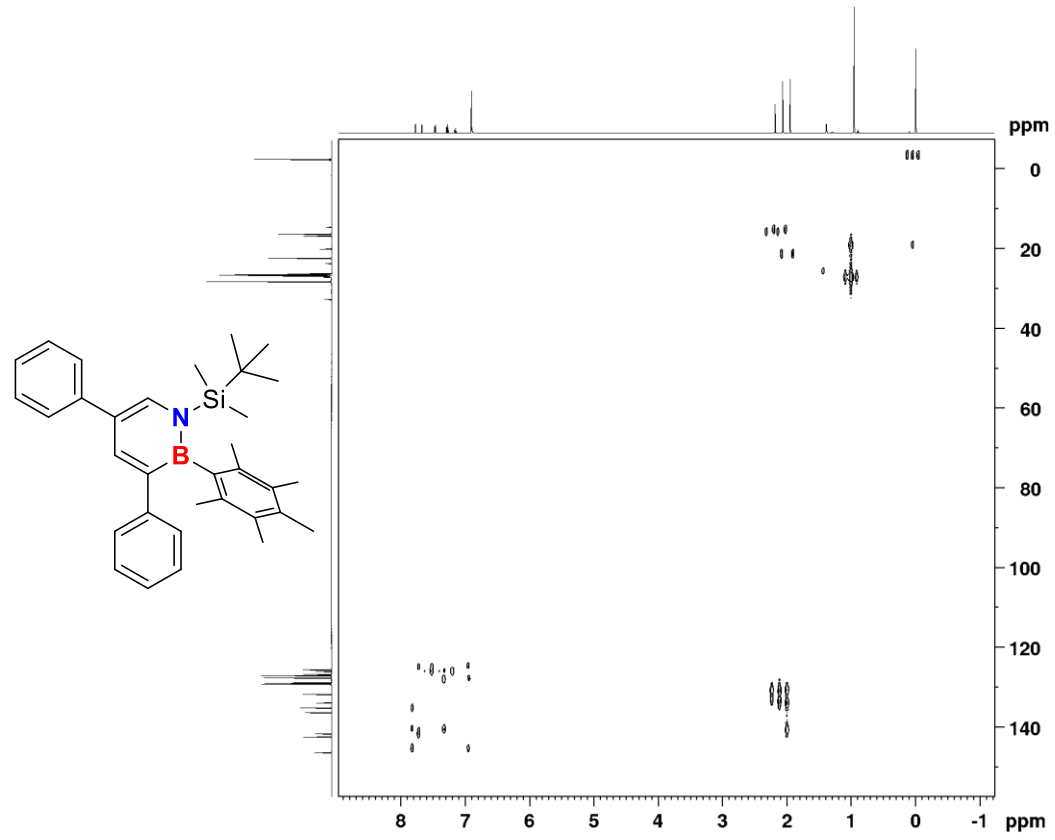
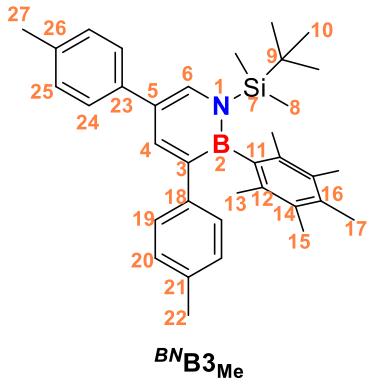


Figure S13. ^{1}H -^{13}C-HMBC-NMR spectrum of compound ^{BN}**B3$_{H}$** in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer.

NMR data of ^{BN}***B3$_{Me}$***



^{BN}B3$_{Me}$

$C_{35}H_{46}BNSi$ (519.66 g/mol)

^{1}H-NMR (400 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 7.73 (d, $^{4}J_{HH}$ = 1.50 Hz, 1H, H-4), 7.61 (d, $^{4}J_{HH}$ = 1.50 Hz, 1H, H-6), 7.34 (d, $^{3}J_{HH}$ = 7.88 Hz, 2H, H-25), 7.09 (d, $^{3}J_{HH}$ = 7.88 Hz, 2H, H-24), 6.81 (d, $^{3}J_{HH}$ = 8.04 Hz, 2H, H-19), 6.73 (d, $^{3}J_{HH}$ = 8.04 Hz, 2H, H-20), 2.31 (s, 3H, H-27), 2.18 (s, 3H, H-17), 2.14 (s, 3H, H-22), 2.06 (s, 6H, H-15), 1.95 (s, 6H, H-13), 0.94 (s, 9H, H-10), -0.04 (s, 6H, H-8) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (100 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 146.0, 143.6, 142.3, 141.9, 138.9, 135.8, 135.8, 135.1, 134.4, 133.7, 131.6, 129.8, 128.7, 128.4, 126.9, 28.1, 22.2, 21.3, 21.2, 19.9, 16.7, 16.1, -2.6 ppm.

^{11}B-{^{1}H}-NMR (128 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 39.5 ppm.

HR-MS (ESI): m/z calc. For [M+Na]+ 542.33848, found 543.33953.

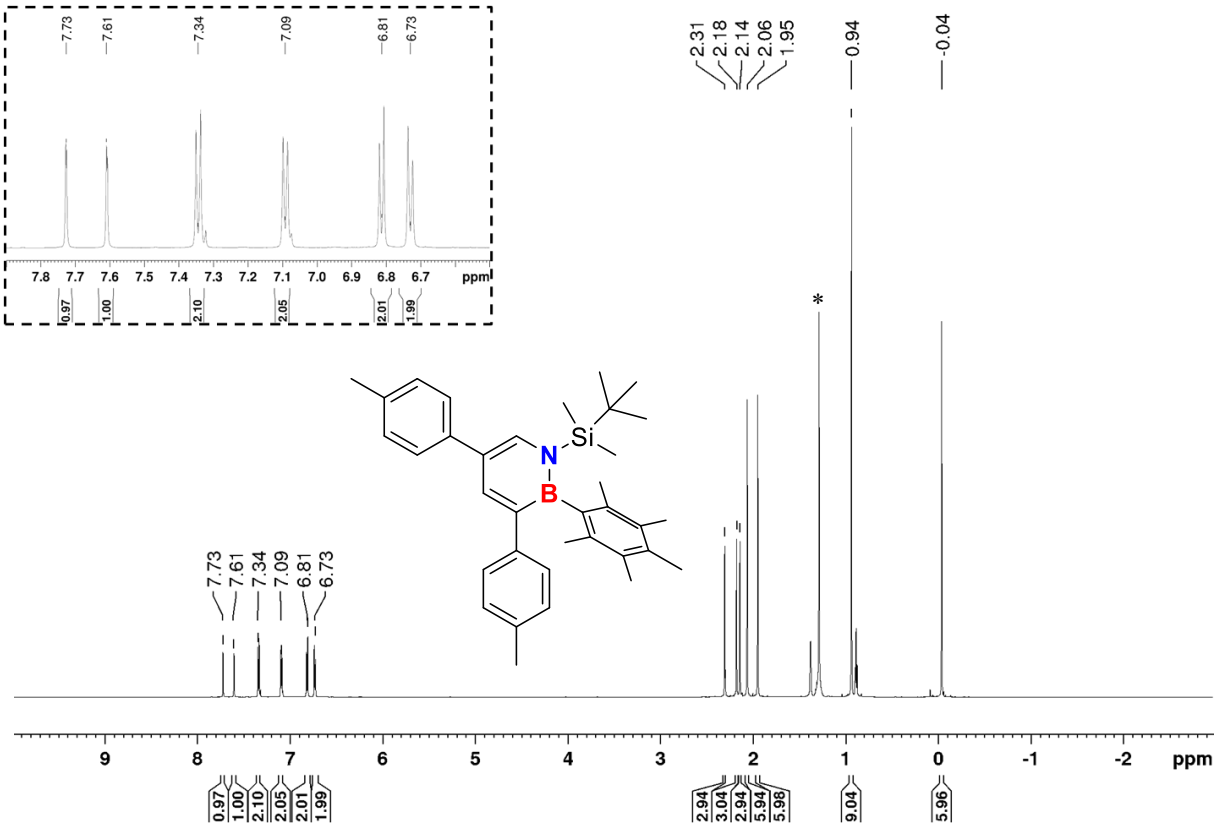


Figure S14. ^{1}H-NMR spectrum of compound ^{BN}**B3**$_{Me}$ in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer. The solvent signal is marked with an asterisk.

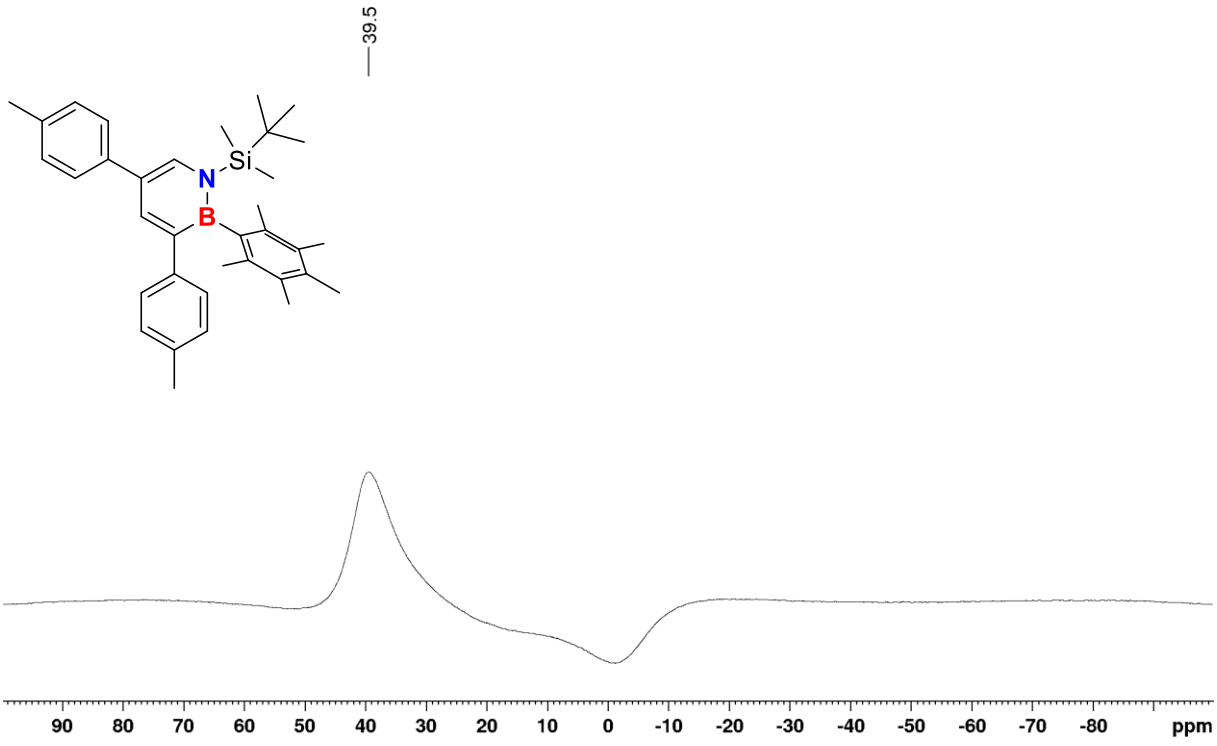


Figure S15. ^{11}B -{^{1}H}-NMR spectrum of compound ^{BN}**B3**$_{Me}$ in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer.

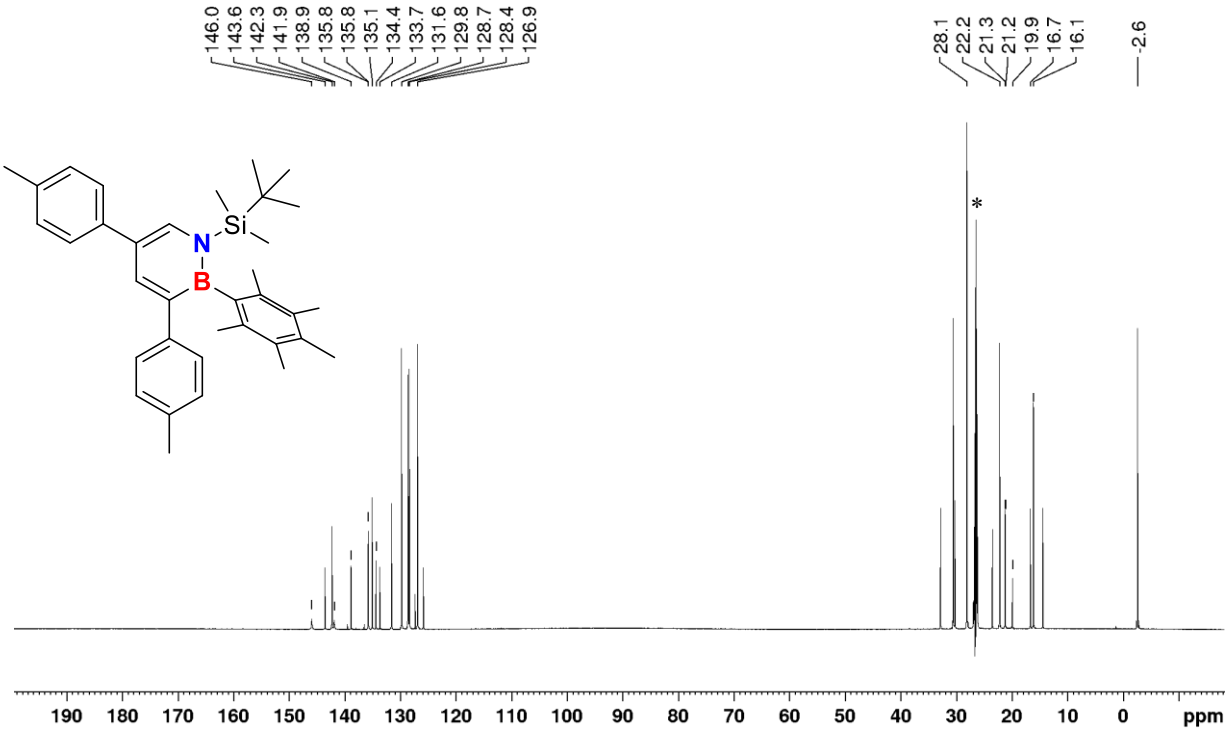


Figure S16. ^{13}C-{^{1}H}-NMR spectrum of compound ^{BN}**B3$_{Me}$** in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer. The solvent signal is marked with an asterisk.

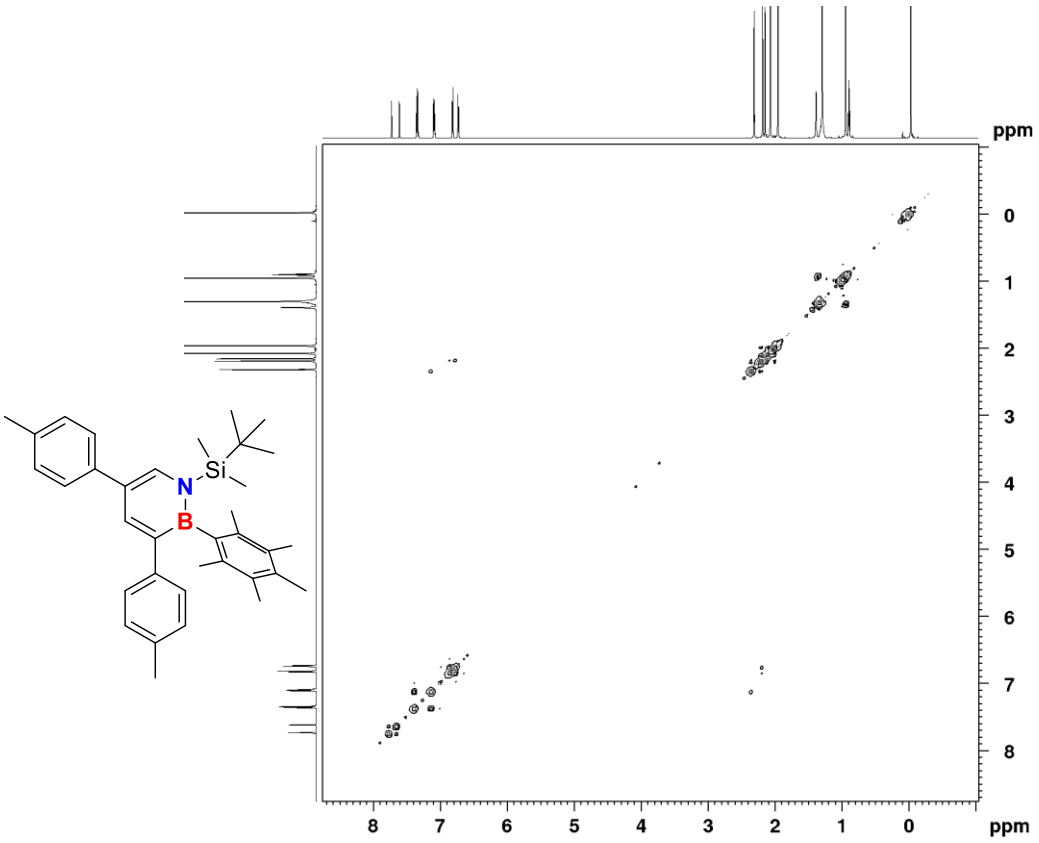


Figure S17. ^{1}H-^{1}H-NMR spectrum of compound ^{BN}**B3$_{Me}$** in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer.

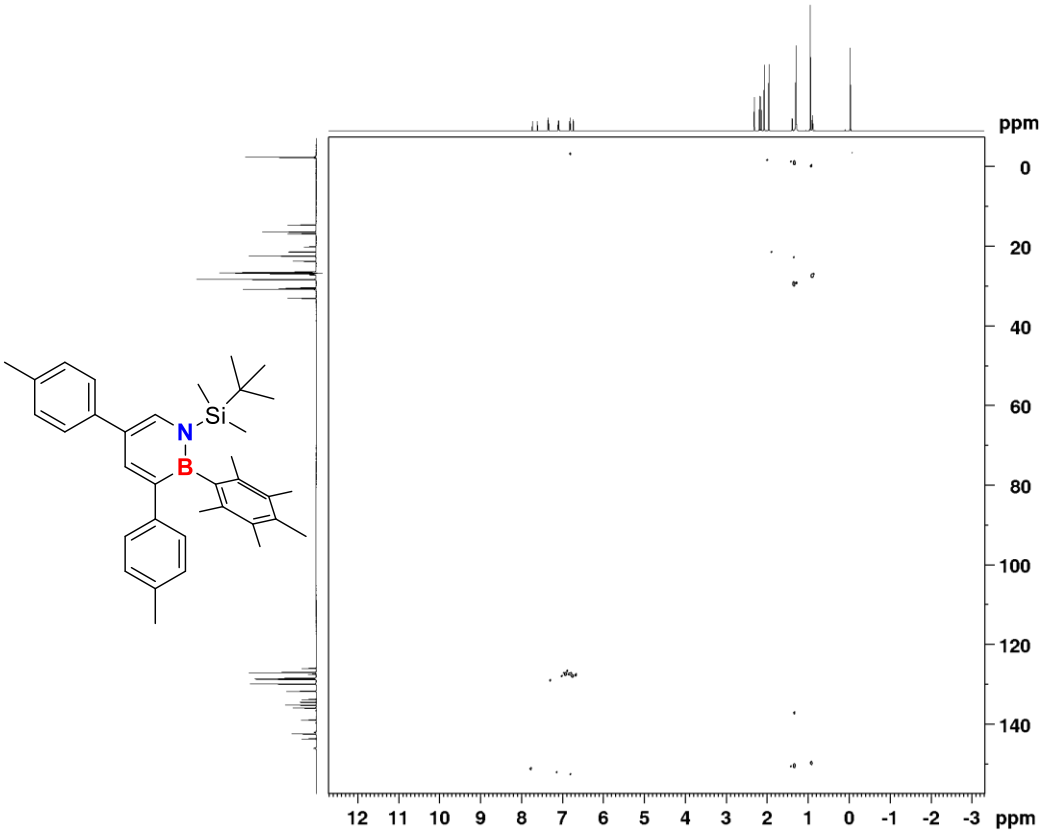


Figure S18. ^{1}H -^{13}C-HSQC-NMR spectrum of compound ^{BN}**B3$_{Me}$** in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer.

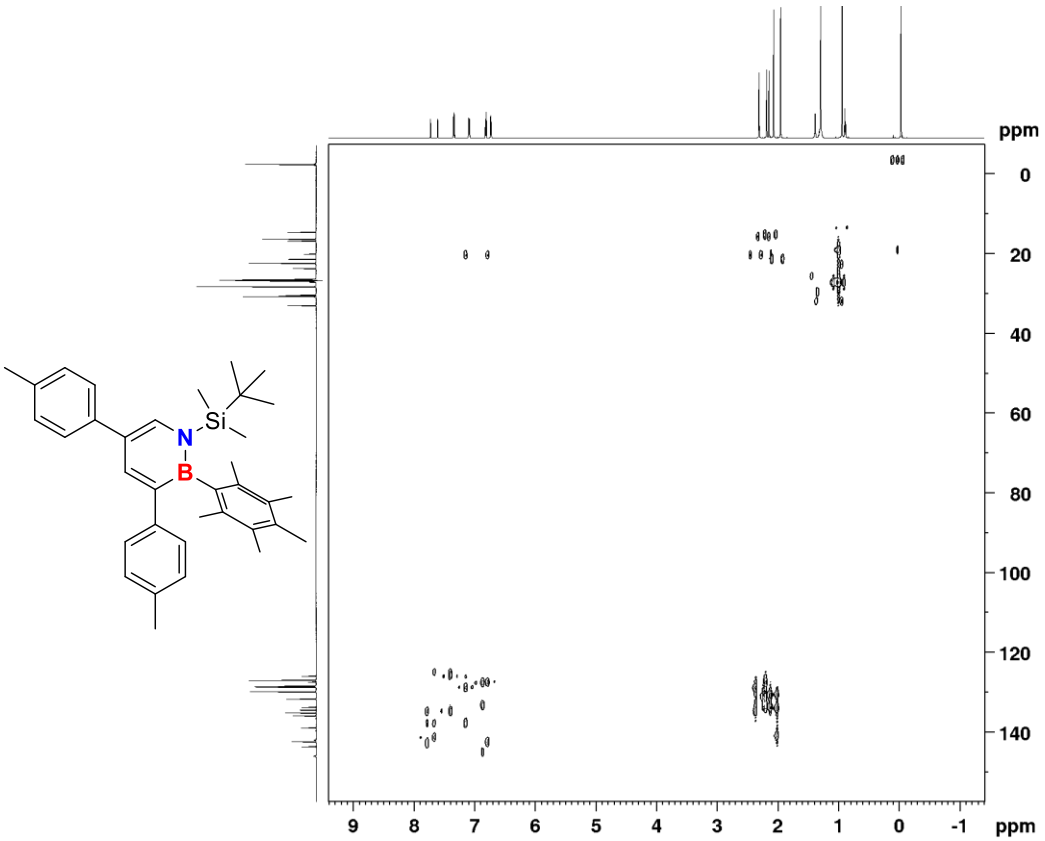
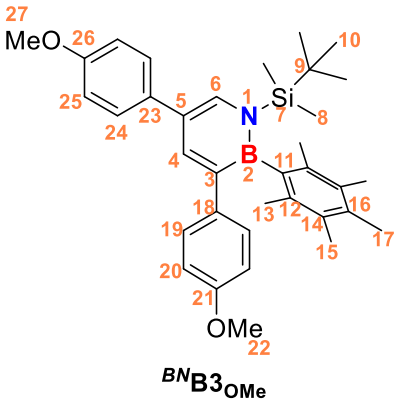


Figure S19. ^{1}H -^{13}C-HMBC-NMR spectrum of compound ^{BN}**B3$_{Me}$** in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer.

NMR data of ^{BN}***B3$_{OMe}$***



^{BN}B3$_{OMe}$

$C_{35}H_{46}BO_2NSi$ (551.65 g/mol)

^{1}H-NMR (400 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 7.69 (d, $^4J_{HH}$ = 1.69 Hz, 1H, H-4), 7.55 (d, $^4J_{HH}$ = 1.69 Hz, 1H, H-6), 7.26 (d, $^3J_{HH}$ = 8.29 Hz, 2H, H-20), 6.83 (m, 4H, H-19/H-25), 6.47 (d, $^3J_{HH}$ = 8.78 Hz, 2H, H-24), 3.71 (s, 3H, H-22), 3.57 (s, 3H, H-27), 2.19 (s, 3H, H-17), 2.07 (s, 6H, H-15), 1.94 (s, 6H, H-13), 0.94 (s, 9H, H-10), -0.04 (s, 6H, H-8) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (100 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 158.5, 157.6, 144.6, 141.2, 137.9, 134.3, 134.2, 133.3, 132.8, 130.8, 128.7, 127.0, 124.8, 113.6, 112.3, 53.9, 53.7, 27.2, 21.2, 19.0, 15.8, 15.2, -3.5 ppm.

^{11}B-{^{1}H}-NMR (128 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 38.6 ppm.

HR-MS (ESI): m/z calc. For [M+Na]+ 574.32831, found 574.32888.

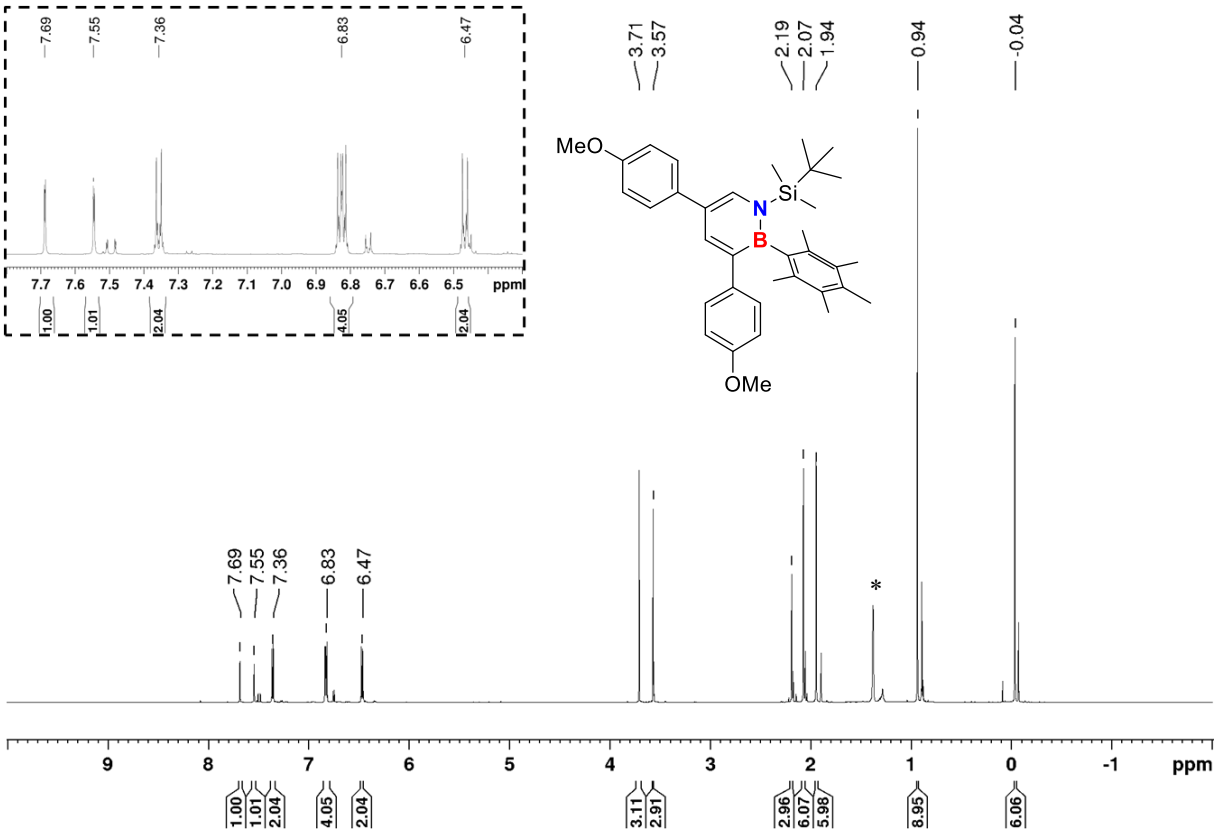


Figure S20. ^{1}H-NMR spectrum of compound ^{BN}**B3$_{OMe}$** in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer. The solvent signal is marked with an asterisk.

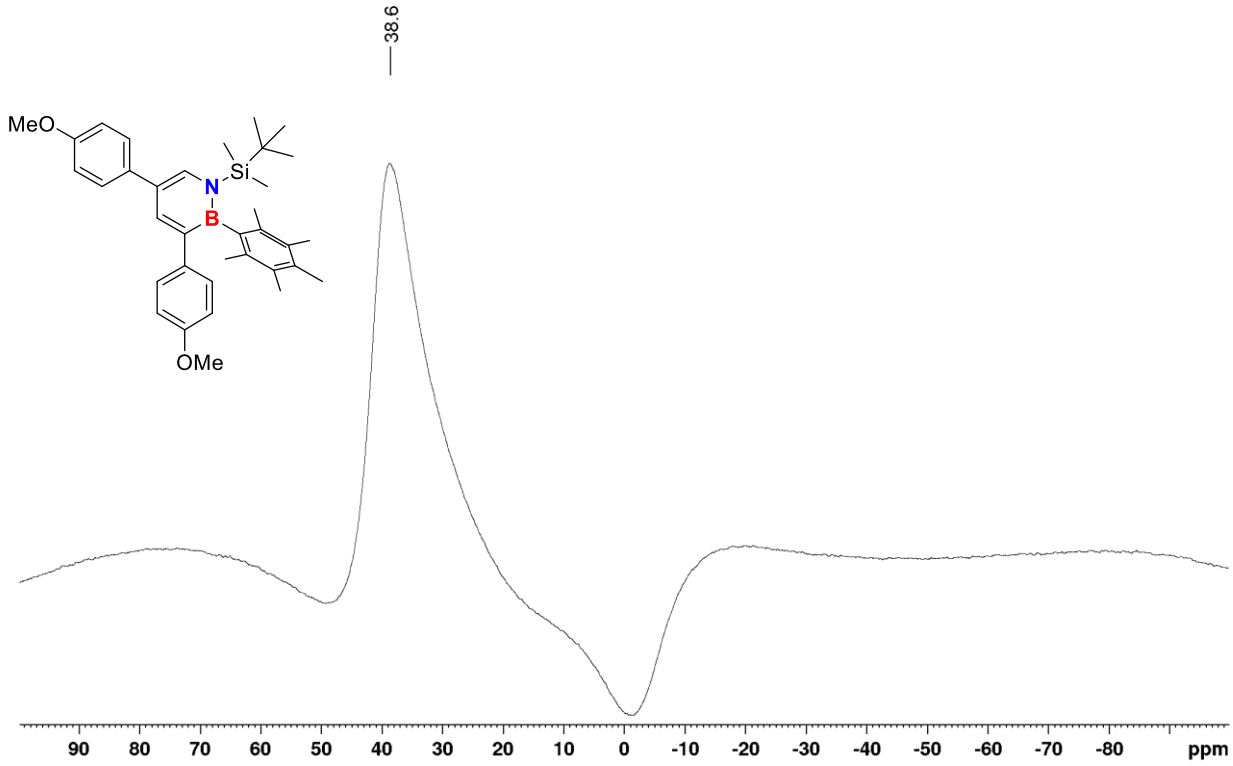


Figure S21. ^{11}B-{^{1}H}-NMR spectrum of compound ^{BN}**B3$_{OMe}$** in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer.

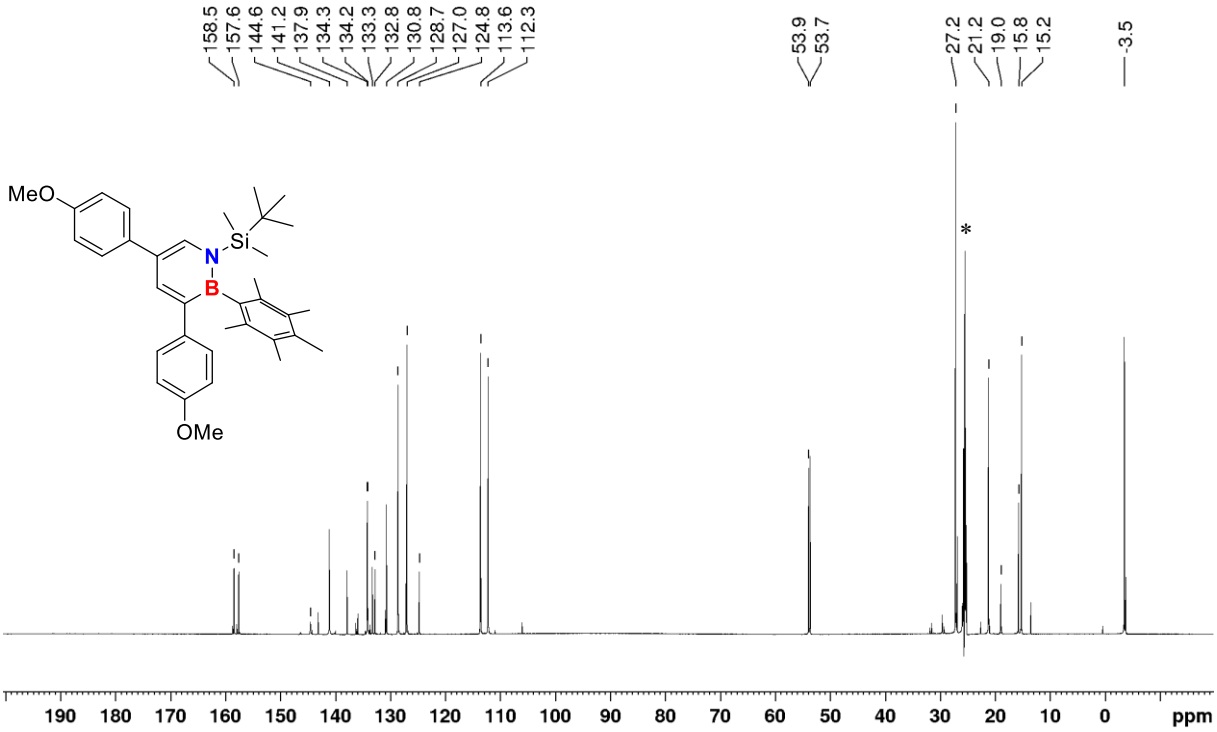


Figure S22. ^{13}C -{^{1}H}-NMR spectrum of compound ^{BN}**B3**$_{OMe}$ in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer. The solvent signal is marked with an asterisk.

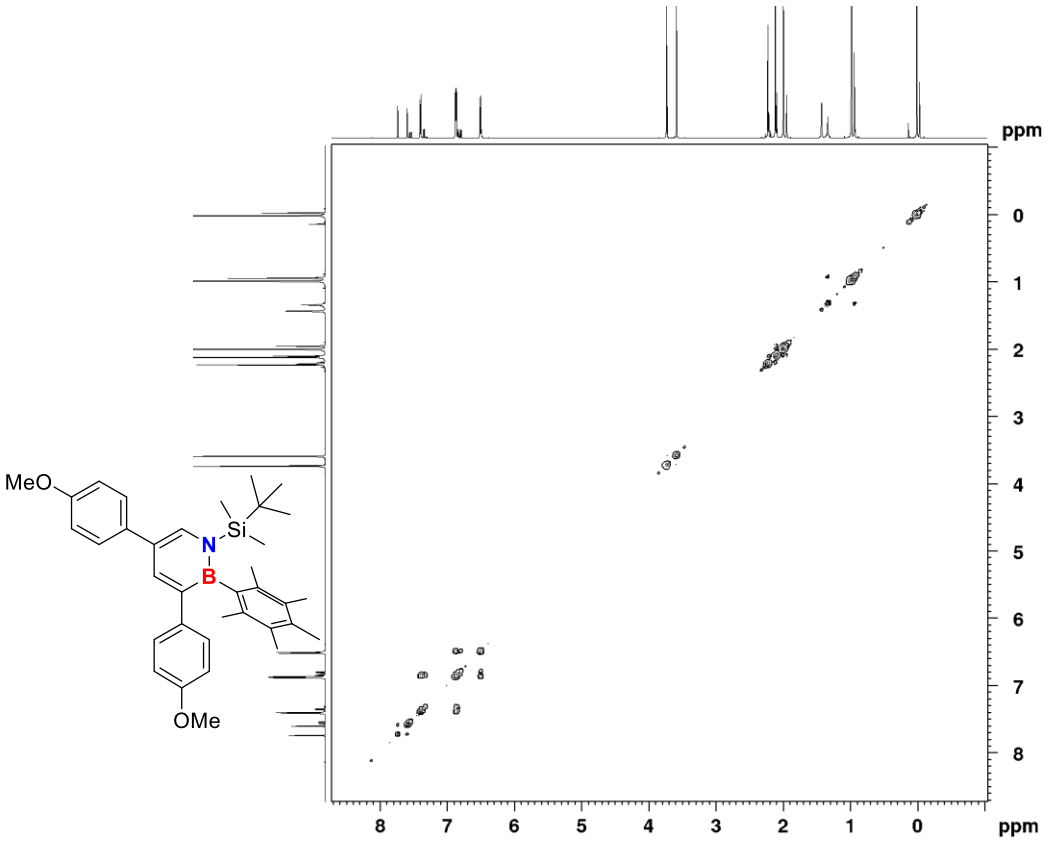


Figure S23. ^{1}H -^{1}H-COSY-NMR spectrum of compound ^{BN}**B3**$_{OMe}$ in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer.

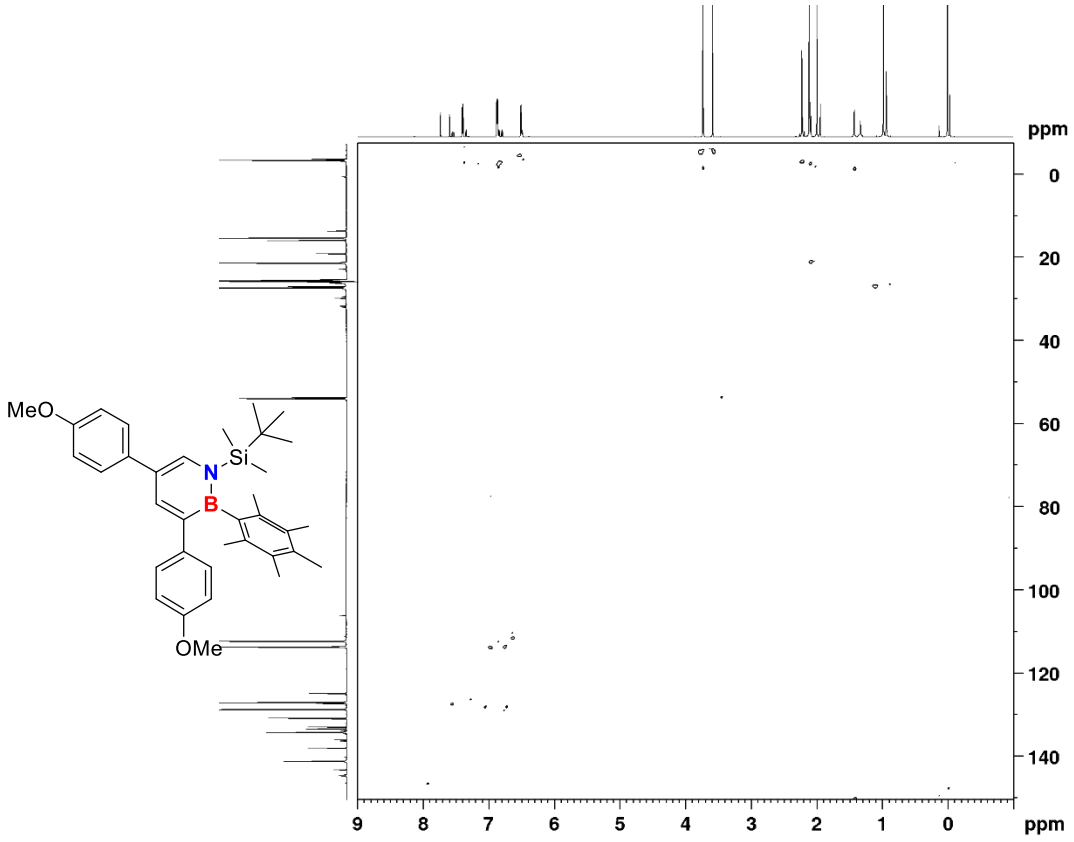


Figure S24. ^{1}H-^{13}C-HSQC-NMR spectrum of compound $^{BN}\mathbf{B3}_{\mathbf{OMe}}$ in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer.

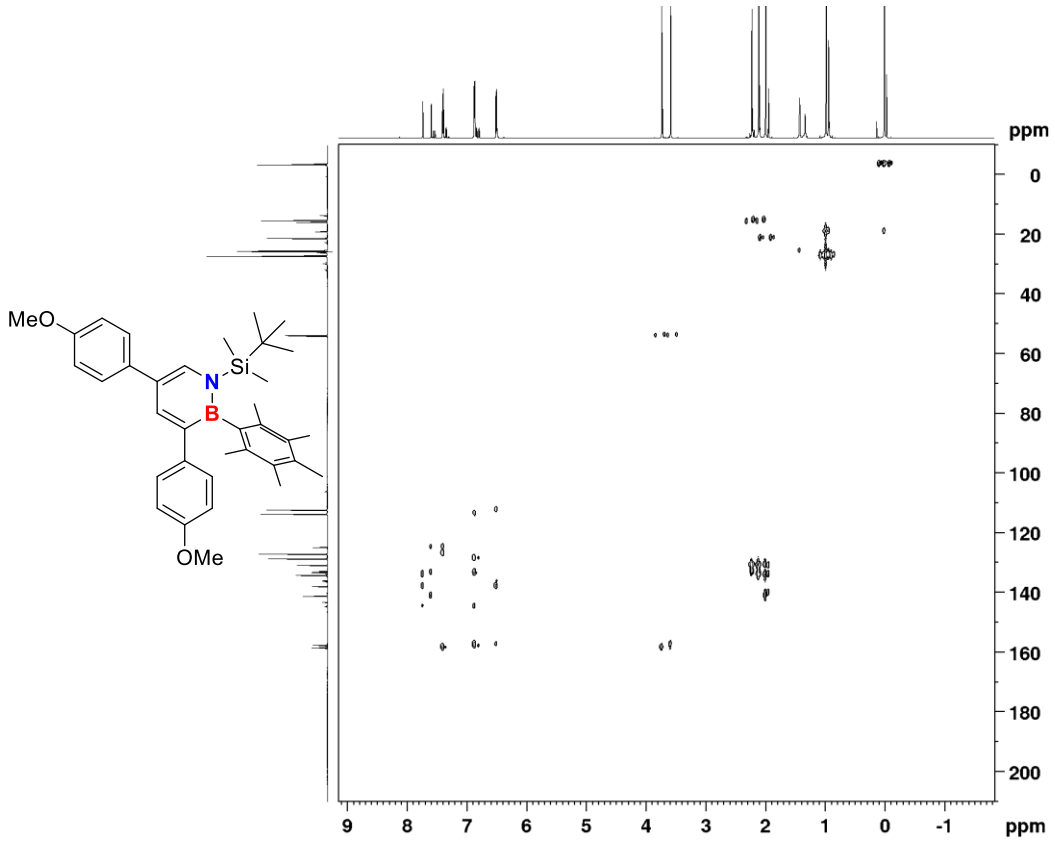
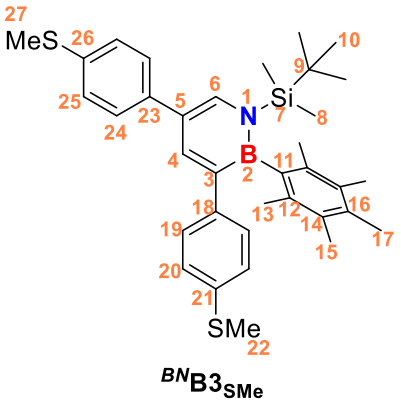


Figure S25. ^{1}H-^{13}C-HMBC-NMR spectrum of compound $^{BN}\mathbf{B3}_{\mathbf{Me}}$ in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer.

NMR data of ^{BN}***B3$_{SMe}$***



^{BN}**B3$_{SMe}$**

$C_{35}H_{46}BS_2NSi$ (583.78 g/mol)

^{1}H-NMR (400 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 7.72 (d, $^4J_{HH}$ = 1.68 Hz, 1H, H-4), 7.63 (d, $^4J_{HH}$ = 1.68 Hz, 1H, H-6), 7.37 (d, $^3J_{HH}$ = 8.57 Hz, 2H, H-25), 7.22 (d, $^3J_{HH}$ = 8.57 Hz, 2H, H-24), 6.85 (m, 4H, H-19/H-20), 2.39 (s, 3H, H-27), 2.26 (s, 3H, H-22), 2.19 (s, 3H, H-17), 2.08 (s, 6H, H-15), 1.95 (s, 6H, H-13), 0.94 (s, 9H, H-10), -0.03 (s, 6H, H-8) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (100 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 142.1, 141.6, 138.5, 137.6, 136.2, 135.0, 134.0, 131.8, 129.1, 128.2, 127.3, 127.0, 125.4, 32.8, 30.3, 28.1, 22.2, 19.9, 16.7, 16.1, -2.6 ppm.

^{11}B-{^{1}H}-NMR (128 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 40.9 ppm.

HR-MS (ESI): m/z calc. For [M+Na]+ 606.28262, found 606.28356.

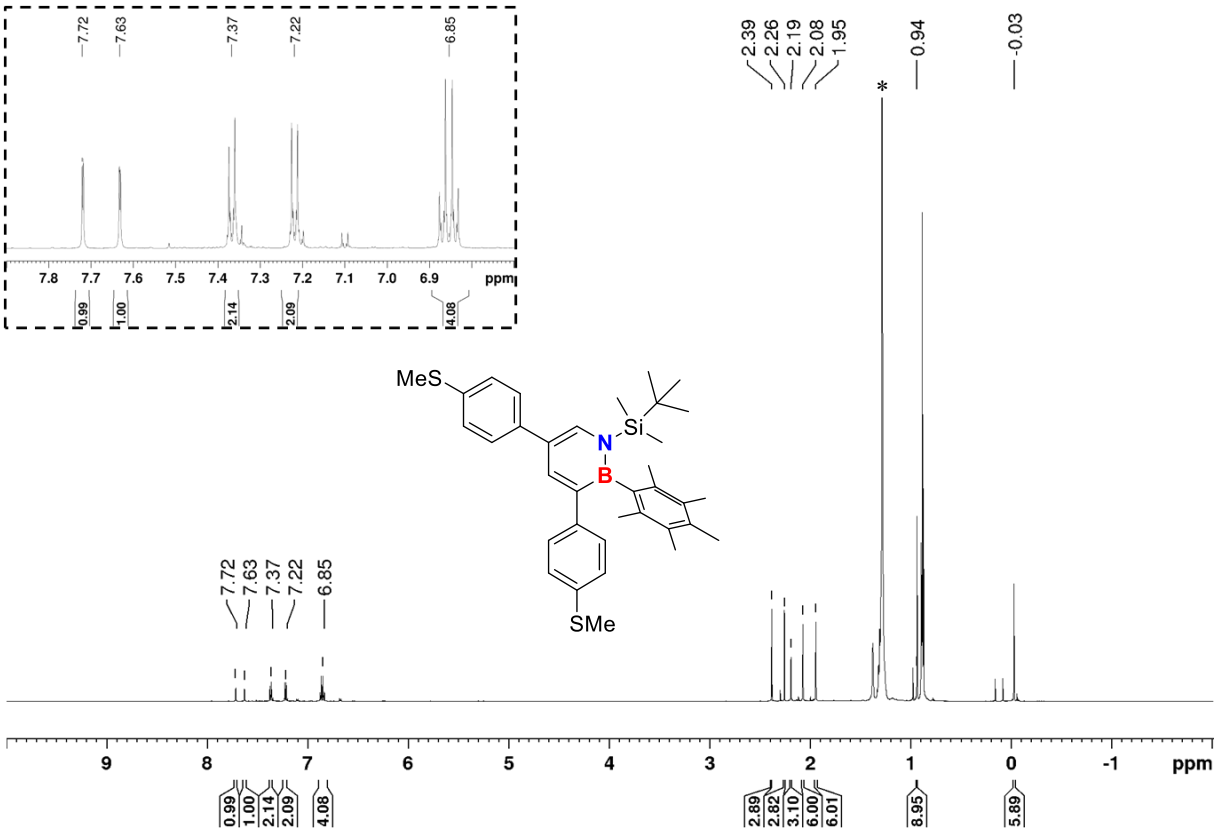


Figure S26. ^{1}H-NMR spectrum of compound ^{BN}**B3**$_{SMe}$ in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer. The solvent signal is marked with an asterisk.

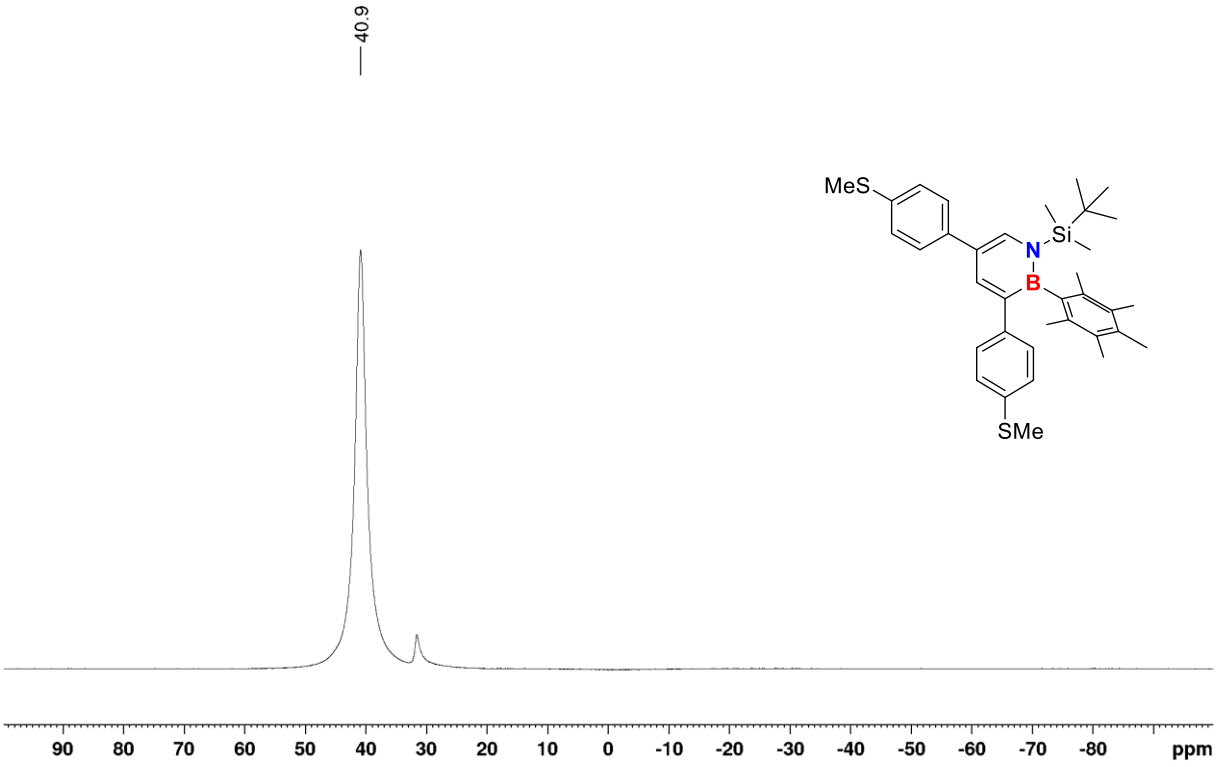


Figure S27. ^{11}B-{^{1}H}-NMR spectrum of compound ^{BN}**B3**$_{SMe}$ in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer.

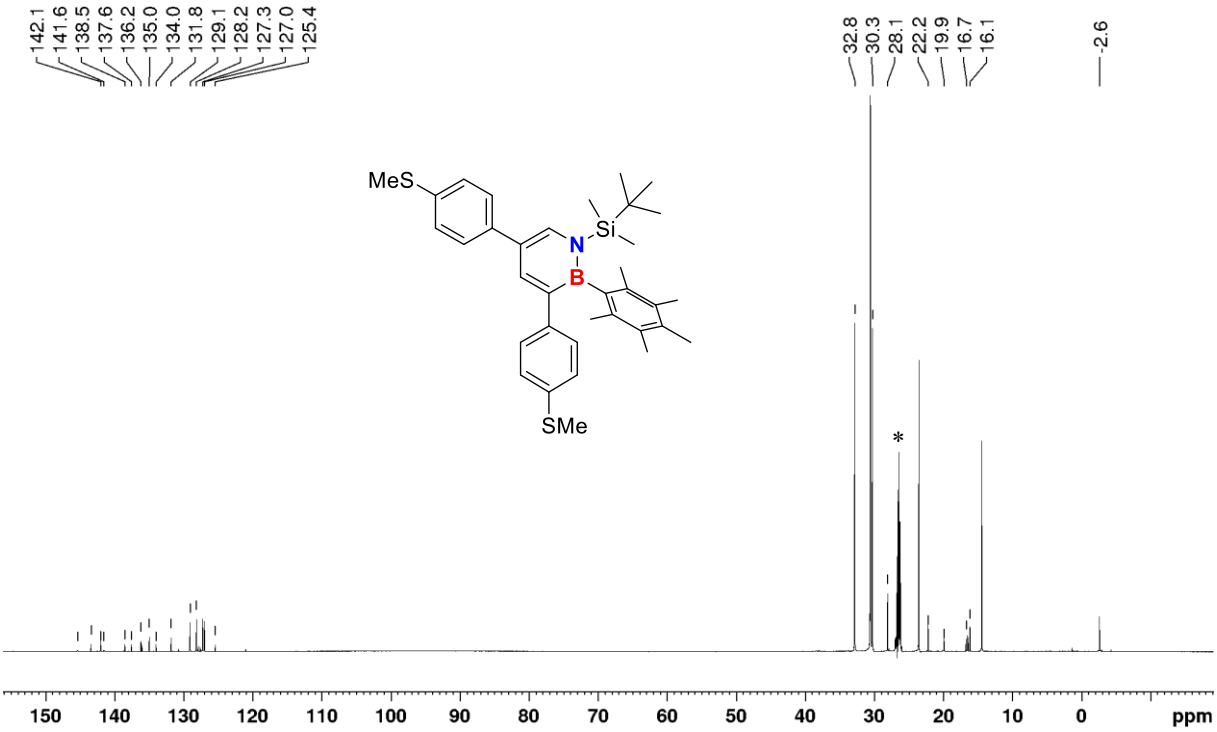


Figure S28. ^{13}C -{^{1}H}-NMR spectrum of compound ^{BN}**B3**$_{SMe}$ in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer. The solvent signal is marked with an asterisk.

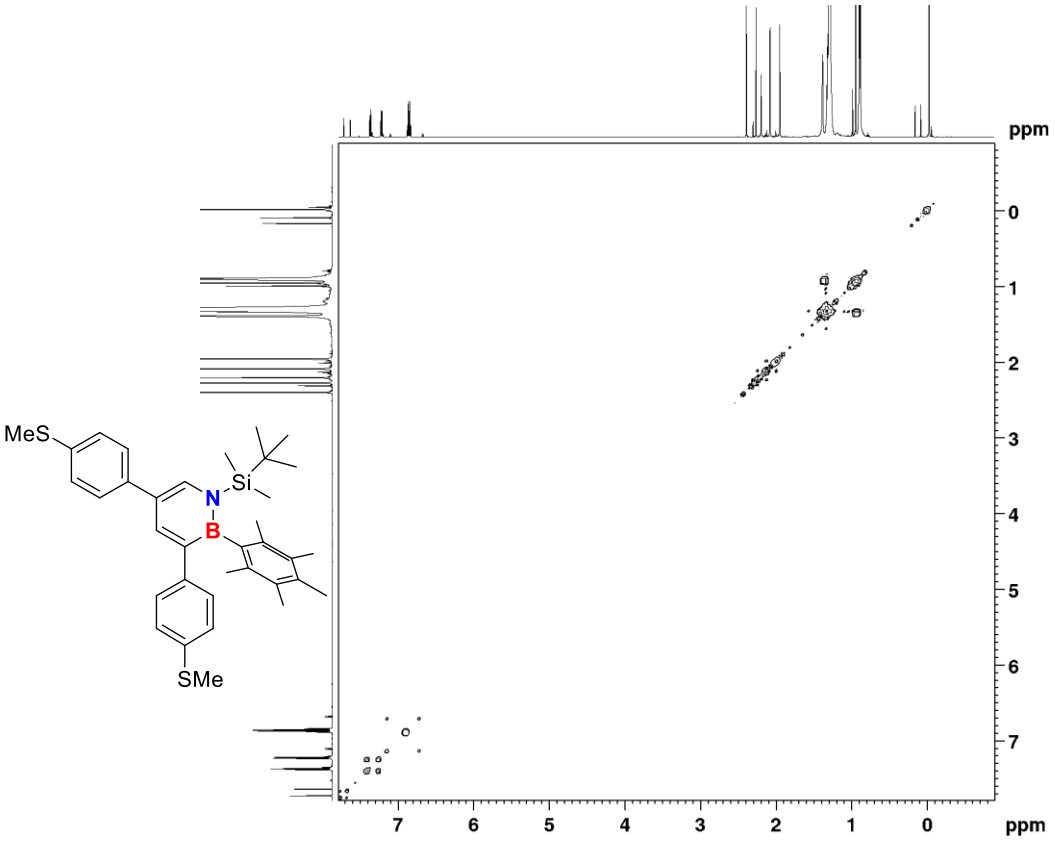


Figure S29. ^{1}H -^{1}H-NMR spectrum of compound ^{BN}**B3**$_{SMe}$ in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer.

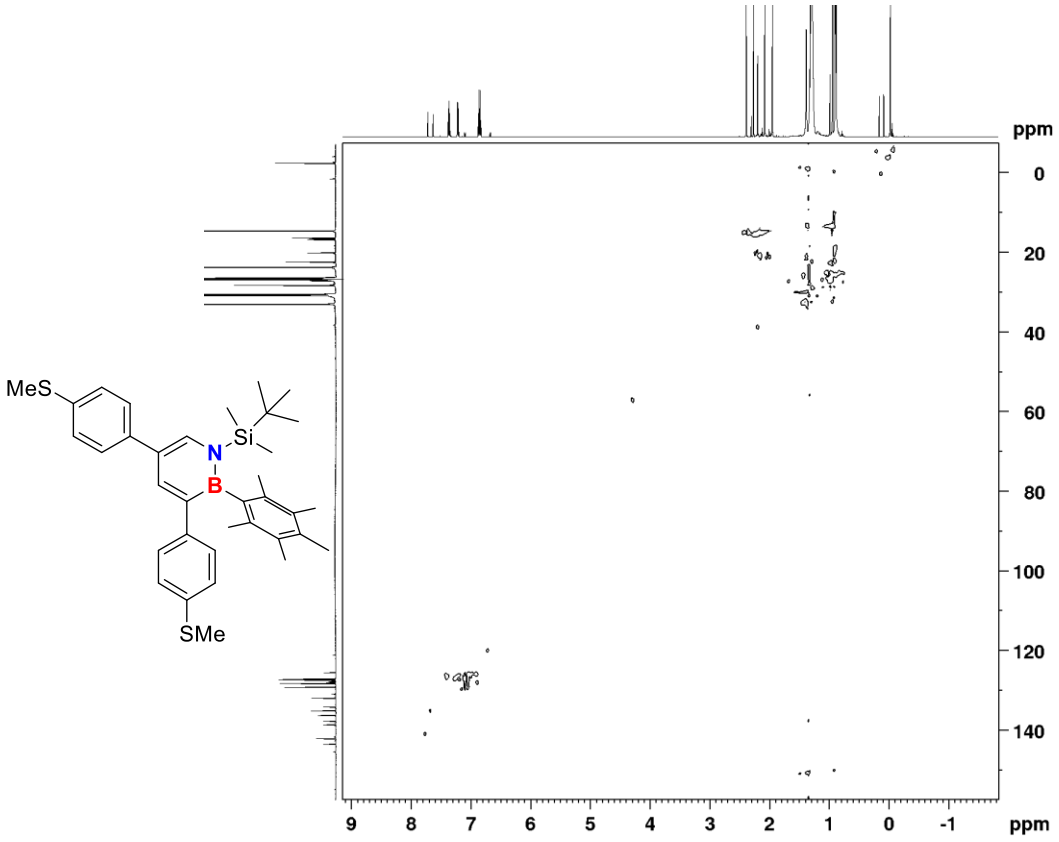


Figure S30. ^{1}H -^{13}C-HSQC-NMR spectrum of compound ^{BN}**B3**$_{SMe}$ in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer.

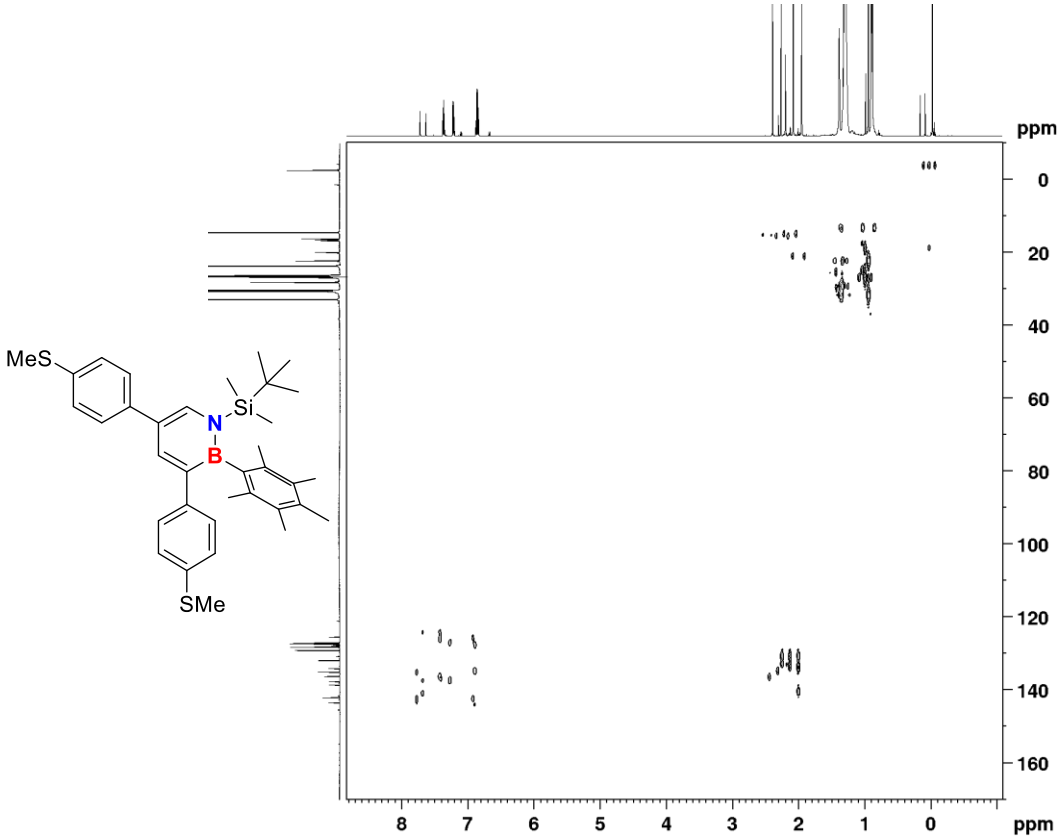
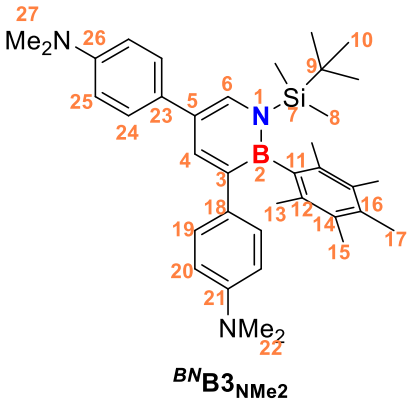


Figure S31. ^{1}H -^{13}C-NMR spectrum of compound ^{BN}**B3**$_{SMe}$ in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer.

NMR data of ^{BN}***B3***$_{NMe2}$



^{BN}**B3**$_{NMe2}$

$C_{37}H_{52}BN_3Si$ (577.74 g/mol)

^{1}H-NMR (400 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 7.70 (d, $^4J_{HH}$ = 1.71 Hz, 1H, H-4), 7.50, (d, $^4J_{HH}$ = 1.71 Hz, 1H, H-6), 7.32 (d, $^4J_{HH}$ = 8.74 Hz, 2H, H-25), 6.81 (d, $^4J_{HH}$ = 8.85 Hz, 2H, H-24), 6.68 (d, $^4J_{HH}$ = 8.74 Hz, 2H, H-20), 6.34 d, $^4J_{HH}$ = 8.85 Hz, 2H, H-19), 2.89 (s, 6H, H-27), 2.75 (s, 6H, H-22), 2.19 (s, 3H, H-17), 2.08 (s, 6H, H-15), 1.96 (s, 6H, H-13), 0.94 (s, 9H, H-10), -0.06 (s, 6H, H-8) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (100 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 149.9, 149.1, 145.5, 142.6, 141.7, 135.6, 135.3, 134.1, 133.4, 131.5,129.3, 127.7, 126.1, 113.7, 112.7, 40.9, 40.9, 28.2, 22.1, 19.9, 16.7, 16.2, -2.6 ppm.

^{11}B-{^{1}H}-NMR (128 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 40.2 ppm.

HR-MS (ESI): m/z calc. For [M+H]+ 578.40963, found 578.40866.

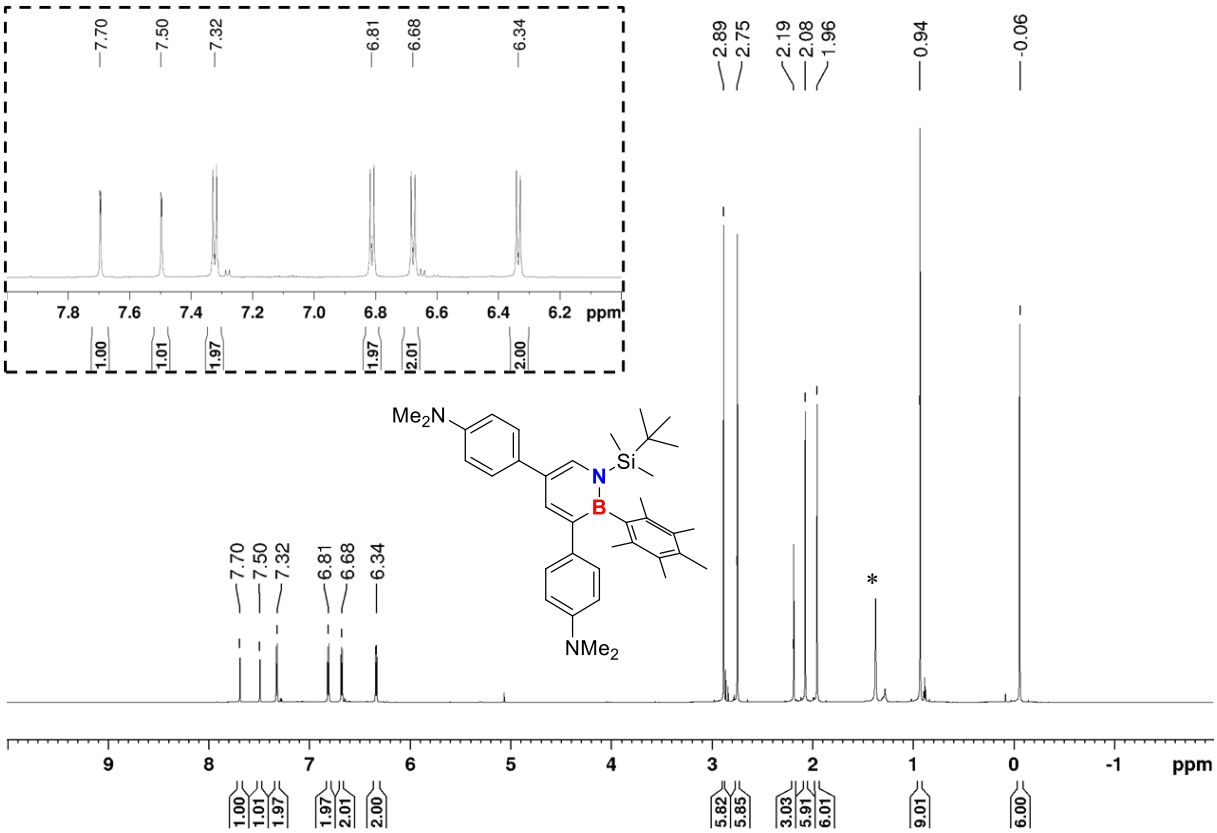


Figure S32. ^{1}H-NMR spectrum of compound ^{BN}**B3**$_{NMe2}$ in C_6D_{12} measured at a 700 MHz spectrometer. The solvent signal is marked with an asterisk.

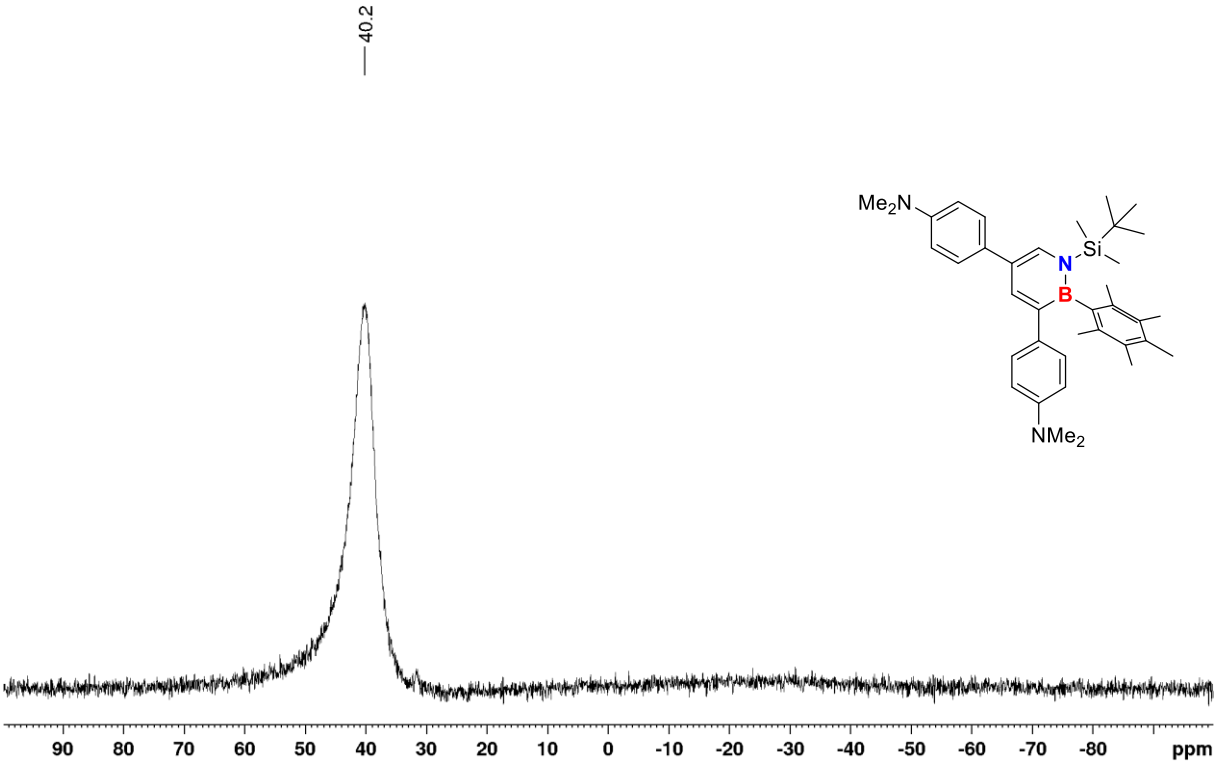


Figure S33. ^{11}B-{^{1}H}-NMR spectrum of compound ^{BN}**B3**$_{NMe2}$ in C_6D_{12} measured at a 400 MHz spectrometer.

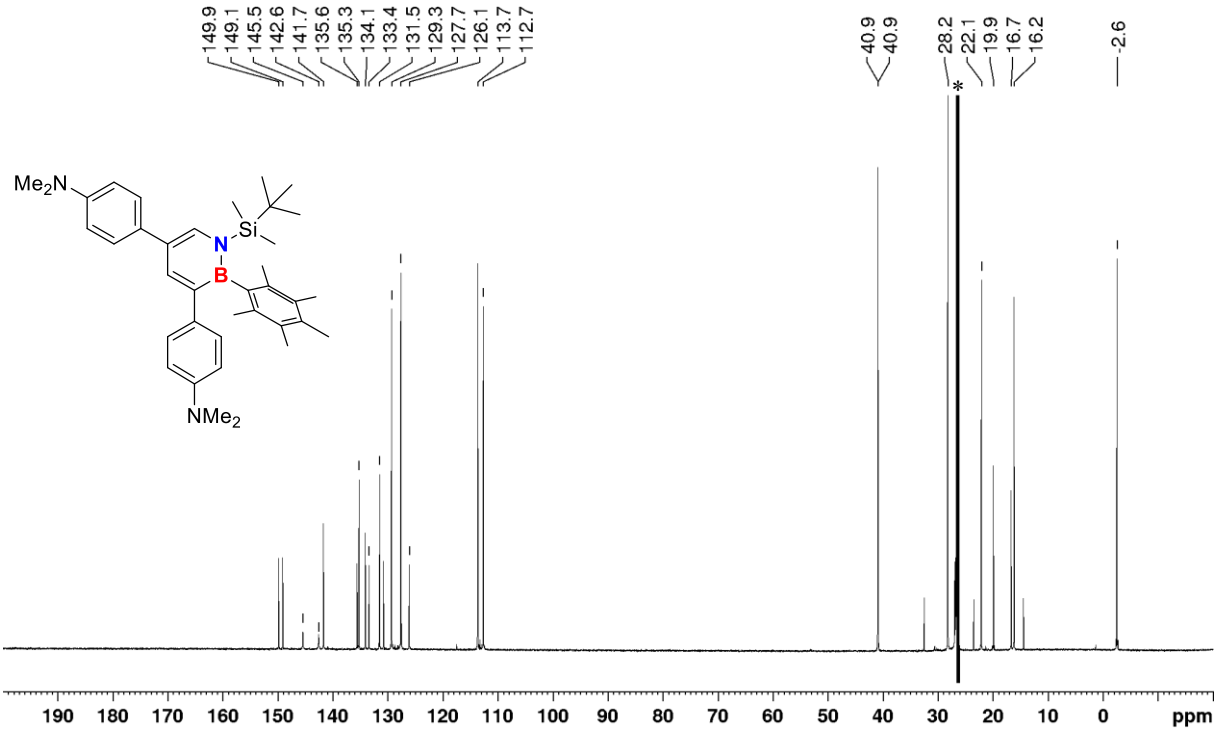


Figure S34. ^{13}C -{^{1}H}-NMR spectrum of compound ^{BN}**B3**$_{NMe2}$ in C_6D_{12} measured at a 700 MHz spectrometer. The solvent signal is marked with an asterisk.

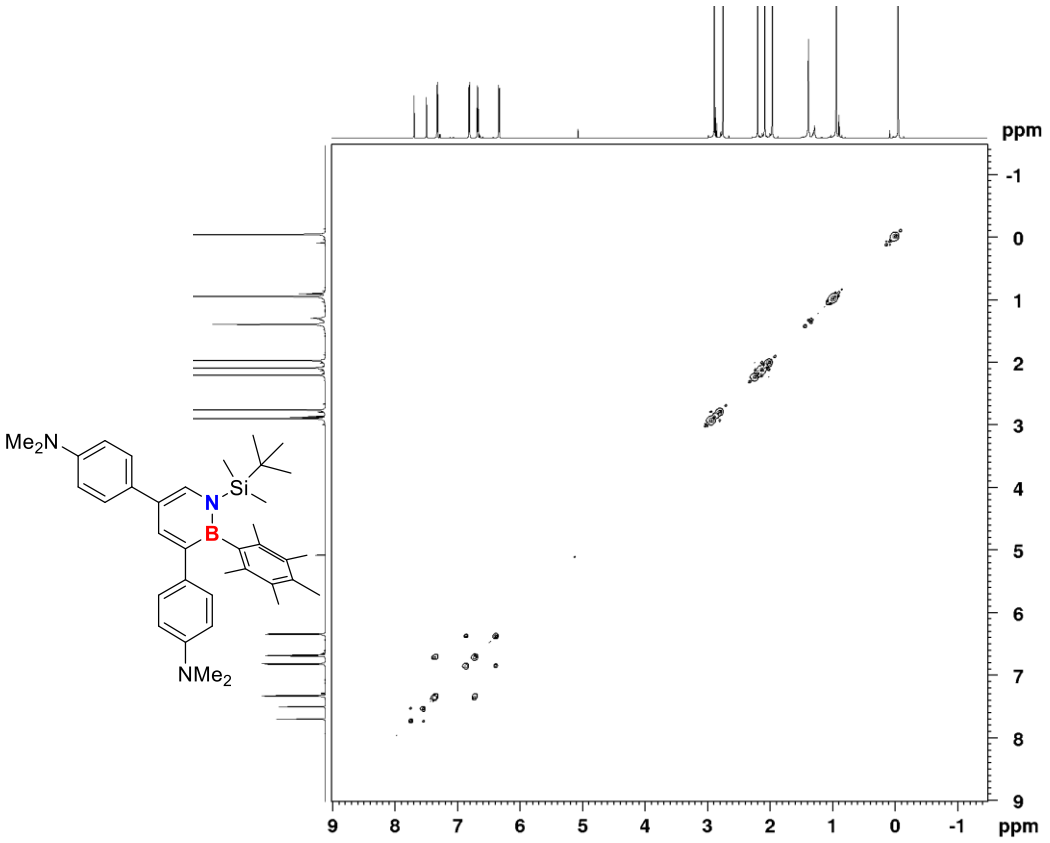


Figure S35. ^{1}H -^{1}H-CPSY-NMR spectrum of compound ^{BN}**B3**$_{NMe2}$ in C_6D_{12} measured at a 700 MHz spectrometer.

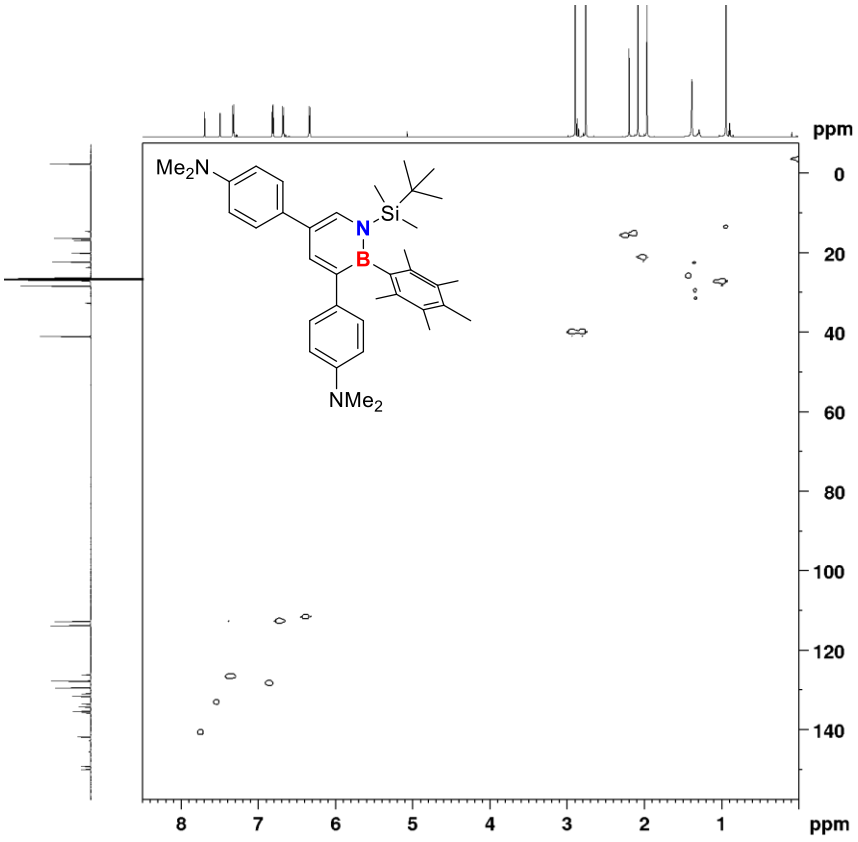


Figure S36. ^{1}H-^{13}C-HSQC-NMR spectrum of compound ^{BN}**B3**$_{NMe2}$ in C_6D_{12} measured at a 700 MHz spectrometer.

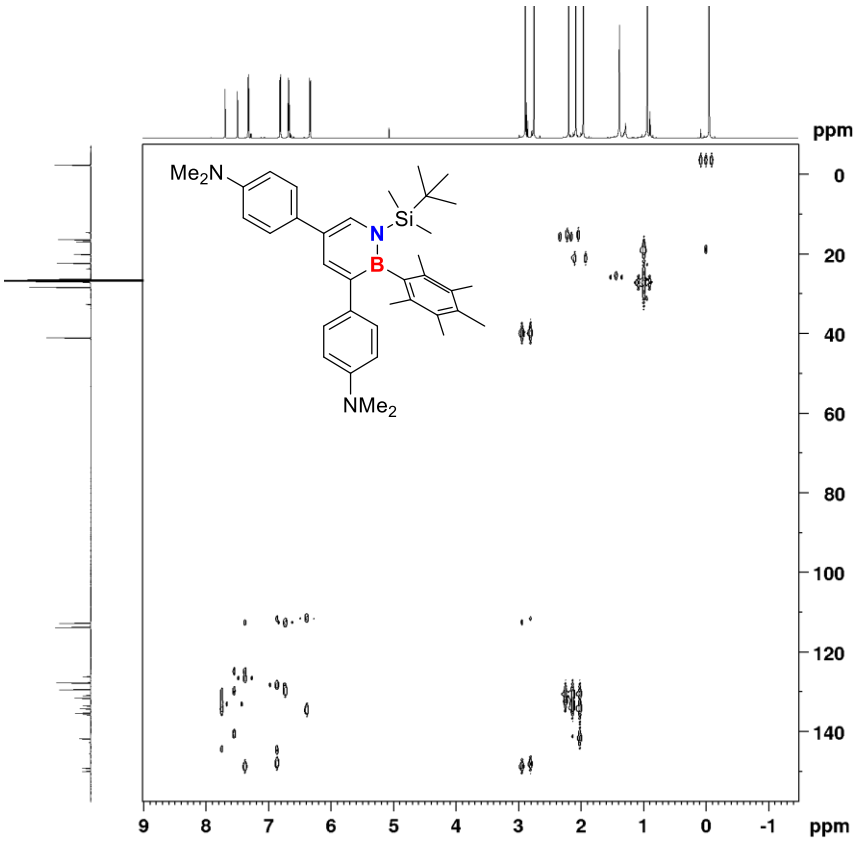
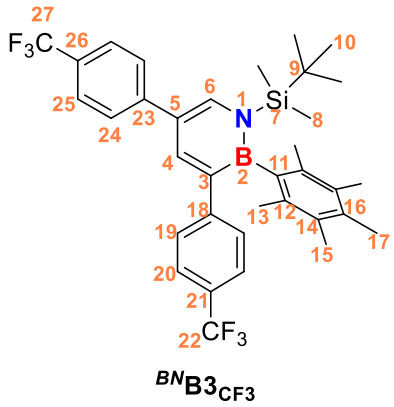


Figure S37. ^{1}H-^{13}C-HMBC-NMR spectrum of compound ^{BN}**B3**$_{NMe2}$ in C_6D_{12} measured at a 700 MHz spectrometer.

NMR data of ^{BN}***B3***$_{CF3}$



^{BN}B3$_{CF3}$

$C_{35}H_{40}BF_6NSi$ (627.60 g/mol)

^{1}H-NMR (400 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 7.78 (s, 2H, H-4/H-6), 7.58 (m, 4H, H-24/H-25), 7.23 (d, $^{3}J_{HH}$ = 8.25 Hz, 2H, H-20), 7.02 (d, $^{3}J_{HH}$ = 8.25 Hz, 2H, H-19), 2.20 (s 3H, H-17), 2.08 (s, 6H, H-15), 1.95 (s, 6H, H-13), 0.96 (s, 9H, H-10), 0.01 (s, 6H, H-8) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (100 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 149.6, 145.1, 144.7, 142.3, 140.6, 138.3, 134.8, 134.7, 132.2, 159.9, 127.0, 126.3, 124.7, 28.0, 22.2, 19.9, 16.7, 16.1, -2.7 ppm.

^{11}B-{^{1}H}-NMR (128 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 40.5 ppm.

HR-MS (ESI): m/z calc. For [M+Na]+ 650.28195, found 650.28244.

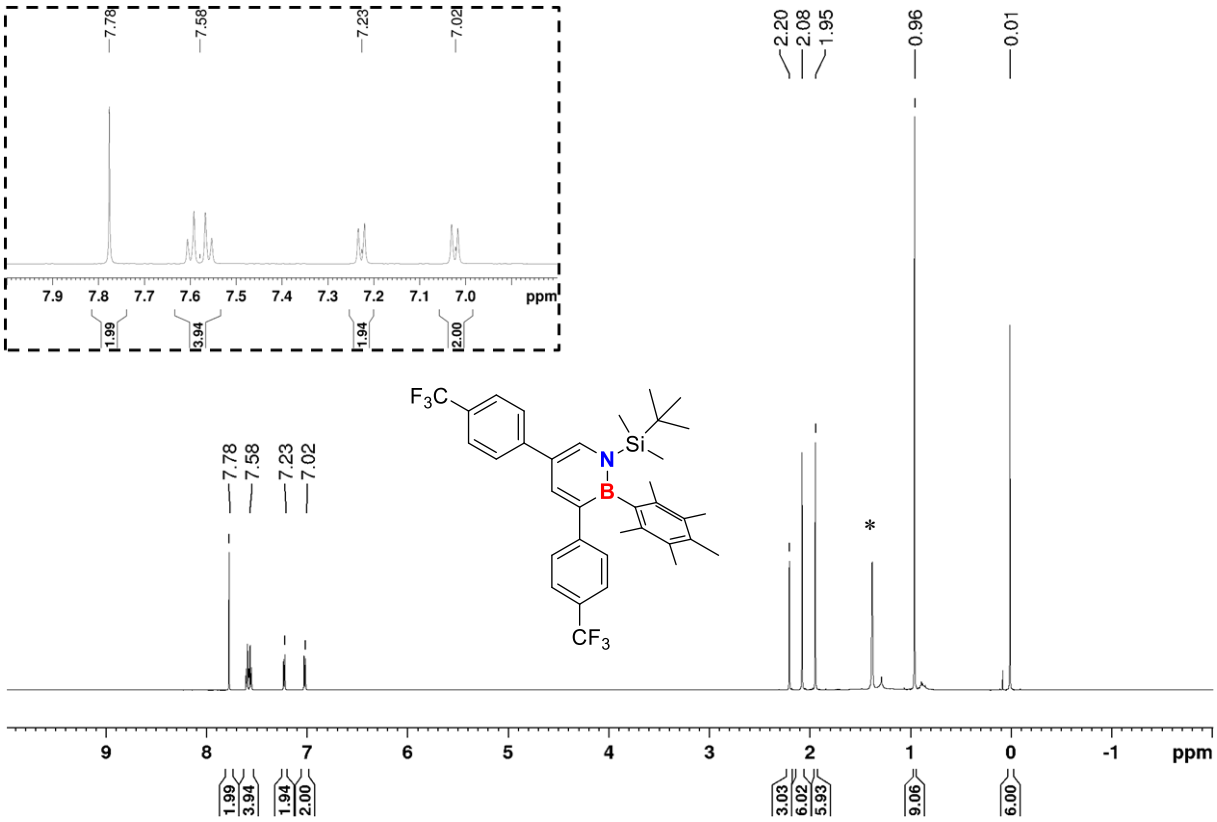


Figure S38. ^{1}H-NMR spectrum of compound ^{BN}**B3**$_{CF3}$ in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer. The solvent signal is marked with an asterisk.

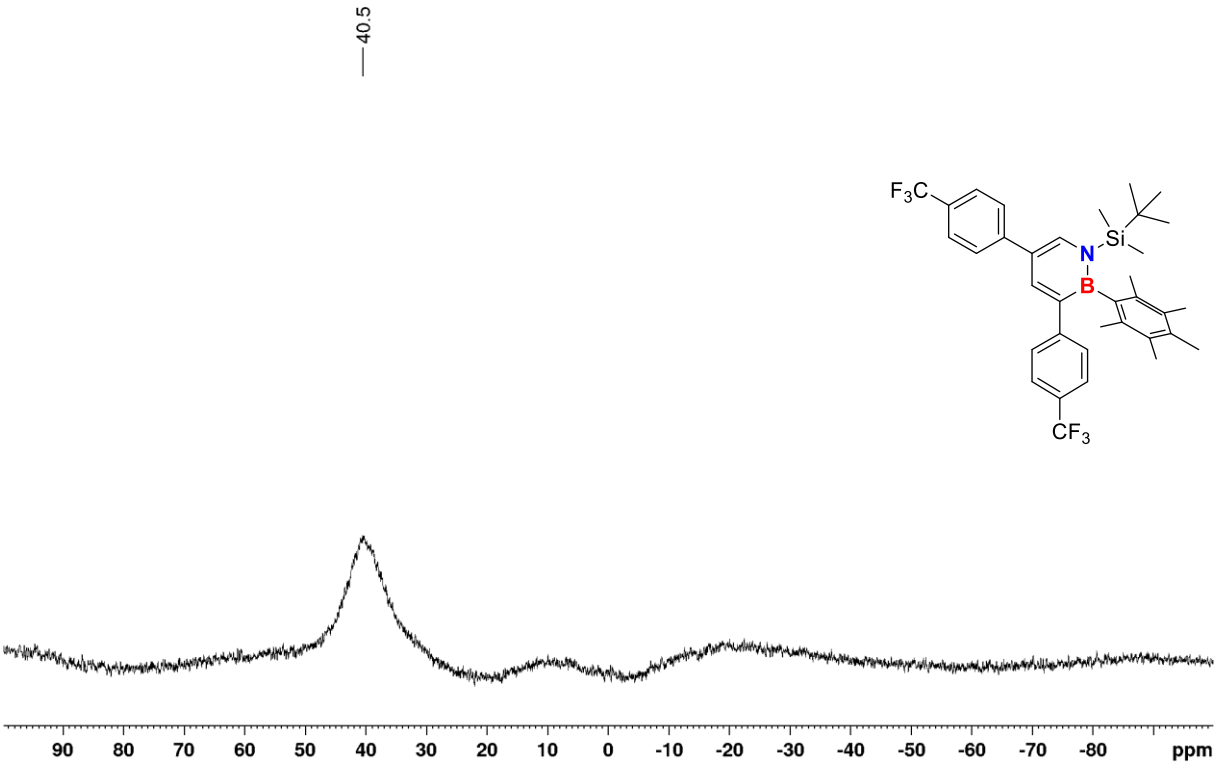


Figure S39. ^{11}B -{^{1}H}-NMR spectrum of compound ^{BN}**B3**$_{CF3}$ in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer.

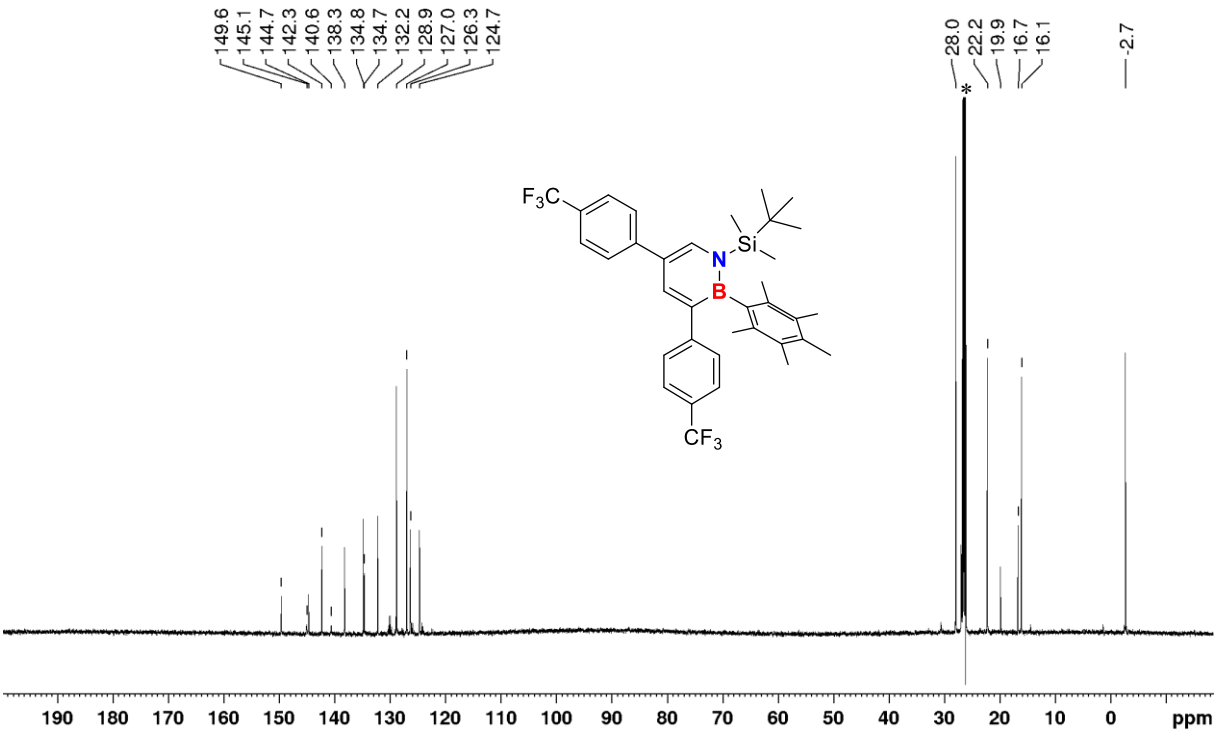


Figure S40. ^{13}C-{^{1}H}-NMR spectrum of compound ^{BN}**B3**$_{CF3}$ in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer. The solvent signal is marked with an asterisk.

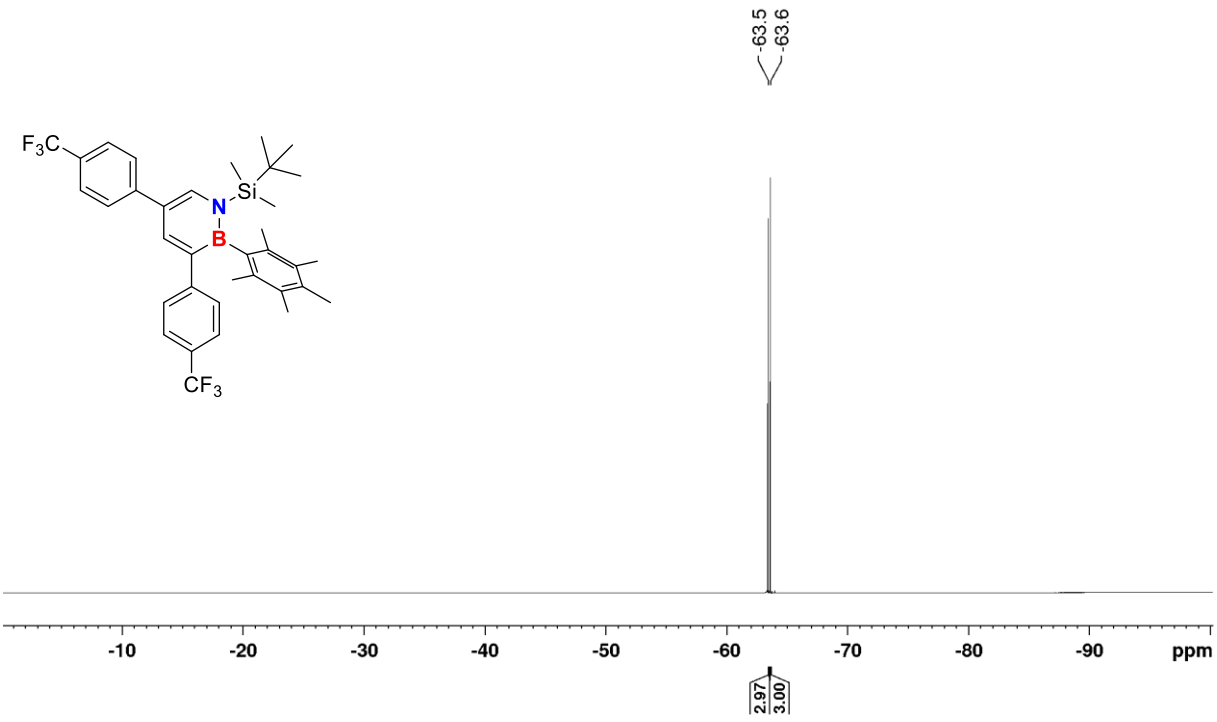


Figure S41. ^{19}F-{^{1}H}-NMR spectrum of compound ^{BN}**B3**$_{CF3}$ in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer.

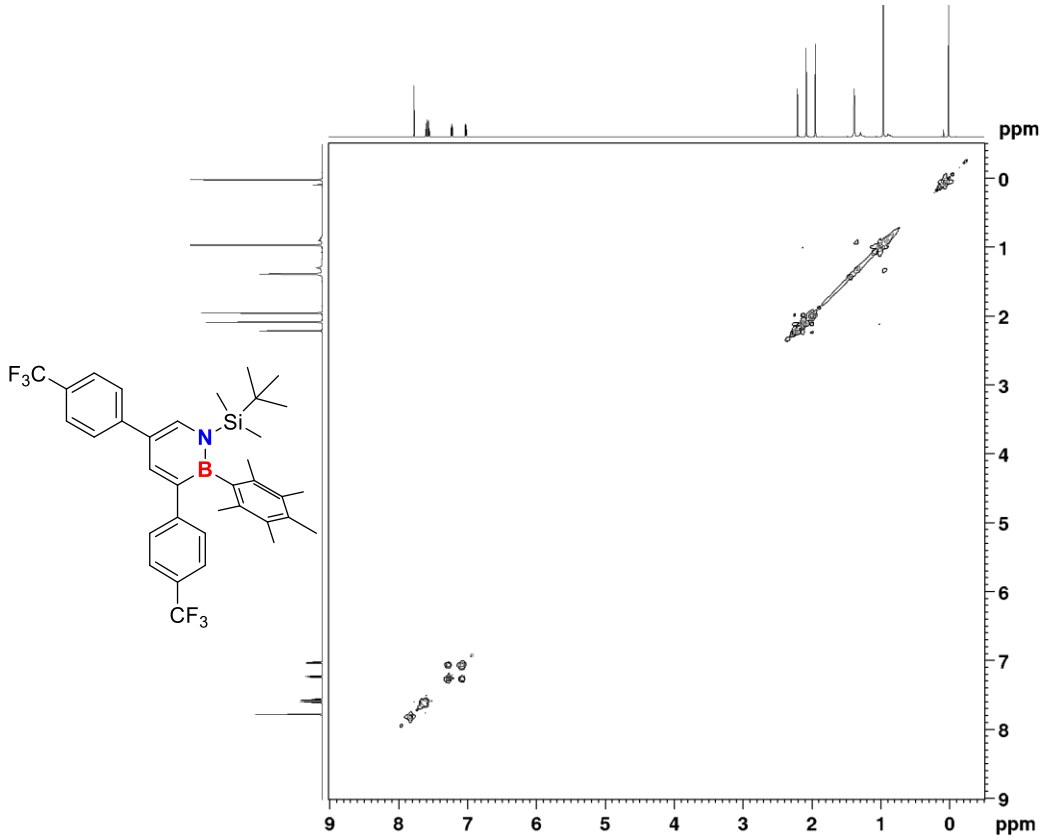


Figure S42. ^{1}H -^{1}H-COSY-NMR spectrum of compound ^{BN}**B3**$_{CF3}$ in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer.

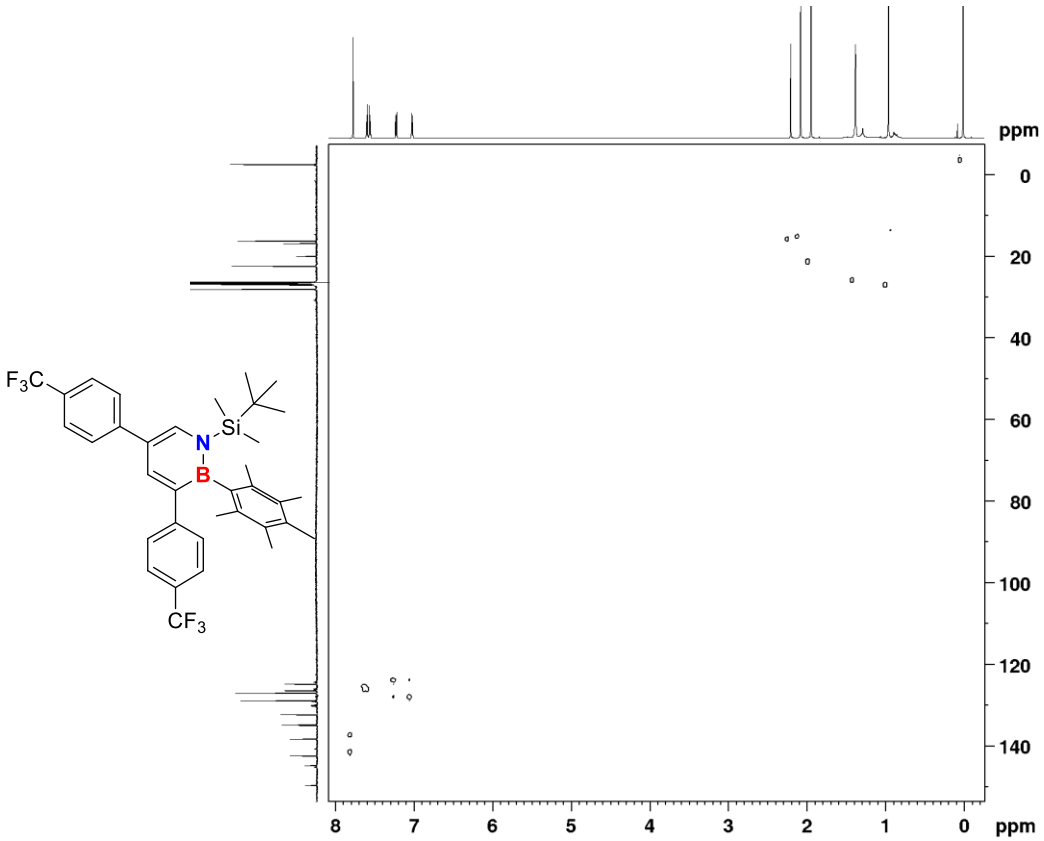


Figure S43. ^{1}H -^{13}C-HSQC-NMR spectrum of compound ^{BN}**B3**$_{CF3}$ in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer.

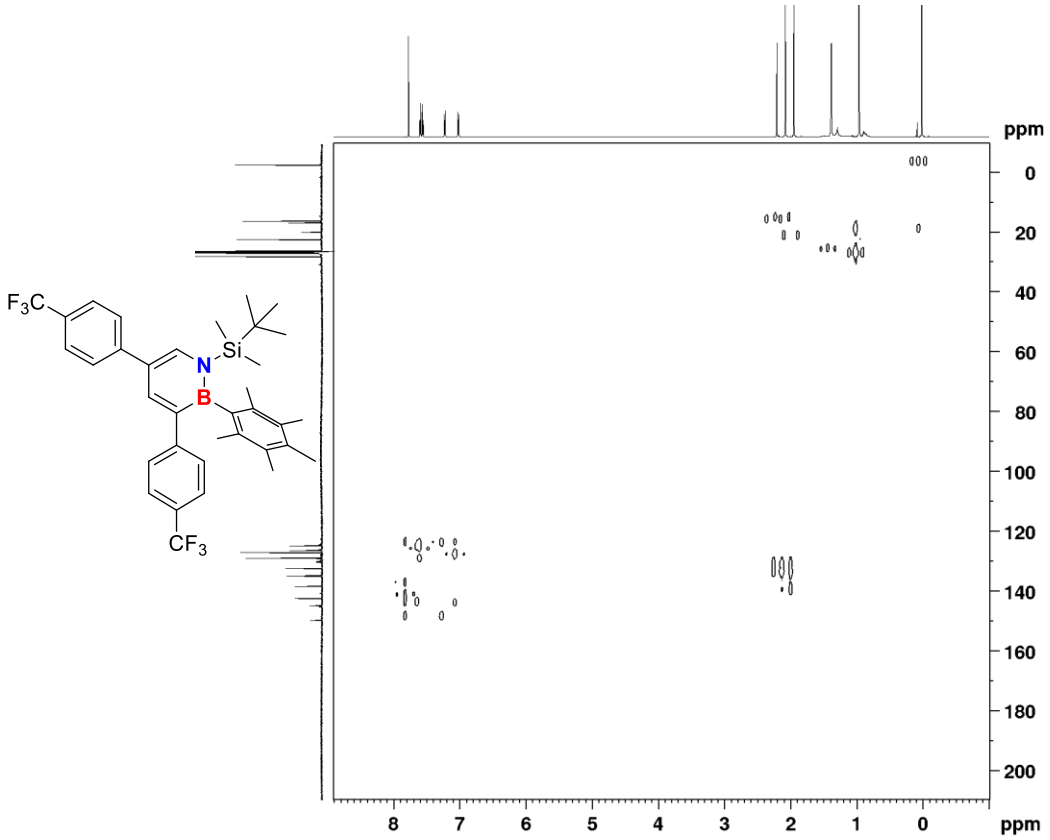
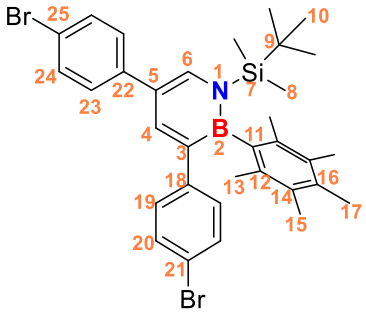


Figure S44. ^{1}H -^{13}C-HMBC-NMR spectrum of compound ^{BN}**B3**$_{CF3}$ in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer.

NMR data of $^{BN}B3_{Br}$



$^{BN}B3_{Br}$

$C_{33}H_{40}BBr_2NSi$ (649.39 g/mol)

^{1}H-NMR (400 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 7.84 (m, 2H, H-4/H-6), 7.48 (d, $^{3}J_{HH}$ = 8.43 Hz, 2H, H-24), 7.30 (d, $^{3}J_{HH}$ = 8.43 Hz, 2H, H-23), 7.27 (m, 2H, H-20), 7.03 (d, $^{3}J_{HH}$ = 8.60 Hz, 2H, H-19), 2.19 (s, 3H, H-17), 2.17 (s, 6H, H-15), 2.14 (s, 6H, H-13), 0.93 (s, 9H, H-10), 0.02 (s, 6H, H-8) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (100 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 144.9, 142.0, 139.7, 137.0, 134.6, 134.4, 132.4, 131.9, 131.1, 130.3, 124.3, 121.0, 120.3, 27.6, 22.2, 19.3, 16.7, 16.1, -2.6 ppm.

^{11}B-{^{1}H}-NMR (128 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 36.1 ppm.

The ionization and HR-MS detection were not successful with the ESI ion source available in the institute.

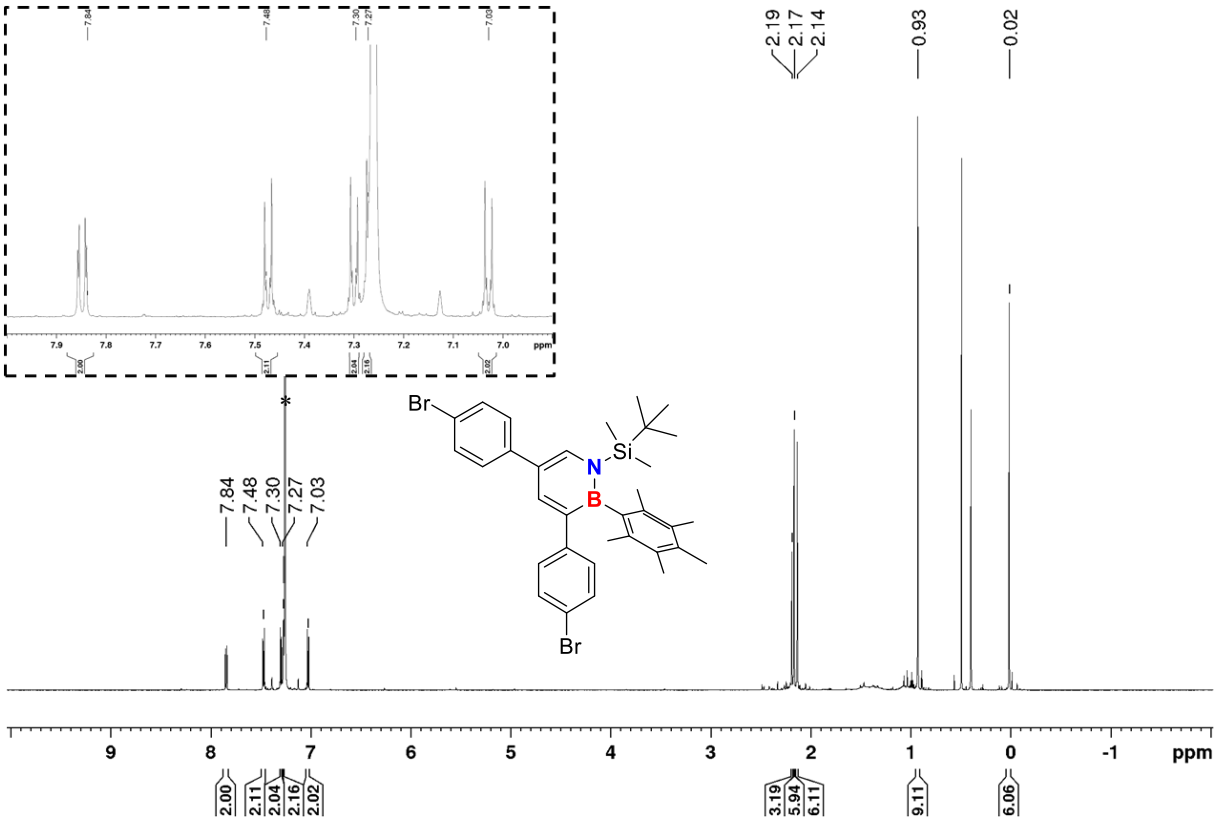


Figure S45. ^{1}H-NMR spectrum of compound ^{BN}**B3$_{Br}$** in C_6D_6 measured at a 600 MHz spectrometer. The solvent signal is marked with an asterisk.

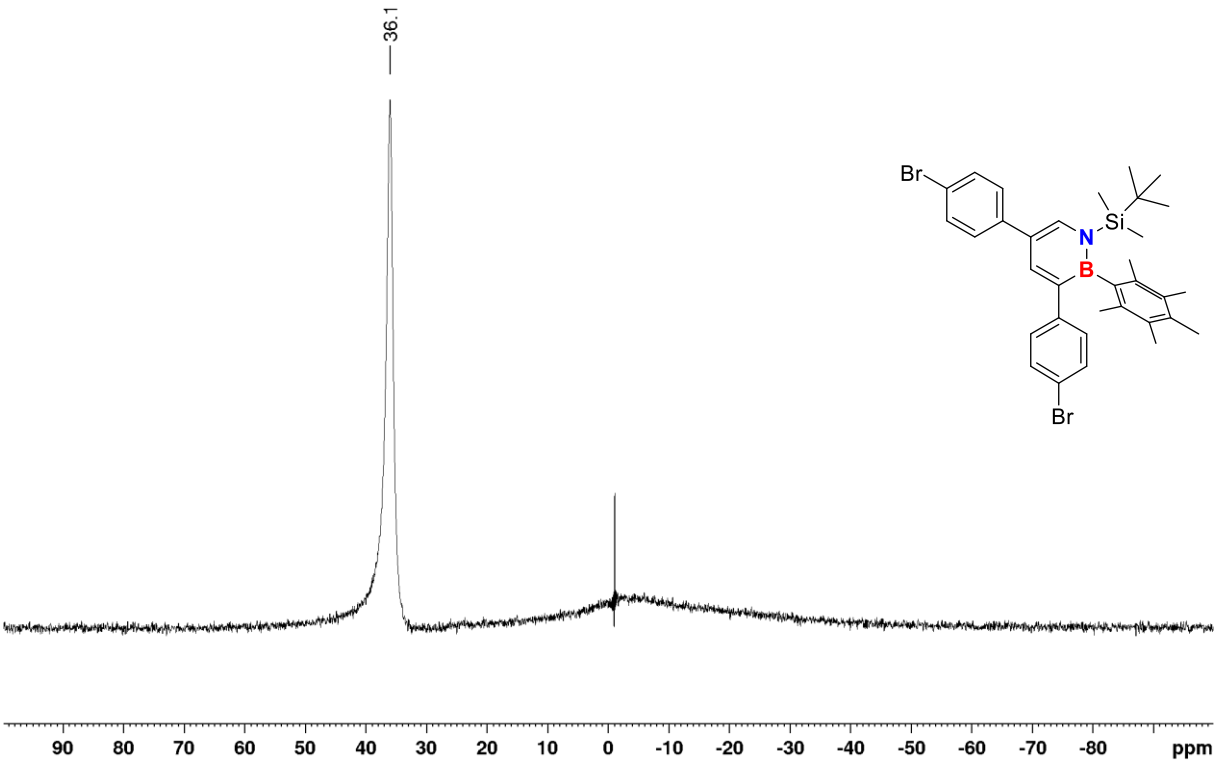


Figure S46. ^{11}B-{^{1}H}-NMR spectrum of compound ^{BN}**B3$_{Br}$** in C_6D_6 measured at a 600 MHz spectrometer.

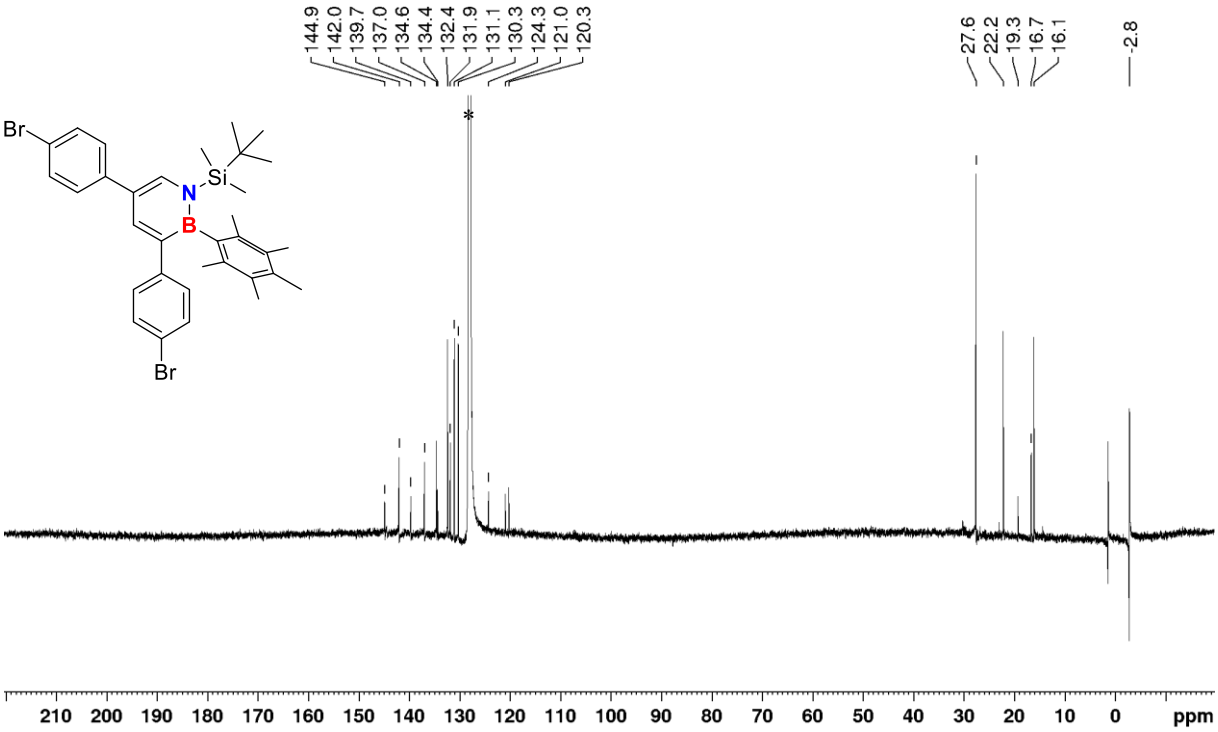


Figure S47. $^{13}C-\{^{1}H\}$-NMR spectrum of compound ^{BN}**B3**$_{Br}$ in C_6D_6 measured at a 600 MHz spectrometer. The solvent signal is marked with an asterisk.

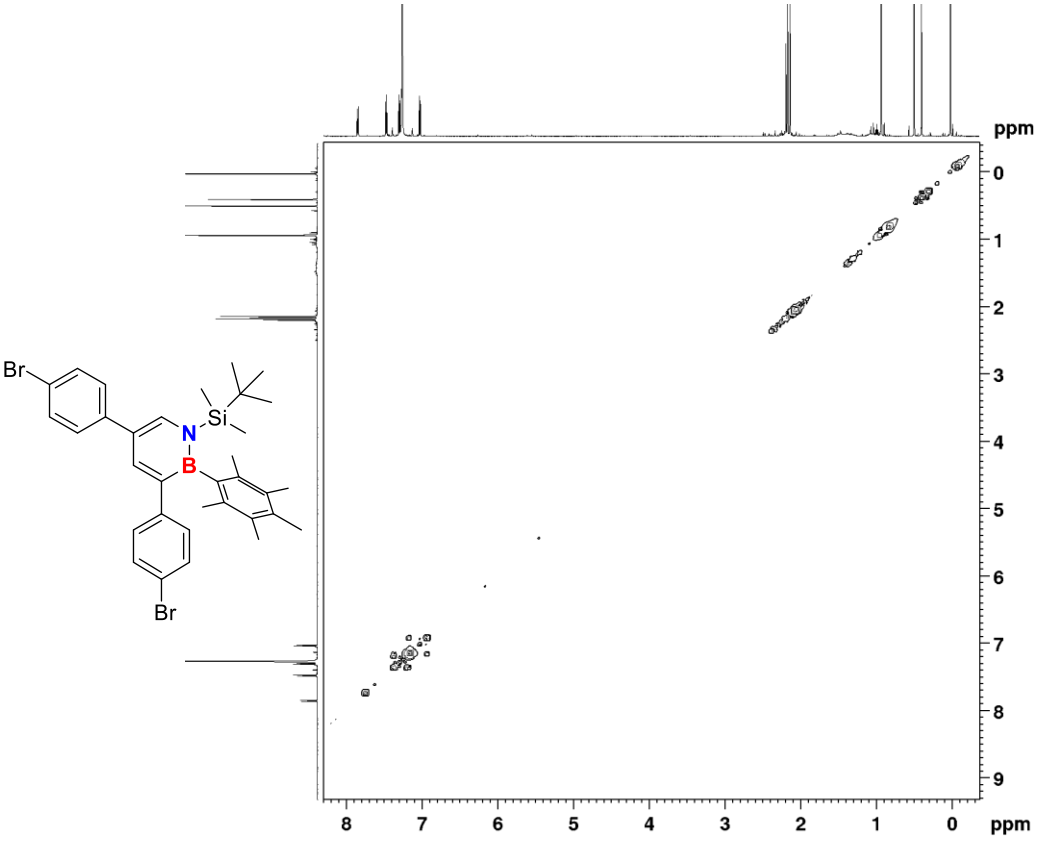


Figure S48. $^{1}H-^{1}H$-HSQC-NMR spectrum of compound ^{BN}**B3**$_{Br}$ in C_6D_6 measured at a 600 MHz spectrometer.

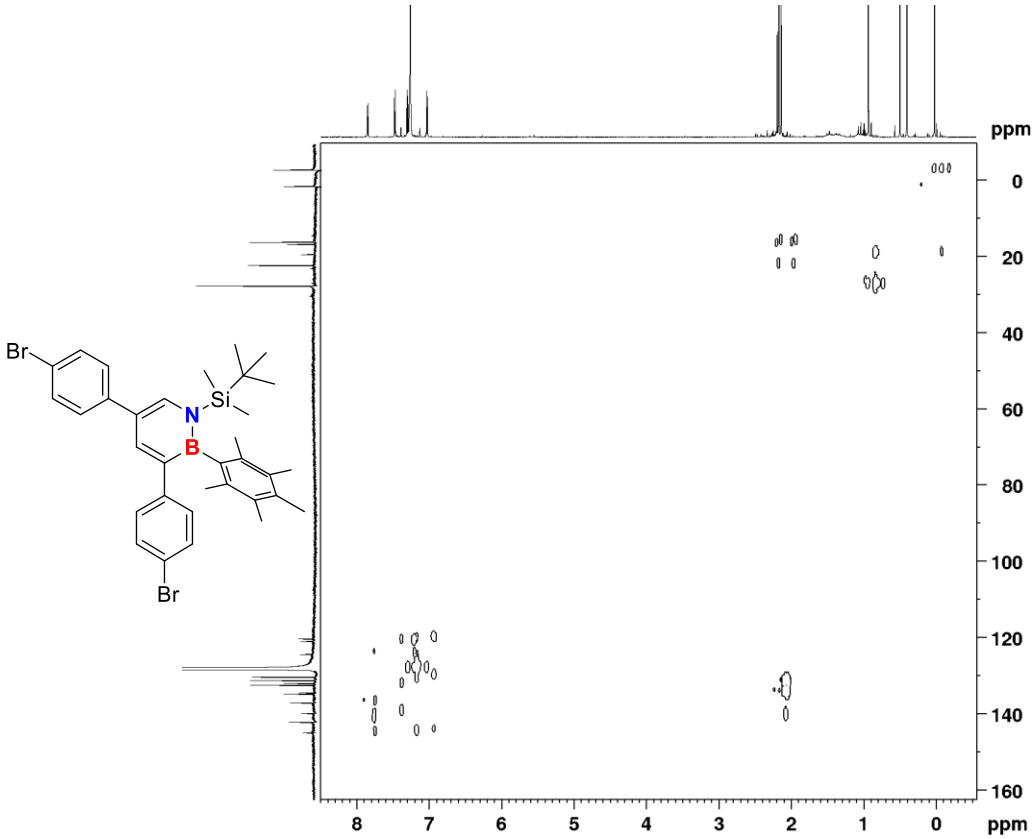


Figure S49. ^{1}H -^{13}C-HSQC-NMR spectrum of compound ^{BN}**B3**$_{Br}$ in C_6D_6 measured at a 600 MHz spectrometer.

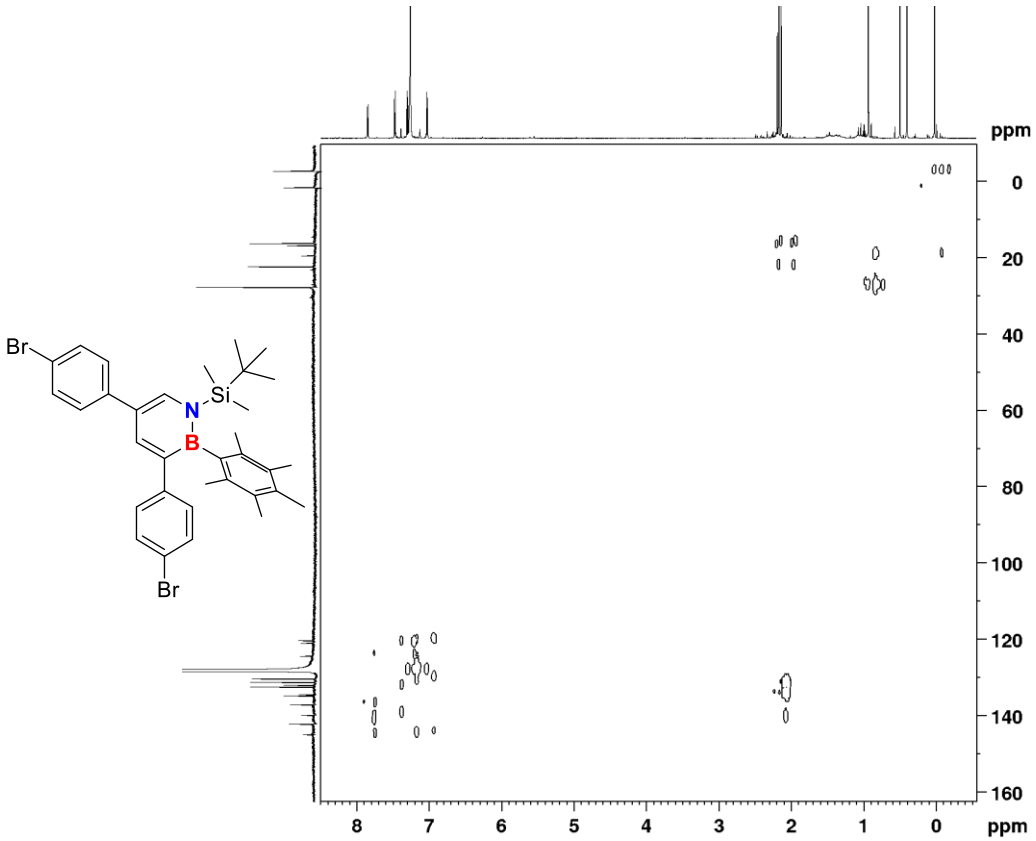
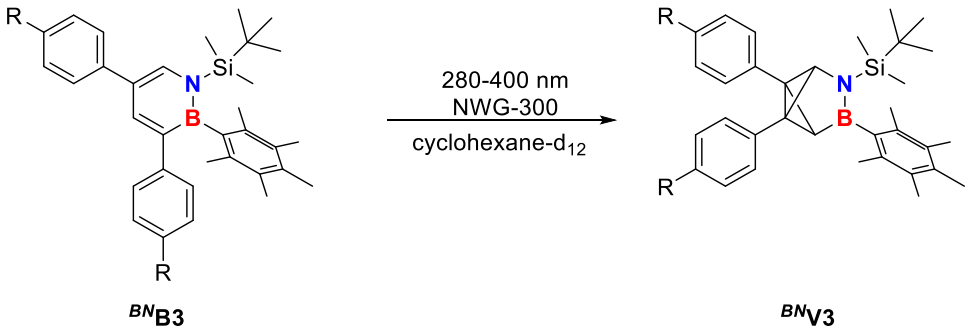


Figure S50. ^{13}H -^{13}C-HMBC-NMR spectrum of compound ^{BN}**B3**$_{Br}$ in C_6D_6 measured at a 600 MHz spectrometer.

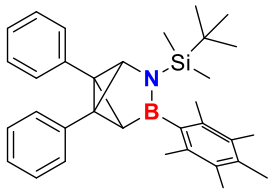
4. Irradiation experiments



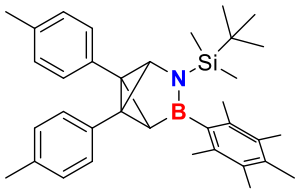
^{BN}**B3** ^{BN}**V3**

All irradiations were carried out using a dichroitic mirror that selects the wavelengthrange 280-400 nm, with an additional NWG-300 filter from *Schott*. The samples were placed in quartz J. Young NMR tubes and solved in deuterated cyclohexane under argon before the irradiation. Upon irradiation the sample was cooled with compressed air and a fan to prevent thermal cycloreversion. The exact irradiation time was dependent on the concentrations of the solution. The irradiation time to reach above 95% conversion to ^{BN}**V3** in 0.05 M solutions was 10 minutes for ^{BN}**V3H**. The irradiation yielded the compounds ^{BN}**B3** in almost quantitative yield.

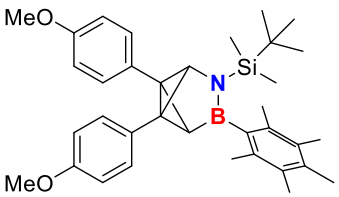
^{BN}V3 scope



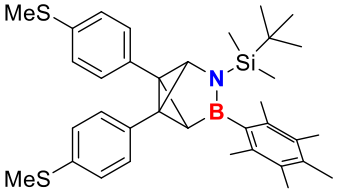
^{BN}V3$_{H}$



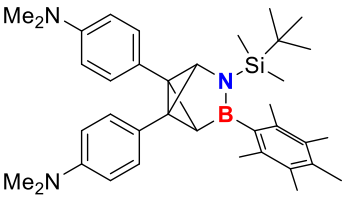
^{BN}V3$_{Me}$



^{BN}V3$_{OMe}$

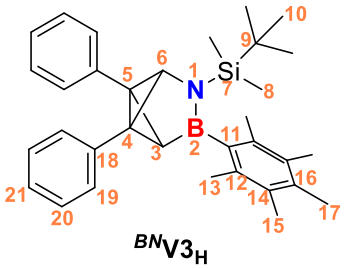


^{BN}V3$_{SMe}$



^{BN}V3$_{NMe2}$

NMR data of $^{BN}V3_H$



$C_{33}H_{42}BNSi$ (491.60 g/mol)

^{1}H-NMR (400 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 7.14 (m, 8H, H-19/H-20), 7.04 (m, 2H, H-21), 4.35 (d, $^{4}J_{HH}$ = 6.23 Hz, 1H, H-6), 2.25 (d, $^{4}J_{HH}$ = 6.23 Hz, 1H, H-3), 2.22 (s, 3H, H-17), 2.16 (s, 12 H, H-13/H-15), 0.99 (s, 9H, H-10), -0.07 (s, 6H, H-8) ppm.

^{1}H-NMR (400 MHz, **C_8D_{10}**): δ = 7.22 (m, 4H, H-19), 7.12 (m, 4H, H-20), 6.99 (m, 2H, H-21), 4.41 (d, $^{4}J_{HH}$ = 6.28 Hz, 1H, H-6), 2.31 (d, $^{4}J_{HH}$ = 6.28 Hz, 1H, H-4), 2.28 (s, 6H, H-13), 2.18 (s, 9H, H-15/H-17), 1.02 (s, 9H, H-10), 0.01 (s, 6H, H-8) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (100 MHz, **C_8D_{10}**): δ = 134.5, 133.8, 132.8, 131.1, 128.6, 128.3, 128.3, 128.1, 125.9, 125.7, 57.4, 55.8, 39.4, 26.7, 21.4, 15.9, 15.4, -5.2 ppm.

^{11}B-{^{1}H}-NMR (128 MHz, **C_8D_{10}**): δ = 53.2 ppm.

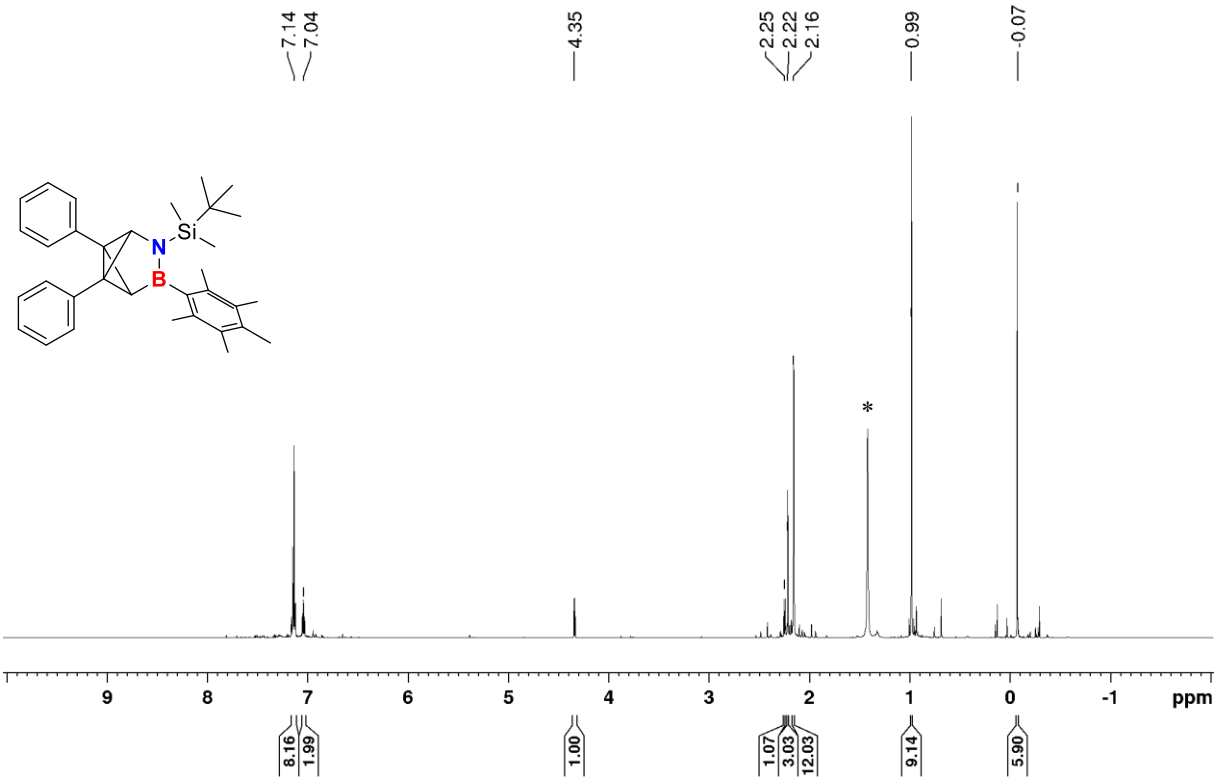


Figure S51. ^{1}H-NMR spectrum of compound ^{BN}**V3$_{H}$** in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer. The solvent signal is marked with an asterisk.

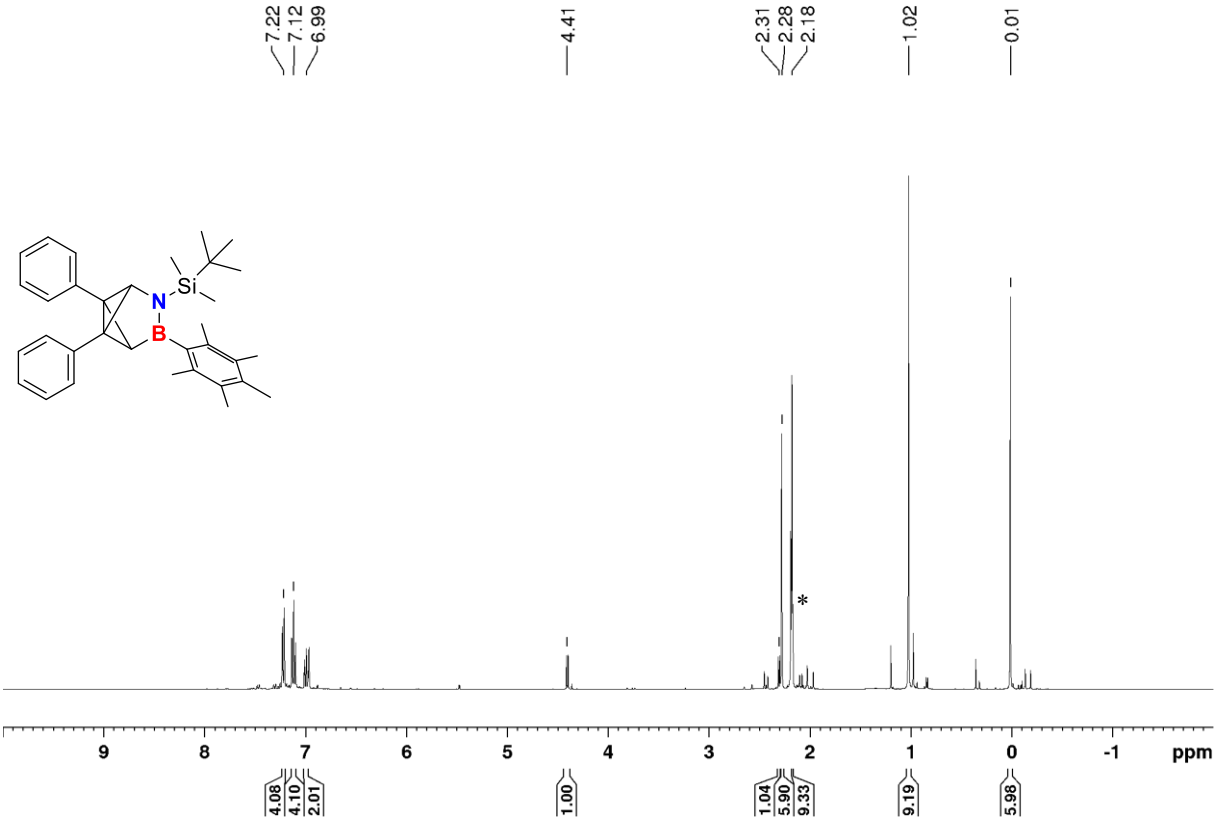


Figure S52. ^{1}H-NMR spectrum of compound ^{BN}**V3$_{H}$** in C_9D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer. The solvent signal is marked with an asterisk.

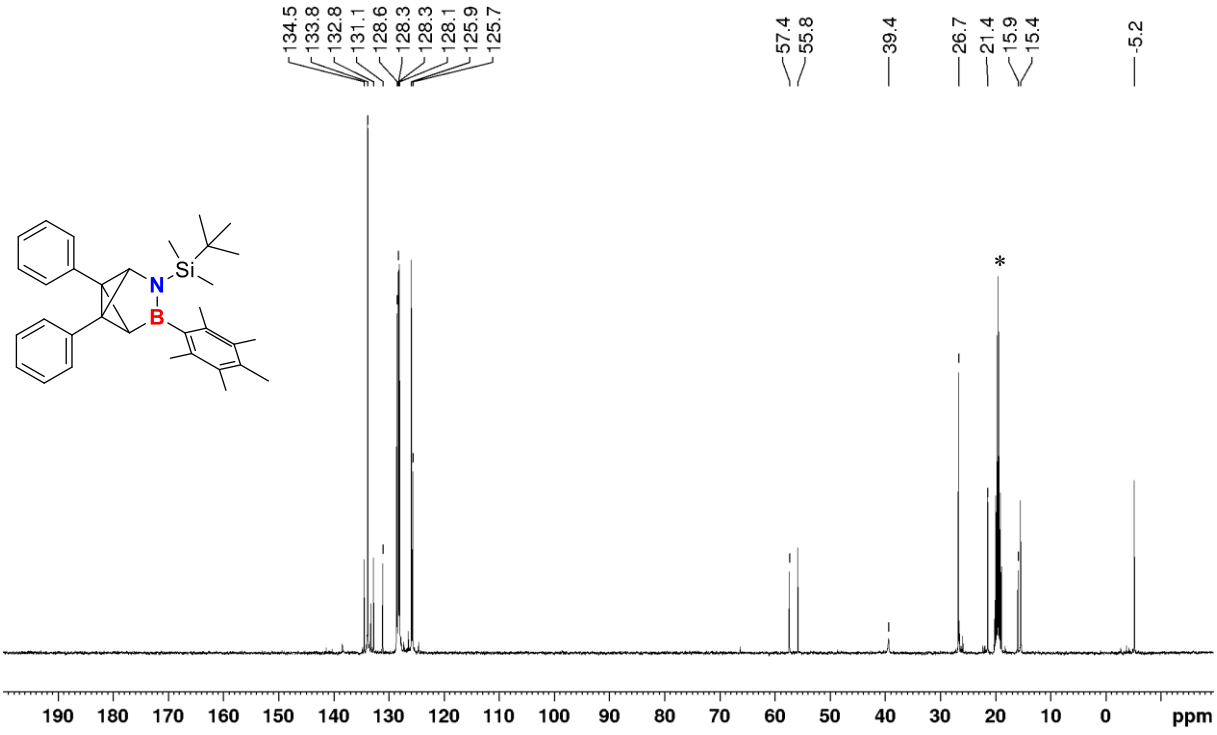


Figure S53. ^{13}C -{^{1}H}-NMR spectrum of compound ^{BN}**V3$_H$** in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer. The solvent signal is marked with an asterisk.

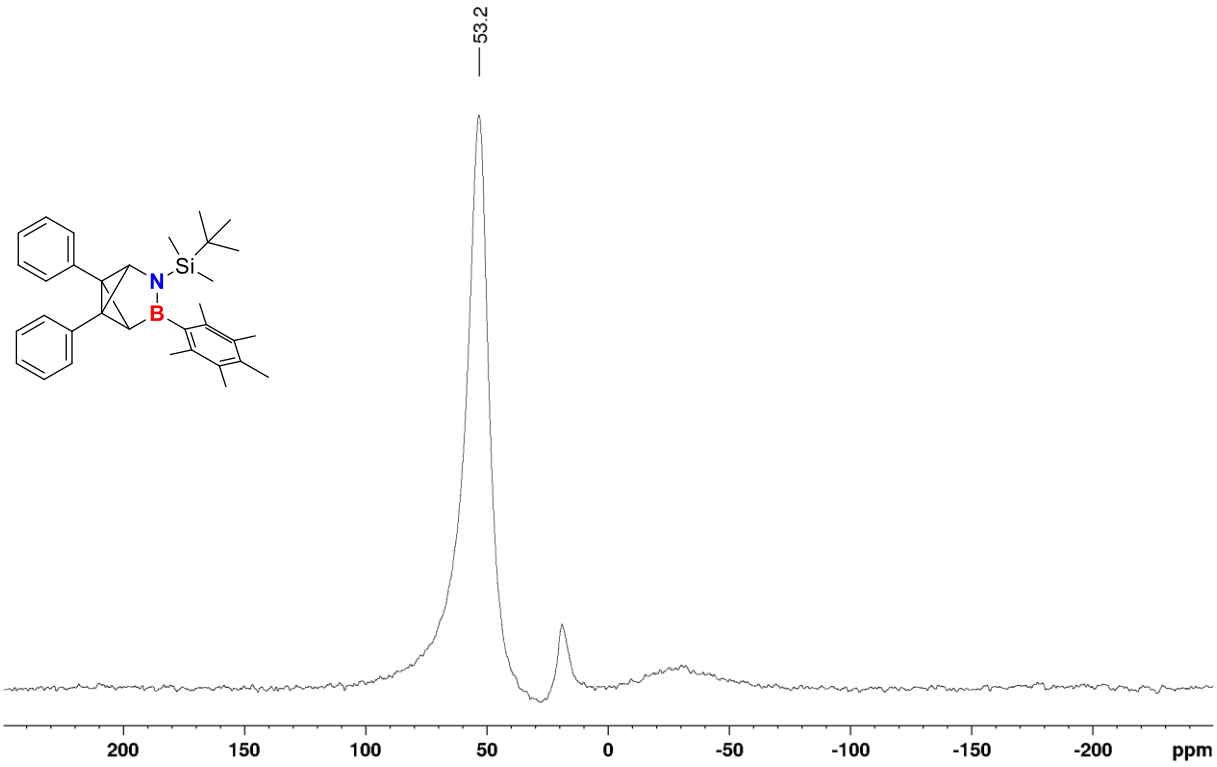


Figure S54. ^{11}B -{^{1}H}-NMR spectrum of compound ^{BN}**V3$_H$** in C_9D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer.

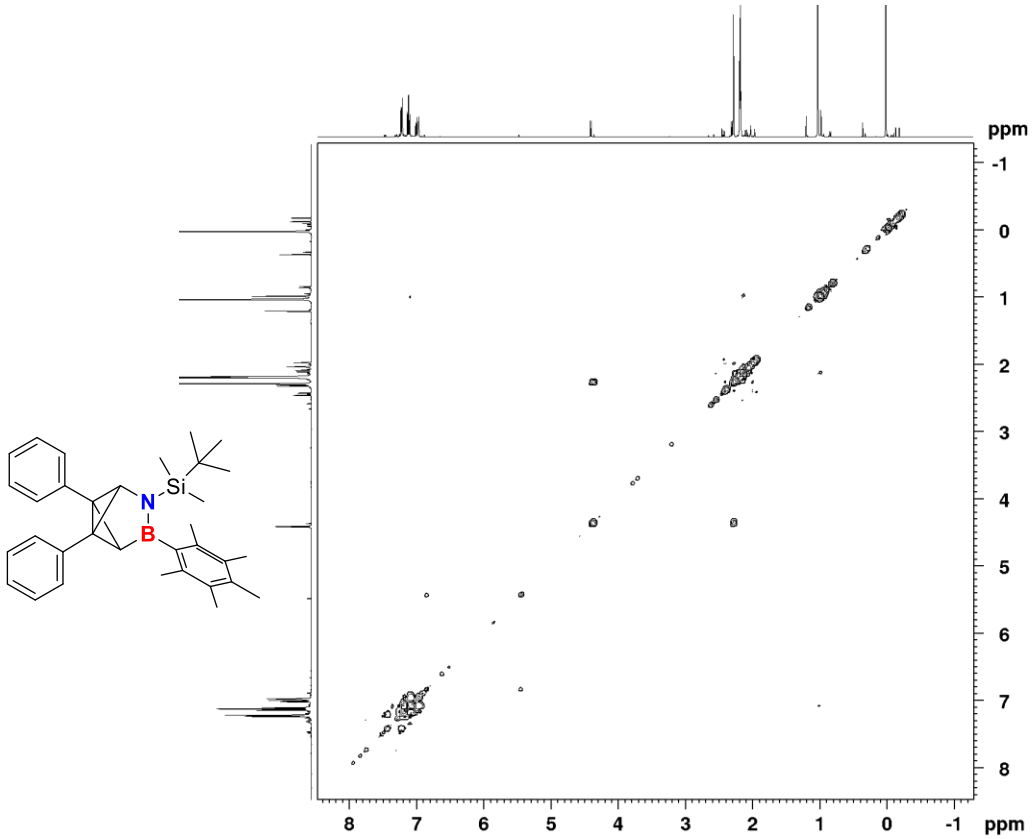


Figure S55. ^{1}H -^{1}H-COSY-NMR spectrum of compound ^{BN}**V3$_{H}$** in C_9D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer.

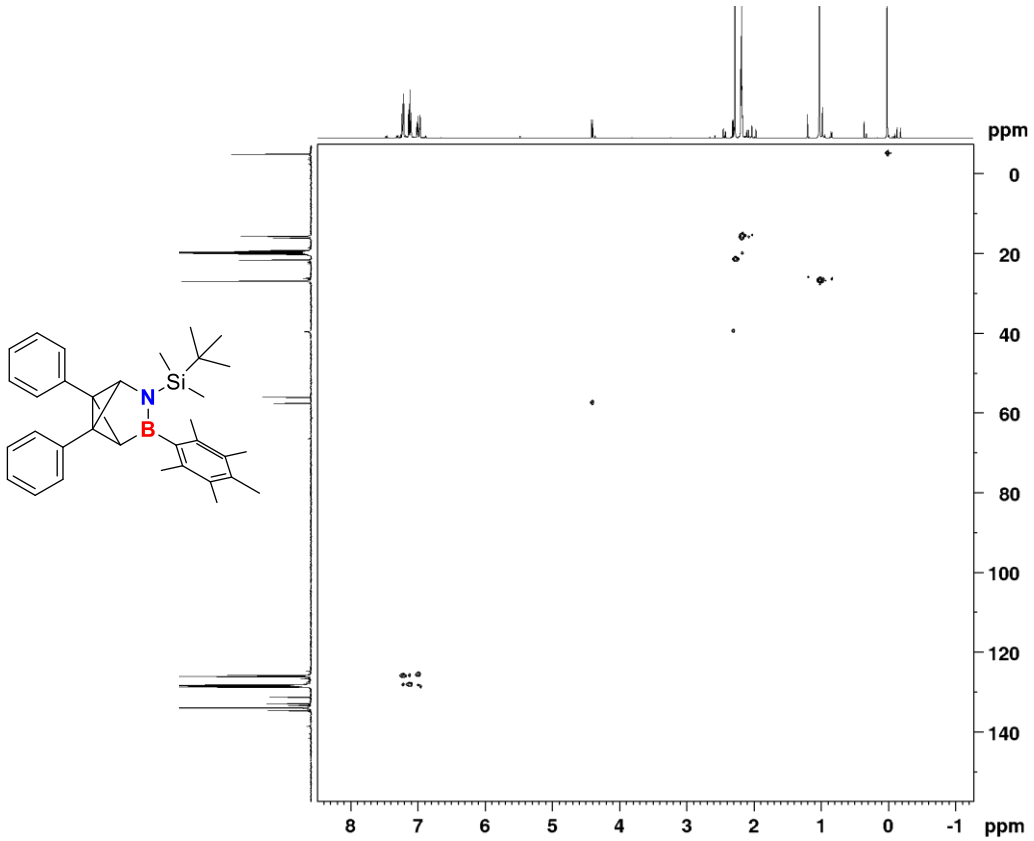


Figure S56. ^{1}H -^{13}C-HSQC-NMR spectrum of compound ^{BN}**V3$_{H}$** in C_9D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer.

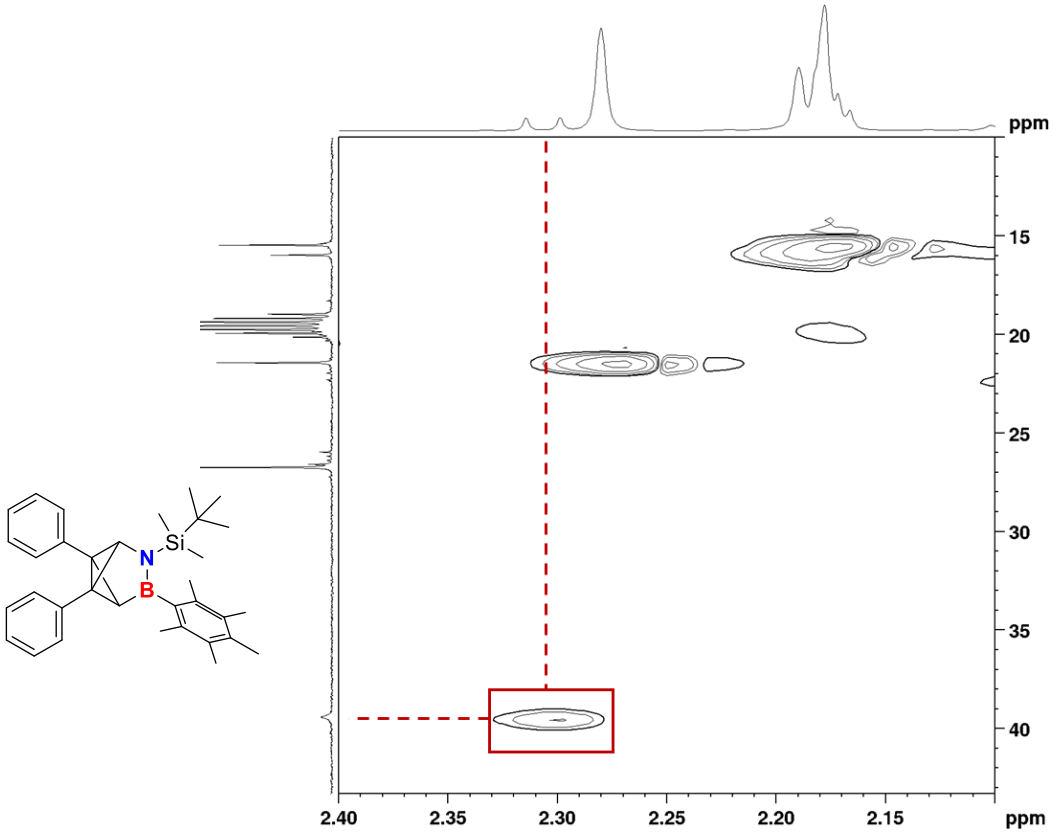


Figure S57. ^{1}H -^{13}C-HSQC-NMR spectrum of compound ^{BN}**V3$_{H}$** in C_9D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer. Enlarged view of the correlation between C3 and H-3.

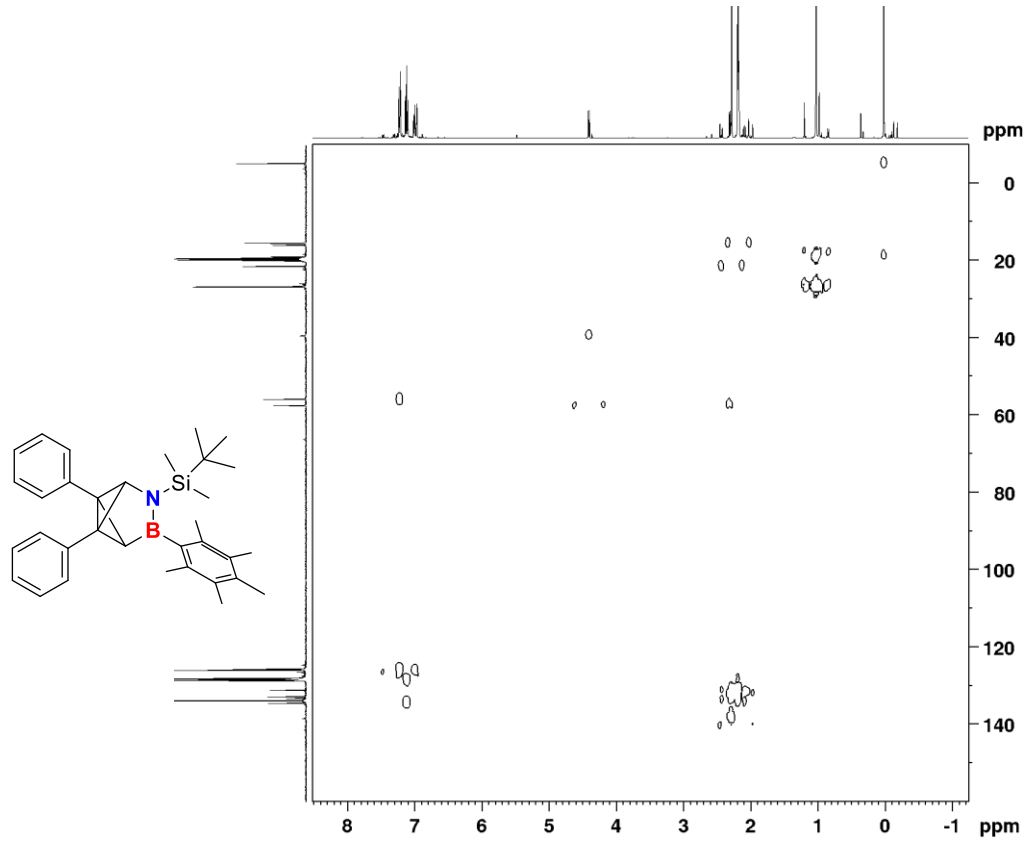
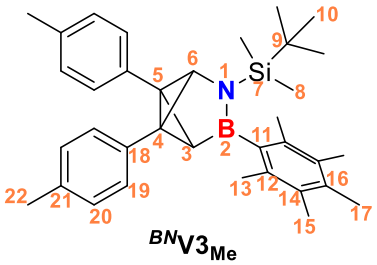


Figure S58. ^{1}H -^{13}C-HMBC-NMR spectrum of compound ^{BN}**V3$_{H}$** in C_9D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer.

NMR data of $^{BN}V3_{Me}$



$C_{35}H_{46}BNSi$ (519.66 g/mol)

^{1}H-NMR (400 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 7.02 (d, $^{3}J_{HH}$ = 8.15 Hz, 4H, H-20), 6.96 (d, $^{3}J_{HH}$ = 8.15 Hz, 4H, H-19), 4.28 (d, $^{4}J_{HH}$ = 6.33 Hz, 1H, H-6), 2.25 (s, 6H, H-22/H-27), 2.21 (s, 3H, H-17), 2.17 (d, $^{4}J_{HH}$ = 6.33 Hz, 1H, H-4), 2.15 (s, 12H, H-13/H-15), 0.97 (s, 9H, H-10), -0.09 (s, 6H, H-8) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (100 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 128.4, 126.7, 126.5, 125.4, 124.7, 122.6, 119.7, 60.6, 51.1, 49.3, 32.7, 23.7, 20.6, 15.0, 14.4, 12.8, 9.1, -11.6 ppm.

^{11}B-{^{1}H}-NMR (128 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 52.5 ppm.

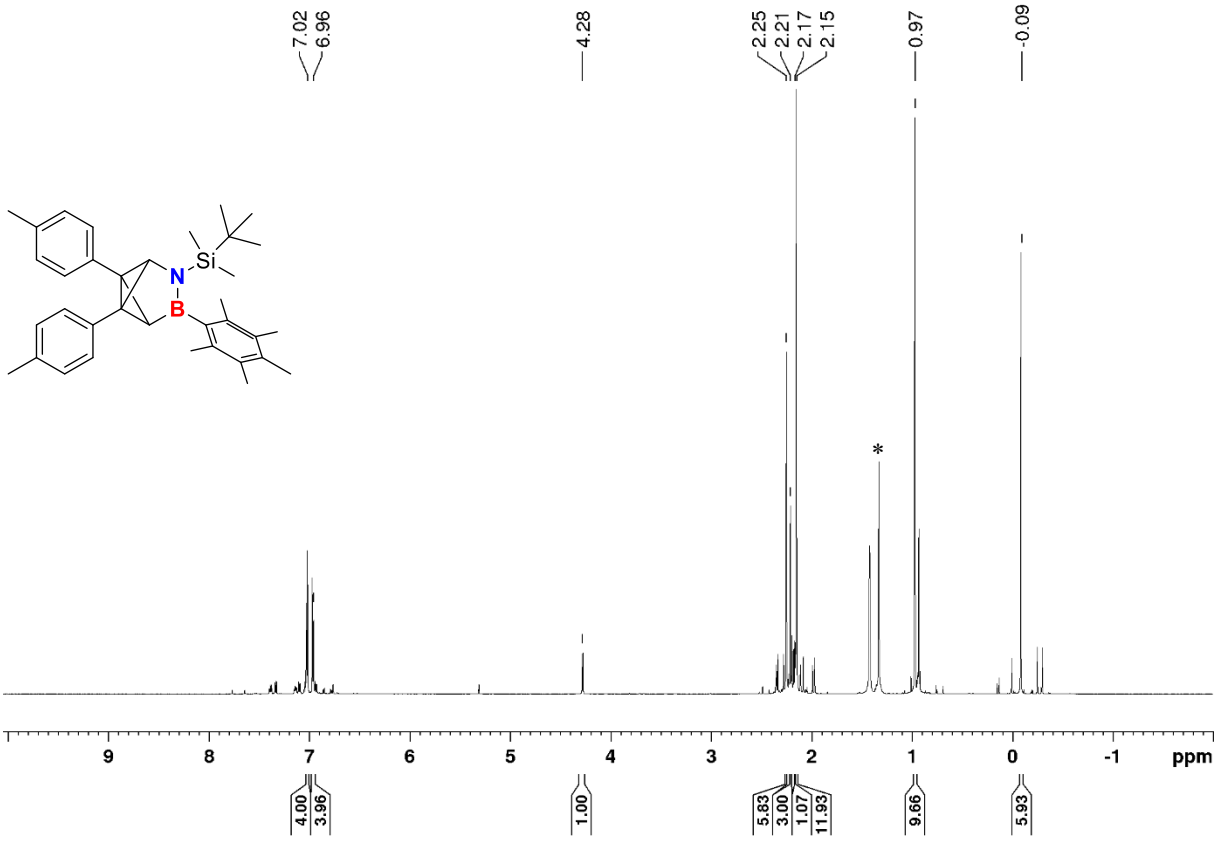


Figure S59. ^{1}H-NMR spectrum of compound ^{BN}**V3$_{Me}$** in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer. The solvent signal is marked with an asterisk.

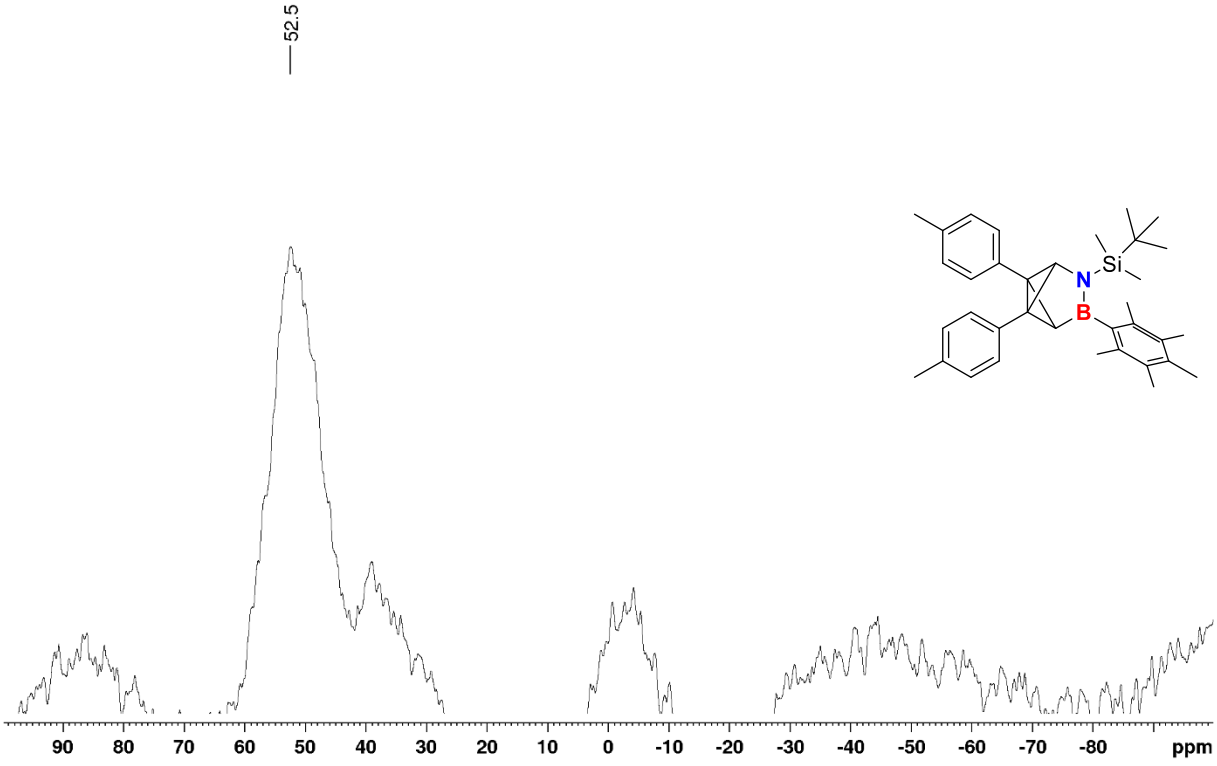


Figure S60. ^{11}B-{^{1}H}-NMR spectrum of compound ^{BN}**V3$_{Me}$** in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer.

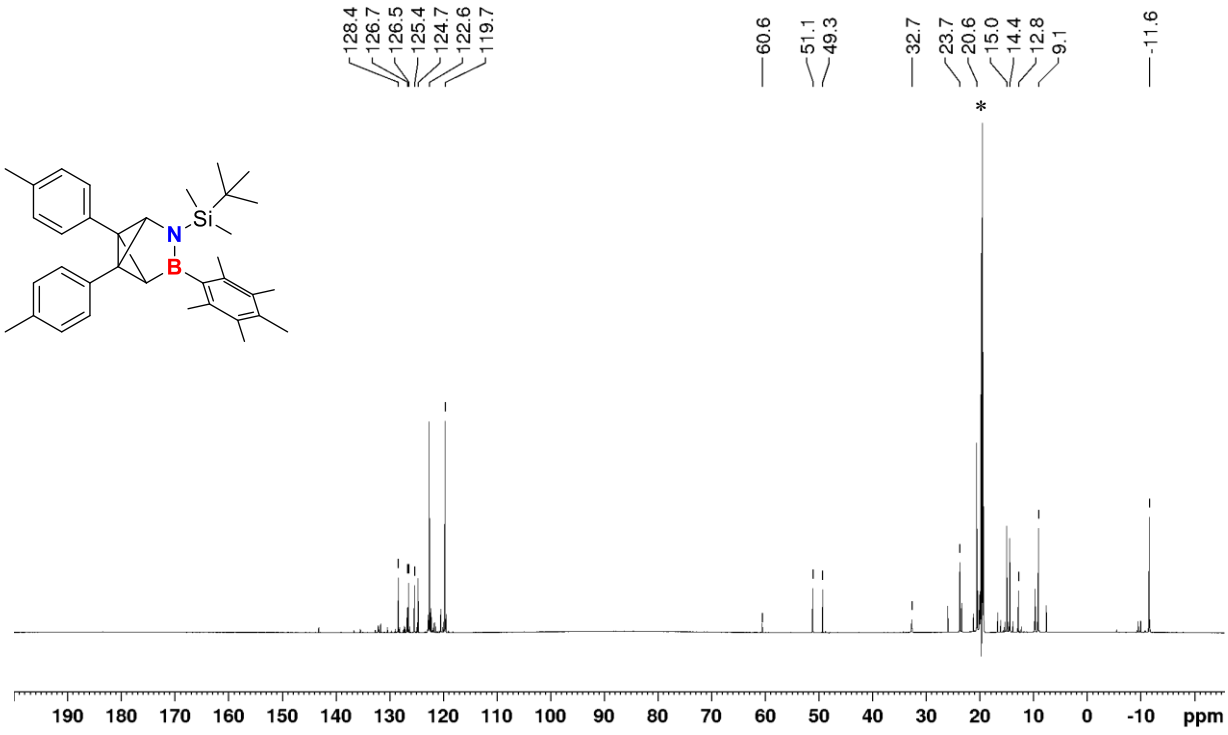


Figure S61. $^{13}C-\{^{1}H\}$-NMR spectrum of compound ^{BN}**V3**$_{Me}$ in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer. The solvent signal is marked with an asterisk.

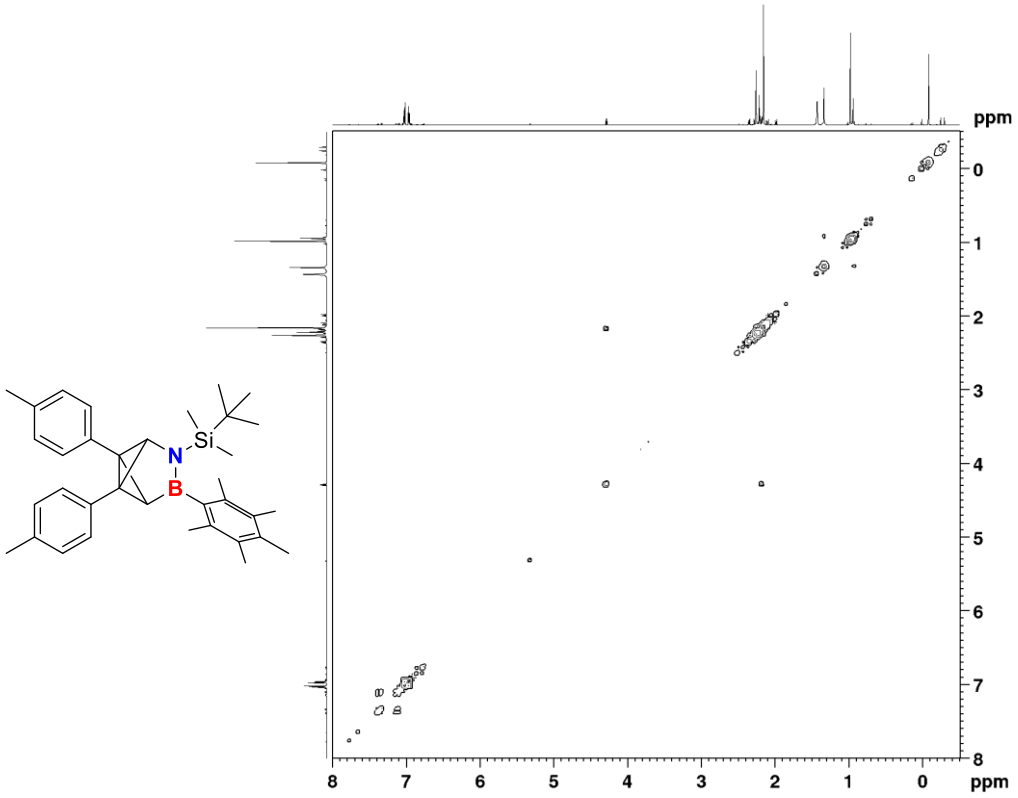
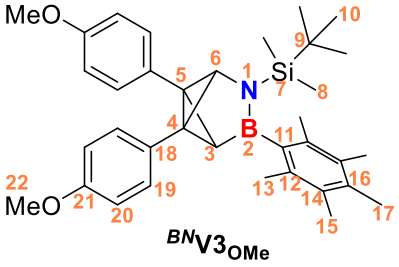


Figure S62. $^{1}H-^{1}H$-COSY-NMR spectrum of compound ^{BN}**V3**$_{Me}$ in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer.

NMR data of $^{BN}V3_{OMe}$



$C_{35}H_{46}BO_2NSi$ (551.65 g/mol)

^{1}H-NMR (400 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 7.09 (d, $^{3}J_{HH}$ = 8.30 Hz, 4H, H-20), 7.04 (d, $^{3}J_{HH}$ = 8.30 Hz, 4H, H-19), 4.29 (d, $^{4}J_{HH}$ = 6.25 Hz, 1H, H-6), 2.35 (s, 6H, H-22), 2.22 (s, 3H, H-17), 2.20 (d, $^{4}J_{HH}$ = 6.25 Hz, 1H, H-4), 2.15 (s, 12H, H-15/H-13), 0.98 (s, 9H, H-10), -0.08 (s, 6H, H-8) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (100 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 138.8, 137.0, 133.8, 133.4, 132.1, 131.7, 128.0, 126.9, 58.2, 56.3, 39.8, 32.9, 30.2, 27.4, 21.9, 19.7, 16.6, 16.0, -4.7 ppm.

^{11}B-{^{1}H}-NMR (128 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 51.6 ppm.

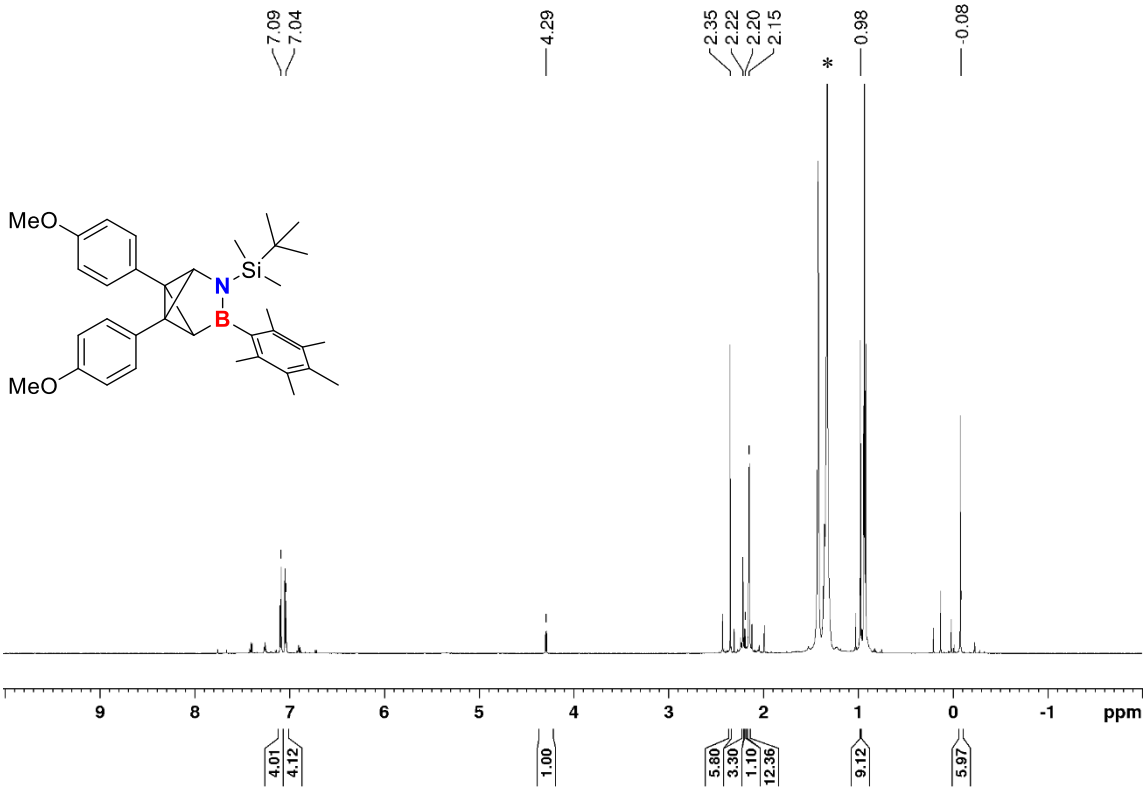


Figure S63. ^{1}H-NMR spectrum of compound ^{BN}**V3$_{OMe}$** in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer. The solvent signal is marked with an asterisk.

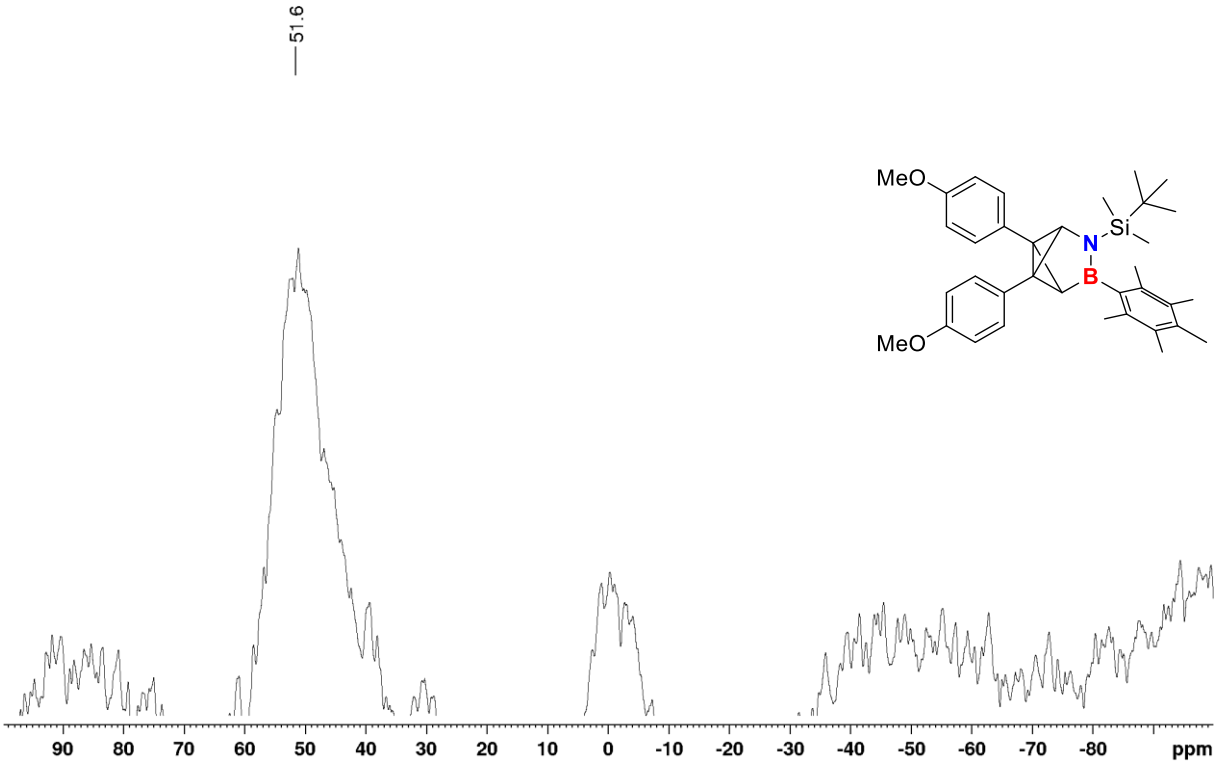


Figure S64. ^{11}B-{^{1}H}-NMR spectrum of compound ^{BN}**V3$_{OMe}$** in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer.

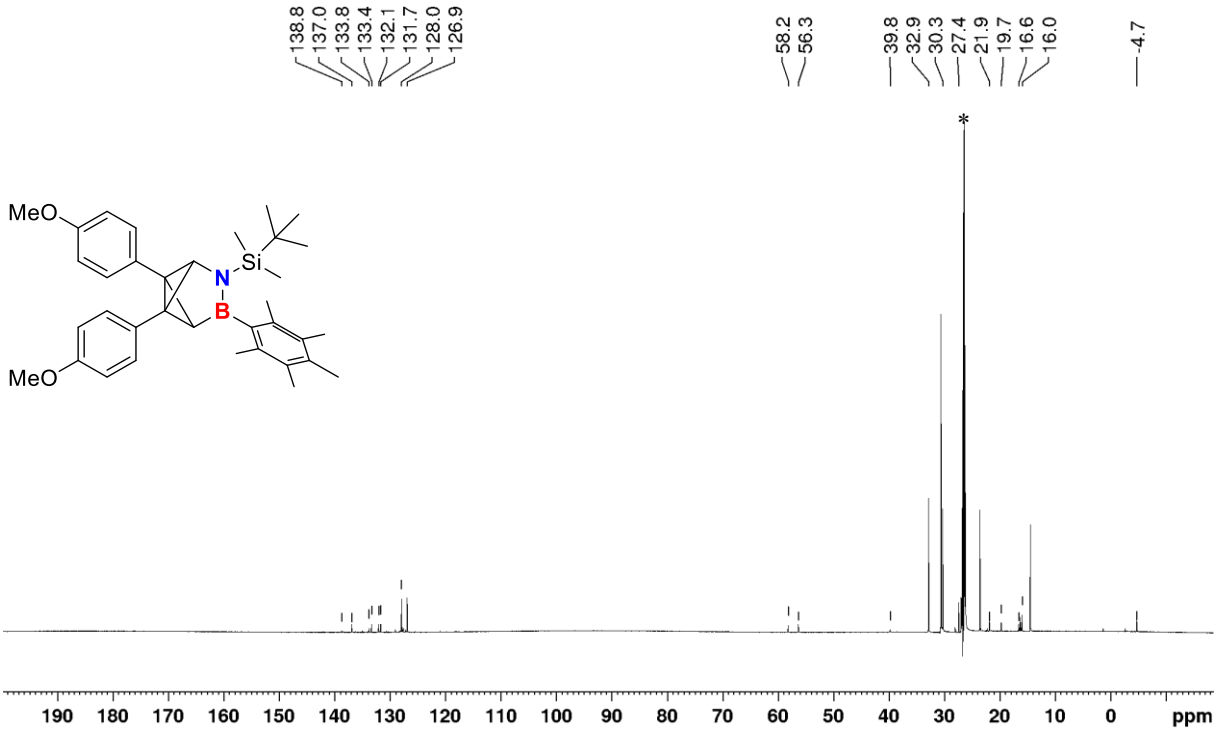


Figure S65. ^{13}C -{^{1}H}-NMR spectrum of compound ^{BN}**V3**$_{OMe}$ in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer. The solvent signal is marked with an asterisk.

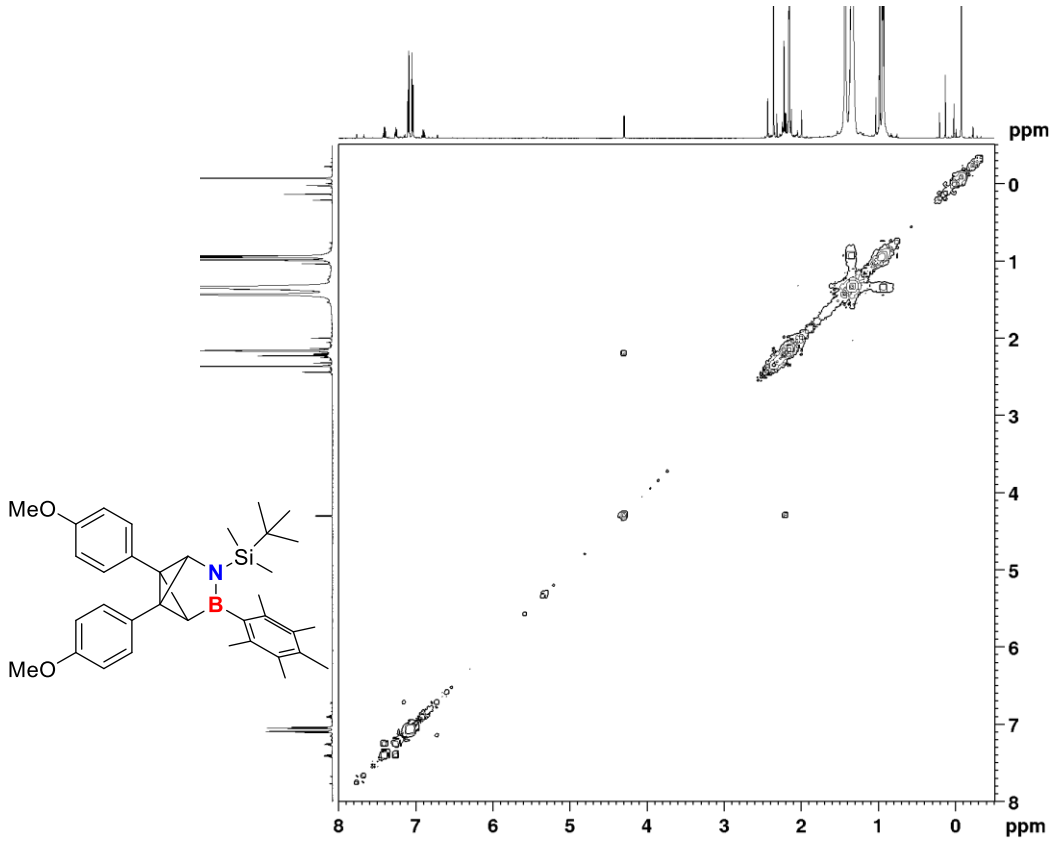
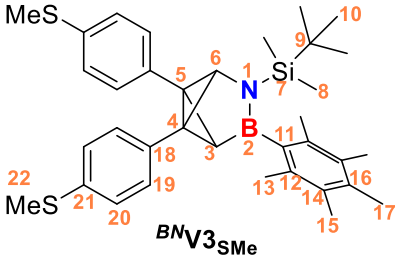


Figure S66. ^{1}H -^{1}H-NMR spectrum of compound ^{BN}**V3**$_{OMe}$ in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer.

NMR data of $^{BN}V3_{SMe}$



$C_{35}H_{46}BS_2NSi$ (583.78 g/mol)

^{1}H-NMR (400 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 7.09 (d, $^{3}J_{HH}$ = 8.30 Hz, 4H, H-20), 7.04 (d, $^{3}J_{HH}$ = 8.30 Hz, 4H, H-19), 4.29 (d, $^{4}J_{HH}$ = 6.25 Hz, 1H, H-6), 2.35 (s, 6H, H-22), 2.22 (s, 3H, H-17), 2.20 (d, $^{4}J_{HH}$ = 6.25 Hz, 1H, H-4), 2.15 (s, 12H, H-13/H15), 0.98 (s, 9H, H-10), -0.08 (s, 6H, H-8) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (100 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 138.8, 137.0, 133.8, 133.4, 132.1, 131.7, 128.0, 126.9, 58.2, 56.3, 39.8, 32.9, 30.2, 27.4, 21.9, 19.7, 16.6, 16.0, -4.7 ppm.

^{11}B-{^{1}H}-NMR (128 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 51.6 ppm.

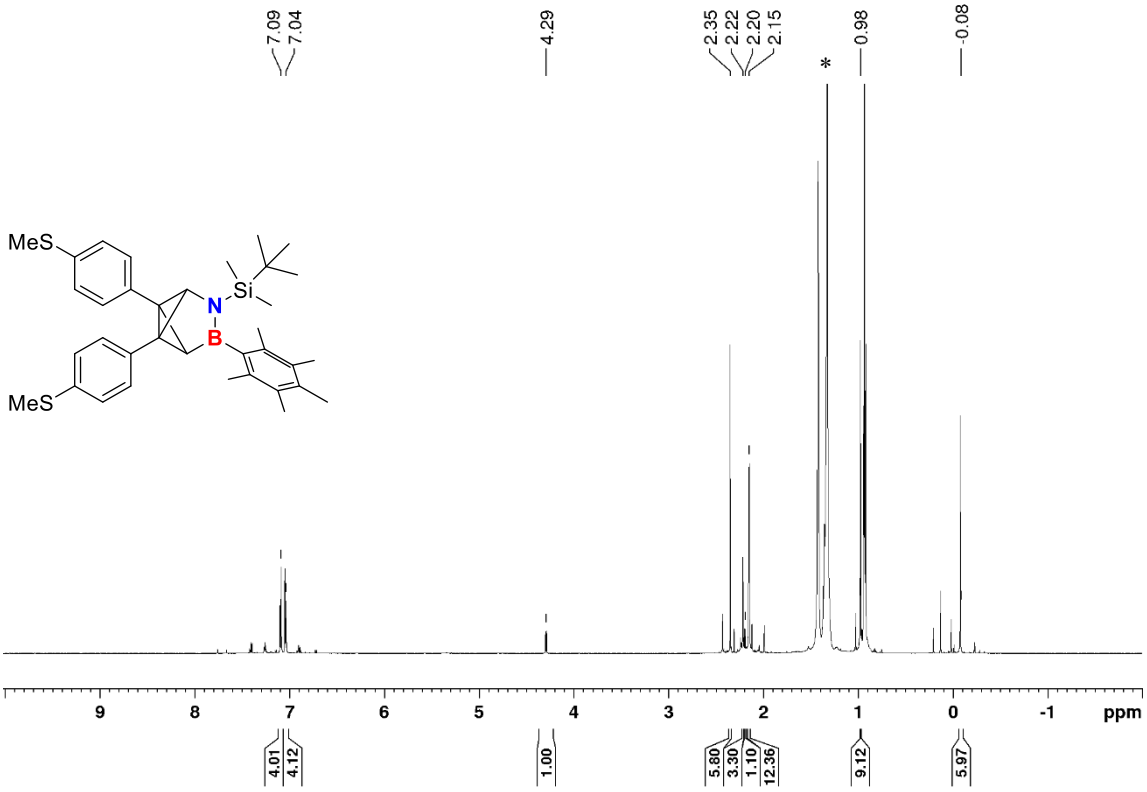


Figure S67. ^{1}H-NMR spectrum of compound ^{BN}**V3**$_{SMe}$ in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer. The solvent signal is marked with an asterisk.

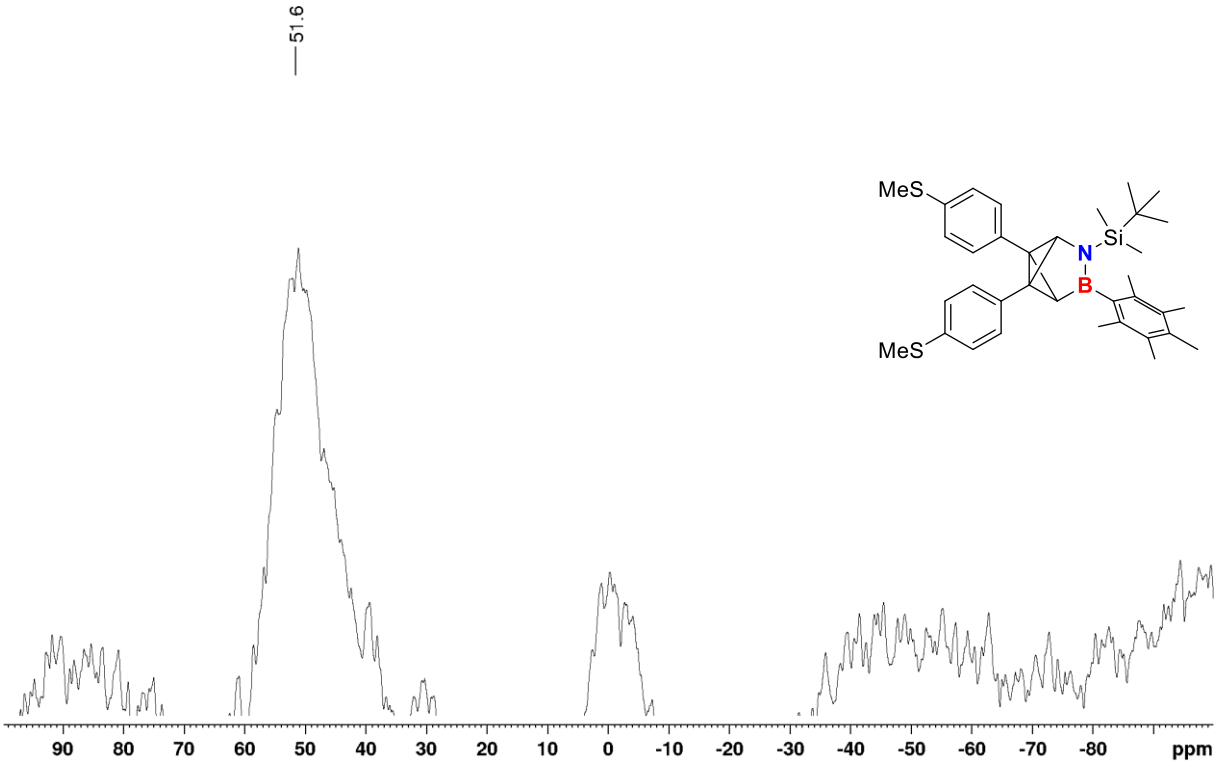


Figure S68. ^{11}B-{^{1}H}-NMR spectrum of compound ^{BN}**V3**$_{SMe}$ in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer.

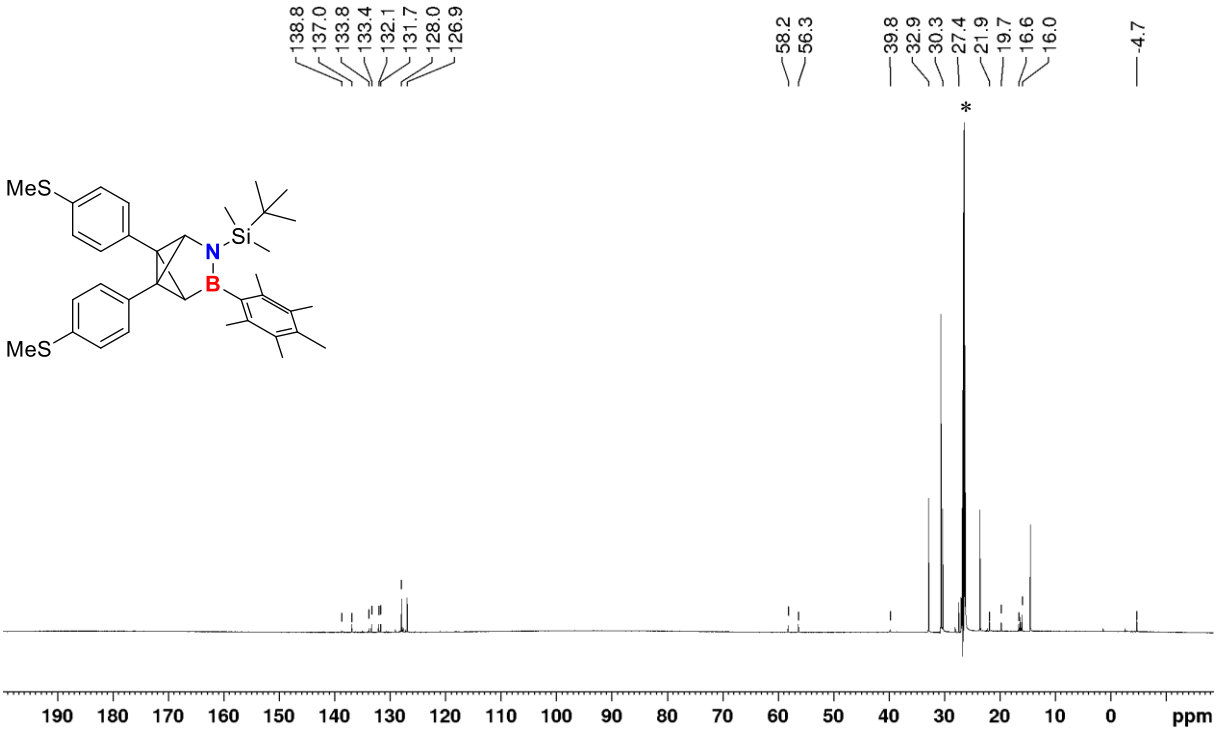


Figure S69. ^{13}C -{^{1}H}-NMR spectrum of compound ^{BN}**V3**$_{SMe}$ in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer. The solvent signal is marked with an asterisk.

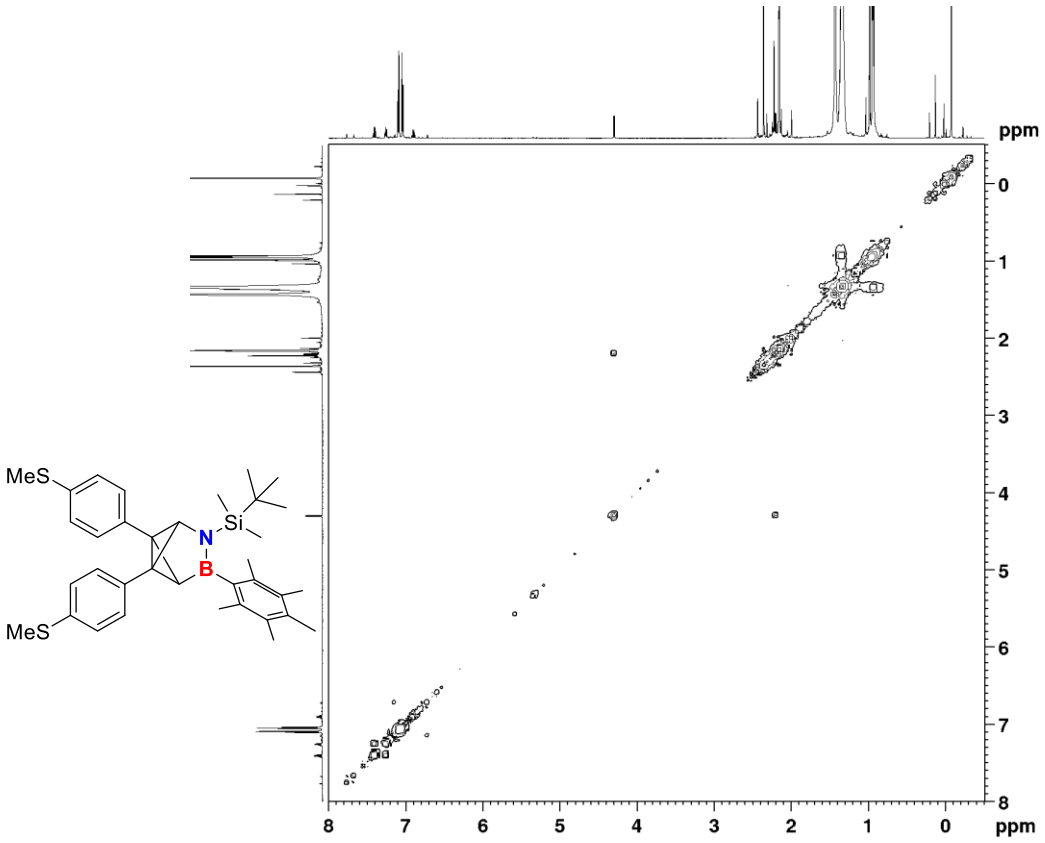
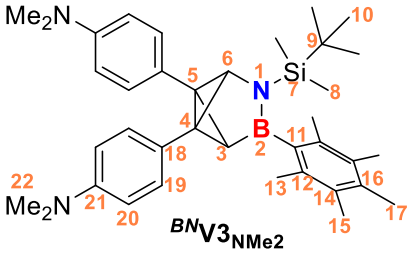


Figure S70. ^{1}H -^{1}H-COSY-NMR spectrum of compound ^{BN}**V3**$_{SMe}$ in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer.

NMR data of $^{BN}V3_{NMe2}$



$C_{37}H_{52}BN_3Si$ (577.74 g/mol)

^{1}H-NMR (400 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 6.99 (d, $^{3}J_{HH}$ = 9.10 Hz, 4H, H-20), 6.54 (d, $^{3}J_{HH}$ = 9.10 Hz, 4H, H-19), 4.07 (d, $^{4}J_{HH}$ = 6.22 Hz, 1H, H-6), 2.81 (s, 12 H, H-22), 2.16 (s, 3H, H-17), 2.12 (s, 6H, H-15), 2.11 (s, 6H, H-13), 1.94 (d, $^{4}J_{HH}$ = 6.22 Hz, 1H, H-6), 0.93 (s, 9H, H-10), -0.14 (s, 6H, H-8) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (100 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 141.7, 139.6, 135.3, 135.5, 133.5, 131.4, 129.3, 127.8, 123.7, 113.6, 68.1, 58.3, 54.9, 40.9, 40.1, 27.5, 21.9, 19.8, 16.6, 16.0, -4.6 ppm.

^{11}B-{^{1}H}-NMR (128 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 52.8 ppm.

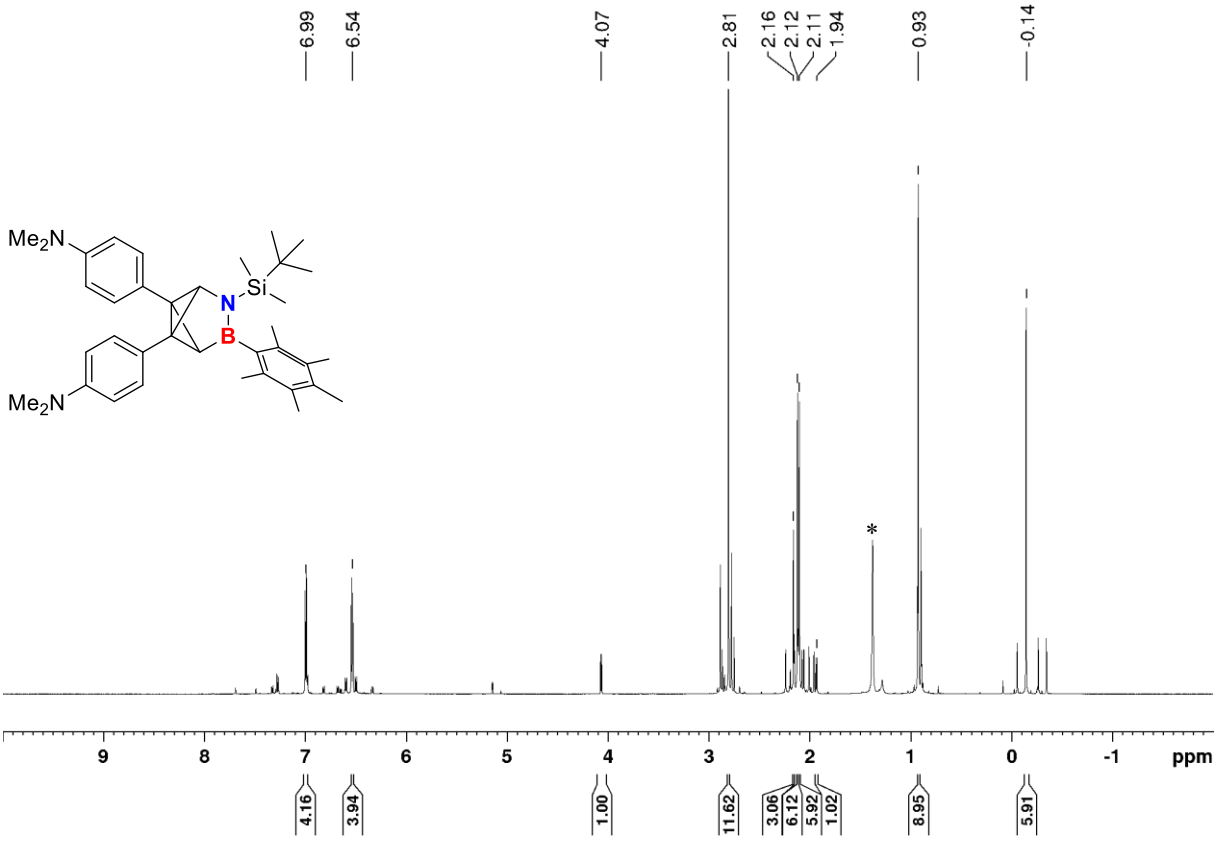


Figure S71. ^{1}H-NMR spectrum of compound ^{BN}**V3**$_{NMe2}$ in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer. The solvent signal is marked with an asterisk.

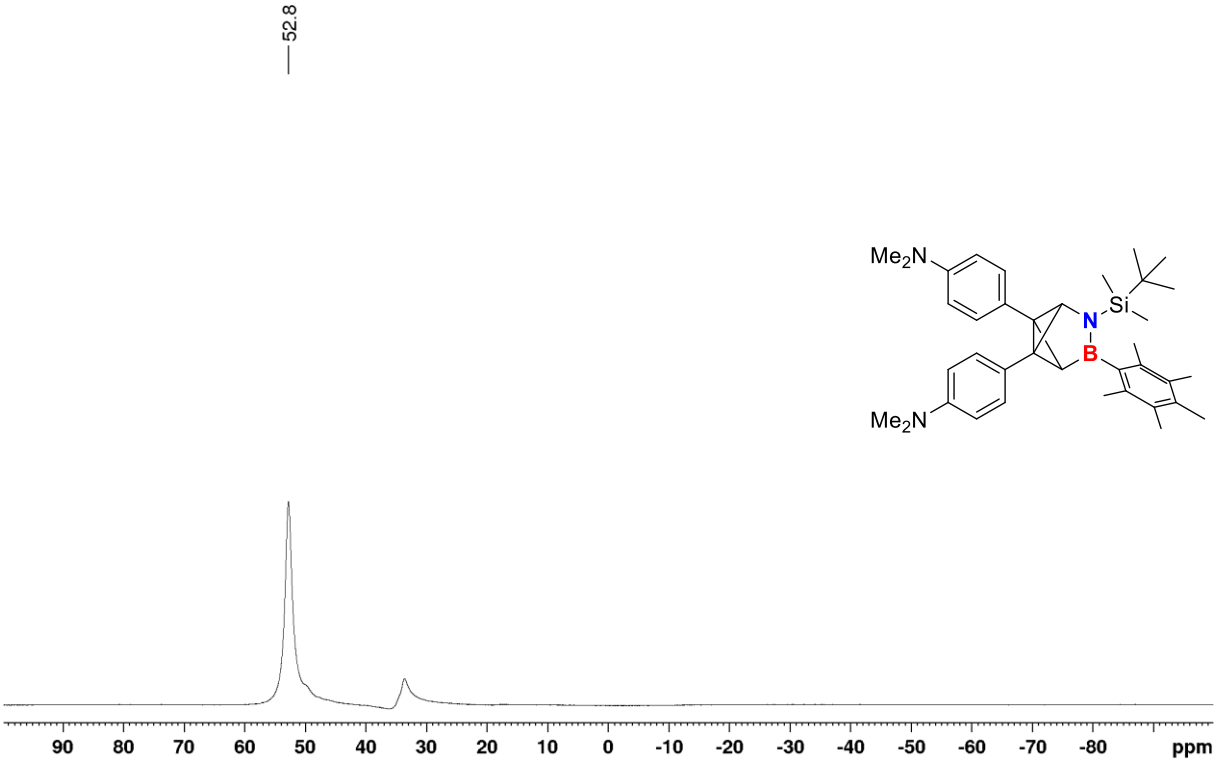


Figure S72. ^{11}B-{^{1}H}-NMR spectrum of compound ^{BN}**V3**$_{NMe2}$ in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer.

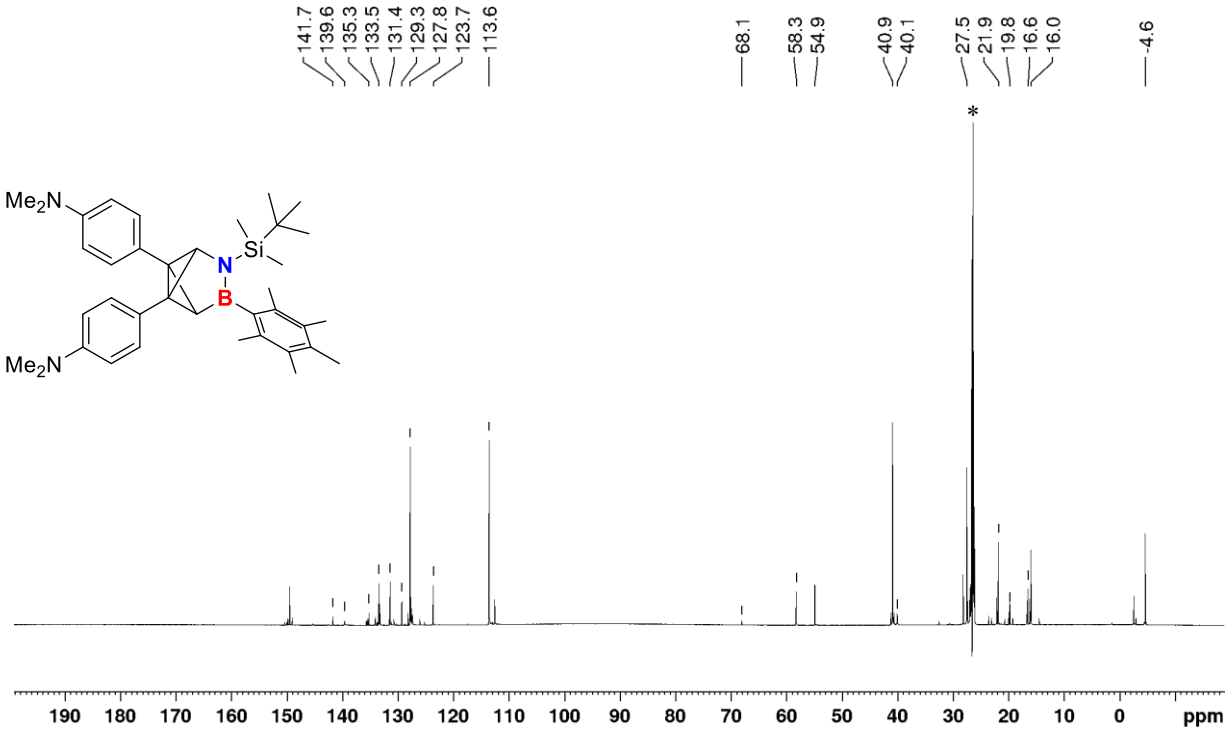


Figure S73. ^{13}C -{^{1}H}-NMR spectrum of compound ^{BN}**V3**$_{NMe2}$ in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer. The solvent signal is marked with an asterisk.

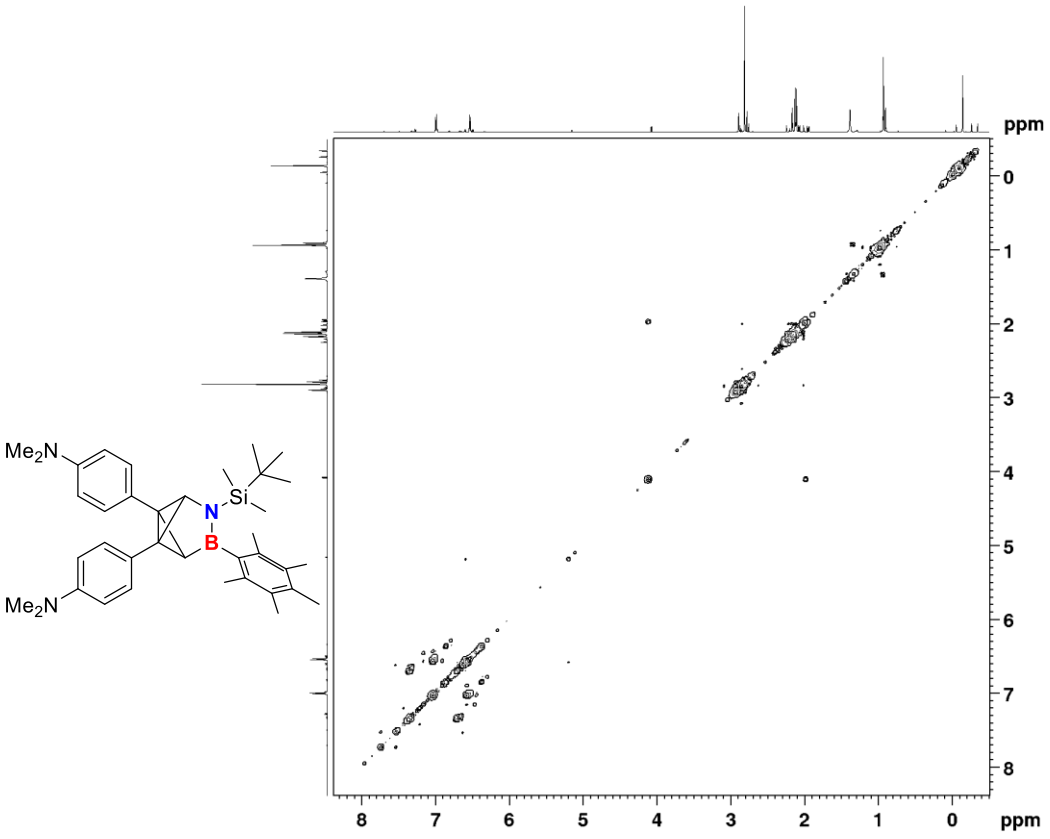


Figure S74. ^{1}H -^{1}H-COSY-NMR spectrum of compound ^{BN}**V3**$_{NMe2}$ in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer.

5. Kinetic experiments

Sample preparation

Dihydroazaborinin ^{BN}**B3$_H$** was solved in deuterated cyclohexane (C_6D_{12}). The solution was 0.04 M placed in a J. Young NMR tube (quartz glass) and an irradiation as described in section 4 was conducted to obtain ^{BN}**V3$_H$**.

Experimental details

In all kinetic experiments the sample was heated within the NMR-spectrometer and ^{1}H NMR spectra (16 scans; total experiment time = 126 s) were recorded every 5 Minutes to monitor the conversion.

Initial experiments in deuterated cyclohexane (C_6D_{12}) at 50 °C and 75 °C did not lead to the formation of ^{BN}**B3$_H$** or any other detectable change of the ^{BN}**V3$_H$** solution. To enable further heating the solvent was removed in vacuo and deuterated mesitylene (C_9H_{12}) was added instead.

The measured temperatures, as well as the duration of the experiment and the conversion achieved within this time frame are listed in Table S1.

Table S1. Temperature, time and conversion of the high-temperature NMR measurements for the investigation of reaction kinetics.

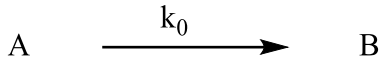
No.	temperature / K	time / h	conversion / %
1	383	7.0	32
2	388	5.5	35
3	398	4.5	32
4	403	2.0	17
5	403	8.0	56

Determination of the reaction order

As the thermal cycloreversion of ^{BN}**V** to ^{BN}**B** was not reported or investigated before, the order of the reaction was analyzed based on the measured data. Since this is a unimolecular reaction, it is reasonable to assume that it follows first-order kinetics.

Time dependence (0. order kinetic)

For deriving the concentration dependence, the following assumptions are made. The reaction under consideration is of the type:



The processe is assumed to be irreversible, follow a zero order kinetic and has the rate constants k_0. The initial concentration of compound A is $A_0 = 1$. While the initial concentrations of B is $B_0 = 0$. The reaction of substrate A is independent of its concentration, therefore its concentrations behavior is given as:

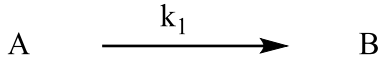
$$\frac{d[A]}{dt} = -k_0$$

This equation can be integrated to

$$[\boldsymbol{A}] = \boldsymbol{A_0} - \boldsymbol{k_0} \cdot \boldsymbol{t} \qquad \textbf{(1)}$$

Time dependence (1. order kinetic)

For deriving the concentration dependence, the following assumptions are made. The reaction under consideration is of the type:



The processe is assumed to be irreversible, follow a first order kinetic and has the rate constants k_1. The initial concentration of compound A is $A_0 = 1$. While the initial concentrations of B is $B_0 = 0$.

If compound A follows a simple first order kinetic, its concentrations behavior is given as:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1 \cdot [A]$$

This equation can be transformed to

$$\frac{d[A]}{[A]} = -k_1 \cdot dt$$

An integration from A_0 to A (left side) or 0 to t (right side) respectively, results in

$$\ln[A] - \ln A_0 = -k_1 \cdot t$$

which finally rearranges to the well-known formula equation 1.

$$[\boldsymbol{A}] = \boldsymbol{A_0} \cdot \boldsymbol{e^{-k \cdot t}} \quad \textbf{(2)}$$

Time dependence (2. order kinetic)

For deriving the concentration dependence, the following assumptions are made. The reaction under consideration is of the type:

$$2\ A \xrightarrow{k_2} 2\ B$$

The processe is assumed to be irreversible, follow a first order kinetic and has the rate constants k_2. The initial concentration of compound A is $A_0 = 1$. While the initial concentrations of B is $B_0 = 0$.

If compound A follows a simple first order kinetic, its concentrations behavior is given as:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_2 \cdot [A]^2$$

This equation can be transformed to

$$\frac{d[A]}{[A]^2} = -k_2 \cdot dt$$

An integration from A_0 to A (left side) or 0 to t (right side) respectively, results in

$$\frac{1}{A_0} - \frac{1}{[A]} = -k_2 \cdot t$$

which finally rearranges to the well-known formula equation 1.

$$[\boldsymbol{A}] = \frac{\boldsymbol{A_0}}{(\mathbf{1} + \mathbf{2}\boldsymbol{k_2}[\boldsymbol{A_0}]\boldsymbol{t})} \quad \textbf{(3)}$$

Order of the thermal cycloreversion of $^{BN}\boldsymbol{V3}$

Linearization of the experimental data according to zero-, first-, and second-order reaction models (see Fig. S74) confirms this assumption. The coefficient of determination (R^2) of the regression is highest for the first-order model. A longer measurement at 403 K should achieve a higher degree of conversion and thus allow a more reliable conclusion regarding the reaction order. In this case, the best linearizability was again obtained when treating the data as first-order kinetics.

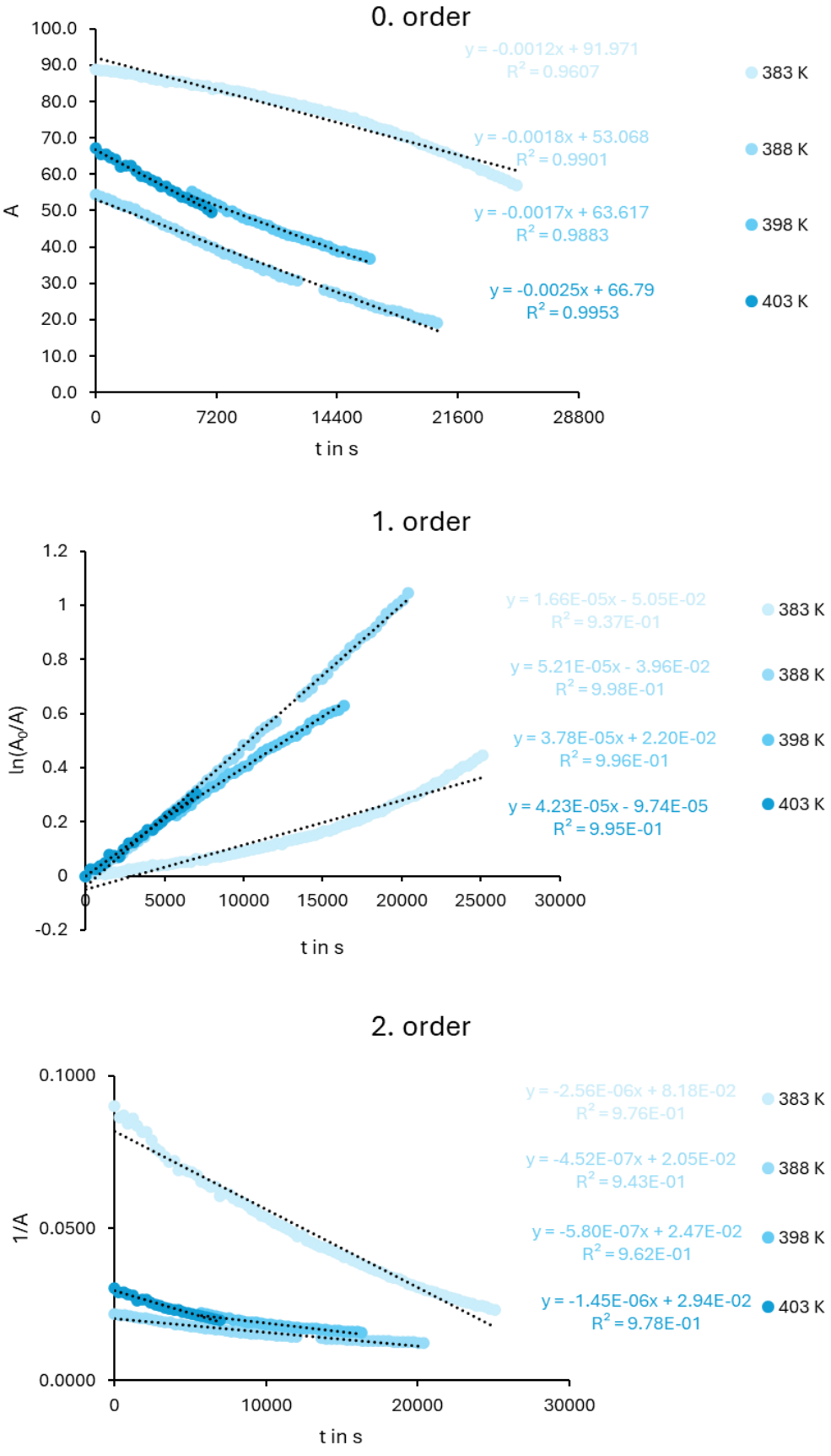


Figure S75. Linearization of the experimentally obtained data at 383 K, 388 K, 398 K, and 403 K assuming zero-order (top), first-order (middle), or second-order (bottom) kinetics.

Arrhenius treatment of the measured data

The same applies to the Arrhenius evaluation of the data.

The Arrhenius equation is expressed as follows:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}}$$

A denotes the pre-exponential factor, R is the universal gas constant, k represents the rate constant, T is the absolute temperature, and E_a corresponds to the activation energy (activation barrier). By taking the natural logarithm, the equation can be rearranged into the following form:

$$\ln(k) = ln\,(A) - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

If ln(k) is plotted against the reciprocal temperature (1/T), this yields a straight line of the general form

$$y = a + b \cdot x$$

with a being the y-intercept and b is the slope. Consequently, the y-intercept a and the slope b of the Arrhenius plot correlate with the activation barrier and the pre-exponential factor A, respectively, as described by the following equations.

$$A = e^{a}$$

$$E_a = -b \cdot R$$

The Arrhenius plot derived from the experimental data, along with the equations of the corresponding linear fits, are presented below.

Table S2. Rate constants at 383 K, 388 K, 398 K, and 403 K assuming zero-, first-, or second-order kinetics

	rate constants				
	383 K	388 K	398 K	403 K	403 K (2)
0. order in M/s	$1.2 \cdot 10^{-3}$	$1.8 \cdot 10^{-3}$	$1.7 \cdot 10^{-3}$	$2.5 \cdot 10^{-3}$	$2.0 \cdot 10^{-3}$
1. order in 1/s	$1.7 \cdot 10^{-5}$	$5.2 \cdot 10^{-5}$	$3.8 \cdot 10^{-5}$	$4.2 \cdot 10^{-5}$	$4.2 \cdot 10^{-5}$
2. order in 1/Ms	$2.6 \cdot 10^{-6}$	$0.5 \cdot 10^{-6}$	$5.8 \cdot 10^{-6}$	$1.5 \cdot 10^{-6}$	$1.5 \cdot 10^{-6}$

Even for first-order kinetics, the coefficient of determination (R^2) of the Arrhenius plot is only 0.7347, indicating a very poor linear correlation. With respect to the rate constants and concentration profiles, several inconsistencies are observed. The rate constants at 388 K and 389 K are almost identical despite the clear temperature difference. Moreover, Fig. XX shows that the concentration profiles at 398 K and 403 K are nearly indistinguishable, while the profile at 383 K cannot be successfully linearized under the assumption of first-order kinetics.

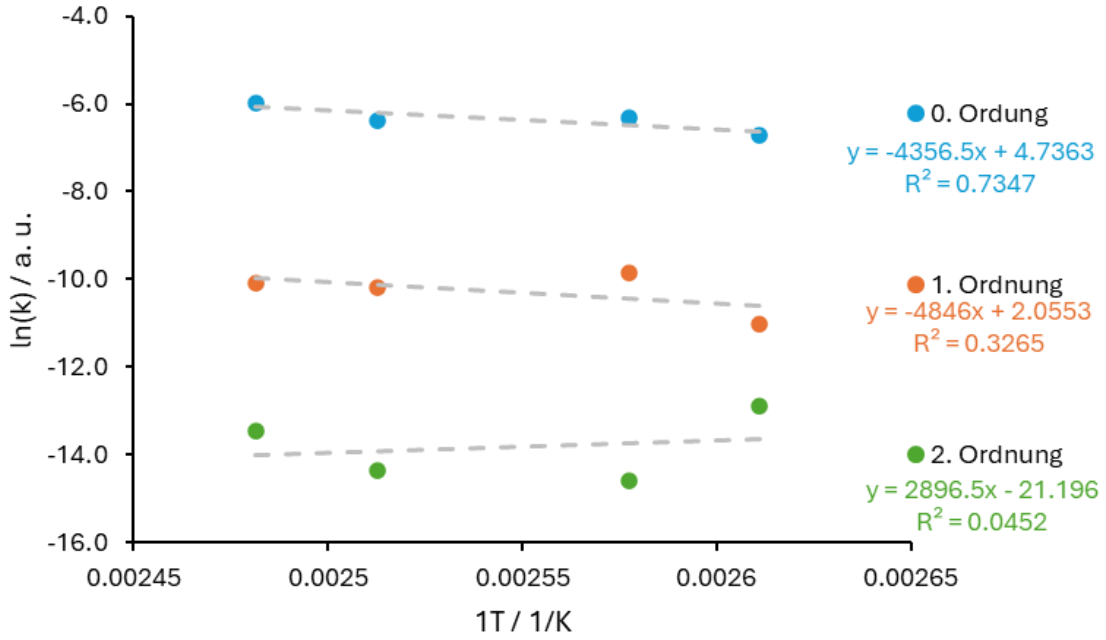


Figure S76. Arrhenius plots derived from the rate constants listed in Table S2.

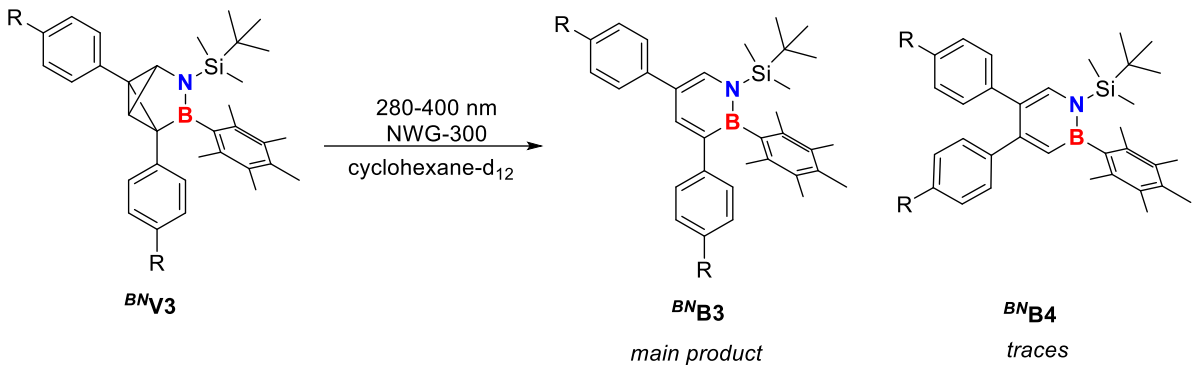
When excluding the measurements at 388 K or 398 K, R^2 values of up to 0.90 can be obtained from the Arrhenius treatment of the data. As listed in Table XX, this also leads to somewhat higher activation barriers for the reaction. Nevertheless, the calculated activation barriers remain far too low to account for the thermally apparently very stable $^{BN}\mathbf{V3_H}$. According to these barriers, $^{BN}\mathbf{V3_H}$ should exhibit half-lives of only a few milliseconds at room temperature. In reality, however, no changes in the ^{1}H NMR spectrum of $^{BN}\mathbf{V3_H}$ is detected even after several months of storage, and, as summarized in Table XX, only minor conversions is observed after several hours at elevated temperatures.

Table S3. Activation barriers for the thermal ring opening calculated using the Arrhenius equation and half-lives of ^{BN}**V3$_H$** at room temperature (298 K) determined with respect to the assumed first order kinetik.

	1.order	**all temerpatures**	**w/o 388 K**	**w/o 389 K**
Arrhenius	$E_{a1,\,exp}$ (kcal/mol)	8.66	10.24	10.28
	$t_{1/2,1}$ (ms)	35.3	6.9	5.8

Since the overall intensity of the NMR signals decreased markedly during heating and an orange to brown coloration of the solution was observed, it is reasonable to assume that the poor agreement between the Arrhenius analysis and the experimental findings is due to decomposition and side reactions parallel to the investigated ring-opening process. Accordingly, it is not possible to consider this process independently or to analyze it reliably.

6. Thermal cycloreversion of ^{BN}V3



^{BN}V3

^{BN}B3

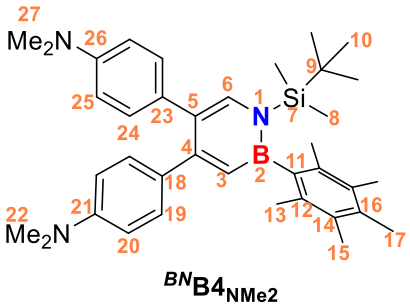
main product

^{BN}B4

traces

In order to thermally regenerate the dihydroazaborinines ^{BN}**B3**, solutions of ^{BN}**V3** were heated in tightly sealed J. Young NMR tubes at 100 °C for 7 days. The NMR spectra recorded after heating were consistent with those of the starting compounds (^{BN}**B3**). In addition to the product signals, weak resonances of unidentified impurities were observed. All dihydroazaborinines could be purified by column chromatography (SiO_2, n-hexane/dichloromethane gradient). Apart from the starting compounds, no additional fractions were obtained. Only in the case of ^{BN}**B3**$_{NMe2}$, traces (< 1 mg) of ^{BN}**B4**$_{NMe2}$ could be isolated and characterized.

NMR data of ^{BN}***B4***$_{NMe2}$



^{BN}B4$_{NMe2}$

$C_{37}H_{52}BN_3Si$ (577.74 g/mol)

^{1}H-NMR (400 MHz, **C_6D_{12}**): δ =7.36 (s, 1H, H-6), 6.95 (m, 4H, H-), 6.54 (s, 1H, H-3), 6.49 (d, $^{3}J_{HH}$ = 8.82 Hz, 2H, H-), 6.39 (d, $^{3}J_{HH}$ = 8.82 Hz, 2H, H-), 2.86 (s, 6H, H-), 2.82 (s, 6H, H-), 2.20 (s, 3H, H-17), 2.14 (s, 6H, H-), 2.10 (s, 6H , H-), 0.96 (s, 9H, H-10), -0.03 (s, 6H, H-8) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (100 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 156.2, 149.9, 149.2, 136.9, 134.6, 133.3, 133.1, 132.7, 131.4,131.1, 131.0, 130.8, 126.3, 112.6, 112.0, 40.7, 40.6, 28.1, 22.6, 19.9, 16.6, 16.2, -2.8 ppm.

^{11}B-{^{1}H}-NMR (128 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 40.3 ppm.

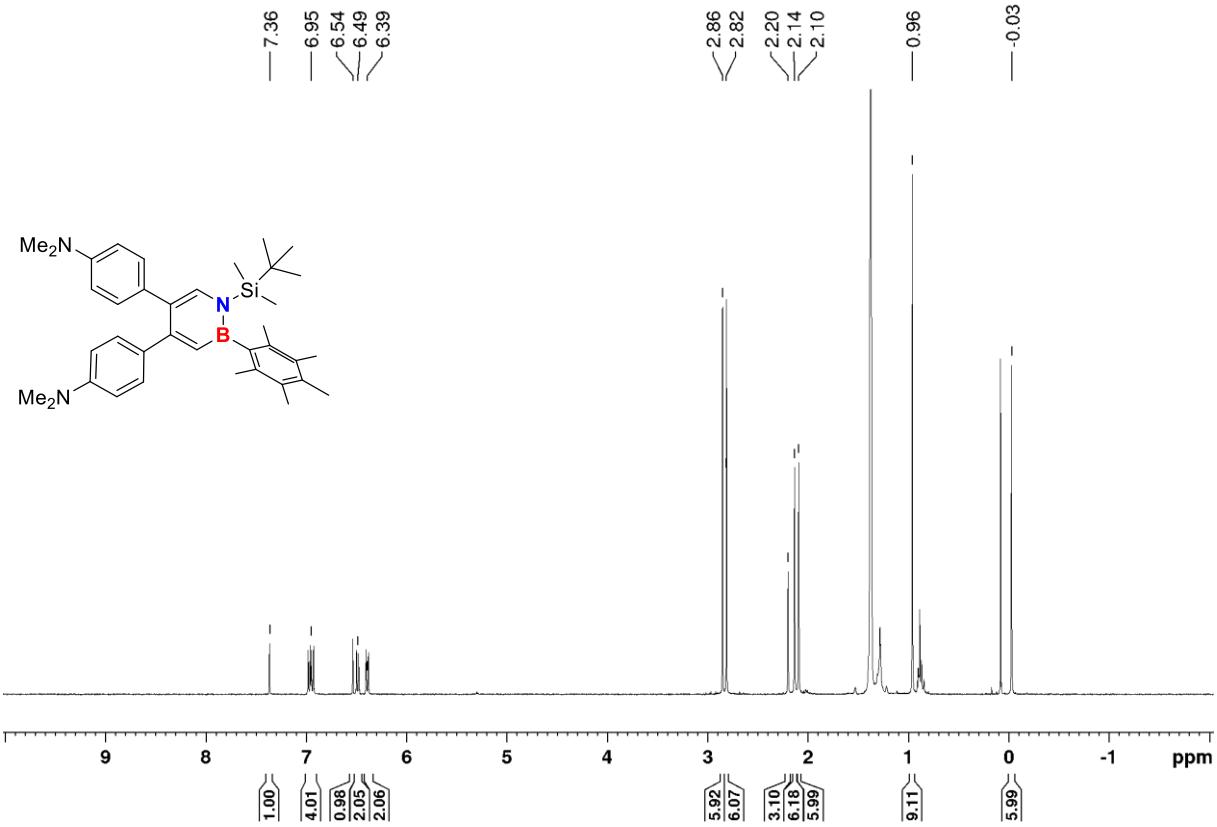


Figure S77. ^{1}H-NMR spectrum of compound ^{BN}**B4**$_{NMe2}$ in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer. The solvent signal is marked with an asterisk.

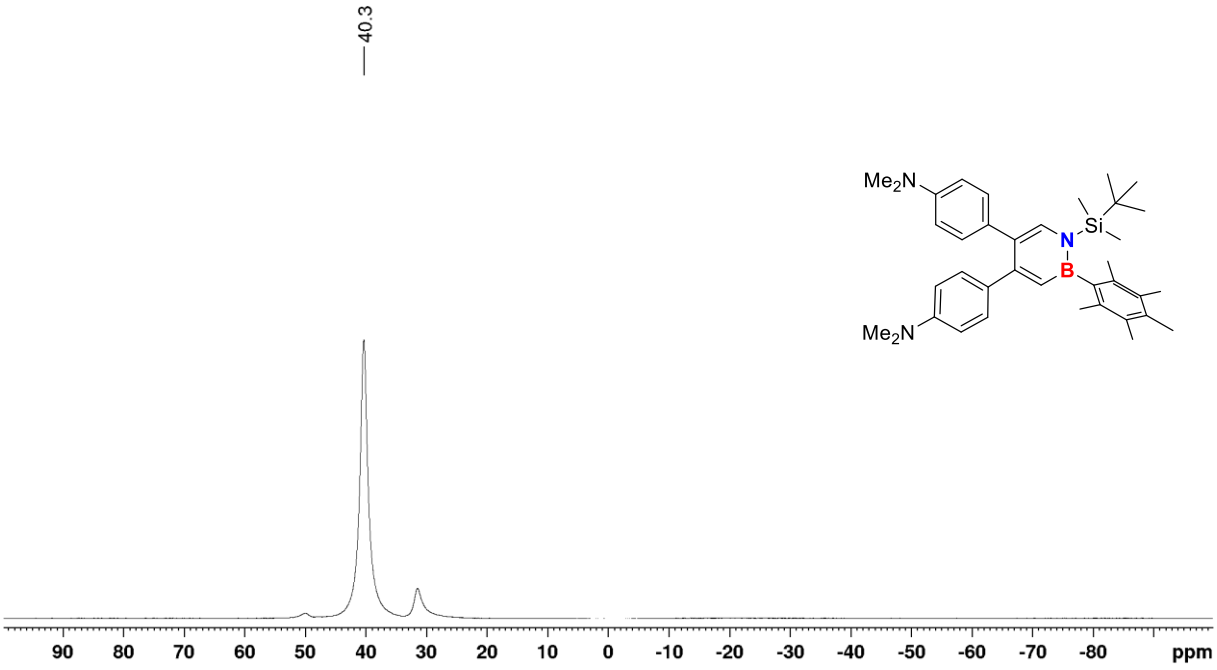


Figure S78. ^{11}B-{^{1}H}-NMR spectrum of compound ^{BN}**B4**$_{NMe2}$ in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer.

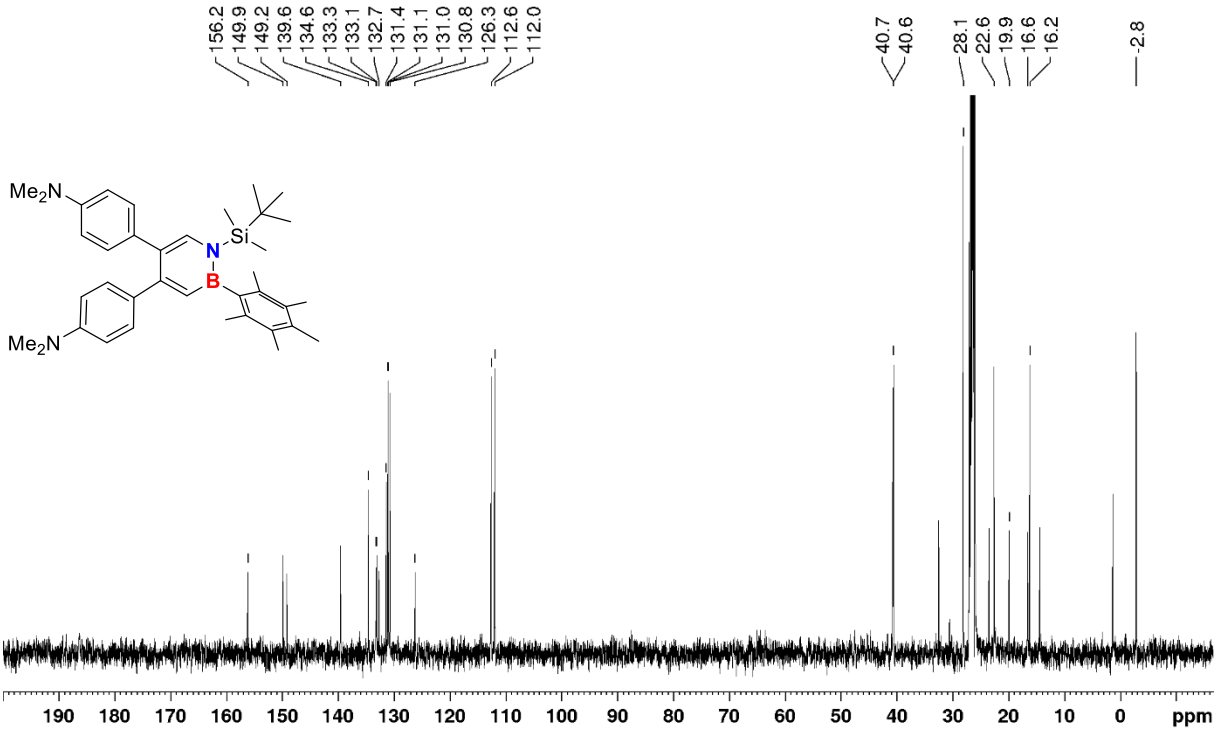


Figure S79. ^{13}C -{^{1}H}-NMR spectrum of compound ^{BN}**B4**$_{NMe2}$ in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer. The solvent signal is marked with an asterisk.

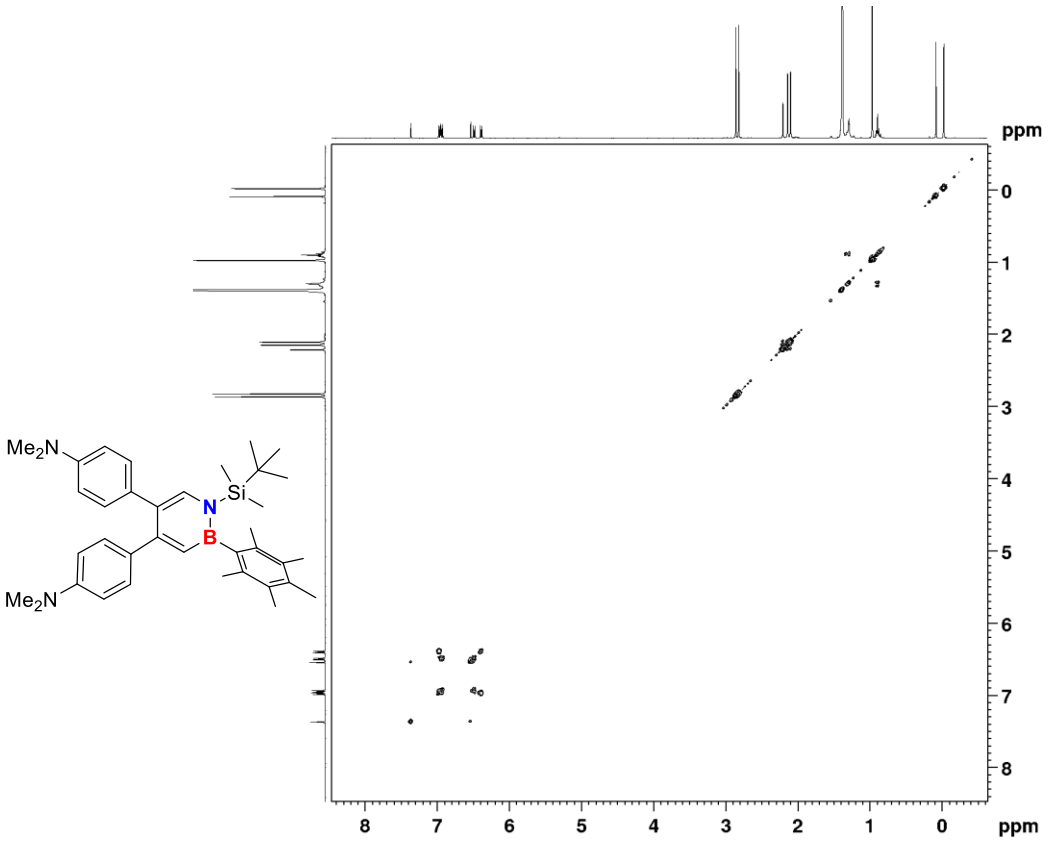


Figure S80. ^{1}H -^{1}H-COSY-NMR spectrum of compound ^{BN}**B4**$_{NMe2}$ in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer.

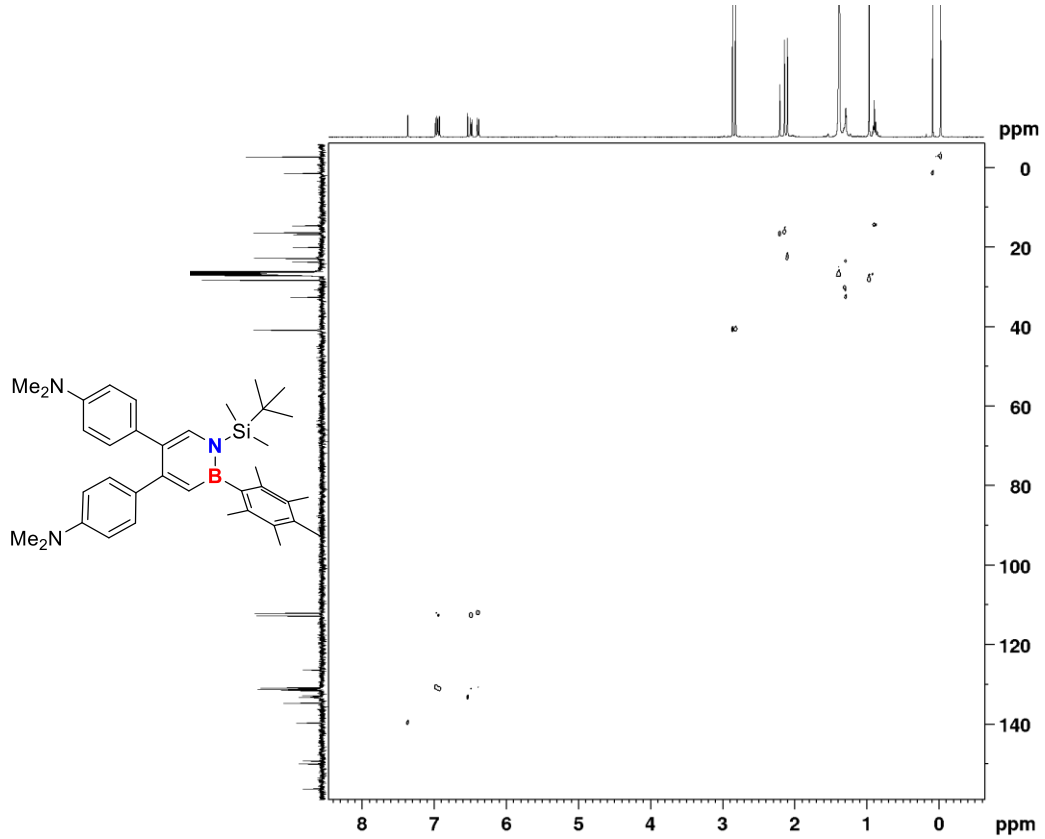


Figure S81. ^{1}H -^{13}C-HSQC-NMR spectrum of compound ^{BN}**B4**$_{NMe2}$ in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer.

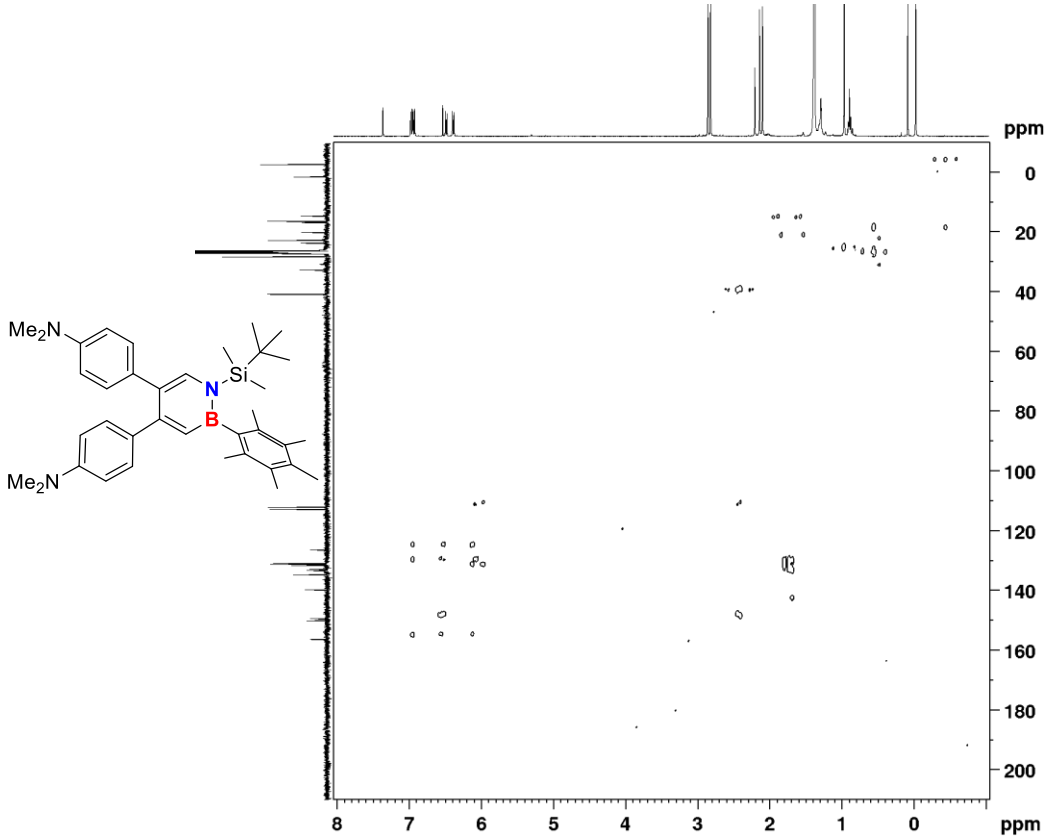


Figure S82. ^{1}H -^{13}C-HMBC-NMR spectrum of compound ^{BN}**B4**$_{NMe2}$ in C_6D_{12} measured at a 600 MHz spectrometer.

7. Crystal structures

Refinement details

The implementation NoSpherA2 for non-spherical atom form factors in *Olex2* makes use of tailor made aspherical atomic form factors calculated from a Hirshfeld-partitioned electron density (ED), not from spherical atom form factors.[8] The electron density is calculated from a gaussian basis set single determinant SCF wavefunction for a fragment of the crystal. This fragment can be embedded in an electrostatic crystal field by employing cluster charges or modelled using implicit solvation models, depending on the software used. This was computed using B3LYP/6-31G(d,p),[9-12] normal integration accuracy, a charge of 0 and a multiplicity of 1 with Orca 5.0.[13]

Table S4. Parameters and results of the X-ray diffraction measurement of compound ^{BN}**B1**.

Parameter	unit	^{BN}B1
Molecular formula		$C_{21}H_{34}BNSi$
CCDC		2428116
$D_{calc.}$	g cm^{-3}	1.070
μ	mm^{-1}	0.967
Molar weight	g/mol	339.420
Colour		clear colourless
Shape		block-shaped
Size	mm^3	0.20×0.17×0.09
T/K		150.00(10)
Crystal System		monoclinic
Space Group		$P2_1/c$
a/Å		10.6563(1)
b/Å		11.3950(1)
c/Å		17.8536(2)
α/°		90
β/°		103.570(1)
γ/°		90
V	Å^3	2107.42(4)
Z		4
Z'		1
Wavelength	Å	1.54184
Radiation type		Cu K_α
Θ_{min}	°	4.27
Θ_{max}	°	79.87
Measured Refl's.		89671
Indep't Refl's		4592
Refl's I≥2 σ(I)		4498
R_{int}		0.0158
Parameters		523
Restraints		0
Largest Peak		0.1678
Deepest Hole		-0.1859
GooF		1.0823
wR_2 (all data)		0.0378
wR_2		0.0377
R_1 (all data)		0.0172
R_1		0.0169

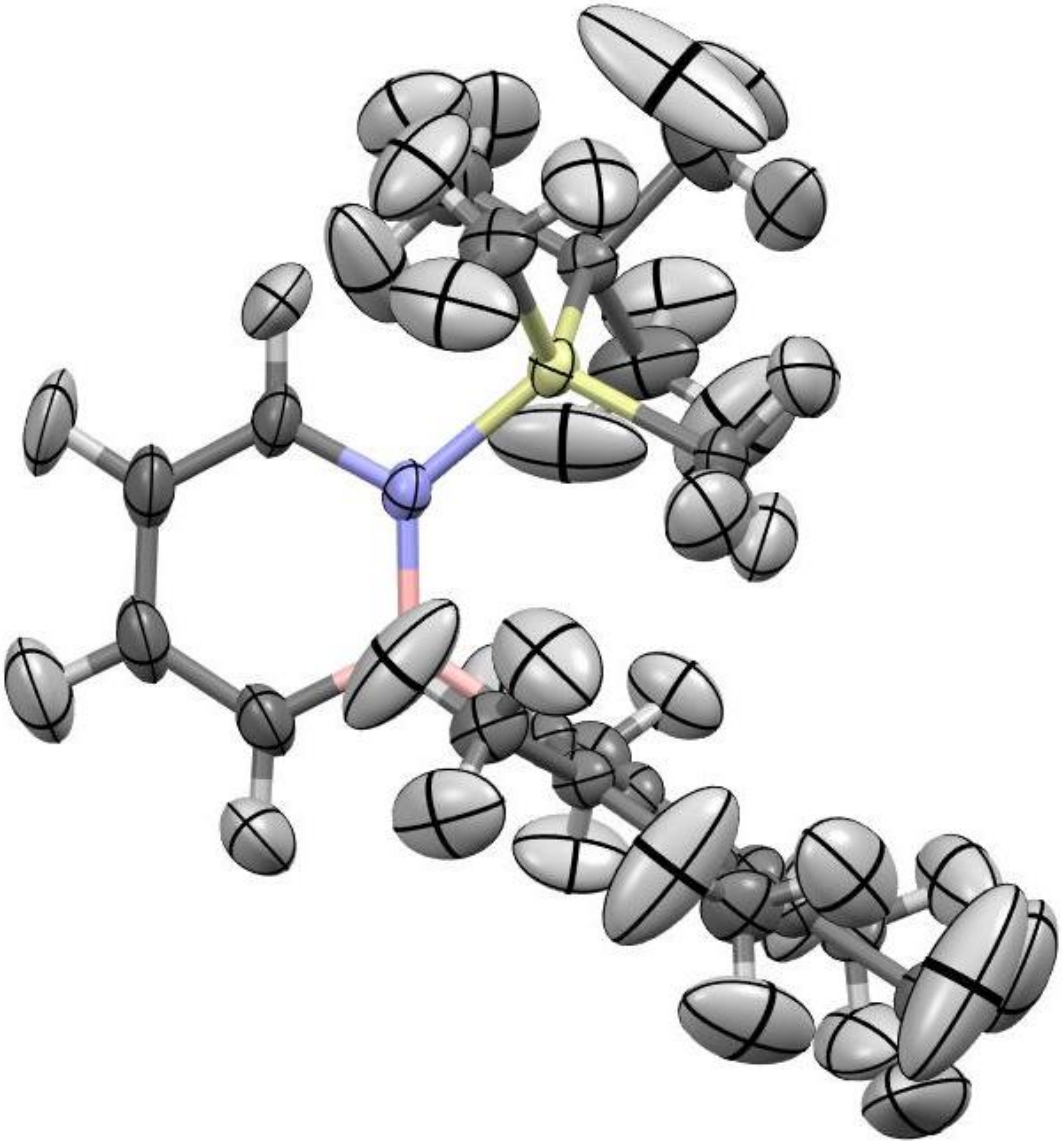


Figure S83. Crystal structure of ^{BN}**B1**. Thermal ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

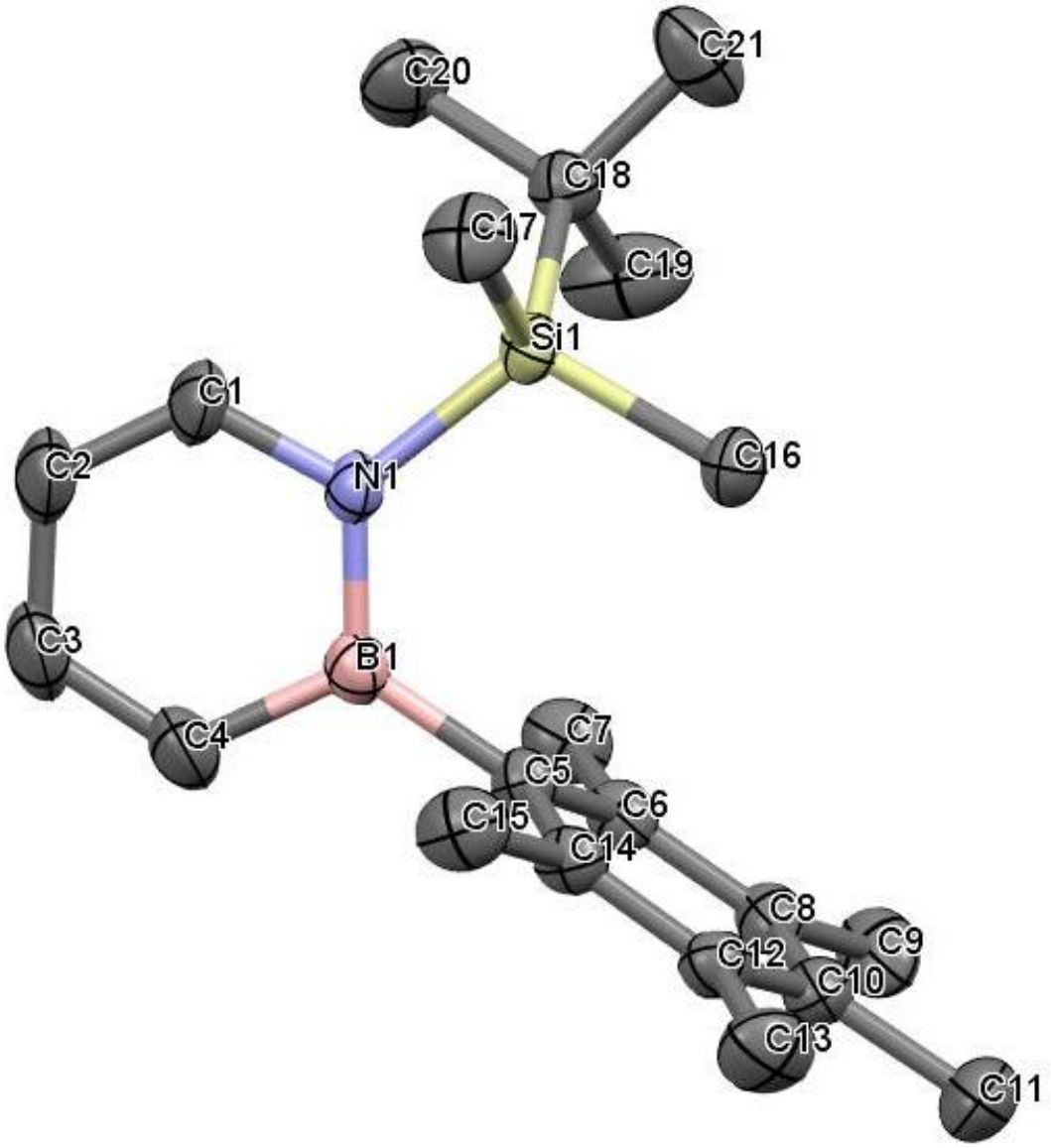


Figure S84. Crystal structure of ^{BN}**B1**. Hydrogens are omitted for clarity and thermal ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

Table S5. Parameters and results of the X-ray diffraction measurement of compound ^{BN}**B3$_H$**.

Parameter	unit	^{BN}B3$_H$
Molecular formula		$C_{33}H_{42}BNSi$
CCDC		2424411
$D_{calc.}$	g cm^{-3}	1.117
μ	mm^{-1}	0.846
Molar weight	g/mol	491.618
Colour		clear colourless
Shape		block-shaped
Size	mm^3	0.14×0.13×0.08
T/K		150.00(19)
Crystal System		triclinic
Space Group		P-1
a/Å		10.3131(3)
b/Å		12.2086(4)
c/Å		12.6389(4)
α/°		83.033(3)
β/°		72.481(3)
γ/°		74.552(2)
V	Å^3	1461.25(8)
Z		2
Z'		1
Wavelength	Å	1.54184
Radiation type		Cu K$_\alpha$
Θ_{min}	°	3.67
Θ_{max}	°	79.98
Measured Refl's.		66360
Indep't Refl's		6311
Refl's I≥2 σ(I)		6072
R_{int}		0.0150
Parameters		703
Restraints		0
Largest Peak		0.3424
Deepest Hole		-0.1243
GooF		1.1887
wR_2 (all data)		0.0381
wR_2		0.0378
R_1 (all data)		0.0157
R_1		0.0151

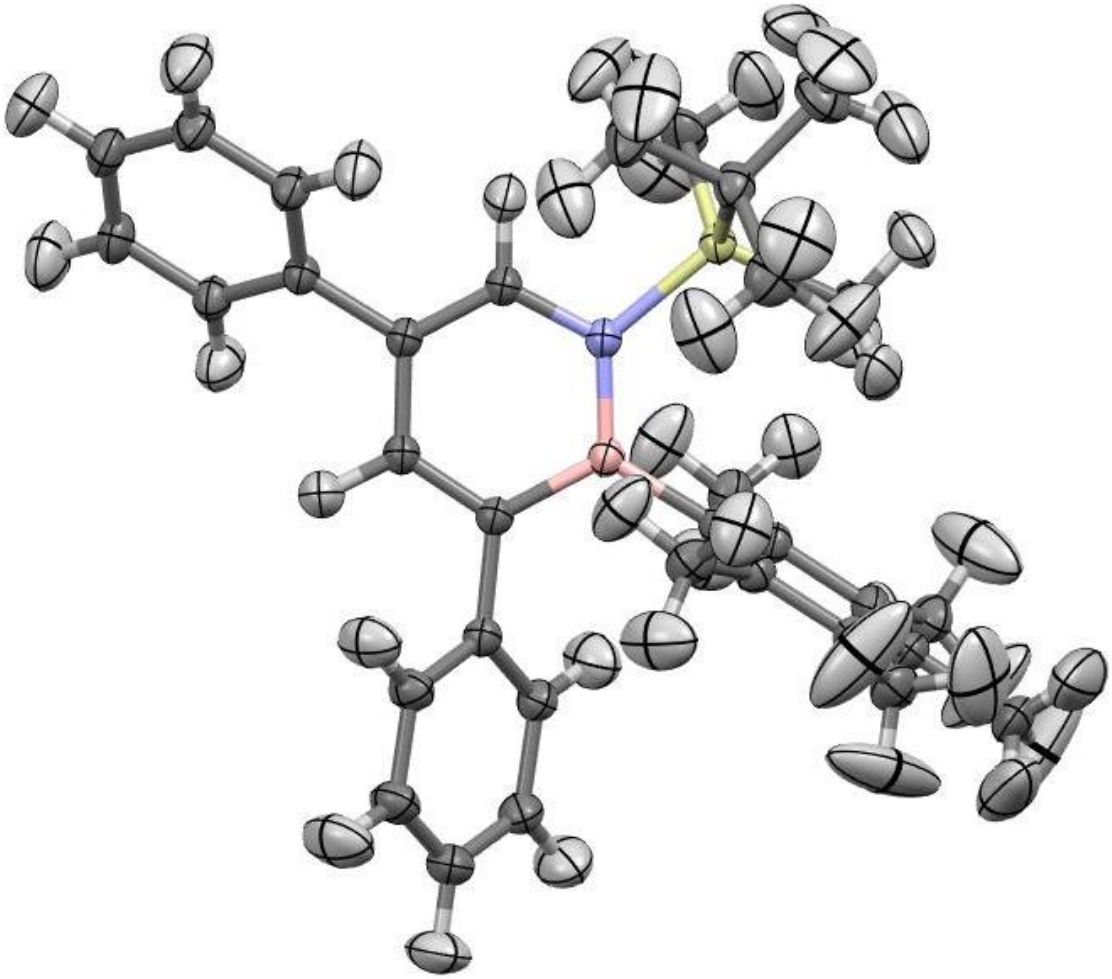


Figure S85. Crystal structure of $^{BN}\mathbf{B3_H}$. Thermal ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

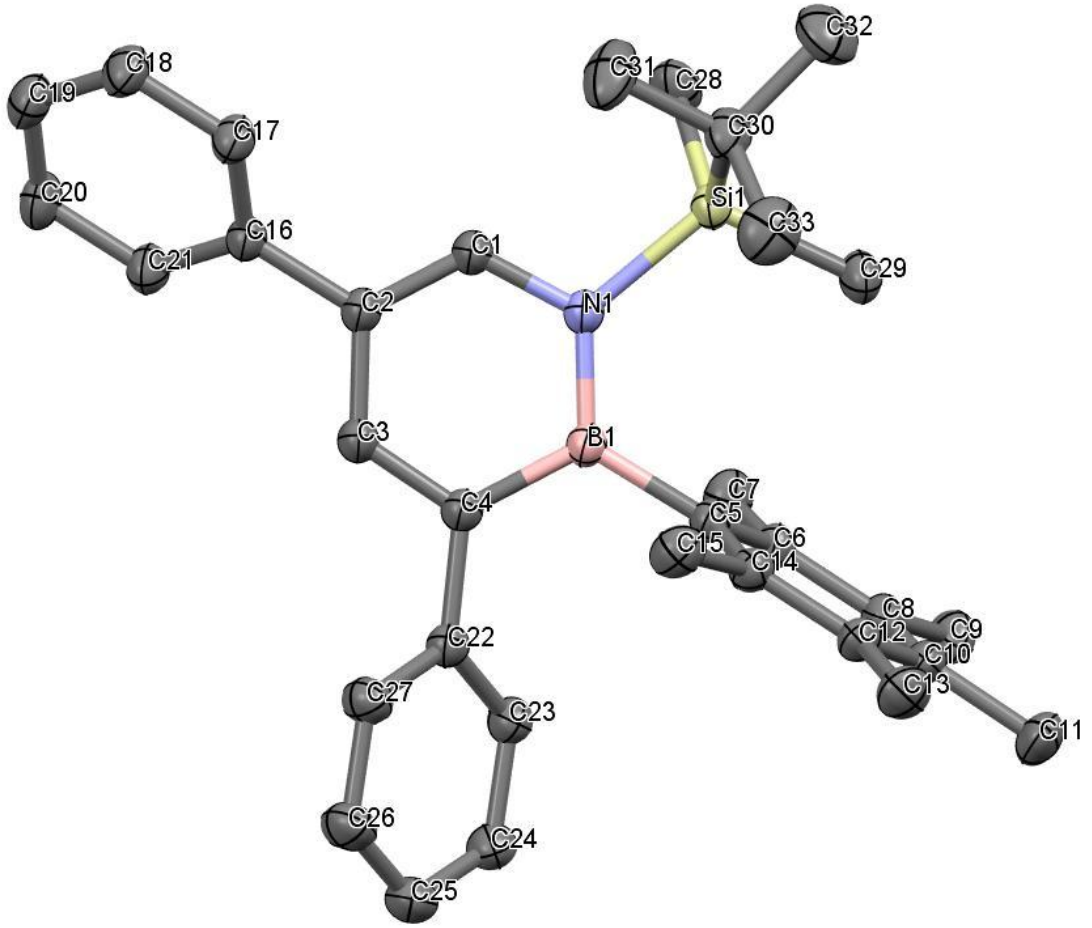


Figure S86. Crystal structure of ^{BN}**B3**$_{H}$. Hydrogens are omitted for clarity and thermal ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

8. Computations

Electronic structure computations: All geometries and harmonic vibrational frequencies were optimized using the M062X functional[9] and the 6-311+G(d,p) basis set[14] in Gaussian 09.[15] The following coordinates are given in Å. Verification of the stationary points involved analytical frequency computations, confirming minima with zero imaginary vibrational frequencies and one imaginary vibrational frequency for transition states.

For a verification of the transitions states scans following the displacement of the imaginary frequency were calculated (intrinsic reaction coordinate) by using the local quadratic approximation.

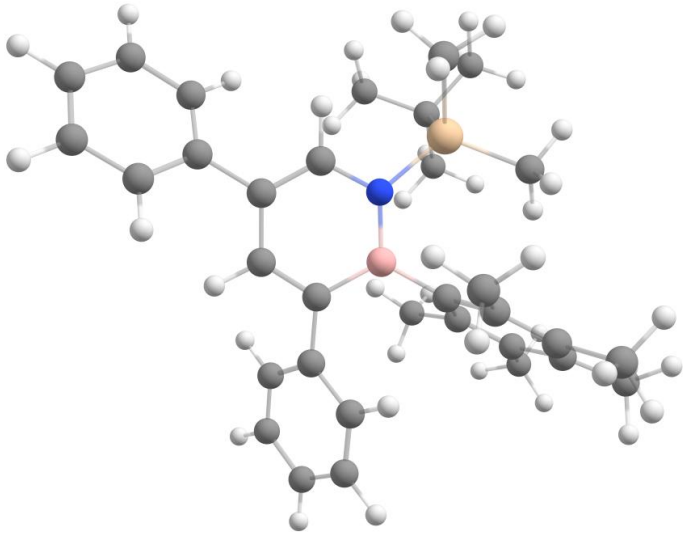
Free energies were computed using standard thermochemistry equations implemented in Gaussian. In this section, total energies are given in Hartree/particle and kcal/mol.

Relative energies of the optimized structures (B3LYP/6-311+G(d,p))

Table S6. Zero point vibrational energy (ZPVE) and Gibbs energy (G) of the optimized structures that occur during the thermal ring opening ^{BN}**V3**$_{H}$. Relative Gibbs energies (G_{rel}) are given with respect to the ^{BN}**V3**$_{H}$.

	ZPVE		Gibbs Energie (G)		$\Delta G^{‡}$	G_{rel}
	hartree/particle	kcal/mol	hartree/particle	kcal/mol	kcal/mol	kcal/mol
^{BN}**V3**	-1651.0	-1036043.0	-1651.1	-1036087.5		0.0
TS$_{con, H}$	-1651.0	-1035995.9	-1651.0	-1036040.3	25.1	**47.1**
^{BN}**B4**	-1651.1	-1036082.3	-1651.2	-1036126.4		-38.9
^{BN}**B3**	-1651.1	-1036085.3	-1651.2	-1036128.9	3.2	-41.4
^{BN}**D3**	-1651.0	-1036039.3	-1651.1	-1036083.4		4.1

Coordinates ^{BN}**B3$_H$**

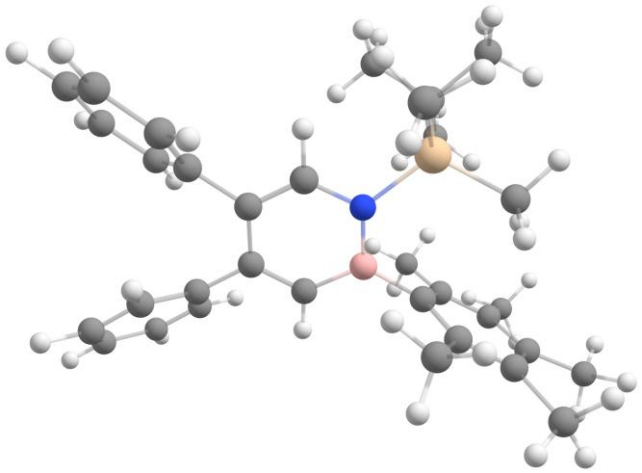


B	-0.10696500	0.26909200	0.23968300
N	0.79238700	-0.86290800	0.35866900
C	2.15046300	-0.64434400	0.42469800
C	2.73823400	0.58255000	0.32135200
C	1.91108400	1.72777100	0.11700800
C	0.54637800	1.64765200	0.06649200
Si	0.34944800	-2.62233000	0.25079600
C	-1.67472300	0.07479600	0.31395400
C	-2.28160900	-0.18194000	1.55525100
C	-3.66418500	-0.39062900	1.63827300
C	-4.44122900	-0.36777700	0.47127200
C	-3.86067600	-0.00335300	-0.75215300
C	-2.47801200	0.22195700	-0.82873300
C	-1.87098800	0.66403900	-2.14312100
C	-5.91054400	-0.72091400	0.53516800
C	-1.45082700	-0.23163700	2.82205600
C	-4.31517500	-0.66682200	2.97480300
C	-4.73208900	0.15487100	-1.97834100
C	-0.23684200	2.87087800	-0.24355600
C	4.21206200	0.71287600	0.40951400
C	4.79120900	1.77416000	1.11286600
C	6.17243800	1.89814000	1.20391900
C	7.00216400	0.96121500	0.59573300
C	6.43855700	-0.09689800	-0.10992500
C	5.05705200	-0.21575700	-0.20781100
C	0.15738400	3.71035100	-1.29261900
C	-0.57452800	4.84708000	-1.61731300
C	-1.72118800	5.16710300	-0.89791200

C	-2.12507600	4.34259200	0.14848000
C	-1.39405200	3.20496900	0.46994800
C	0.71100400	-3.18554500	-1.52862800
C	-1.41847900	-3.04213600	0.68966700
C	1.45895800	-3.53342700	1.46671900
C	2.13948000	-2.82864600	-1.96393200
C	-0.27770000	-2.51455900	-2.49119600
C	0.53964400	-4.71200200	-1.59940000
H	2.78004200	-1.51338400	0.58431800
H	2.40631400	2.68934400	-0.00918100
H	-2.15042900	0.00100900	-2.96622200
H	-2.20898200	1.67474500	-2.39648300
H	-0.78275700	0.69994300	-2.09560800
H	-6.10671300	-1.45614200	1.31532600
H	-6.53016000	0.15794300	0.74699500
H	-6.25636500	-1.14600600	-0.40649300
H	-0.38196200	-0.19748900	2.61350100
H	-1.68055500	0.61769600	3.47416400
H	-1.64815000	-1.13772800	3.40280200
H	-3.75672500	-0.21493800	3.79324000
H	-5.32985800	-0.27036000	3.01526000
H	-4.37448100	-1.74334900	3.17533600
H	-5.70906100	0.56478300	-1.71971200
H	-4.28038900	0.82630200	-2.70605400
H	-4.90125700	-0.80557200	-2.47825400
H	4.15115900	2.49540200	1.60921500
H	6.60183500	2.72424300	1.75859600
H	8.07882900	1.05774900	0.66722900
H	7.07640500	-0.82385400	-0.59912400
H	4.62541800	-1.02285400	-0.79063000
H	1.03486400	3.44987800	-1.87519800
H	-0.25409000	5.47717100	-2.43905900
H	-2.29674000	6.04953900	-1.15139700
H	-3.01507900	4.58532400	0.71752500
H	-1.72087500	2.56778200	1.28305500
H	-1.64504000	-2.79497900	1.72810600
H	-1.51449800	-4.12785700	0.58209800
H	-2.16418300	-2.55920700	0.05724100
H	1.03391900	-4.52077700	1.66608100
H	2.47994800	-3.68421500	1.10911500
H	1.51028500	-2.99683300	2.41822300
H	2.89381800	-3.26761600	-1.30221700
H	2.32494700	-3.21679200	-2.97240300
H	2.29526500	-1.74653200	-1.99287500

H	-1.31838900	-2.73127600	-2.23169200
H	-0.10654400	-2.86974700	-3.51447200
H	-0.15049000	-1.42941500	-2.49155600
H	0.74686400	-5.06115000	-2.61749900
H	1.22948500	-5.23130600	-0.92684400
H	-0.47890800	-5.02165700	-1.34989600

Coordinates ^{BN}**B4$_{H}$**

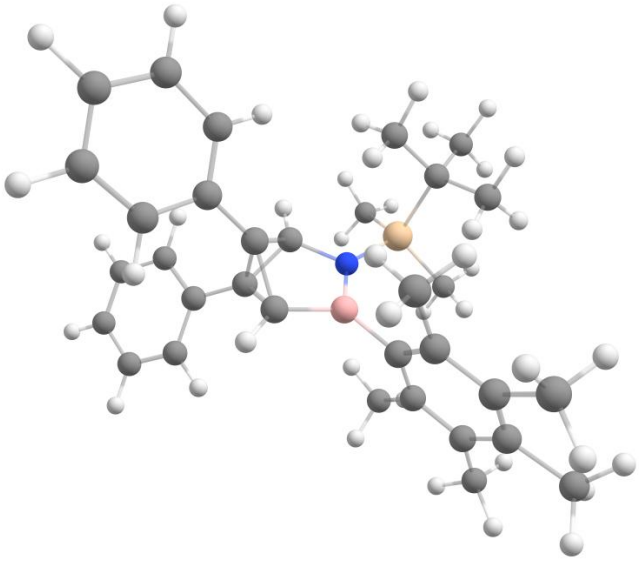


C	1.14316000	1.17230200	-0.38493900
N	-0.19540500	0.85679300	-0.33438900
C	0.57399500	-1.50300300	0.09174800
C	1.88026400	-1.10018100	0.01272300
C	2.17565400	0.29201700	-0.22871000
H	0.38510500	-2.56364700	0.23779700
H	1.39146000	2.21779900	-0.53826700
B	-0.57146100	-0.52479400	-0.10056700
Si	-1.29464300	2.29354300	-0.47222000
C	-0.59404800	3.36851800	-1.84818400
H	-0.35870200	2.75489500	-2.72260700
H	-1.34573600	4.10158400	-2.15298700
H	0.30718800	3.91883200	-1.57044300
C	-3.05817100	1.88262800	-0.93593300
H	-3.58115700	1.26230300	-0.20647100
H	-3.58806900	2.83585500	-1.03310100
H	-3.10911800	1.37944900	-1.90289600
C	-1.26616600	3.21895100	1.18736000
C	0.15050400	3.66163800	1.58024000
H	0.11092500	4.22947800	2.51731700
H	0.81447600	2.80843600	1.74283100
H	0.60465400	4.31104700	0.82535400
C	-1.81852500	2.30673300	2.28995300
H	-1.88674900	2.85761500	3.23579200
H	-2.81694200	1.92582700	2.05133000
H	-1.16122000	1.44935900	2.45174800
C	-2.15716300	4.46593700	1.06109500
H	-3.19938800	4.20408700	0.86031300

H	-2.13591300	5.03167200	1.99960900
H	-1.81277200	5.13581900	0.26671900
C	-2.08259700	-0.99598900	-0.11350200
C	-2.72898400	-1.21210100	-1.34179500
C	-2.77936900	-1.23686200	1.08250700
C	-4.08075700	-1.57710000	-1.37787800
C	-4.14184100	-1.57203100	1.05068900
C	-4.80170900	-1.69029100	-0.18100400
C	-2.06266900	-1.16001300	2.41485000
H	-1.02868800	-0.83723500	2.29570100
H	-2.55316400	-0.47076100	3.10708500
H	-2.03928200	-2.14286900	2.89575900
C	-4.90879200	-1.81236700	2.33246100
H	-4.24617500	-2.03507800	3.16606300
H	-5.50402000	-0.93615200	2.61259300
H	-5.59772200	-2.65236500	2.22895000
C	-6.28981600	-1.95797100	-0.21764100
H	-6.50678600	-3.03200500	-0.24414800
H	-6.78907300	-1.54529800	0.65836400
H	-6.75121100	-1.50867900	-1.09687800
C	-4.76810200	-1.82070300	-2.70239200
H	-5.54803900	-2.57727500	-2.61520800
H	-5.23742300	-0.90615000	-3.08435400
H	-4.06430200	-2.16516400	-3.45883800
C	-1.97670500	-1.03352800	-2.64475000
H	-1.80625400	-1.99726700	-3.13500000
H	-2.53284100	-0.41010800	-3.35116000
H	-1.00043200	-0.57347300	-2.49159800
C	3.55835200	0.84146100	-0.25642500
C	3.97629900	1.66205100	-1.30735100
C	4.45847900	0.57656000	0.78147900
C	5.25612200	2.20930900	-1.32057100
H	3.29563100	1.85547600	-2.12993600
C	5.73694100	1.11797000	0.76708500
H	4.14989500	-0.06097200	1.60257700
C	6.14148600	1.93699100	-0.28431100
H	5.56319400	2.83967700	-2.14702400
H	6.41966100	0.90251700	1.58062100
H	7.14015200	2.35705600	-0.29517100
C	2.97672600	-2.10204500	0.13356800
C	3.99560000	-2.18165900	-0.81992300
C	2.97811200	-3.00633600	1.19759000
C	4.98910400	-3.14638600	-0.71185600
H	4.00595600	-1.48376600	-1.64966300

C	3.97998200	-3.96427600	1.31343600
H	2.19329400	-2.94415300	1.94351300
C	4.98794200	-4.03728400	0.35821300
H	5.76818800	-3.20113400	-1.46302400
H	3.97326800	-4.65228400	2.15072100
H	5.76843500	-4.78378500	0.44564900

Coordinates ^{BN}**V3$_H$**

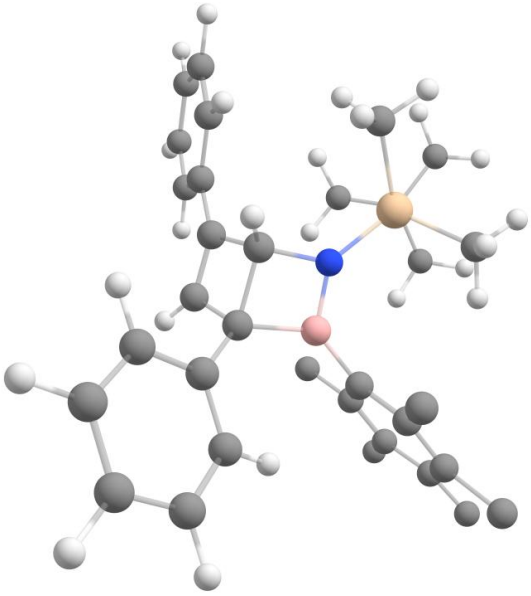


C	-1.69305800	0.59722400	-0.17342000
C	-2.78785300	0.73762800	-1.03900100
C	-4.04255600	1.09952400	-0.53065600
C	-4.20658000	1.28777200	0.84895700
C	-3.09777200	1.23113200	1.70708900
C	-1.83952100	0.89044700	1.19254700
C	1.05793600	0.87691500	-0.98050300
C	1.76852200	0.10038400	-2.09953200
C	2.17598800	-0.15639500	-0.72446100
H	2.28227600	0.43621500	-2.98803900
B	-0.30662000	0.09399100	-0.71580100
N	-0.00391800	-1.24917800	-1.06583300
Si	-0.81904400	-2.78121000	-0.76446100
C	-0.55263400	-3.87446100	-2.27060600
H	-0.99159900	-4.86428000	-2.11738800
H	-1.03275400	-3.42826200	-3.14570400
H	0.50468300	-4.01671100	-2.50673400
C	-0.06440300	-3.60456200	0.77777400
C	-2.65510500	-2.51707300	-0.51180100
H	-2.87966400	-1.92191900	0.37664700
H	-3.09839900	-2.00799500	-1.37019000
H	-3.14207300	-3.49163100	-0.41205400
C	-0.03780200	-2.58839400	1.92660200
H	-1.02557800	-2.15179100	2.11136900
H	0.29420300	-3.07111300	2.85385600
H	0.65590000	-1.77147900	1.70871700
C	-0.92764400	-4.80925300	1.18277100
H	-1.93733000	-4.50379600	1.47062600

H	-1.01250300	-5.54340300	0.37484500
H	-0.47856000	-5.31957200	2.04305700
C	1.37005000	-4.08409400	0.51148500
H	1.77243000	-4.57389200	1.40652200
H	1.41332700	-4.80904900	-0.30715200
H	2.03807900	-3.25023400	0.27438500
C	1.40623900	-1.20292400	-1.48245200
H	1.88919400	-2.11963300	-1.79890300
C	-2.61748500	0.50363400	-2.52503800
H	-2.70505000	1.44156600	-3.08228200
H	-1.64210000	0.07304500	-2.75406700
H	-3.37943900	-0.17571000	-2.91769500
C	-0.62851400	0.86713800	2.10215100
H	0.26072000	0.51365100	1.57835100
H	-0.40424300	1.87162900	2.47605800
H	-0.77594000	0.21728700	2.96841200
C	-5.58135300	1.57013800	1.41174300
H	-6.35714400	1.07417000	0.82870500
H	-5.67055300	1.21853100	2.43895100
H	-5.80460500	2.64321900	1.41080100
C	1.38215500	2.32582500	-0.82287400
C	2.65092000	2.82211300	-1.14920300
C	0.42442200	3.22273500	-0.34294200
C	2.95214500	4.16906500	-0.99587300
H	3.41665800	2.14544200	-1.51365400
C	0.72700400	4.57305600	-0.18903600
H	-0.56810300	2.86477800	-0.09709500
C	1.99062500	5.05229900	-0.51248600
H	3.94175200	4.52963800	-1.25152400
H	-0.03245700	5.25122100	0.18277500
H	2.22555900	6.10315200	-0.39182900
C	3.41185300	-0.14129100	0.07140500
C	3.49295400	0.62217400	1.23768100
C	4.50965000	-0.91835400	-0.31002300
C	4.65296300	0.61152800	2.00500800
H	2.64676000	1.23398300	1.53094500
C	5.66332300	-0.93535500	0.46330500
H	4.45588000	-1.50931500	-1.21877300
C	5.73940200	-0.16814000	1.62302200
H	4.70619000	1.21295400	2.90486100
H	6.50666100	-1.54393500	0.15857000
H	6.64091000	-0.17839500	2.22373900
C	-5.22274200	1.27014300	-1.46008800
H	-5.82088300	0.35344300	-1.51844200

H	-5.88280500	2.06988000	-1.12242900
H	-4.90358800	1.51606400	-2.47153000
C	-3.27246600	1.54096700	3.17691400
H	-2.32558300	1.78336800	3.65494100
H	-3.94136700	2.39068900	3.32432100
H	-3.70371100	0.69014100	3.71556400

Coordinates ^{BN}**D3$_H$**



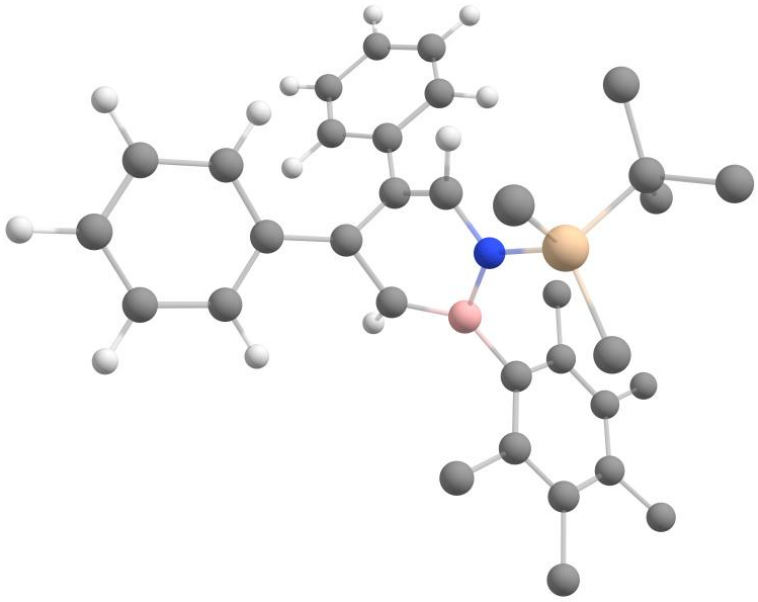
The hydrogen atoms of the pentamethylphenyl fragment are removed for clarity in this picture.

C	-2.23324600	1.27152200	0.65704400
C	-1.26188000	1.76663100	1.44268500
C	-0.20072500	1.83442400	0.35796500
B	0.49470900	0.42353900	-0.03491600
N	-0.59668500	0.00916500	-0.83222000
C	-1.33787700	1.27258700	-0.57099600
Si	-1.03453000	-1.41143700	-1.78624600
C	1.87546800	-0.25708900	0.26254000
C	2.92558900	-0.17769700	-0.66629300
C	4.15184700	-0.79811400	-0.39028400
C	4.31743400	-1.51178100	0.80602300
C	3.29414900	-1.53596800	1.76492600
C	2.07064500	-0.91348000	1.48759800
C	2.73954100	0.59506000	-1.95527400
C	5.60924000	-2.25292700	1.06682400
C	3.51772300	-2.23625200	3.08615300
C	0.94562500	-0.96178800	2.50089100
C	5.29755600	-0.70707100	-1.37297600
C	0.47955100	3.14287500	0.08527600
C	-3.58965900	0.76795200	0.85465000
C	-4.02234000	0.31799500	2.10734200
C	-5.30156300	-0.19514000	2.26802500
C	-6.16877300	-0.27036300	1.17922900
C	-5.75130300	0.18120400	-0.06856700
C	-4.47062400	0.69915500	-0.22802300

C	-1.47178400	-2.88294400	-0.66902100
C	-2.51442500	-0.94692900	-2.84325700
C	0.44122900	-1.84623200	-2.85767400
C	-2.17873000	-3.95832300	-1.50871400
C	-0.19027600	-3.47713900	-0.06740200
C	-2.40426700	-2.43449200	0.46341900
C	-0.26602200	4.26400800	-0.29323100
C	0.35546000	5.47955400	-0.54923500
C	1.73775600	5.59757400	-0.42137500
C	2.48818600	4.49316600	-0.03518400
C	1.86336000	3.27362600	0.21490700
H	-1.20769300	2.02004700	2.49663100
H	-1.63828600	1.82828300	-1.46127900
H	1.70534200	0.91806800	-2.08335400
H	3.36389900	1.49398000	-1.97016700
H	3.00591300	-0.00738000	-2.82778200
H	6.06441200	-2.59716500	0.13866900
H	6.34192300	-1.61631900	1.57601100
H	5.44499100	-3.12850500	1.69419100
H	4.52833200	-2.06274900	3.45904500
H	2.82441400	-1.88763800	3.84934200
H	3.38566700	-3.31988400	2.99198900
H	0.75314400	-1.98340400	2.83989500
H	1.18044800	-0.36164000	3.38563200
H	0.01096700	-0.57880600	2.08570100
H	5.17646400	0.13041000	-2.05721000
H	6.25026000	-0.57426600	-0.85779600
H	5.37807800	-1.61681900	-1.97817000
H	-3.33587000	0.34763900	2.94677500
H	-5.62216000	-0.55026900	3.24037900
H	-7.16402100	-0.67958500	1.30494900
H	-6.42357300	0.13149800	-0.91721500
H	-4.14505600	1.05877700	-1.19824400
H	-3.43888200	-0.94715300	-2.26034700
H	-2.39035700	0.04182500	-3.29343000
H	-2.63330600	-1.66850800	-3.65608500
H	0.27894400	-2.78963700	-3.38680100
H	1.34271700	-1.94862200	-2.24668200
H	0.62290400	-1.06705400	-3.60228300
H	-1.56547500	-4.28829700	-2.35380000
H	-3.13476400	-3.60109200	-1.90223600
H	-2.38432200	-4.83998200	-0.89009000
H	0.46258200	-3.89321900	-0.84014200
H	0.38669500	-2.72972600	0.48455100

H	-0.44294600	-4.28767200	0.62718000
H	-2.66768900	-3.29252400	1.09408200
H	-3.33765500	-2.00286700	0.08648500
H	-1.92747400	-1.68366700	1.10034900
H	-1.34508500	4.17685600	-0.38034100
H	-0.23691500	6.33752700	-0.84579400
H	2.22377900	6.54559200	-0.61948100
H	3.56363500	4.57823600	0.07127700
H	2.45149600	2.41234800	0.51520400

Coordinates **$TS_{con, H}$**



The hydrogen atoms of the pentamethylpheny and the tert-butyldimethylsilyl fragment are removed for clarity in this picture.

C	1.26190700	-0.67567000	0.56644900
N	-0.02784600	-0.32632700	0.74246000
C	0.78296100	1.32149100	-0.78779800
C	2.13279600	1.04687400	-0.22342200
C	2.09672900	-0.28512500	-0.57983500
H	0.83867100	1.79156400	-1.76929500
H	1.77715900	-1.24985600	1.33614900
B	-0.44790800	0.68671300	-0.25594100
Si	-0.91732200	-0.90487000	2.18973200
C	0.13405900	-0.47587200	3.68439200
H	0.26396900	0.60765900	3.74855900
H	-0.34982000	-0.81166000	4.60606900
H	1.12737900	-0.92863300	3.64678800
C	-2.56861800	-0.04475500	2.31640600
H	-3.24581000	-0.30342500	1.49908400
H	-3.03427500	-0.33051800	3.26426700
H	-2.44652600	1.03978500	2.31675100
C	-1.17225000	-2.78663400	2.07563100
C	0.12308800	-3.55889300	2.36157500
H	-0.06466100	-4.63758000	2.29987900
H	0.90721100	-3.32646900	1.63469900
H	0.51160300	-3.34828500	3.36219100

C	-1.67647000	-3.15249700	0.67434100
H	-1.94406100	-4.21540200	0.63375800
H	-2.56100500	-2.57138100	0.39070000
H	-0.90722700	-2.96829000	-0.07971600
C	-2.22723500	-3.19598800	3.11699800
H	-3.20225200	-2.75320500	2.89840500
H	-2.34907900	-4.28540300	3.11381200
H	-1.94002300	-2.90171900	4.13204400
C	-1.94730400	0.85270500	-0.72695400
C	-2.73471300	1.93843900	-0.30561600
C	-2.51492100	-0.11331900	-1.57868300
C	-4.08933100	2.01383900	-0.65837400
C	-3.87168800	-0.04373800	-1.92928100
C	-4.67045100	0.98860800	-1.41787600
C	-1.65532400	-1.21028400	-2.17285500
H	-0.66876300	-1.24357300	-1.71076700
H	-2.11597900	-2.19528700	-2.06681300
H	-1.50384400	-1.03619900	-3.24345800
C	-4.47316800	-1.07286700	-2.86151500
H	-3.72440500	-1.48288800	-3.53753400
H	-4.90852200	-1.91332500	-2.30854000
H	-5.26329400	-0.64120400	-3.47635200
C	-6.15825400	1.00164900	-1.69267200
H	-6.39801400	1.55192700	-2.60979500
H	-6.54827300	-0.00954100	-1.80562300
H	-6.70649700	1.47123600	-0.87625000
C	-4.92870300	3.19017000	-0.21096700
H	-5.69846100	3.43311500	-0.94387500
H	-5.43259800	2.98684200	0.74125500
H	-4.32024600	4.08261600	-0.07184500
C	-2.13972400	3.02746600	0.56188300
H	-2.04194300	3.96483000	0.00429900
H	-2.76776400	3.23727000	1.43267800
H	-1.14424500	2.75470500	0.91128200
C	3.03479600	-1.16874200	-1.26977600
C	2.85367200	-2.55439900	-1.21766000
C	4.08973200	-0.64085900	-2.02506500
C	3.73347600	-3.40194900	-1.87910300
H	2.01255900	-2.95744400	-0.66208200
C	4.95901100	-1.48858900	-2.69453900
H	4.21444500	0.43543100	-2.07911300
C	4.78699000	-2.87047900	-2.61704100
H	3.59198400	-4.47503200	-1.83050900
H	5.77355200	-1.07663000	-3.27818100

H	5.46875800	-3.53059400	-3.14002800
C	3.16014100	1.96655100	0.21478100
C	4.41347200	1.51179700	0.65925000
C	2.89238400	3.34205100	0.22905800
C	5.37011800	2.41293600	1.09618000
H	4.61956100	0.44641800	0.66867600
C	3.85722200	4.24100900	0.66634400
H	1.92245400	3.68686600	-0.11255000
C	5.09763000	3.78215000	1.09864800
H	6.33235300	2.05255900	1.44064000
H	3.64140200	5.30299900	0.67010100
H	5.84931500	4.48417900	1.43903300

IRC – concerted ring opening

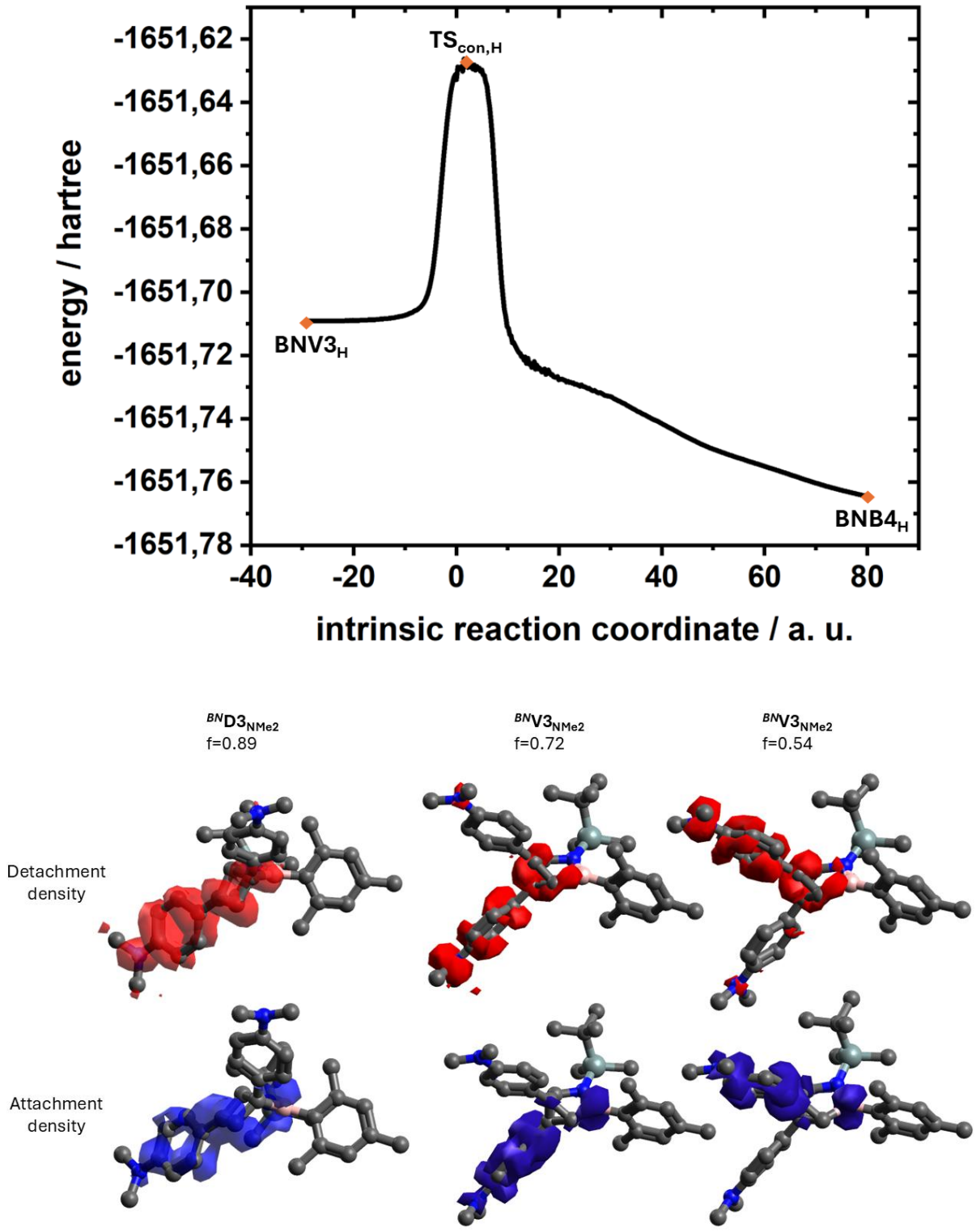


Figure 87: Attachment and detachment densities of the relevant excited states for $^{BN}D_{NMe2}$ (one excited state, left) and $^{BN}V_{NMe2}$ (two excited states, on the right) showing CT character from the Ar substituents to the boron atom. Hydrogens omitted for clarity.

9. Ultrafast Spectroscopy

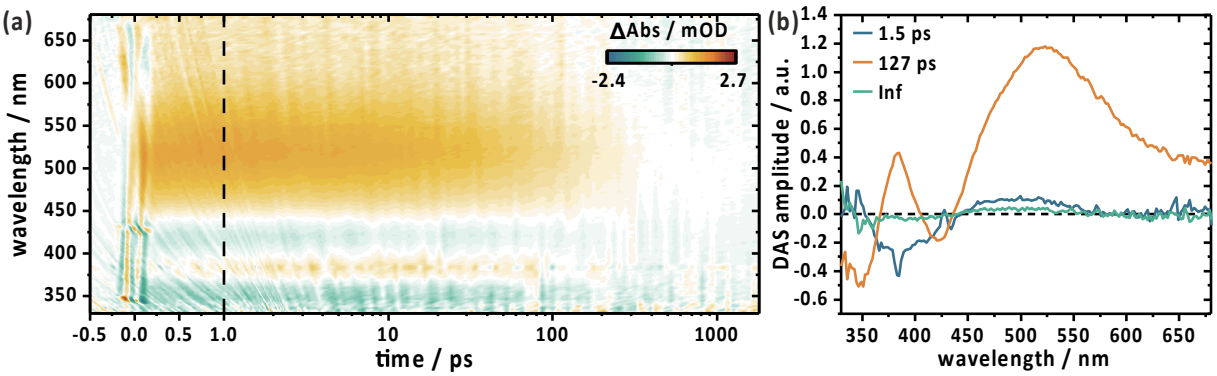


Figure 88: (a) Transient absorption difference spectra of ^{BN}**B3**$_{NMe2}$ excited with 386 nm in reference to the ground state absorption. (b) Decay associated spectra (DAS) describing the kinetics of (a). Positive DAS amplitudes account for decay of positive or rise of negative absorption whereas negative DAS amplitudes indicate rise of positive or decay of negative signals.

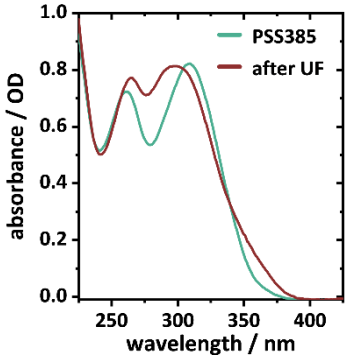


Figure 89: Steady State absorption spectra before and after transient absorption measurements with 332 nm. ^{BN}**D3**$_{NMe2}$ is prepared by illuminating ^{BN}**B3**$_{NMe2}$ with a 385 nm LED.

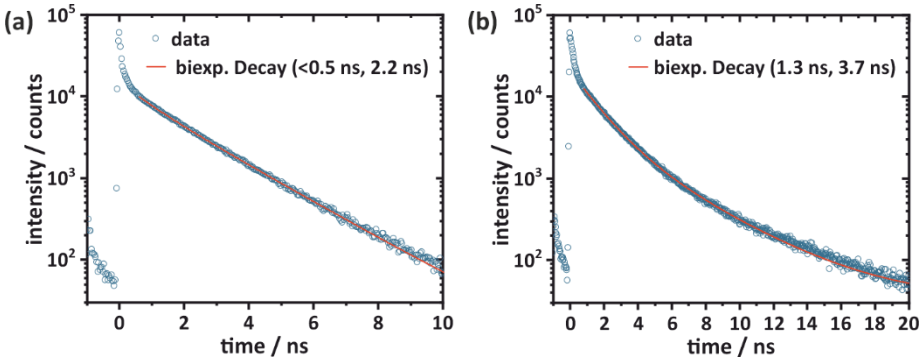


Figure 90: (a) Time-correlated single photon counting (TCSPC) measurements of ^{BN}**D3**$_{NMe2}$ (prepared from ^{BN}**B3**$_{NMe2}$ with a 385 nm LED), excited with 365 nm. The tail was fitted biexponentially with a lifetime below the time resolution (<0.5 ns) and 2.2 ns. (b) Time-correlated single photon counting (TCSPC) measurements of ^{BN}**V3**$_{NMe2}$ (prepared from ^{BN}**B3**$_{NMe2}$ with a 365 nm LED), excited with 280 nm. The tail was fitted biexponentially with lifetimes of 1.3 ns and 3.7 ns.

References

1. Sheldrick, G. M., *Acta Crystallogr., Sect. A* **2008,** *2008*, 112-122.
2. Dittrich, C. B. H. G. M. S. B., ShelXle: a Qt graphical user interface for SHELXL. *J. Appl. Crystallogr.* **2011,** *44*.
3. Sheldrick, G., Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallographica Section C* **2015,** *71* (1), 3-8.
4. Dolomanov, O.; Bourhis, L.; Gildea, R.; Howard, J.; Puschmann, H., OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program. *J. Appl. Cryst. J. Appl. Cryst* **2009,** *42*, 339-341.
5. Bourhis, L. J.; Dolomanov, O. V.; Gildea, R. J.; Howard, J. A.; Puschmann, H., The anatomy of a comprehensive constrained, restrained refinement program for the modern computing environment - Olex2 dissected. *Acta Crystallogr A Found Adv* **2015,** *71* (Pt 1), 59-75.
6. Richter, R. C.; Biebl, S. M.; Einholz, R.; Walz, J.; Maichle-Mössmer, C.; Ströbele, M.; Bettinger, H. F.; Fleischer, I., Inside Cover: Facile Energy Release from Substituted Dewar Isomers of 1,2-Dihydro-1,2-Azaborinines Catalyzed by Coinage Metal Lewis Acids (Angew. Chem. Int. Ed. 30/2024). *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024,** *63* (30), e202411078.
7. Biebl, S. M.; Ziemann, P.; Ströbele, M.; Bettinger, H. F., Mechanistic insights into the thermal ring opening of the Dewar isomer of 1,2-Dihydro-1,2-azaborines. *JACS Au* **2025,** *submitted*.
8. Kleemiss, F.; Dolomanov, O. V.; Bodensteiner, M.; Peyerimhoff, N.; Midgley, L.; Bourhis, L. J.; Genoni, A.; Malaspina, L. A.; Jayatilaka, D.; Spencer, J. L.; White, F.; Grundkötter-Stock, B.; Steinhauer, S.; Lentz, D.; Puschmann, H.; Grabowsky, S., Accurate crystal structures and chemical properties from NoSpherA2. *Chem. Sci.* **2021,** *12* (5), 1675-1692.
9. Zhao, Y.; Truhlar, D. G., 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. *Theor. Chem. Acc.* **2008,** *120* (1), 215-241.
10. Ditchfield, R.; Hehre, W. J.; Pople, J. A., Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. IX. An Extended Gaussian-Type Basis for Molecular-Orbital Studies of Organic Molecules. *The Journal of Chemical Physics* **1971,** *54* (2), 724-728.
11. Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A., Self—Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian—Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules. *The Journal of Chemical Physics* **1972,** *56* (5), 2257-2261.
12. Francl, M. M.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J.; Binkley, J. S.; Gordon, M. S.; DeFrees, D. J.; Pople, J. A., Self-consistent molecular orbital methods. XXIII. A polarization-type basis set for second-row elements. *The Journal of Chemical Physics* **1982,** *77* (7), 3654-3665.
13. Neese, F., The ORCA program system. *WIREs Computational Molecular Science* **2012,** *2* (1), 73-78.
14. McLean, A. D.; Chandler, G. S., Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms, Z=11–18. *The Journal of Chemical Physics* **1980,** *72* (10), 5639-5648.
15. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A. V.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F.; Sonnenberg, J. L.; Williams; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J. J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T. A.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J. M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Fox, D. J. *Gaussian 16 Rev. C.01*, Wallingford, CT, 2016.

Mallory-type Reactivity of 1,2-Dihydroazaborinines: 6π Electrocyclization [1,5]-H Shift Cascade towards BN-Doped Polycyclic Frameworks

Sonja M. Biebl, Holger F. Bettinger*

Institut für Organische Chemie, Eberhard Karls Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen, Germany, E-Mail: holger.bettinger@uni-tuebingen.de

Abstract

BN-doped 1,2-dihydro-1,2-azaborinines exhibit highly selective, substitution-dependent photochemistry, yielding either Dewar or benzvalene isomers. Through targeted substitution an o-BN-terphenyl framework, that undergoes 6π-electrocyclization upon irradiation, is constructed. The resulting BN-polyenes rearomatize spontaneously via a [1,5]-hydrogen shift, without oxidants or leaving groups. By rationally tuning substitution, this pathway is favored over Dewar formation, offering a selective route to BN-doped polycyclic frameworks from multi-photoresponsive precursors.

Introduction

Concerted photochemical reactions provide a powerful complement to their thermal, ground-state counterparts and are gaining increasing significance in synthetic organic chemistry.[1] Among these photochemical processes, the 6π-electrocyclization of 1,3,5-hexatriene systems continues to attract considerable attention due to its synthetic utility.[2, 3] One prominent example is the photocyclization of stilbenes and diarylethenes, which proceeds through a disrotatory 6π-electrocyclization pathway under UV irradiation.[4] This transformation yields highly reactive polyenes, which then undergo oxidation (Mallory reaction),[4, 5] elimination,[1, 6, 7, 8] or subsequent rearrangements[9] to restore the aromaticity of the system. Through modifying the reactants or varying the reaction conditions, in addition to phenanthrenes, other complex functionalized products[10] such as naphthalenes[11] or benzannulated heterocycles[12, 13] can be generated with high selectivity. However, the outcome of such photochemical reactions becomes challenging to predict when a molecule contains multiple photoactive moieties, each capable of undergoing competing photochemical transformations.[14] Theoretically, such multi-responsive materials could be highly functional, while to date efficient multi-addressable systems remain scarce.[11, 15, 16] Instead, product mixtures are obtained, leading to reduced yields and tedious separation

procedures, which necessitate adaptation of the reaction conditions to favor selectivity toward one of the competing pathways.[11]

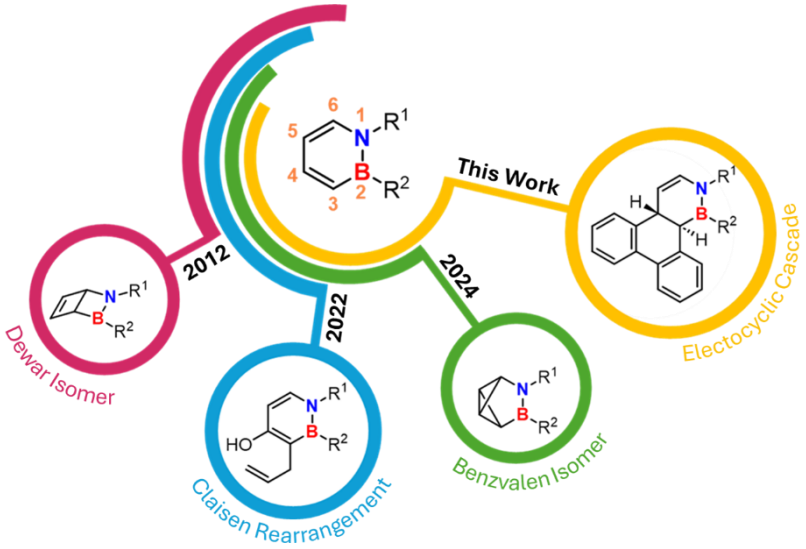


Figure 1. Overview of literature-known isomerization products of 1,2-dihydro-1,2-azaborinines with varying substituents.

Herein, we describe the synthesis and photochemical behavior of 3-(2-biphenyl)-1,2-dihydro-1,2-azaborinine derivatives. Upon UV irradiation substitution-dependent and highly selective photoisomerizations have been observed in the past for this substance class. Species bearing substituents at nitrogen, boron and the carbon atom adjacent to boron (C3) undergo a selective photoisomerization to the corresponding Dewar isomer (**BND**, 2-aza-3-borabicyclo[2.2.0]hex-5-ene).[17, 18, 19, 20] In contrast, an aryl substituent at the carbon atom para to boron (C5) directs the reaction toward isomerization to the benzvalene isomer (3-aza-4-boratricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexane).[21] With respect to thermal isomerizations, Liu and co-workers reported a Claisen rearrangement occurring in the presence of suitable substitution patterns.{Robichaud, 2023 #44} The presence of the 2-biphenyl substituent also enables a photochemical 6π electrocyclization involving one bond from each aromatic ring. Since this process leads to the loss of aromaticity in all three rings, it appears less favorable. Nevertheless, this reaction is mitigated by a subsequent thermal [1,5]-hydrogen shift. Therefore, this reaction cascade results only in the loss of aromaticity of the heterocyclic ring. Through targeted structural modification of the precursor compound, exclusively the 6π-electrocyclization-[1,5]-hydrogen-shift cascade is observed, providing access to previously unreported BN-triphenylenes.

Results and discussion

Synthesis

The synthesis of **BNB1** follows a literature-known protocol and was carried out as described by Fleischer, Bettinger, and co-workers.[22] For the subsequent bromination (**BNB2**) and Suzuki cross coupling (**BNB3**) of C3 a protocol developed by Bettinger *et al.* could be applied as well.[20] Unlike previous examples the use of 2-biphenylboronic acid not only afforded the desired cross coupling (**BNB3**) but also induced a catalytic deprotection at nitrogen for traces of the reaction product (**BNB4**). Similar deprotection behavior was observed earlier, when DPPE or DPPP were employed as ligands in the catalytic system. However, under those conditions no coupling occurred. Therefore, this unique reactivity appears to originate from either the 2-biphenylboronic acid or the coupling product itself, both of which may coordinate to the palladium catalyst. Due to the large difference in polarity, the two products can be separated *via* normal phase column chromatography.

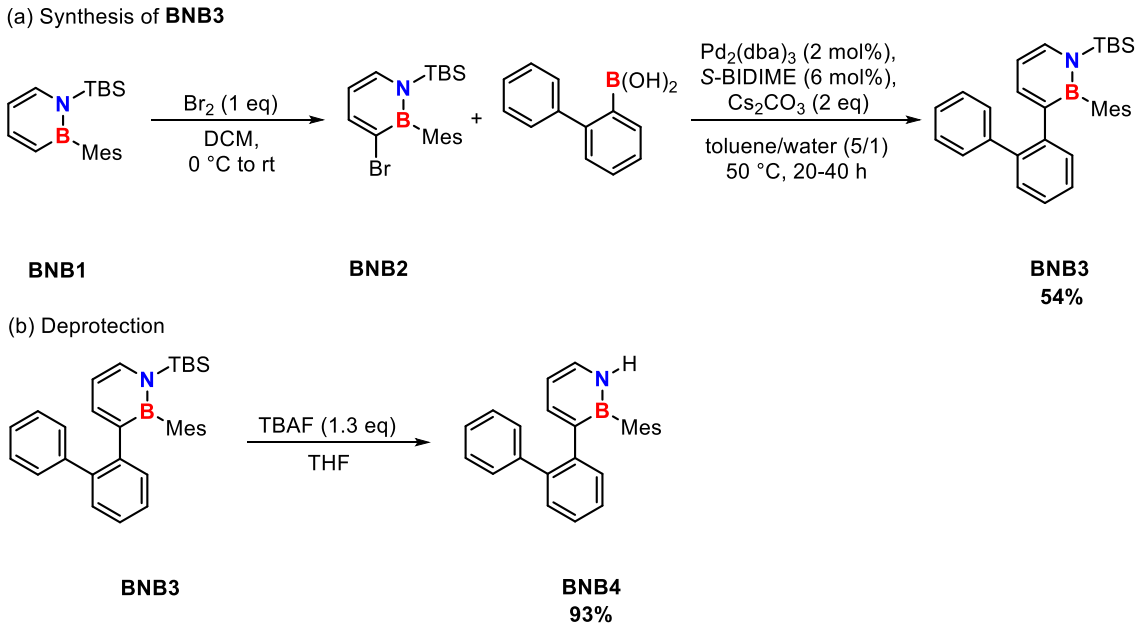


Figure 2. Preparation of the compounds **BNB3** and **BNB4** starting from literature-known precursors.

Upon addition of a slight excess of tetrabutylammonium fluoride to **BNB3**, compound **BNB4** is obtained in very good yield.[21, 23]

UV-Vis absorption

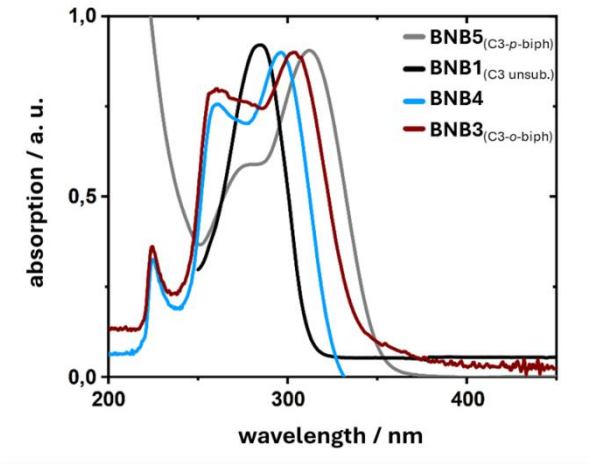


Figure 3. Comparative assessment of the UV-Vis absorption of the compounds **BNB1** and **BNB3**-**BNB5**.

The extension of the π-system by introduction of the ortho-biphenyl substituent results in a bathochromic shift of the absorption maximum by 23 nm compared to the C3-unsubstituted analogue **BNB1**, yielding a λ_{max} of 303 nm. This shift is slightly smaller than that observed for the literature-known C3-para-biphenyl-substituted dihydroazaborinine **BNB5** (λ_{max} = 312 nm), which is presumably due to reduced orbital overlap. Removal of the nitrogen-bound substituent (**BNB4**) causes a hypsochromic shift of the absorption maximum by 7 nm to 296 nm (Figure XX). This modification does not affect the general absorption pattern of the UV-Vis spectra of **BNB3** and **BNB4**.

Photoisomerization

Upon irradiation of **BNB3** (solution in C_6D_{12}) with UV light (280-400 nm), formation of **BND3** through a distrotatory 4π electrocyclization is observed (for details of the irradiation setup see ESI). In parallel a second photoproduct (**2**) is formed (BN33/2 60/40), which exhibits higher thermal stability. While **BND3** undergoes slow ring opening at 70 °C, the proportion of **2** remains unchanged. Consequently, repeated cycles of irradiation and heating allow for the enrichment of **2**. The latter proved sufficiently inert to allow purification by size exclusion chromatography. Based on comprehensive NMR characterization and high-resolution mass spectrometry, **2** was subsequently identified as the product of a cascade reaction consisting of a photochemically allowed conrotatory 6π-electrocyclization followed by a thermally allowed suprafacial [1,5]-hydrogen shift (see Figure 4).[24]

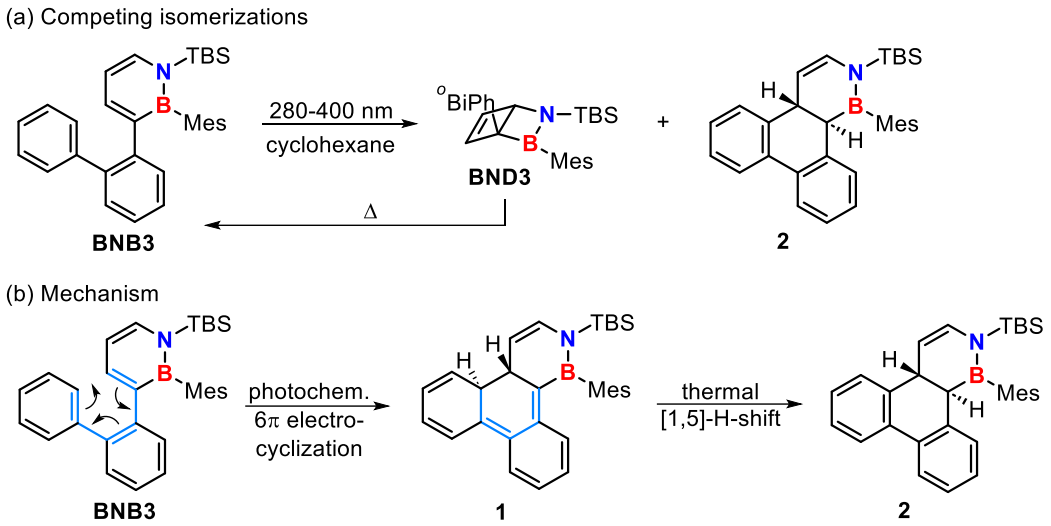


Figure 4. Photoisomerization of **BNB3** to **BND3** and BN-dihydrotripehnylene **2** upon broadband irradiation (a). Mechanistic proposal for the photoisomerization to compound **2** (b).

Since the sample was cooled during irradiation, ensuring a temperature below 40 °C, a very low activation barrier can be assumed for this isomerization. This is supported by DFT calculations, which arrive at an activation barrier of only 8.5 kcal/mol for this follow-up reaction. As the [1,5]-H shift restores the aromaticity in both C_6 rings, it provides a significant thermodynamic driving force of 53.0 kcal/mol. Therefore, intermediate **1** could not be observed by ^{1}H NMR spectroscopy at any point of the irradiation experiment.

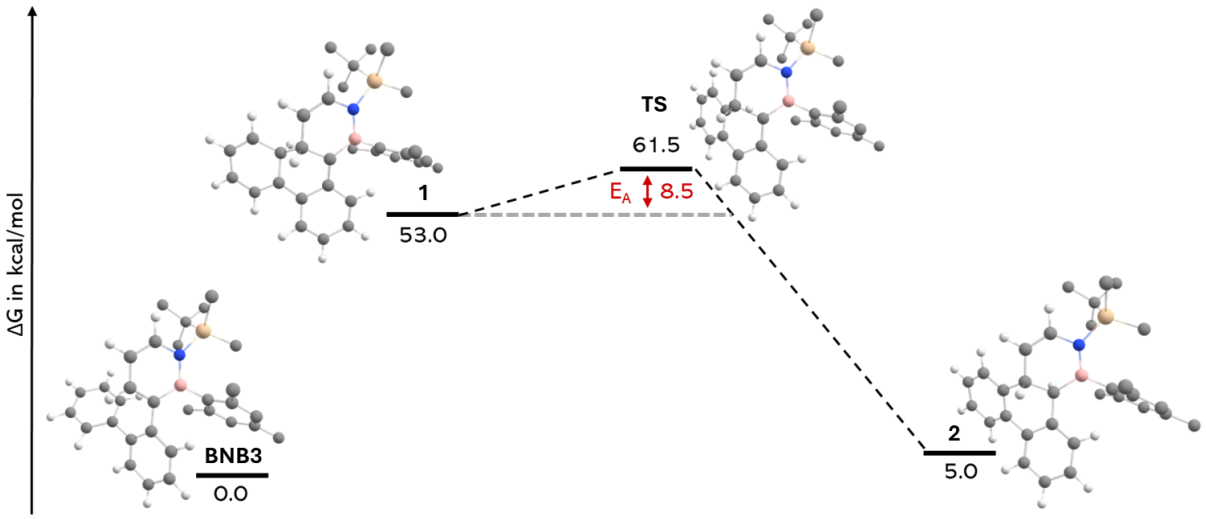


Figure 5. Mechanism calculated at the xxx level of theory for the thermally allowed [1,5]-H shift forming compound **2**, with Gibbs energies relative to **BNB3**.

In the case of **BNB4**, this process is simplified, as **BND4** is never detected upon irradiation and **3** is formed quantitatively within 3-5 minutes. Comparable behavior is also observed for other *N*-unsubstituted dihydroazaborinines, which do not show photoisomerization to the corresponding **BND** or other isomers, even after prolonged irradiation at room temperature.

Computational studies on 2-mesityl-1,2-dihydro-1,2-azaborinine (**BNB6**) suggest that the activation barrier for thermal ring opening of the Dewar isomer in such compounds is only 21.6 kcal/mol, making **BND6** challenging to detect at room temperature. In agreement with this, low -temperature irradiation experiments on **BNB6** monitored by UV-Vis spectroscopy show a decrease in the absorption bands associated with **BNB6**. Upon warming, partial recovery of the UV-Vis spectrum is observed, suggesting that photoisomerization of such compounds is possible, but that the resulting products are only stable at low temperatures with respect to reversion or alternative decomposition pathways (see ESI for details).

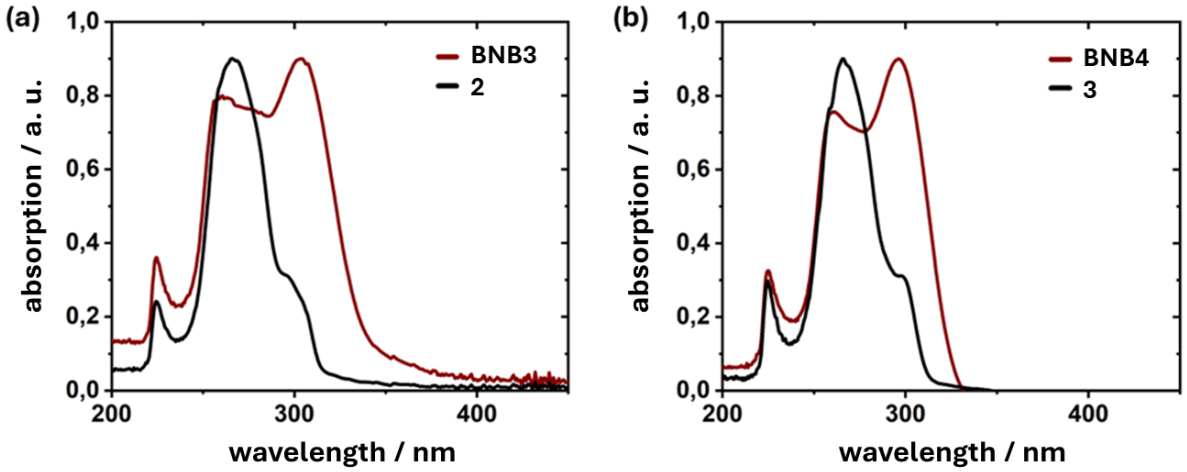


Figure 6. Comparison of the UV-Vis absorption of **BNB3** and **BNB4** with their corresponding photoisomers **2** and **3**.

The UV-Vis spectra of the photoisomers **2** and **3** differs significantly from that of the dihydroazaborinines **BNB3** and **BNB4**. The previous longest wavelength absorption maxima at 303 nm (**BNB3**) or 296 nm (**BNB4**) are markedly reduced in intensity and appear only as a weak shoulder in **2** and **3**. Instead, an absorption maximum at 266 nm becomes more pronounced. In this region, the UV-Vis spectra of **BNB4** and **BNB5** exhibit shoulders.

Conclusion

Herein, we describe the synthesis and photo reactivity of 3-(2-biphenyl)-1-(*tert*-butyldimethylsilyl)-2-mesityl-1,2-dihydro-1,2-azaborinine (**BNB3**). This multi-photo responsive compound is capable of undergoing both a 4π electrocyclization to the corresponding Dewar isomer (**BND3**) and a cascade reaction consisting of a 6π electrocyclization followed by a [1,5]-hydrogen shift, yielding BN-dihydrotriphenylene **2**. The latter pathway can be favored through targeted modification of the starting material. These findings establish a new strategy for the selective synthesis of BN-doped polycyclic frameworks

from multi-photoresponsive precursors, thereby expanding the toolbox of boron–nitrogen heteroaromatic chemistry.

References

(1) Li, J.; Zhuang, Z.; Lou, X.; Zhao, Z.; Tang, B. Z. Molecular Design and Biomedical Application of AIEgens with Photochemical Activity. *Chemical & Biomedical Imaging* **2023**, *1* (9), 785-795.

(2) Bian, M.; Li, L.; Ding, H. Recent Advances on the Application of Electrocyclic Reactions in Complex Natural Product Synthesis. *Synthesis* **2017**, *49* (19), 4383-4413.

(3) Vargas, D. F.; Larghi, E. L.; Kaufman, T. S. The 6π-azaelectrocyclization of azatrienes. Synthetic applications in natural products, bioactive heterocycles, and related fields. *Natural Product Reports* **2019**, *36* (2), 354-401.

(4) Parker, C. O.; Spoerri, P. E. Photochemical Conversion of Stilbene to Phenanthrene. *Nature* **1950**, *166* (4223), 603-603.

(5) Jørgensen, K. B. Photochemical Oxidative Cyclisation of Stilbenes and Stilbenoids—The Mallory-Reaction. *Molecules* **2010**, *15* (6), 4334-4358.

(6) Taskesenligil, Y.; Saracoglu, N. Dehydrogenative Photocyclization of 3-Styryl Indoles to Fused Indole Systems. *The Journal of Organic Chemistry* **2024**, *89* (23), 17447-17452.

(7) Komogortsev, A. N.; Lichitsky, B. V.; Melekhina, V. G.; Nasyrova, D. I.; Milyutin, C. V. Photoinduced 6π-Electrocyclization of a 1,3,5-Hexatriene System Containing an Allomaltol Fragment. *The Journal of Organic Chemistry* **2021**, *86* (21), 15345-15356.

(8) Li, Z.; Twieg, R. J. Photocyclodehydrofluorination. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21* (44), 15534-15539.

(9) Ho, T.-I.; Wu, J.-Y.; Wang, S.-L. Novel Photochemical Rearrangement of Styrylfurans. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38* (17), 2558-2560.

(10) Endres, A. H.; Schaffroth, M.; Paulus, F.; Reiss, H.; Wadepohl, H.; Rominger, F.; Krämer, R.; Bunz, U. H. F. Coronene-Containing N-Heteroarenes: 13 Rings in a Row. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (6), 1792-1795.

(11) Lvov, A. G. Switching the Mallory Reaction to Synthesis of Naphthalenes, Benzannulated Heterocycles, and Their Derivatives. *The Journal of Organic Chemistry* **2020**, *85* (14), 8749-8759.

(12) Antelo, B.; Castedo, L.; Delamano, J.; Gómez, A.; López, C.; Tojo, G. Photochemical Ring Closure of 1-Tosyl-1,2-diarylethenes. *The Journal of Organic Chemistry* **1996**, *61* (4), 1188-1189.

(13) Kang, Y.; Zhang, W.; Wang, T.; Liang, Y.; Zhang, Z. Two-Step Synthesis of π-Expanded Maleimides from 3,4-Diphenylfuran-2(5H)-ones. *The Journal of Organic Chemistry* **2019**, *84* (19), 12387-12398.

(14) Turro, N. J. *Modern Molecular Photochemistry*; University Science Books, 1991.

(15) Xiao, S.; Yi, T.; Li, F.; Huang, C. A multi-photo responsive photochromic dithienylethene containing coumarin derivative. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46* (52), 9009-9012.

(16) Vegge, S. K.; Lienert, J. N.; Krogh, M. E.; Stenspil, S. G.; Dowds, M.; Hansen, J. K. S.; Warming, C.; von Aufschnaiter, C.; Pedersen, V. B. R.; Wachtveitl, J.; et al. Multistate Dihydroazulene-Spiropyran Dyads: Path-Dependent Switchings and Refinement of the "Meta-rule" of Photoactivity. *Chem. Eur. J.* **2025**, *31* (29), e202501061.

(17) Brough, S. A.; Lamm, A. N.; Liu, S.-Y.; Bettinger, H. F. Photoisomerization of 1,2-Dihydro-1,2-Azaborine: A Matrix Isolation Study. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51* (43), 10880-10883.

(18) Edel, K.; Yang, X.; Ishibashi, J. S. A.; Lamm, A. N.; Maichle-Mössmer, C.; Giustra, Z. X.; Liu, S.-Y.; Bettinger, H. F. The Dewar Isomer of 1,2-Dihydro-1,2-azaborinines: Isolation, Fragmentation, and Energy Storage. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57* (19), 5296-5300.
(19) Biebl, S. M.; Richter, R. C.; Ströbele, M.; Fleischer, I.; Bettinger, H. F. High energy density dihydroazaborinine dyads and triad for molecular solar thermal energy storage. *Chem. Sci.* **2025**.
(20) Biebl, S. M.; Ziemann, P.; Ströbele, M.; Bettinger, H. F. Mechanistic Insight into the Thermal Ring Opening of the Dewar Isomer of 1,2-Dihydro-1,2-azaborinines. *JACS Au* **2025**, *submitted*.
(21) Ozaki, T.; Bentley, S. K.; Rybansky, N.; Li, B.; Liu, S.-Y. A BN-Benzvalene. *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146* (36), 24748-24753.
(22) Richter, R. C.; Biebl, S. M.; Einholz, R.; Walz, J.; Maichle-Mössmer, C.; Ströbele, M.; Bettinger, H. F.; Fleischer, I. Inside Cover: Facile Energy Release from Substituted Dewar Isomers of 1,2-Dihydro-1,2-Azaborinines Catalyzed by Coinage Metal Lewis Acids (Angew. Chem. Int. Ed. 30/2024). *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, *63* (30), e202411078.
(23) Lee, H.; Alvarado, M.; Ingram, S.; Li, B.; Liu, S.-Y. N-Functionalization of 1,2-Azaborines. *Synlett* **2023**, *34* (18), 2169-2174.
(24) Woodward, R. B.; Hoffmann, R. The Conservation of Orbital Symmetry. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1969**, *8* (11), 781-853.

Supporting Information

Mallory-type Reactivity of 1,2-Dihydroazaborinines: 6π Electrocyclization [1,5]-H Shift Cascade towards BN-Doped Polycyclic Frameworks

Sonja M. Biebl, Holger F. Bettinger*

Institut für Organische Chemie, Eberhard Karls Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen, Germany, E-Mail: holger.bettinger@uni-tuebingen.de

Table of Contents

1. Methods 3
2. Analytics 3
3. Synthesis 5
3-Bromo-1-(*tert*-butyldimethylsilyl)-2-mesityl-1,2-dihydro-1,2-azaborinine (BNB2) 5
3-(2-Biphenyl)-1-(*tert*-butyldimethylsilyl)-2-mesityl-1,2-dihydro-1,2-azaborinine (BNB3) 10
3-(2-Biphenyl))-2-mesityl-1,2-dihydro-1,2-azaborinine (BNB4) 15
4. Irradiation Experiments 20
Irradiation of BNB3 21
Irradiation of BNB4 26
5. Computations 32
Relative energies of the optimized structures (M062X/6-311+G(d,p)) 33
Cartesian coordinates 34
Intrinsic Reaction Coordinate 46

1. Methods

Unless otherwise noted, all experiments were carried out under inert conditions using Schlenk technique with argon or nitrogen as the protective gas or in a glove box (UNIlab Pro, MBraun). Glassware was dried before use by heating. Commercial triethylamine (water content ~ 0.2%) was refluxed over KOH for two hours and then distilled before use. The remaining chemicals used were employed as received from the manufacturer without further purification. Anhydrous solvents were obtained from Thermo Fisher Scientific Inc., Acros Organics B.V. B.A., Sigma-Aldrich or, in the case of dichloromethane, diethyl ether, n-hexane, tetrahydrofuran and toluene, from an SPS-800 solvent drying system by the manufacturer MBraun.

2. Analytics

NMR Spectroscopy: The acquisition of ^{1}H, ^{13}C-{^{1}H}, and ^{11}B-{1H} NMR spectra were performed on a Bruker Advance III HD 400 MHz instrument (^{1}H spectra) at 101 MHz (^{13}C-{^{1}H} spectra), and 128 MHz (^{11}B-{1H} spectra). Complementarily, spectra of these nuclei were recorded on a Bruker Advance III HD 300 MHz NanoBay at 300 MHz (^{1}H spectra), 76 MHz (^{13}C-{^{1}H} spectra), and 96 MHz (^{11}B-{1H} spectra). For high-temperature NMR measurements (kinetic experiments), a Bruker Avance III HDX 600 spectrometer was employed with a measuring frequency of 600 MHz (^{1}H spectra), 151 MHz (^{13}C-{^{1}H} spectra) or 192 MHz (^{11}B-{1H} spectra) and on a Bruker Avance III HDX 700 with a measuring frequency of 700 MHz (^{1}H spectra) or 176 MHz (^{13}C-{^{1}H} spectra). All obtained NMR spectra were referenced to the solvent peak. Deuterated dichloromethane (5.32 ppm), or cyclohexane (1.38 ppm) from Sigma-Aldrich or Deutero were used for referencing.

MPLC Chromatography: Column chromatographic purifications were performed using the puriFlash 430 in combination with pre-packed silica gel columns (particle size: 30 µm) from Interchim. Detection was carried out using a puriFlash One Series UV detector (DAD 200-600 nm) from the same manufacturer.

All solvents used were of HPLC-grade purity. Solvent mixtures are indicated as V/V ratio.

GPC Chromatography: The size exclusion chromatography was conducted on a Recycling Preparative HPLC and GPC (LaboACE LC-7080 Plus II) device and a JAIGEL-2.5 HR Plus column both from Japan Analytical Industry Co.

UV/VIS Spectroscopy: For determining the absorption maxima of the presented 1,2-substituted 1,2-dihydro-1,2-azaborinines, a Lambda 1050 UV/VIS/NIR spectrometer (Perkin Elmer) with a 3D WB detection module was used, operated with the accompanying UV Win Lab software (Version 2.0.2). The wavelength range covered was from 250 nm to 850 nm. All solvents used had a cut-off wavelength below 250 nm and were water-free.

Irradiation experiments: As light source an Osram HBO-500-W/2 high pressure mercury lamp in an Oriel housing with quartz optics and a dichroic mirror (280 - 400 nm) was applied. No additional filters were used.

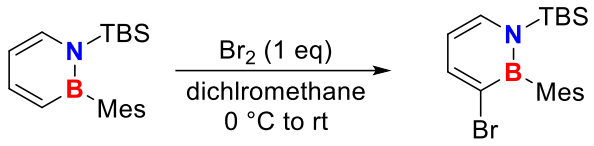
The samples for the kinetic studies prepared in quartz glas J.-Young-NMR tubes as the reaction vessel.

Mass spectrometry: High resolution mass spectra were recorded on a HR-ESI/APCI-TOF device (maXis 4G, Bruker) or a HR-ESI-Orbitrap-MS (Q exactive HF, Thermo Scientific) for ESI ionization. The sample was dissolved in dichloromethane and injection was carried out using a syringe pump.

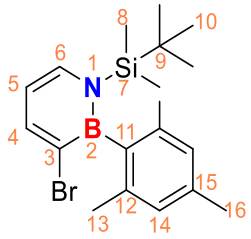
3. Synthesis

1-(*tert*-Butyldimethylsilyl)-2-mesityl-1,2-dihydro-1,2-azaborinine (**BNB1**) was synthesized according to Richter *et al.*[1]

3-Bromo-1-(*tert*-butyldimethylsilyl)-2-mesityl-1,2-dihydro-1,2-azaborinine (BNB2)



The synthesis was carried out according to a procedure by Bettinger *et al.*[2] 1-(*tert*-butyldimethylsilyl)-2-mesityl-1,2-dihydro-1,2-azaborinine (**1**) (1 g, 3.2 mmol, 1 eq) was solved in dichloromethane (10 mL) and cooled to 0 °C. A solution of bromine (0.09 mL, 3.5 mmol, 1.1 eq) in dichloromethane (10 mL) was added dropwise over 1 h. The reaction mixture was stirred for 30 minutes at 0 °C. The solution was allowed to reach room temperature and stirred for another 30 minutes, before a saturated solution of Na_2S0_3 (20 mL) was added. The aqueous layer was extracted three times with *n*-hexane (15 mL) and the combined organic layers were dried over $MgSO_4$. After removing of the solvent, the crude product was purified by column chromatography (silica, *n*-hexane/dichloromethane gradient). The product was obtained as colorless solid/crystals (0.8774 g, 70%).



$C_{19}H_{29}BBrNSi$ (390.25 g/mol)

^{1}H-NMR (400 MHz, **CD_2Cl_2**): δ = 7.89 (dd, $^3J_{HH}$ = 7.18 Hz, $^4J_{HH}$ = 0.86 Hz, 1H, H-4), 7.48 (dd, $^3J_{HH}$ = 6.78 Hz, $^4J_{HH}$ = 0.86 Hz, 1H, H-6), 6.80 (s, 2H, H-14), 6.31 (ps. t, J = 6.89 Hz, 1H, H-5), 2.29 (s, 3H, H-16), 2.06 (s, 6H, H-13), 0.92 (s, 9 H, H-10), -0.01 (s, 6H, H-8) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (100 MHz, **CD_2Cl_2**): δ = 144.8 (C4), 139.4 (C12/C15), 138.7 (C6), 137.4(), 127.2 (C14), 111.8 (C5), 27.6 (C10), 22.9 (C13), 21.4 (C16), 19.5 (C9), -3.0 (C8) ppm.

^{11}B-{^{1}H}-NMR (128 MHz, **CD_2Cl_2**): δ = 39.5 ppm.

HR-MS (APCI): m/z calc. For [M+H]+ 254.20776, found 254.20730.

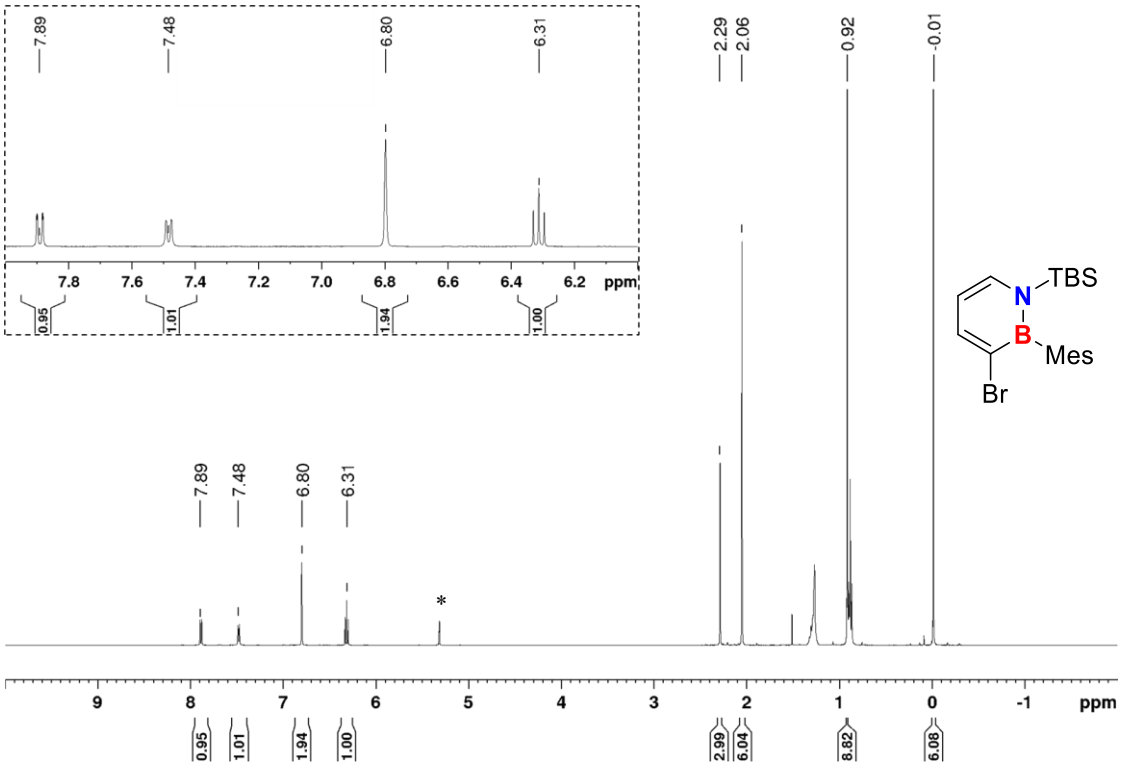


Figure S1. ^{1}H-NMR spectrum of compound **BNB2** in CD_2Cl_2 measured at a 400 MHz spectrometer. The enlarged section shows the region between 6 and 8 ppm for a better visibility of the aromatic signals. The solvent signal is marked with an asterisk.

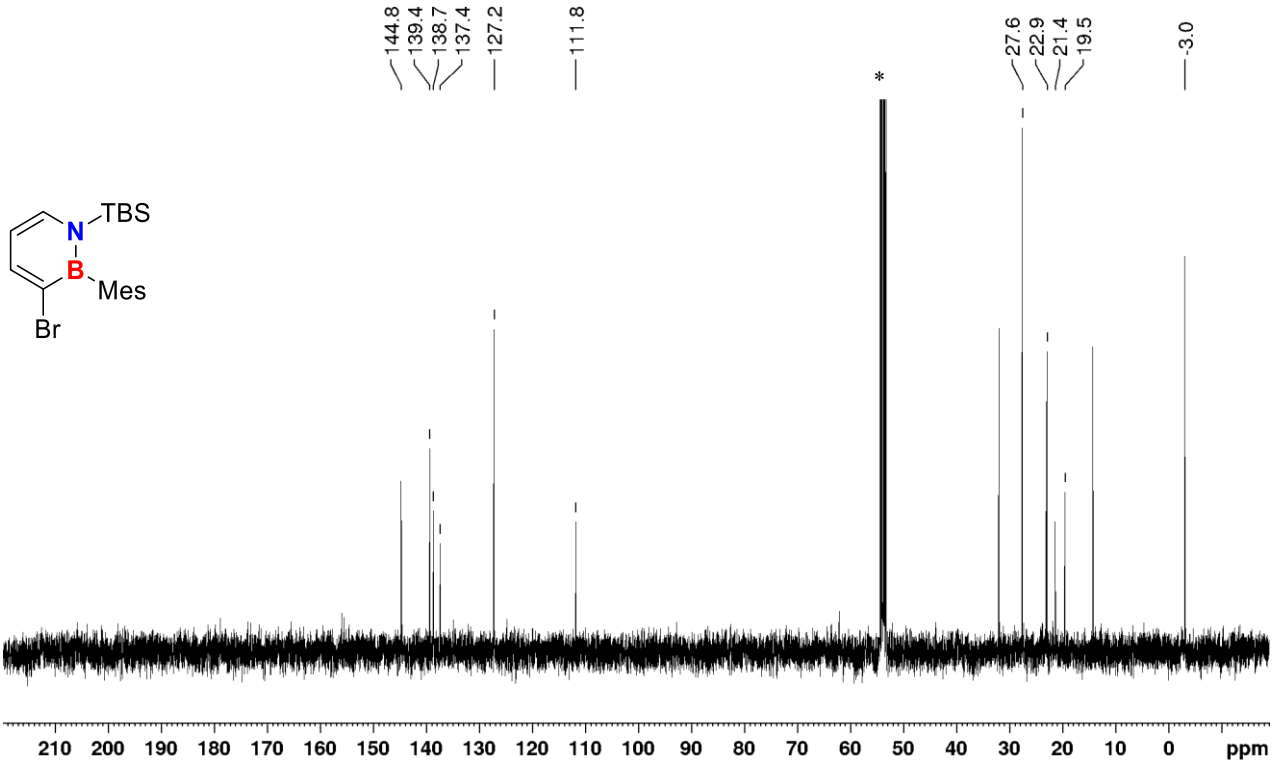


Figure S2. ^{13}C-{^{1}H}-NMR spectrum of compound **BNB2** in CD_2Cl_2 measured at a 400 MHz spectrometer. The solvent signal is marked with an asterisk.

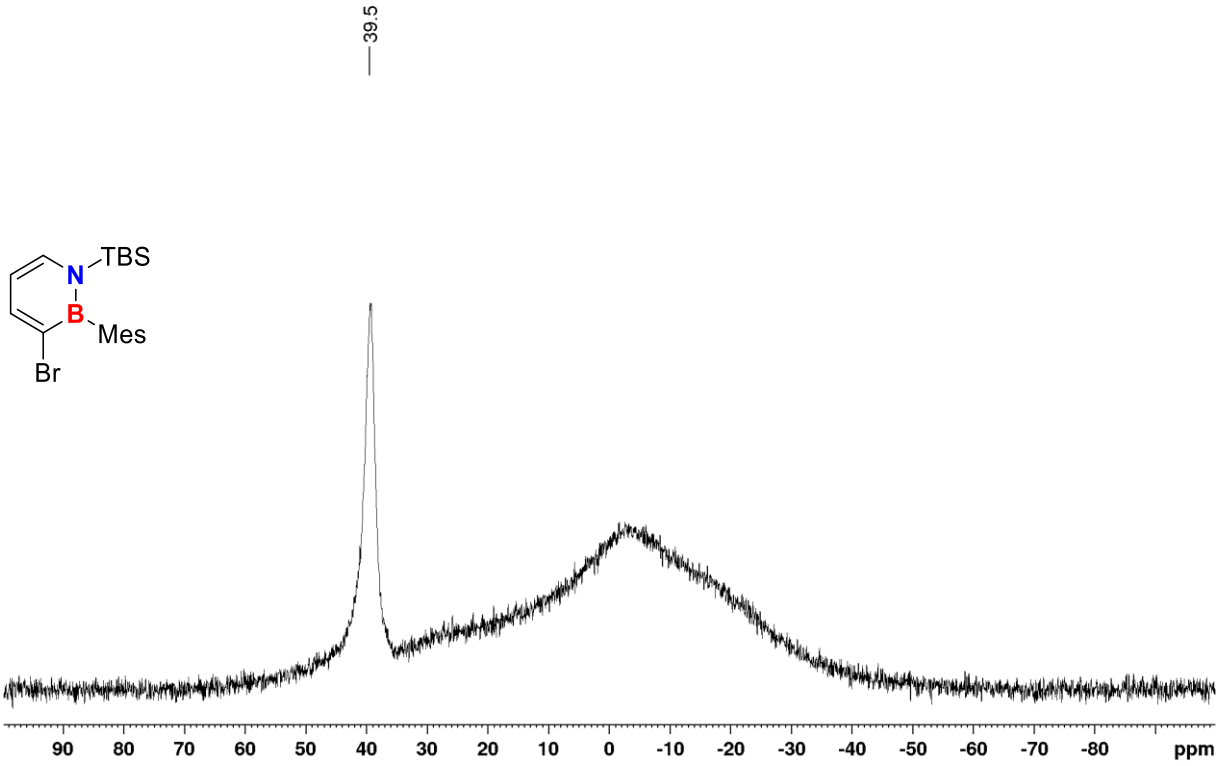


Figure S3. ^{11}B-{^{1}H}-NMR spectrum of compound **BNB2** in CD_2Cl_2 measured at a 400 MHz spectrometer. The broad signal between -30 and 30 ppm) is due to the borosilicate glass of the NMR tube.

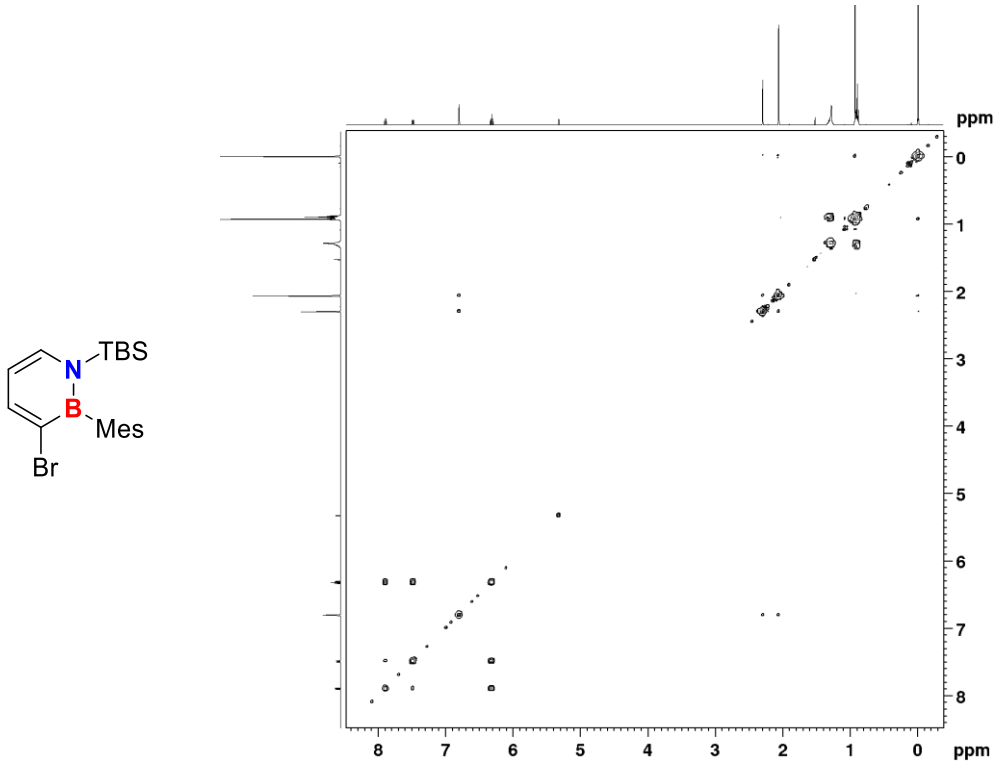


Figure S4. ^{1}H-^{1}H-COSY-NMR spectrum of compound **BNB2** in CD_2Cl_2 measured at a 400 MHz spectrometer.

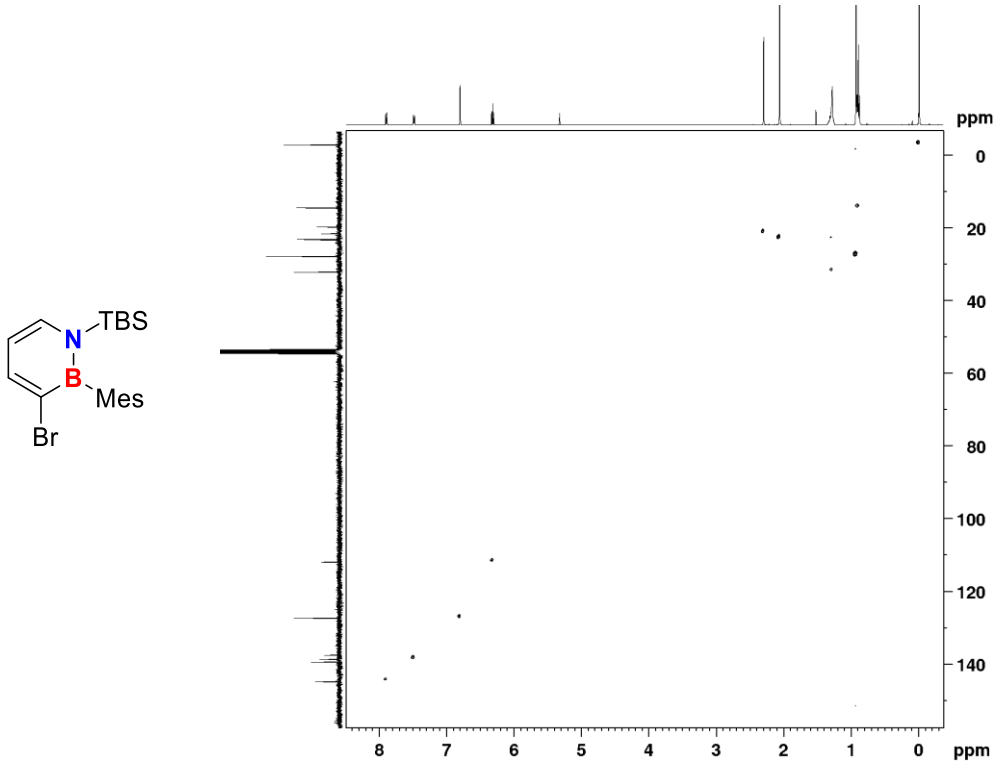


Figure S5. ^{1}H-^{13}C-HSQC-NMR spectrum of compound **BNB2** in CD_2Cl_2 measured at a 400 MHz spectrometer.

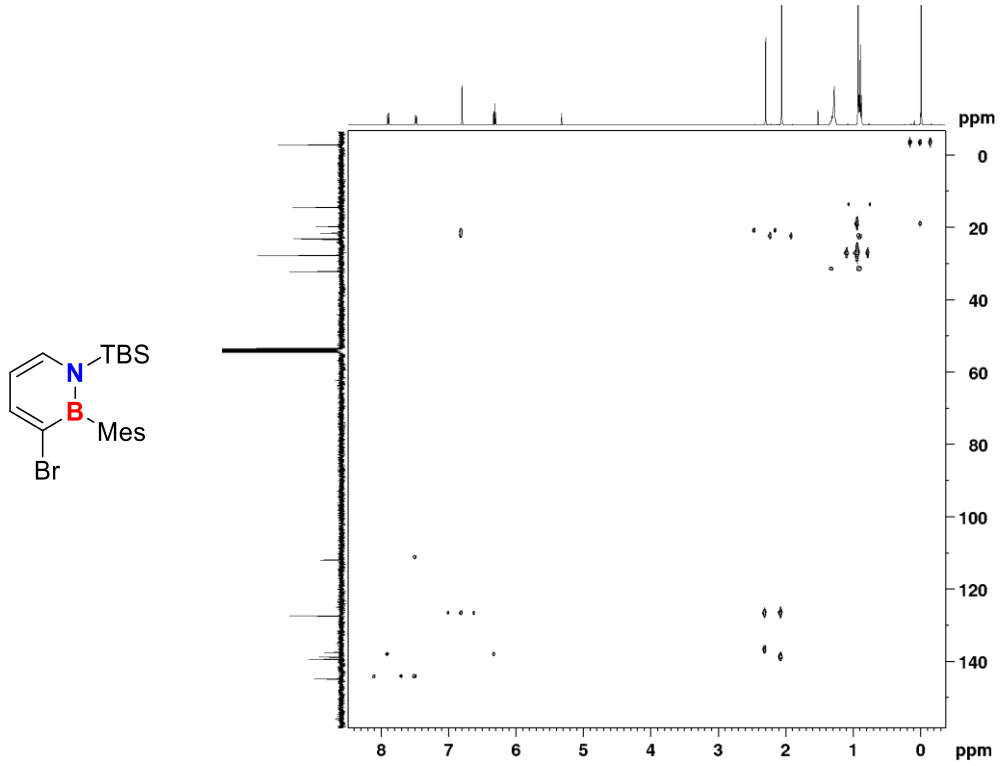
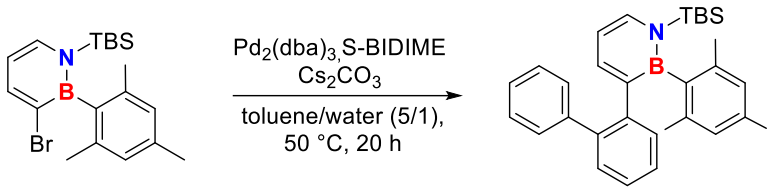


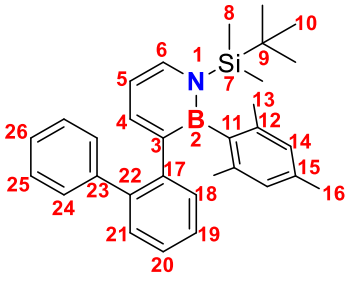
Figure S6. ^{1}H-^{13}C-HMBC-NMR spectrum of compound **BNB2** in CD_2Cl_2 measured at a 400 MHz spectrometer.

3-(2-Biphenyl)-1-(*tert*-butyldimethylsilyl)-2-mesityl-1,2-dihydro-1,2-azaborinine (BNB3)



The synthesis was performed following procedures reported by Song *et al.* and Bettinger *et al*.

3-Bromo-1-(tert-butyldimethylsilyl)-2-mesityl-1,2-dihydro-1,2-azaborinine (**BNB2**) (39.0 mg, 0.1 mmol, 1.0 equiv), 2-biphenylboronic acid (25.7 mg, 0.13 mmol, 1.3 equiv), dry Cs_2CO_3 (48.9 mg, 0.15 mmol, 1.5 equiv), $Pd_2(dba)_3$ (2 mg, 0.002 mmol, 2 mol%) and S-BIDIME (2 mg, 0.006 mmol, 6 mol%) were dissolved in dry, degassed toluene (1.5 mL) and degassed water (0.3 mL). The reaction mixture was stirred for 16 h at 50 °C. Subsequently, 2 mL of distilled water were added, and the aqueous phase was extracted with *n*-hexane (3 × 2 mL). The combined organic layers were dried over $MgSO_4$, and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography on silica gel using a n-hexane/dichloromethane gradient to afford the product as a colorless solid (25.1 mg, 0.054 mmol, 54%).



$C_{31}H_{38}BNSi$ (463.55 g/mol)

^{1}H-NMR (700 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 7.29 (dd, $^3J_{HH}$ = 6.83 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.13 Hz, 1H, H-4), 7.22 (dd, $^3J_{HH}$ = 6.68 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.19 Hz, 1H, H-6), 6.99 (m, 5H, H-124/H-25/H-26), 6.90 (m, 3H, H-

18/H-19/H-20), 6.79 (dm, $^{3}J_{HH}$ = 7.60 Hz, 1H, H-21), 6.45 (s, 2H, H-14), 6.22 (ps. t, 1H, H-5), 2.17 (s, 3H, H-16), 1.62 (br. s, 6H, H-13), 0.84 (s, 9H, H-10), -0.07 (s, 6H, H-8) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (151 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 145.3, 144.5, 144.1, 143.8, 141.0, 140.3, 140.2, 137.1, 136.8, 131.6, 131.0, 130.8, 127.7, 127.5, 126.4, 126.1, 126.0, 111.5, 27.8, 26.8, 23.3, 21.4, 19.8, -3.2 ppm.

^{11}B-{^{1}H}-NMR (128 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 40.2 ppm.

HR-MS (APCI): m/z calc. For [M+H]+ 464.29451, found 464.29396.

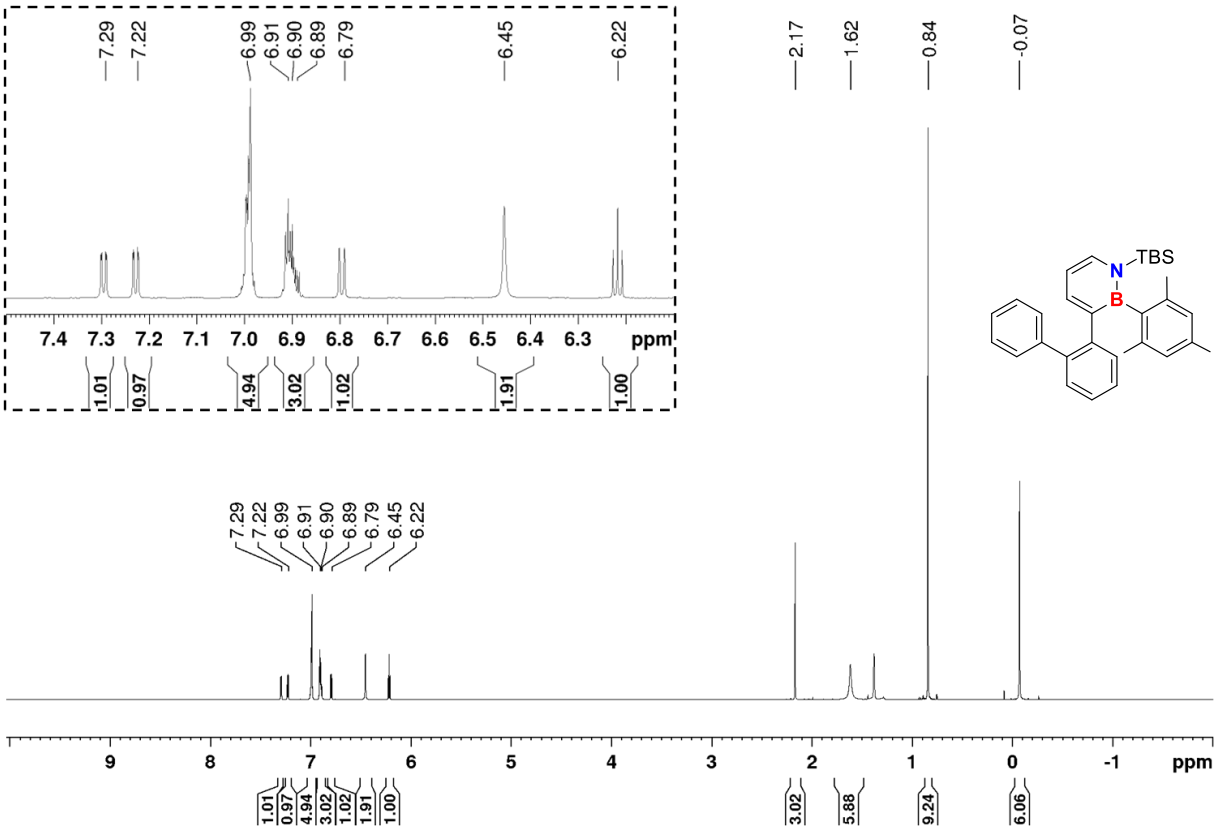


Figure S7. ^{1}H NMR spectrum of compound **BNB3** in C_6D_{12} measured on a 600 MHz spectrometer.

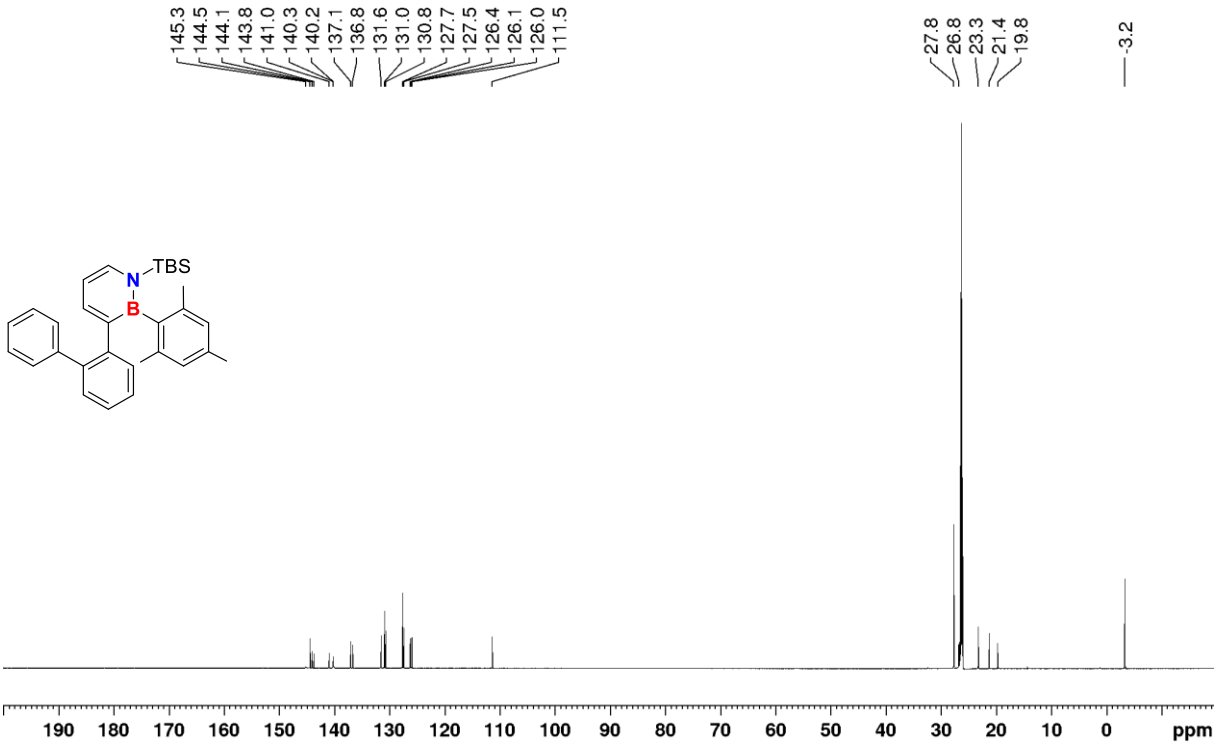


Figure S8. ^{13}C-{^{1}H} NMR spectrum of compound **BNB3** in C_6D_{12} measured on a 600 MHz spectrometer.

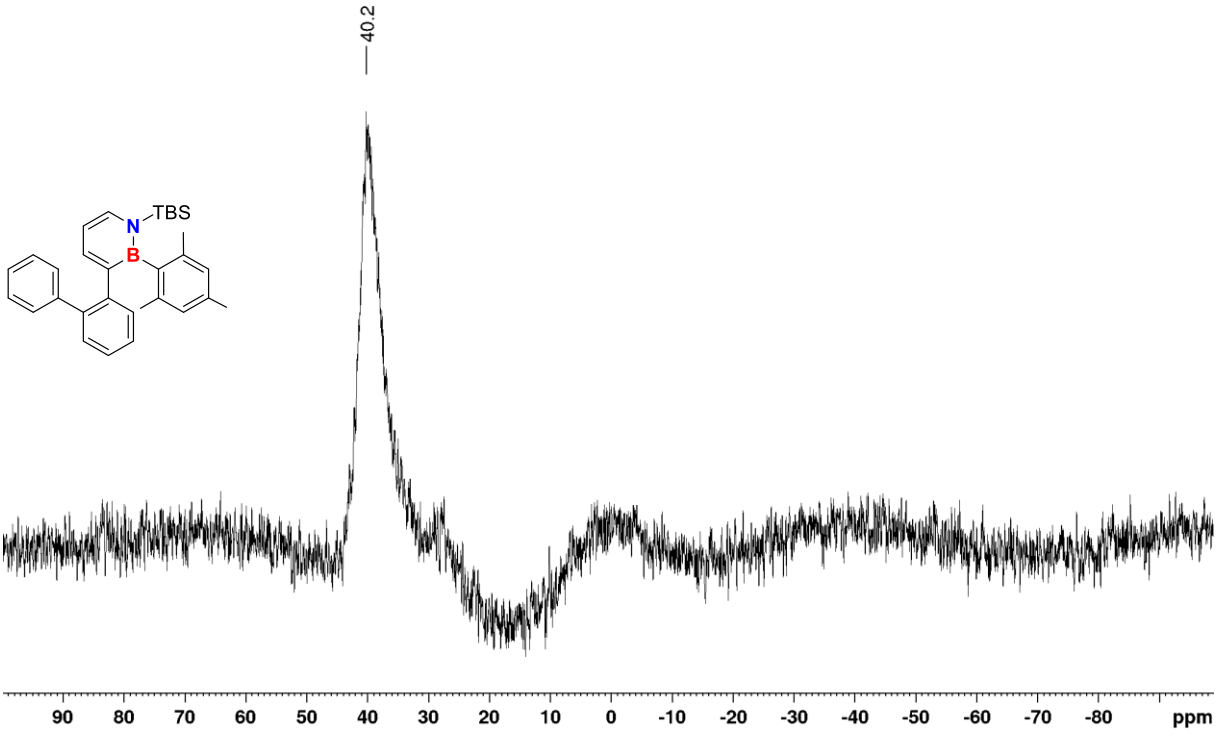


Figure S9. ^{11}B-{^{1}H} NMR spectrum of compound **BNB3** in C_6D_{12} measured on a 600 MHz spectrometer.

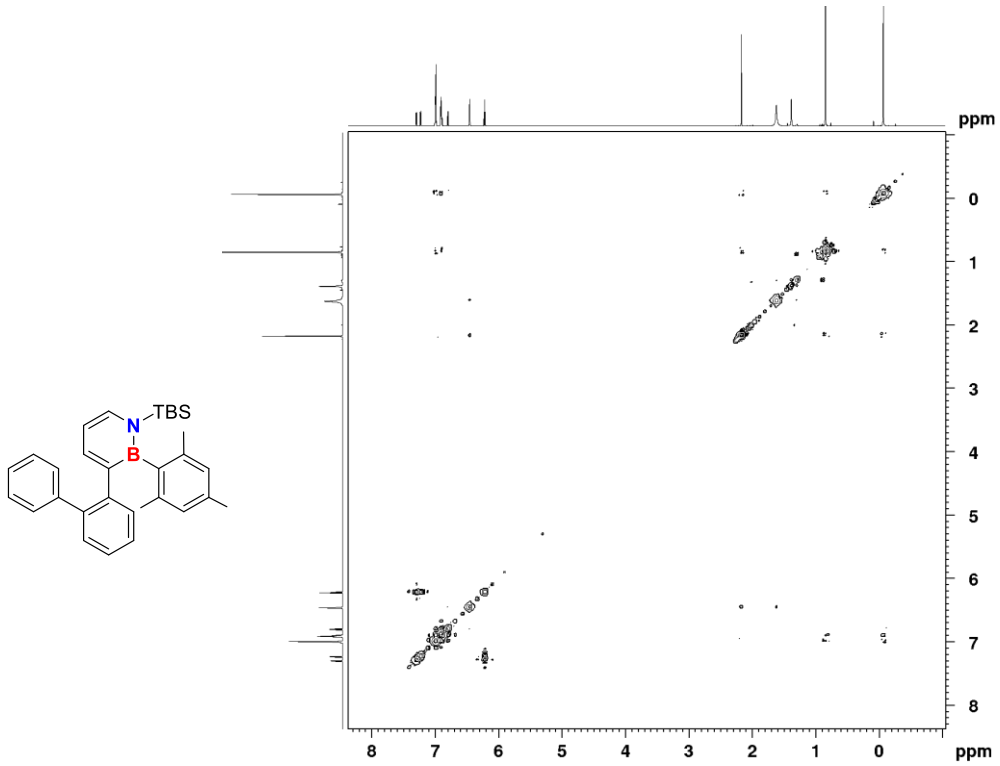


Figure S10. ^{1}H-^{1}H-COSY NMR spectrum of compound **BNB3** in C_6D_{12} measured on a 600 MHz spectrometer.

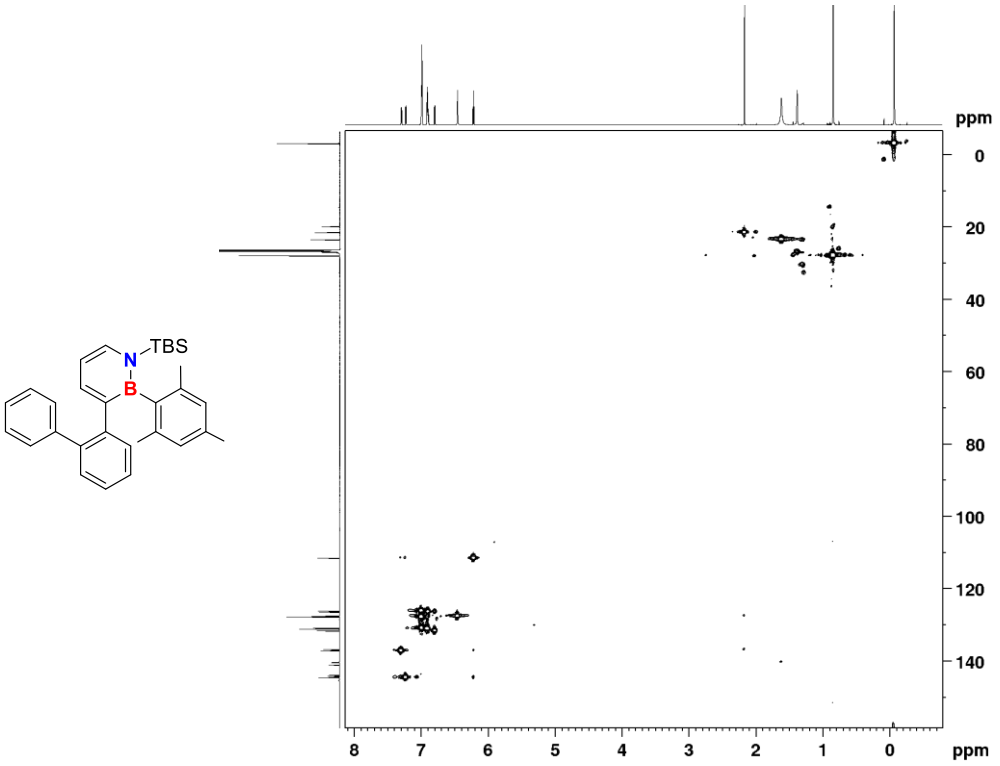


Figure S11. ^{1}H-^{13}C-HSQC NMR spectrum of compound **BNB3** in C_6D_{12} measured on a 600 MHz spectrometer.

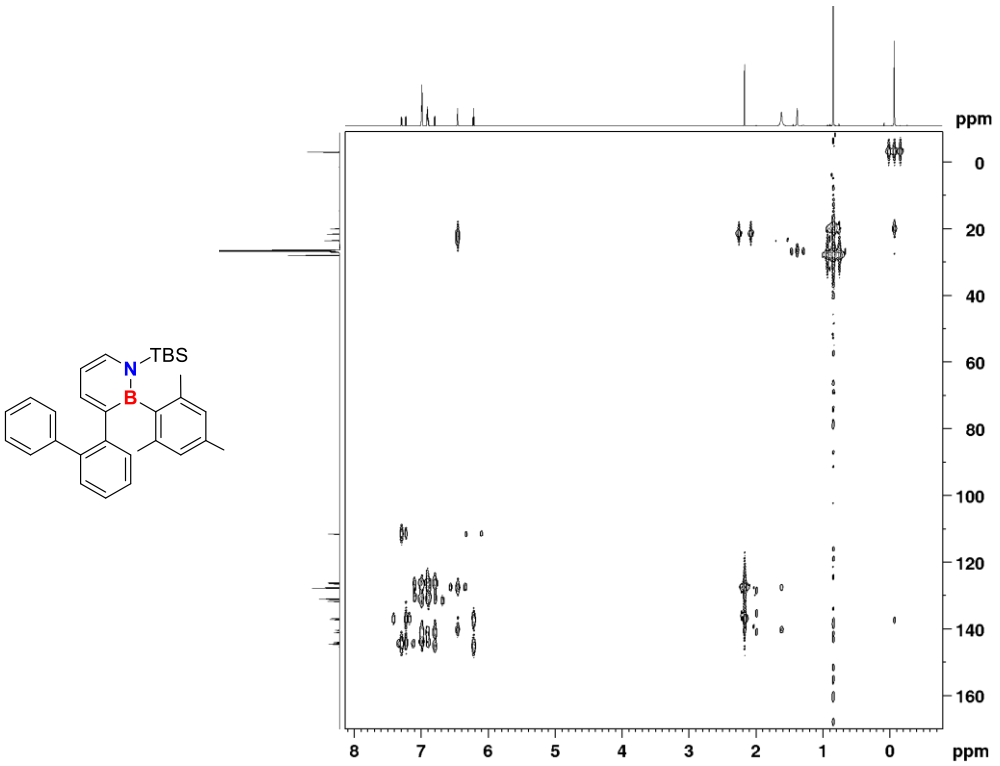
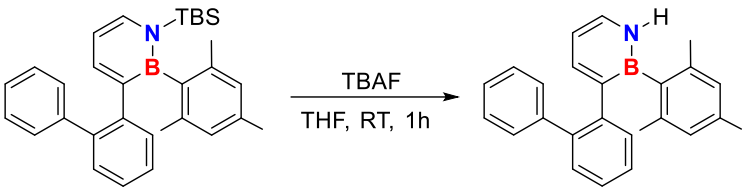


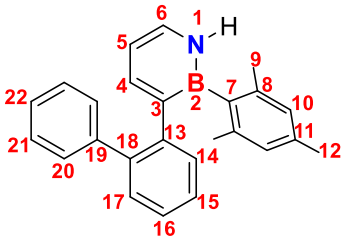
Figure S12. ^{1}H-^{13}C-HMBC NMR spectrum of compound **BNB3** in C_6D_{12} measured on a 600 MHz spectrometer.

3-(2-Biphenyl))-2-mesityl-1,2-dihydro-1,2-azaborinine (BNB4)



The synthesis was performed following a procedure reported by Liu et al.

Dihydroazaborinine **BNB3** (10 mg, 0.02 mmol, 1.0 equiv) was dissolved in dry tetrahydrofuran (2 mL), and a solution of tetrabutylammonium fluoride (1 M in THF, 0.03 mL, 1.2 equiv) was added dropwise. The reaction mixture was stirred at room temperature for 1 h and then quenched with deionized water (5 mL). The aqueous phase was extracted three times with n-hexane (3 × 5 mL). The combined organic layers were dried over magnesium sulfate, filtered, and the solvent was removed under reduced pressure. Purification by column chromatography on silica gel using a *n*-hexane/dichloromethane gradient afforded the product as a colorless solid (7.1 mg, 0.02 mmol, 96%).



$C_{25}H_{24}BNSi$ (349.28 g/mol)

^{1}H-NMR (600 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 7.88 (br. s, 1H, H-1), 7.43 (d, $^3J_{HH}$ = 6.91 Hz, 1H, H-4), 7.25 (ps. t, 1H, H-6), 7.07 (m, 7H, H-14/H-15/H-16/H-17/H-21/H-22), 6.90 (m, 2H, H-20), 6.53 (s, 2H, H-10), 6.27 (ps. t, 1H, H-5), 2.13 (s, 3H, H-12), 1.61 (s, 6H, H-9) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (151 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 143.6, 143.4, 143.0, 140.3, 139.8, 135.9, 131.2, 130.7, 130.2, 129.8, 126.9, 126.7, 126.2, 125.4, 125.3, 109.9, 21.8, 20.4 ppm.

^{11}B-{^{1}H}-NMR (193 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 36.9 ppm.

HR-MS (APCI): m/z calc. For [M+H]+ 349.20007, found 349.19991.

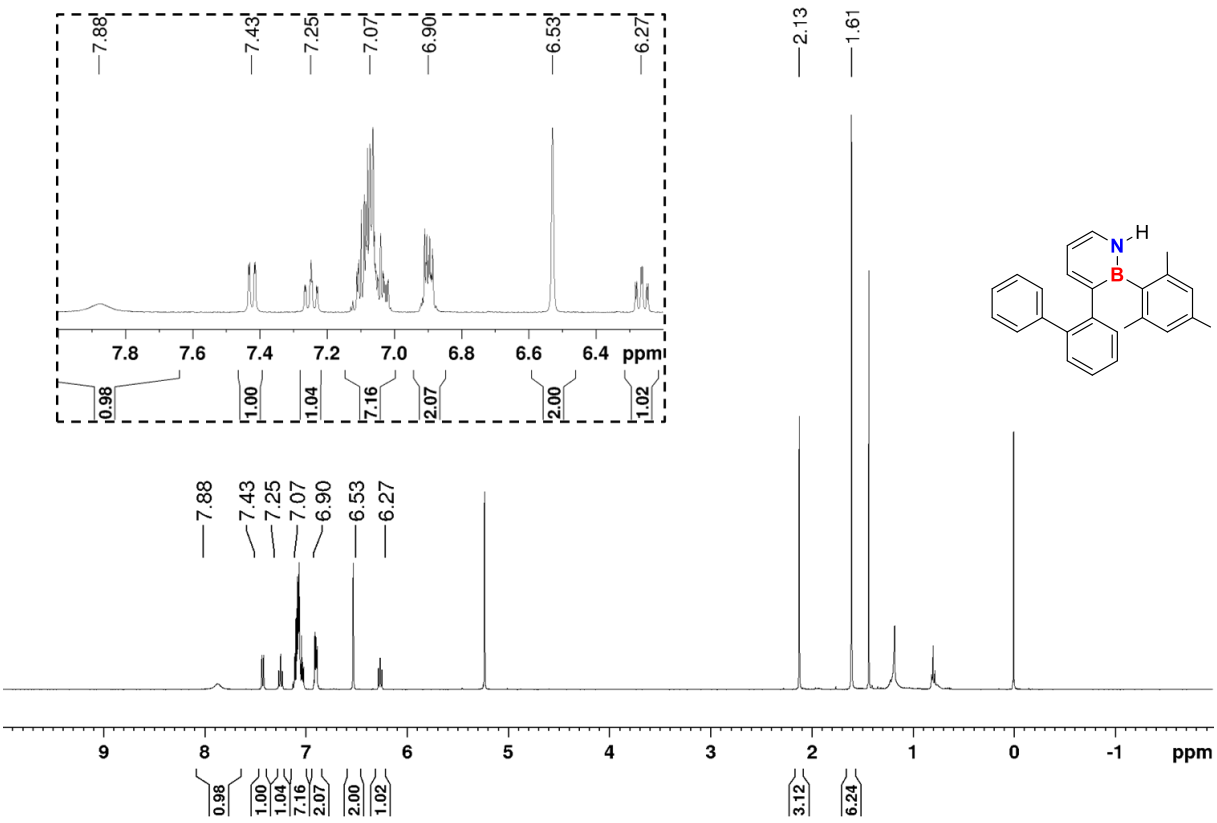


Figure S13. ^{1}H NMR spectrum of compound **BNB4** in C_6D_{12} measured on a 600 MHz spectrometer.

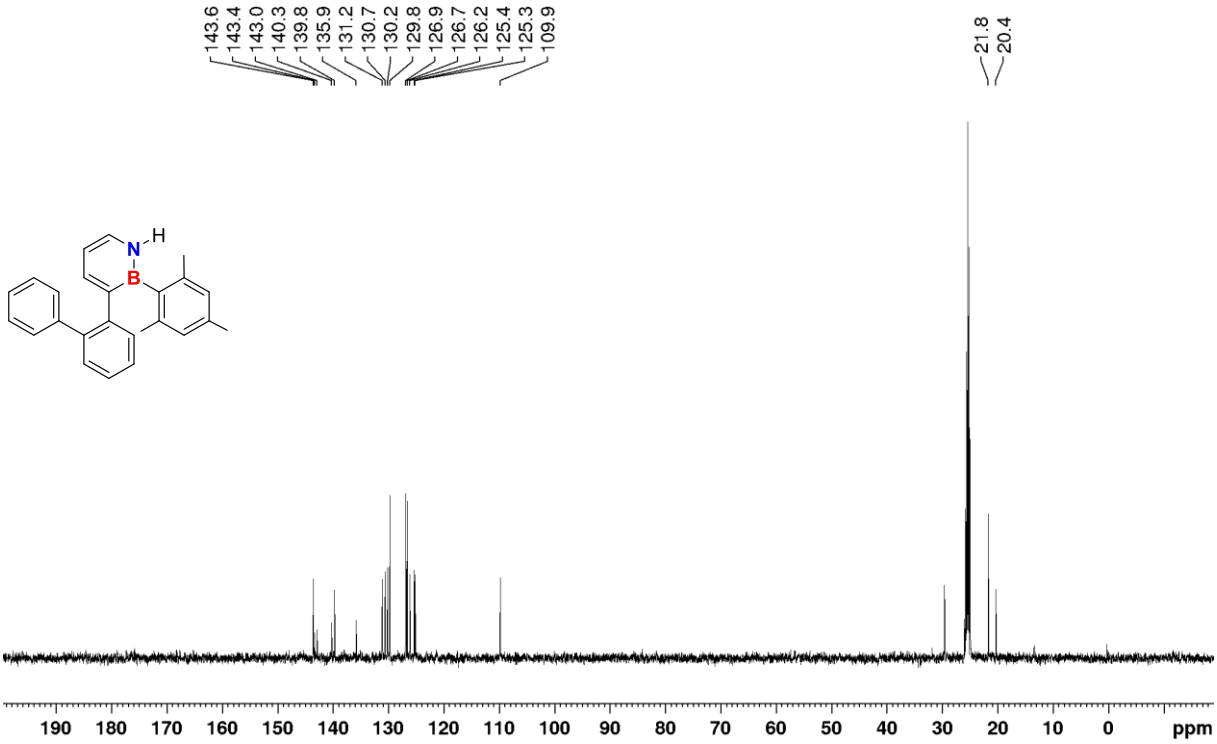


Figure S14. ^{13}C-{^{1}H} NMR spectrum of compound **BNB4** in C_6D_{12} measured on a 600 MHz spectrometer.

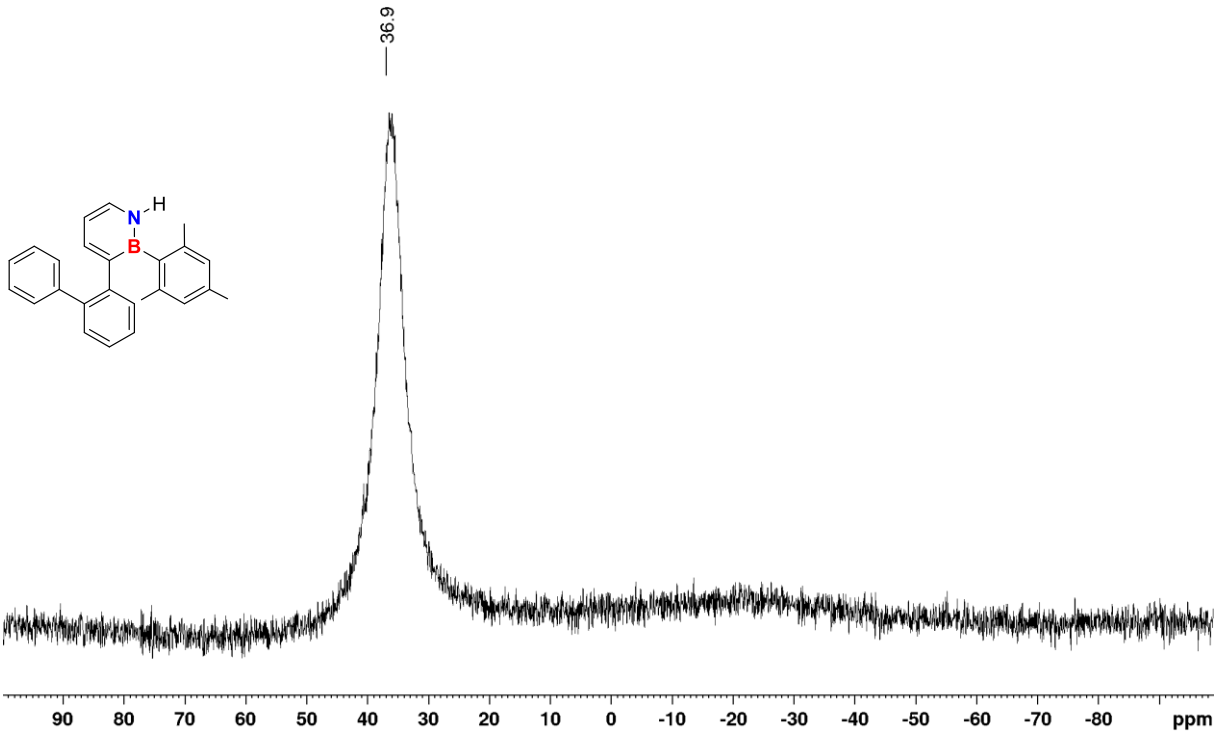


Figure S15. ^{11}B-{^{1}H} NMR spectrum of compound **BNB4** in C_6D_{12} measured on a 600 MHz spectrometer.

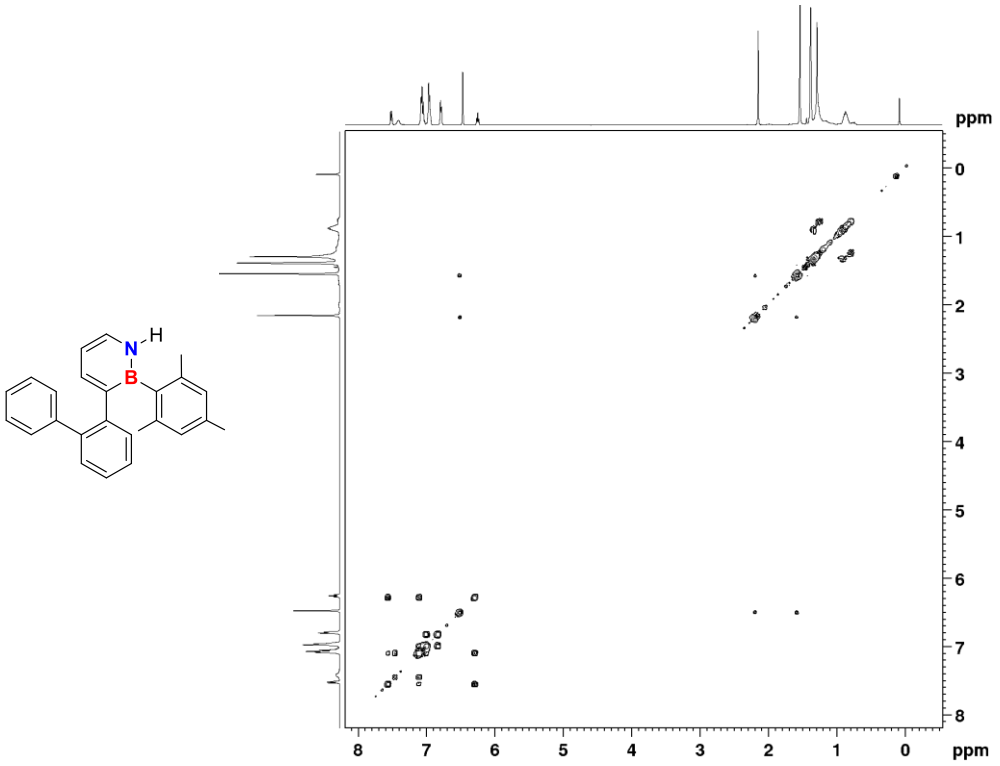


Figure S16. ^{1}H-^{1}H-COSY NMR spectrum of compound **BNB4** in C_6D_{12} measured on a 600 MHz spectrometer.

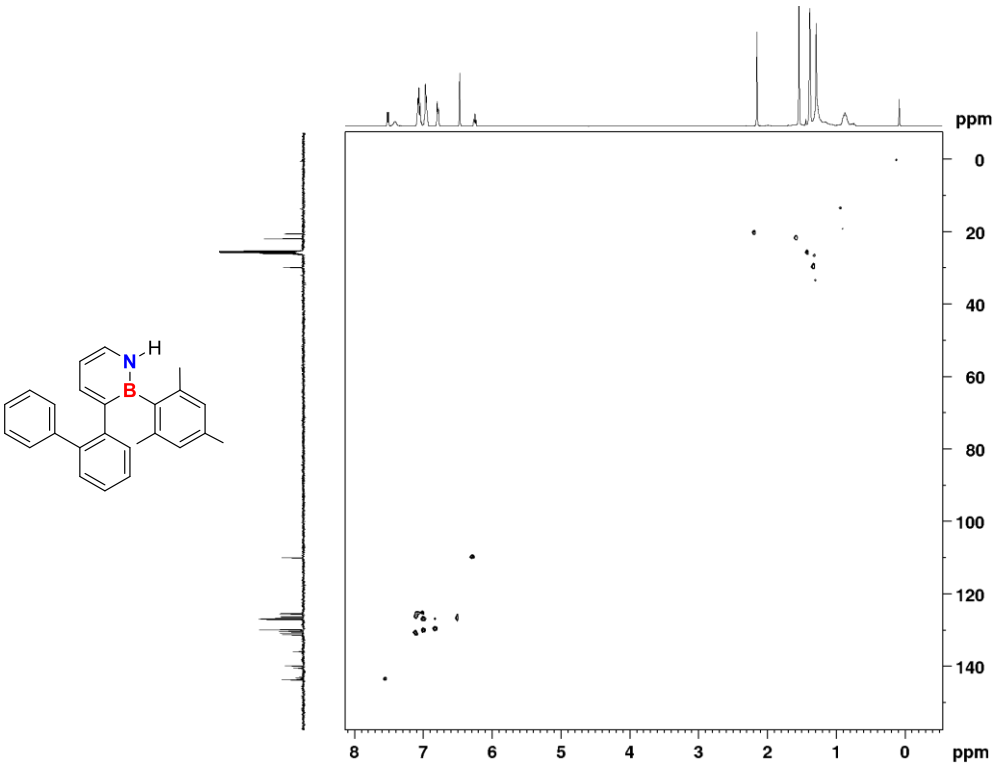


Figure S17. ^{1}H-^{13}C-HSQC NMR spectrum of compound **BNB4** in C_6D_{12} measured on a 600 MHz spectrometer.

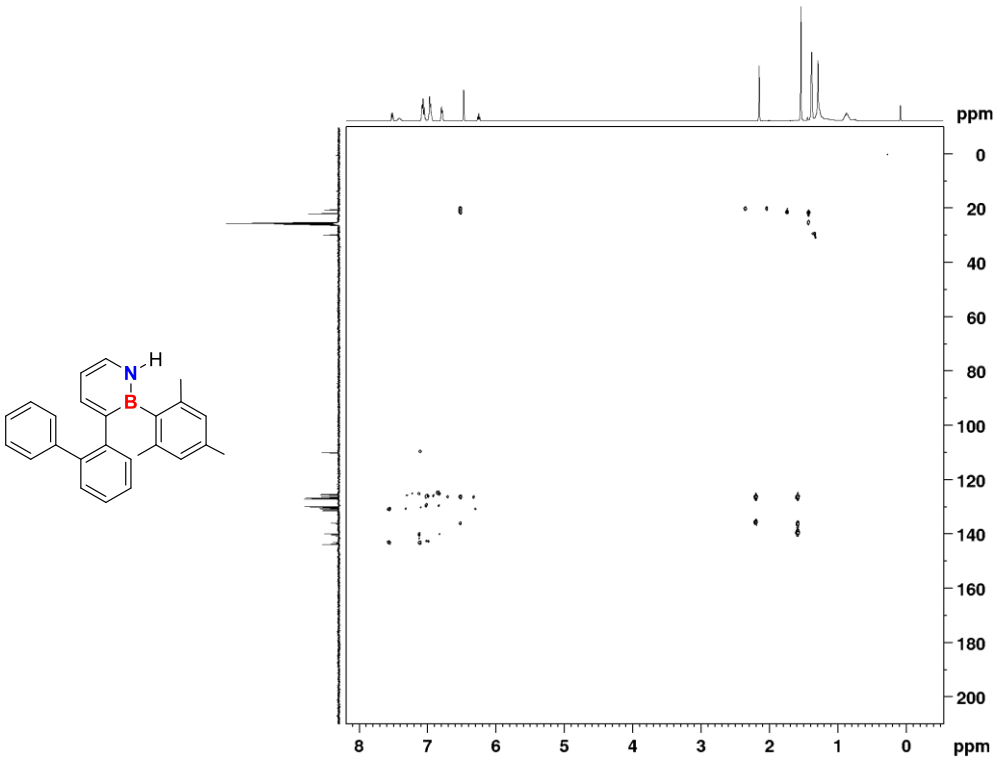
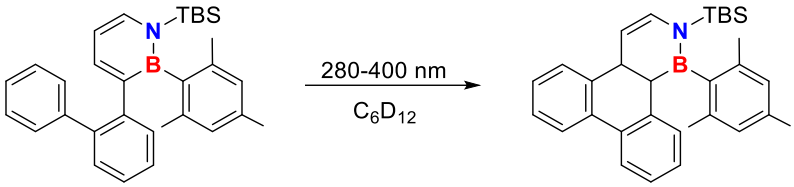


Figure S18. ^{1}H-^{13}C-HMBC NMR spectrum of compound **BNB4** in C_6D_{12} measured on a 600 MHz spectrometer.

4. Irradiation Experiments

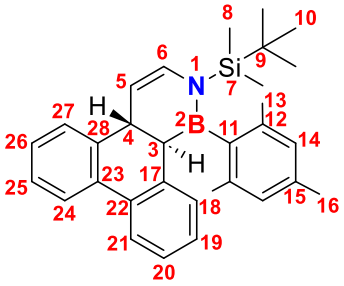
All irradiations were carried out using mercury high pressure lamp and a dichroitic mirror that selects the wavelength range 280-400 nm, without additional filters. The samples were placed in quartz J. Young NMR tubes and solved in deuterated cyclohexane (0.05-0.1 M) under argon before the irradiation. Upon irradiation the sample was cooled with compressed air and a fan to prevent thermal cycloreversion. The exact irradiation time was dependent on the composition of the solution. It varied between three and ten minutes.

Irradiation of BNB3



A 0.1 M solution of 3-(2-biphenyl)-1-(tert-butyldimethylsilyl)-2-mesityl-1,2-dihydro-1,2-azaborinine (**BNB3**) (23.2 mg, 50 µmol) in cyclohexane-d_{12} (0.5 mL) was prepared under inert atmosphere in a quartz J. Young NMR tube. The solution was irradiated for 5–10 min with a wavelength range of 280–400 nm while cooled with compressed air (T = 30–35 °C). The resulting mixture of the Dewar isomer (**BND3**) and the target compound (**2**) was then heated at 100 °C for 48–120 h and monitored by ^{1}H NMR spectroscopy to confirm complete back conversion of the Dewar isomer.

This cycle of irradiation and heating was repeated ten times, leading to 93–95% conversion to **2**. The crude product was purified by size-exclusion chromatography (*n*-hexane/DCM 75:25) to afford the product as a colorless oil (21.4 mg, 46 µmol, 92%).



$C_{31}H_{38}BNSi$ (463.55 g/mol)

^{1}H-NMR (600 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 7.67 (m, 2H, H-21/H-24), 7.48 (dm, $^3J_{HH}$ = 7.34 Hz, 1H, H-27), 7.20 (m, 2H, H-25/H-26), 6.99 (ps.t, 1H, H-20), 6.80 (s, 1H, H-14), 6.71 (s, 1H, H-14),

6.63 (m, 2H, H-18/H19), 6.51 (dd, $^{3}J_{HH}$ = 7.71 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 2.81Hz, 1H, H-6), 6.08 (dd, $^{3}J_{HH}$ = 7.71 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 2.74 Hz, 1H, H-5), 3.68 (dm, $^{3}J_{HH}$ = 18.01 Hz, 1H, H-4), 2.62 (dm, $^{3}J_{HH}$ = 18.01 Hz, 1H, H-3), 2.31 (s, 3H, H-16), 2.23 (s, 3H, H-13), 2.00 (s, 3H, H-13), 0.97 (s, 9H, H-10), 0.08 (s, 3H, H-8), -0.34 (s, 3H, H-8) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (151 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 141.7, 138.1, 137.8, 137.3, 137.1, 136.9, 134.6, 134.4, 131.8, 127.1, 127.0, 126.5, 126.3, 126.0, 125.0, 123.8, 123.7, 123.0, 114.9, 34.9, 33.3, 27.3, 22.7, 21.7, 20.6, 19.2, -4.2, -4.6 ppm.

^{11}B-{^{1}H}-NMR (193 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 51.6 ppm.

HR-MS (ESI): m/z calc. For [M+H]+ 464.29393, found 464.29476.

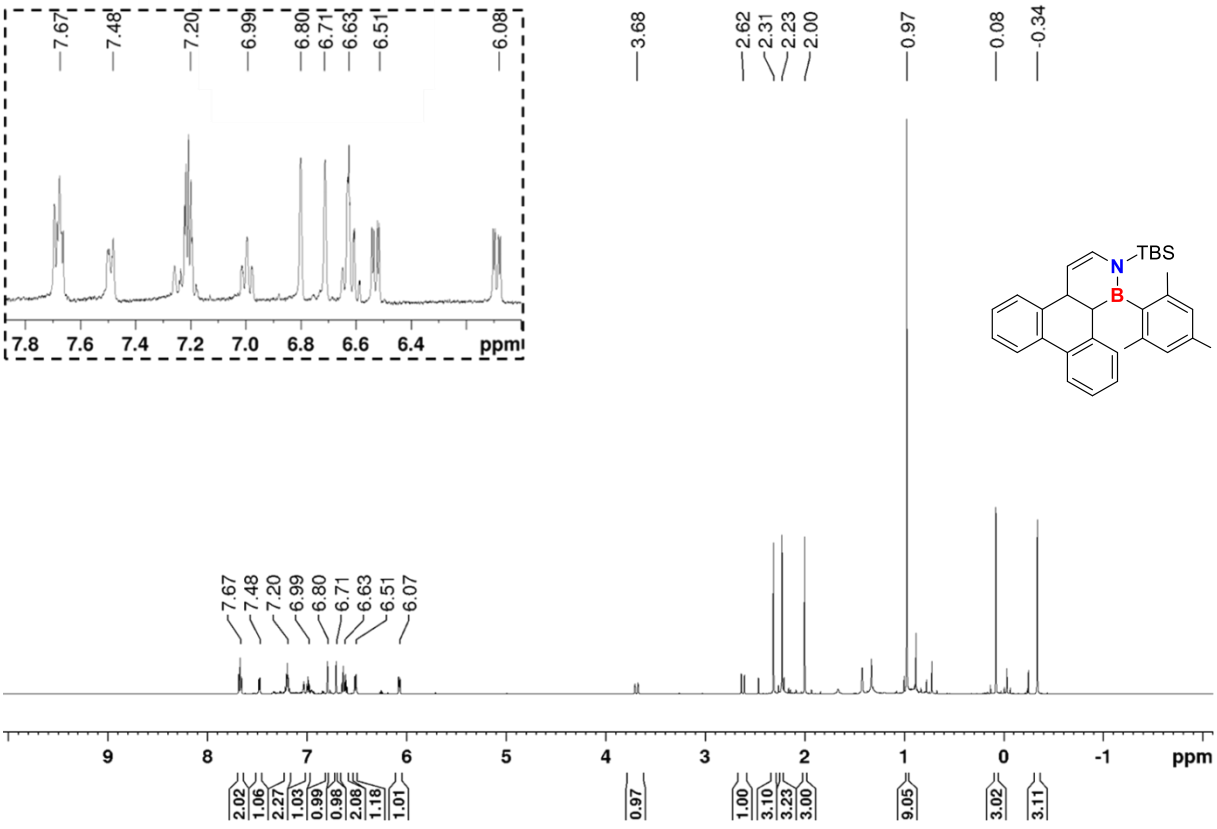


Figure S19. ^{1}H NMR spectrum of compound **2** in C_6D_{12} measured on a 600 MHz spectrometer.

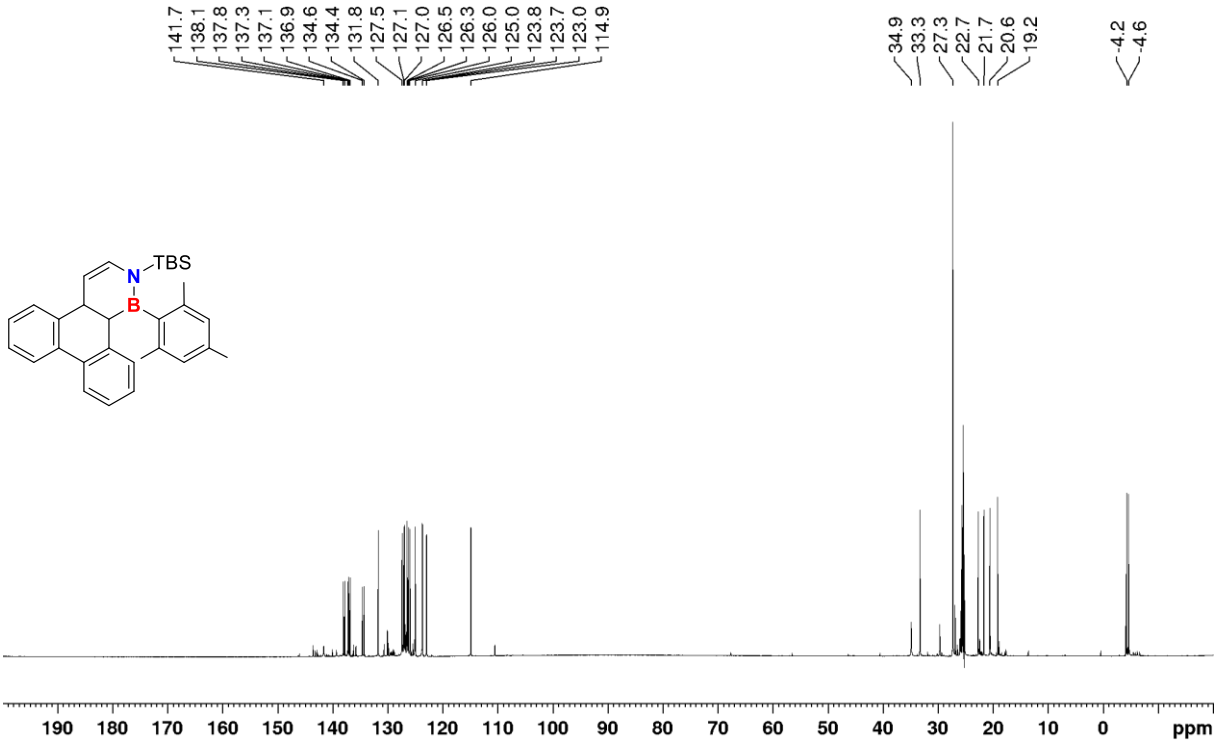


Figure S20. ^{13}C-{^{1}H} NMR spectrum of compound **2** in C_6D_{12} measured on a 600 MHz spectrometer.

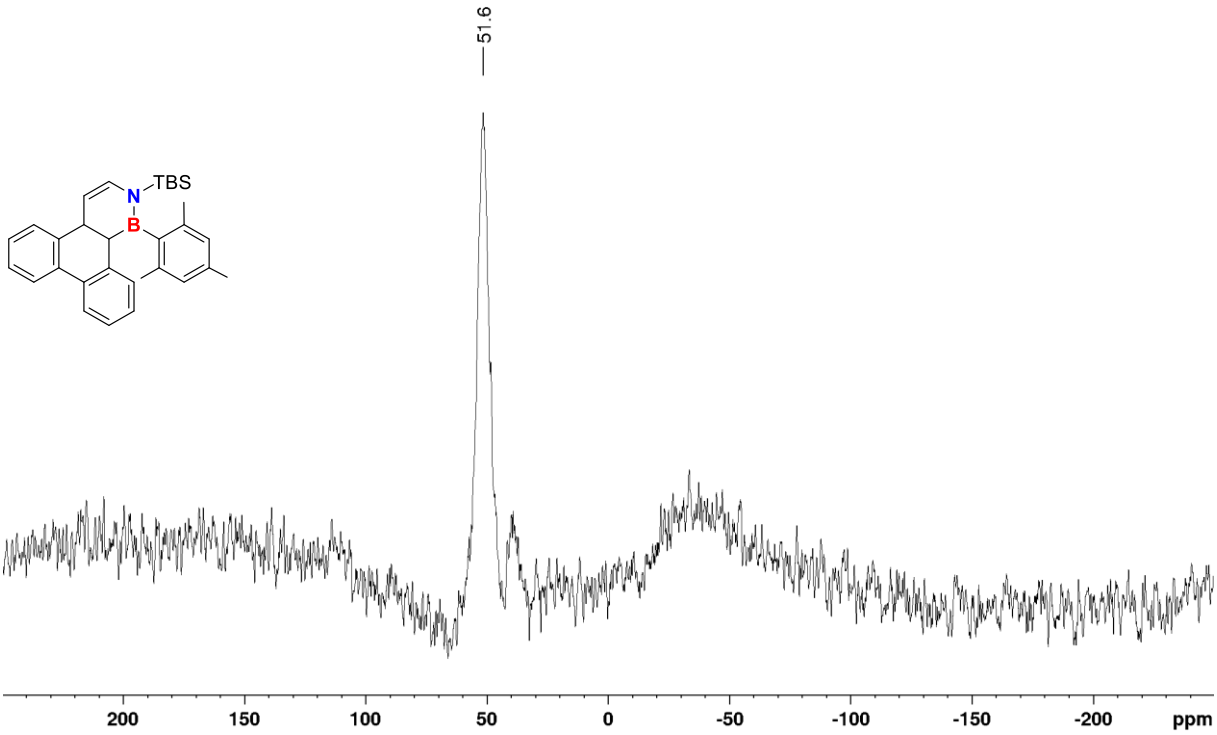


Figure S21. ^{11}B-{^{1}H} NMR spectrum of compound **2** in C_6D_{12} measured on a 600 MHz spectrometer.

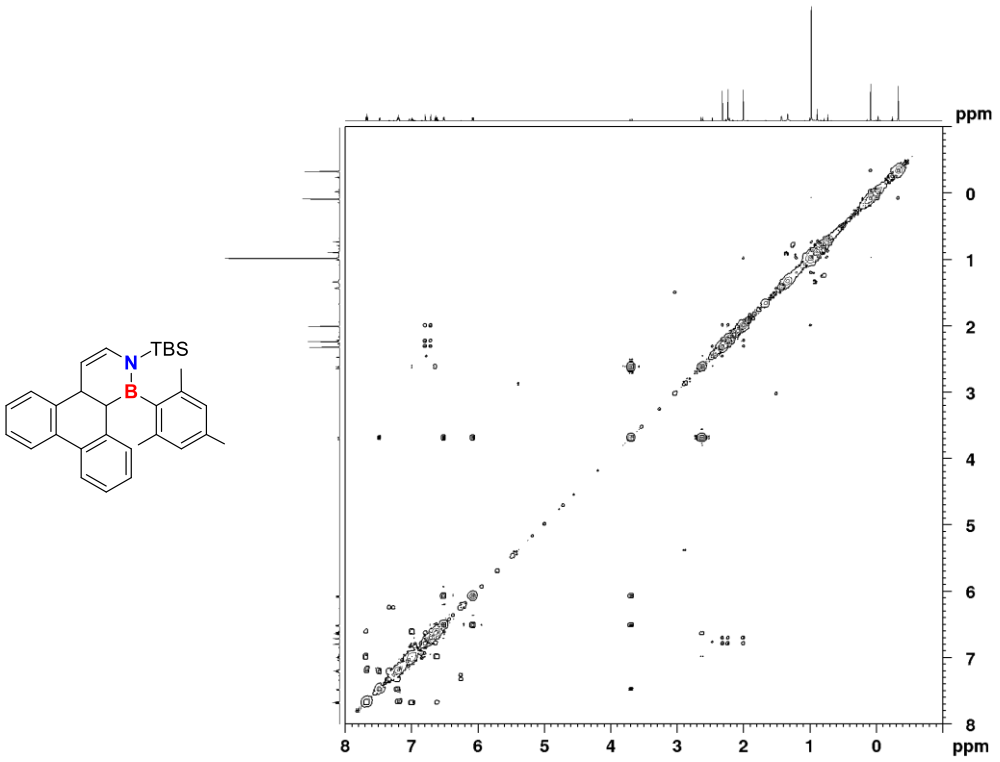


Figure S22. ^{1}H-^{1}H-COSY NMR spectrum of compound **2** in C_6D_{12} measured on a 600 MHz spectrometer.

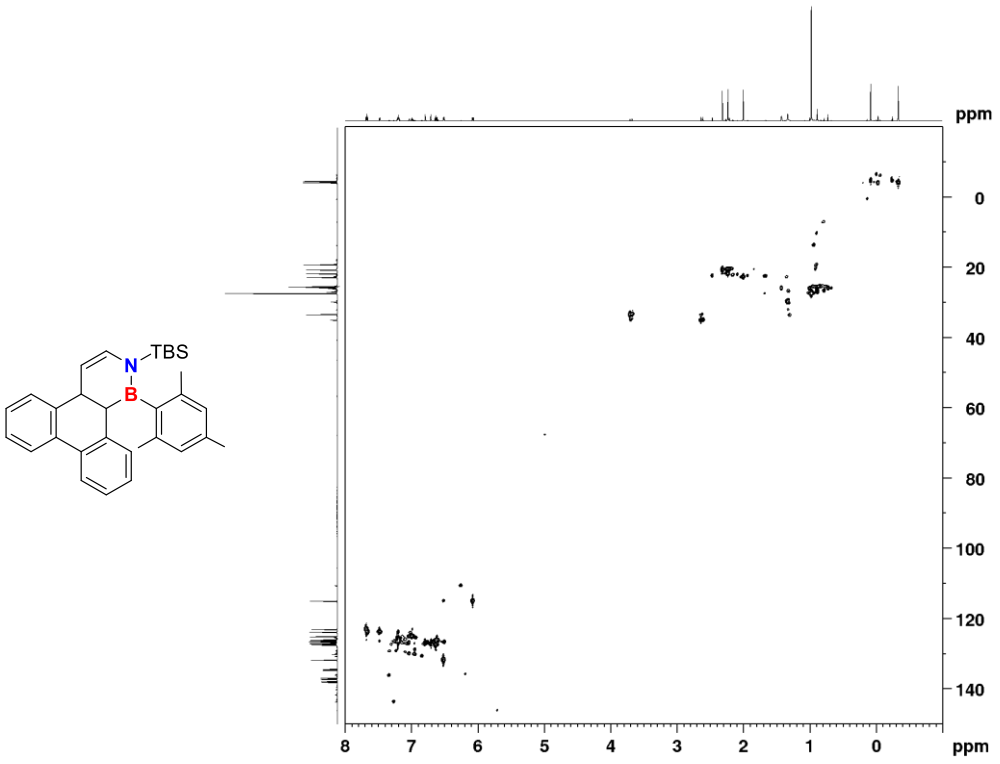


Figure S23. ^{1}H-^{13}C-HSQC NMR spectrum of compound **2** in C_6D_{12} measured on a 600 MHz spectrometer.

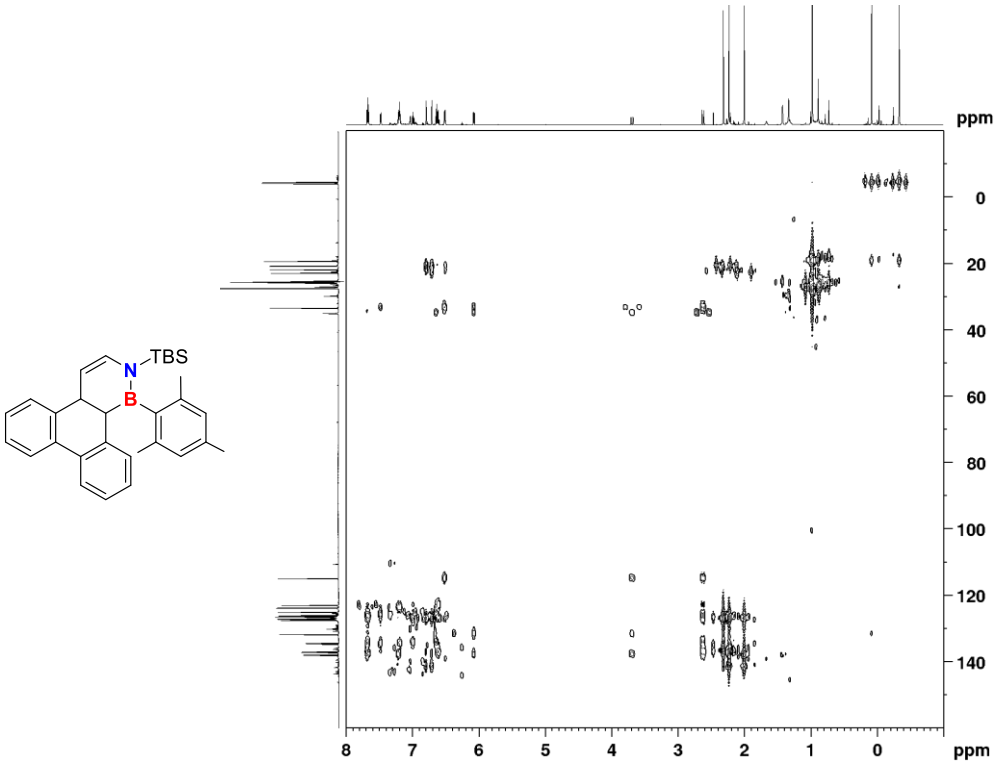


Figure S24. ^{1}H-^{13}C-HMBC NMR spectrum of compound **2** in C_6D_{12} measured on a 600 MHz spectrometer.

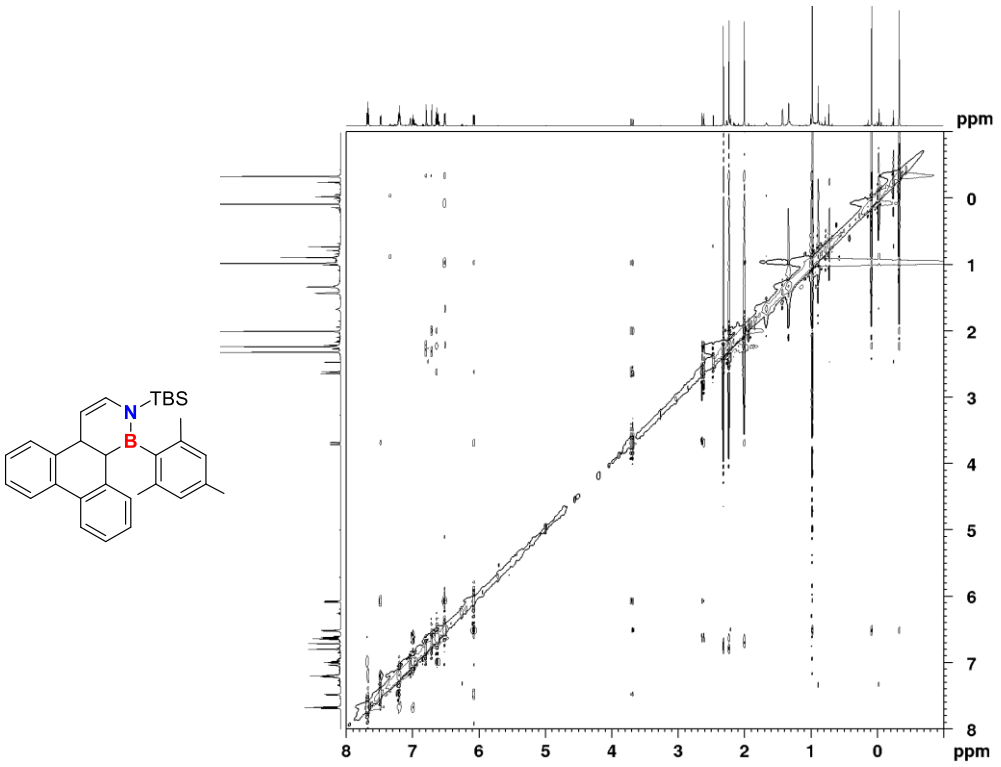
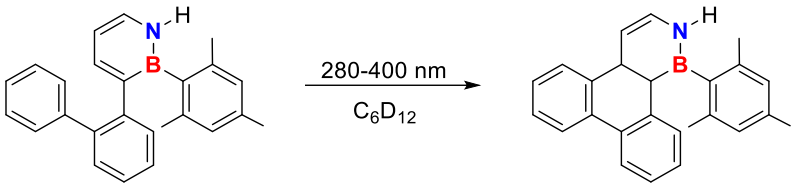
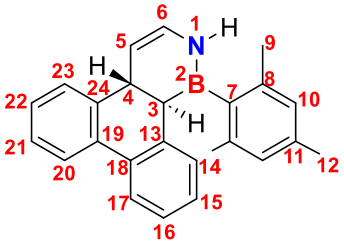


Figure S25. ^{1}H-^{1}H-NOESY NMR spectrum of compound **2** in C_6D_{12} measured on a 600 MHz spectrometer.

Irradiation of BNB4



A 0.05 M solution of 1-(*tert*-butyldimethylsilyl)-2-mesityl-1,2-dihydro-1,2-azaborinine (8.7 mg, 25 µmol) in cyclohexane-d_{12} (0.5 mL) was prepared under inert atmosphere in a quartz J. Young NMR tube. The solution was irradiated for 3 min with a wavelength range of 280-400 nm while cooled with compressed air (T = 30-35 °C). The crude product was purified by size-exclusion chromatography (*n*-hexane/DCM 50:50) to afford the product as a colorless oil (7.8 mg, 22.4 µmol, 92%).



$C_{23}H_{24}BNSi$ (349.28 g/mol)

^{1}H-NMR (400 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 7.63 (m, 2H, H-17/H-20), 7.47 (m, 1H, H-23), 7.20 (m, 3H, H-14/H-15/H-21), 7.05 (ps. t, 1H, H-16), 6.79 (s, 1H, H-10), 6.75 (ps.t, 1H, H-22), 6.74 (s, 1H, H-10), 6.23 (m, 1H, H-6), 5.70 (d, $^3J_{HH}$ = 8.66 Hz, 1H, H-5), 5.42 (br. S, 1H, H-1), 3.69 (dm, $^3J_{HH}$ = 18.53 Hz, 1H, H-4), 2.82 (d, $^3J_{HH}$ = 18.53 Hz, 1H, H-3), 2.27 (s, 3H, H-12), 2.20 (s, 3H, H-9), 2.11 (s, 3H, H-9) ppm.

^{13}C-{^{1}H}-NMR (128 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 140.1, 139.9, 138.6, 137.7, 137.2, 136.6, 135.2, 135.0, 127.4, 127.1, 126.8, 126.6, 126.5, 126.0, 125.6, 124.2, 123.7, 123.1, 108.4, 35.5, 33.1, 22.1, 21.2, 20.5 ppm.

^{11}B-{^{1}H}-NMR (128 MHz, **C_6D_{12}**): δ = 46.8 ppm.

HR-MS (ESI): m/z calc. For [M+H]+ 350.20746, found 350.20764.

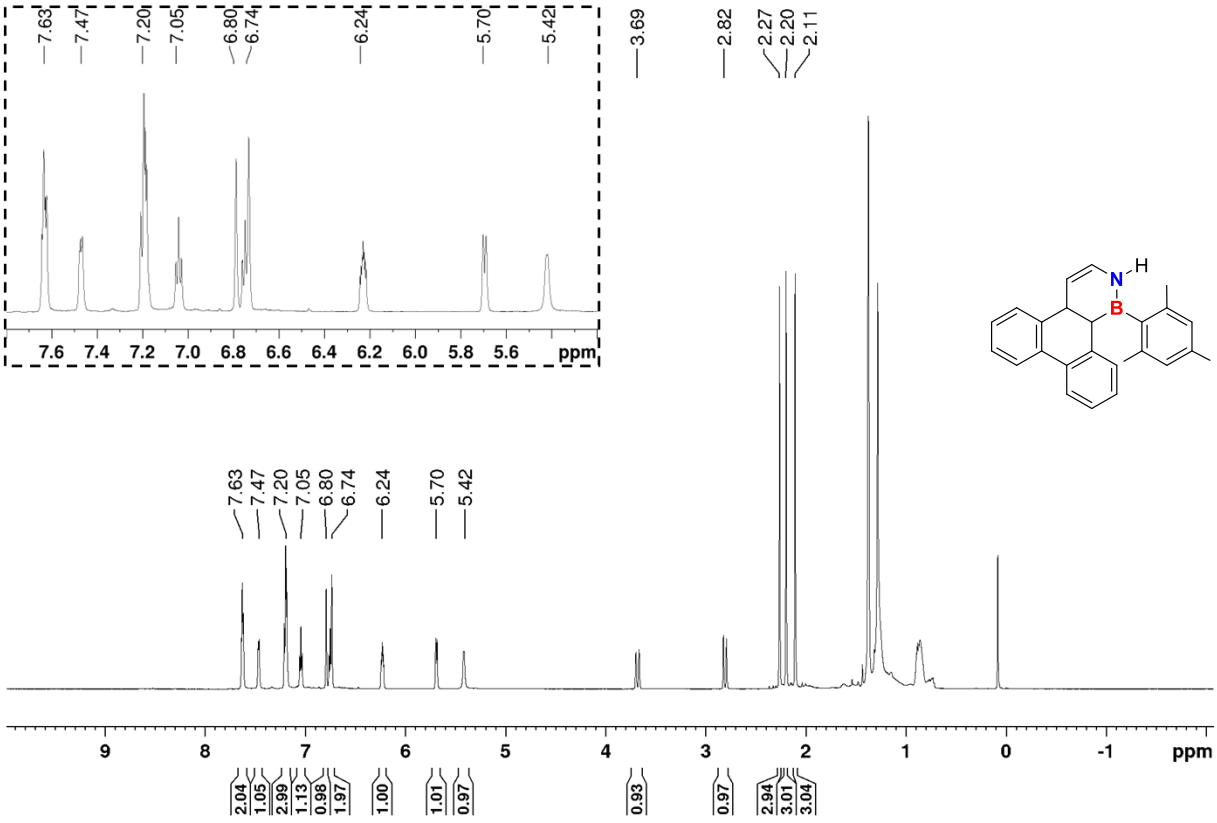


Figure S26. ^{1}H NMR spectrum of compound **3** in C_6D_{12} measured on a 600 MHz spectrometer.

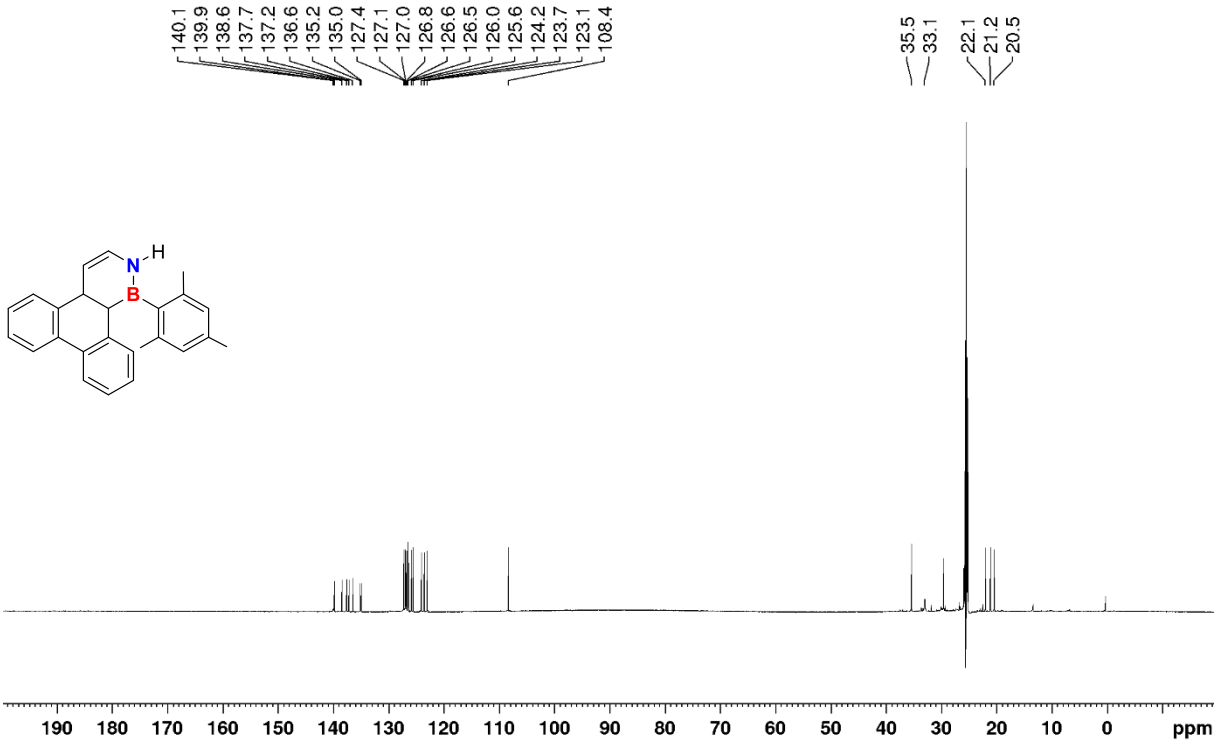


Figure S27. ^{13}C-{^{1}H} NMR spectrum of compound **3** in C_6D_{12} measured on a 600 MHz spectrometer.

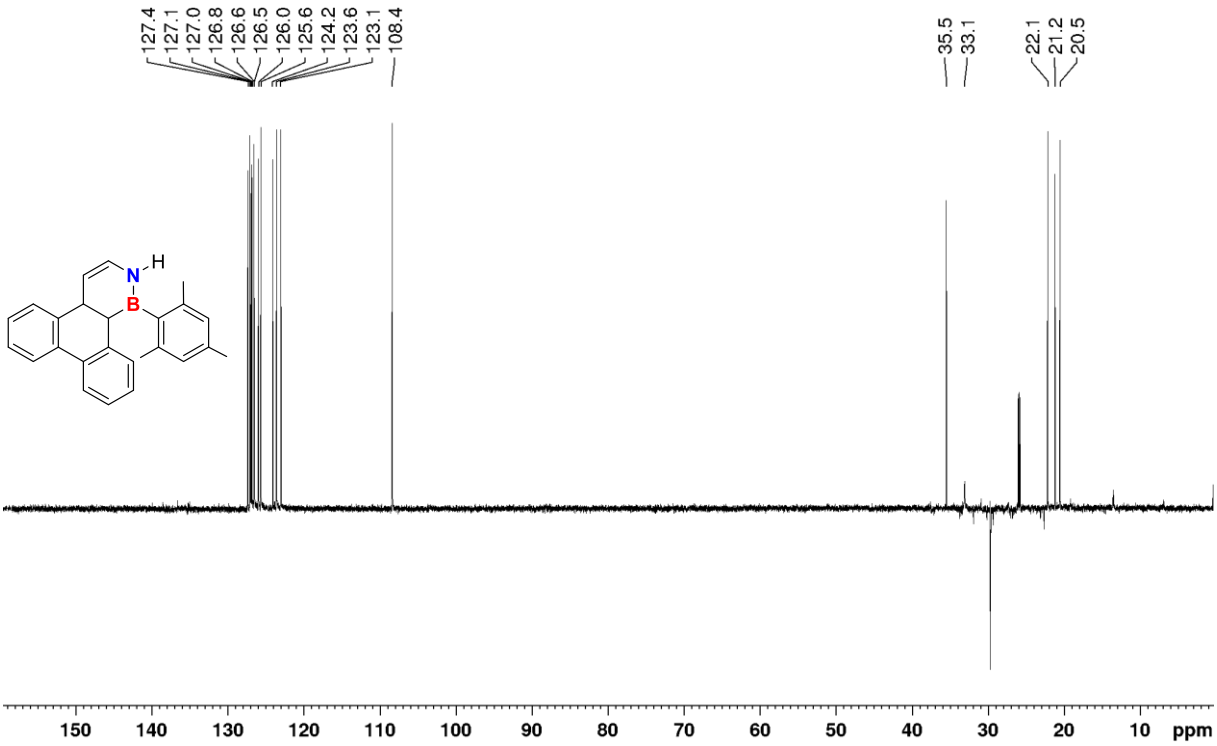


Figure S28. ^{13}C-DEPT90 NMR spectrum of compound **3** in C_6D_{12} measured on a 600 MHz spectrometer.

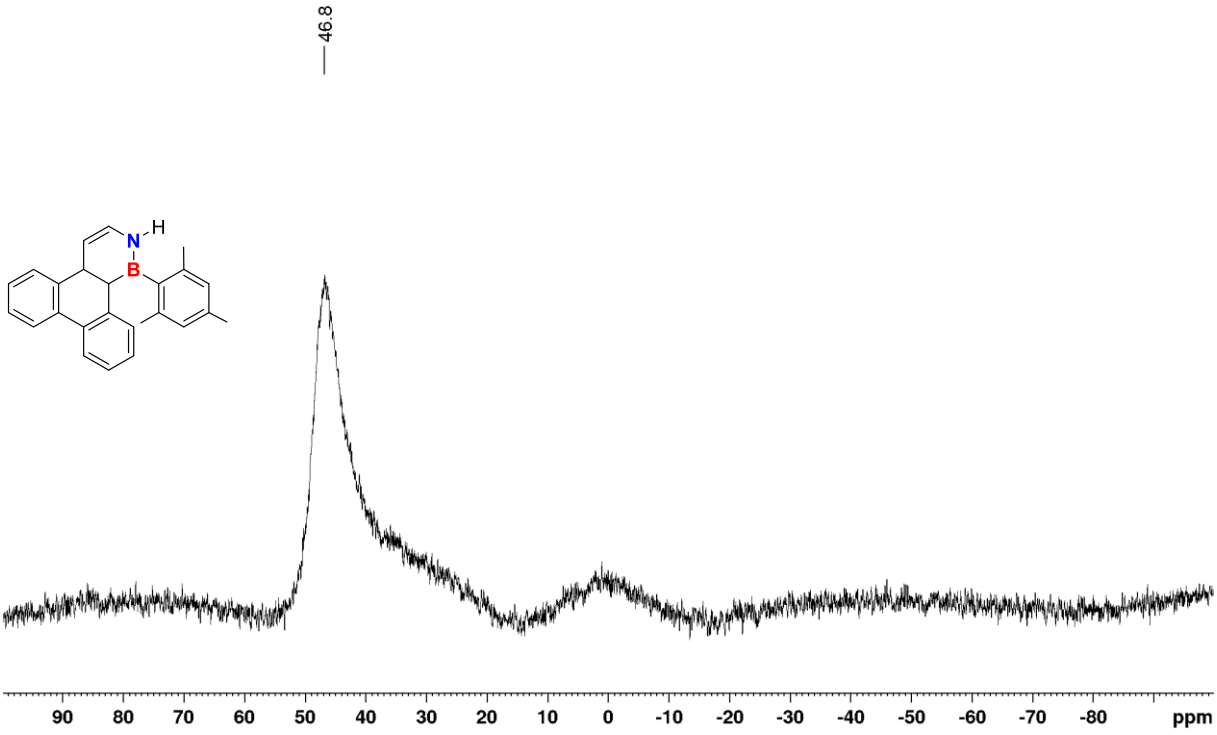


Figure S29. ^{11}B-{^{1}H}-NMR spectrum of compound **3** in C_6D_{12} measured on a 600 MHz spectrometer.

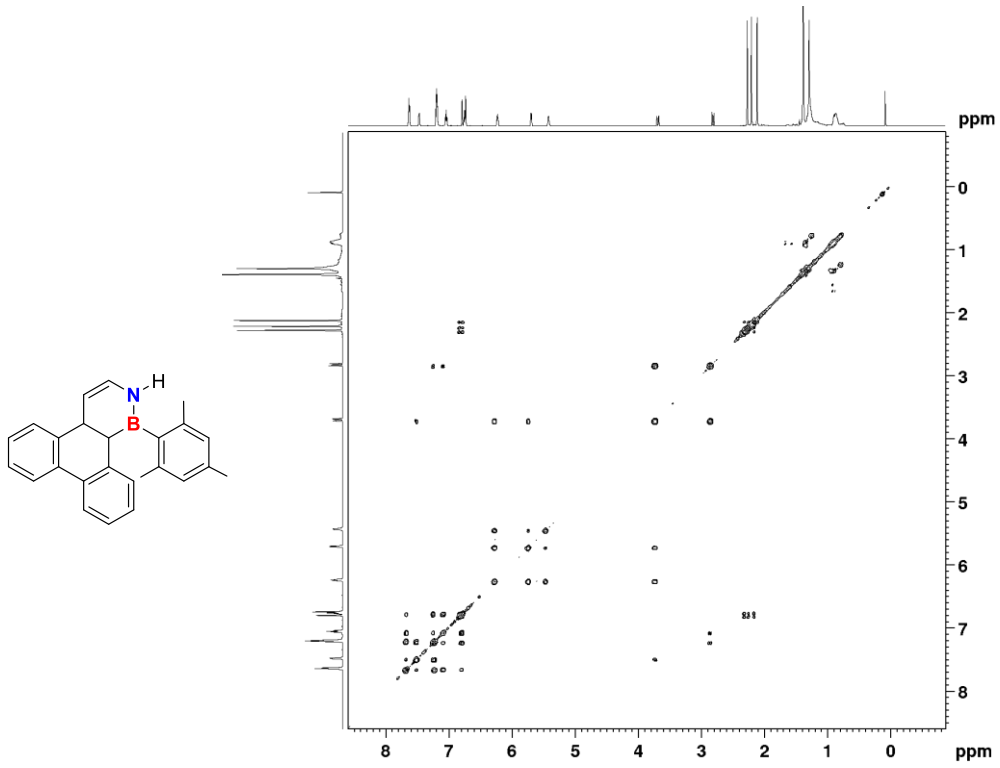


Figure S30. ^{1}H-^{1}H-COSY NMR spectrum of compound **3** in C_6D_{12} measured on a 600 MHz spectrometer.

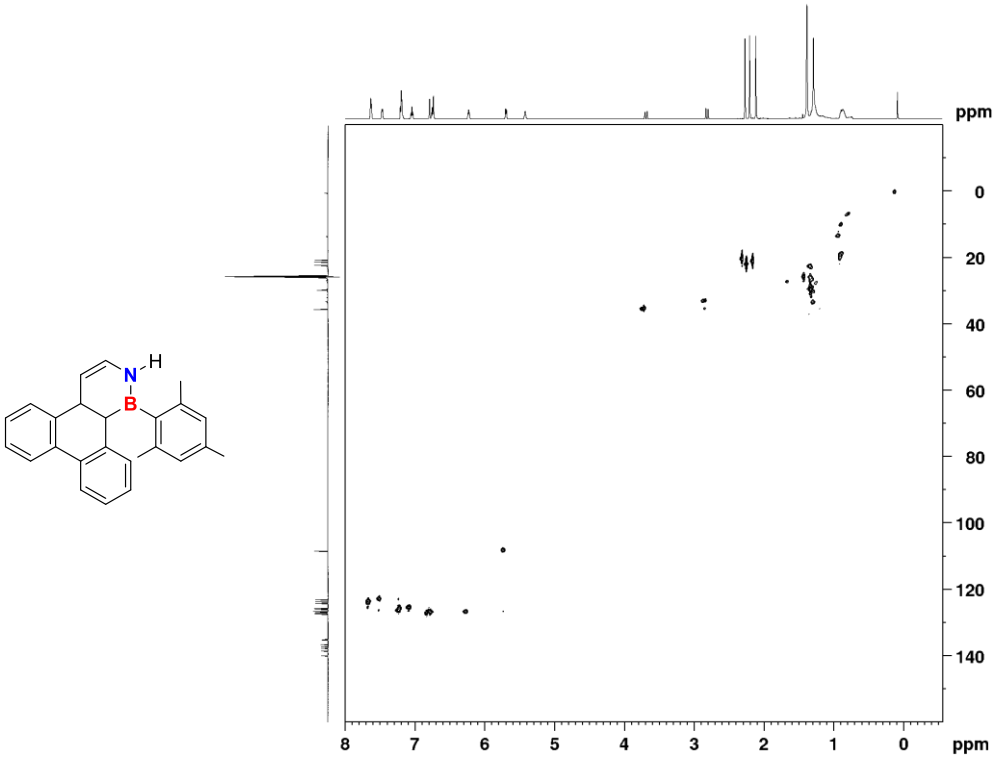


Figure S31. ^{1}H-^{13}C-HSQC NMR spectrum of compound **3** in C_6D_{12} measured on a 600 MHz spectrometer.

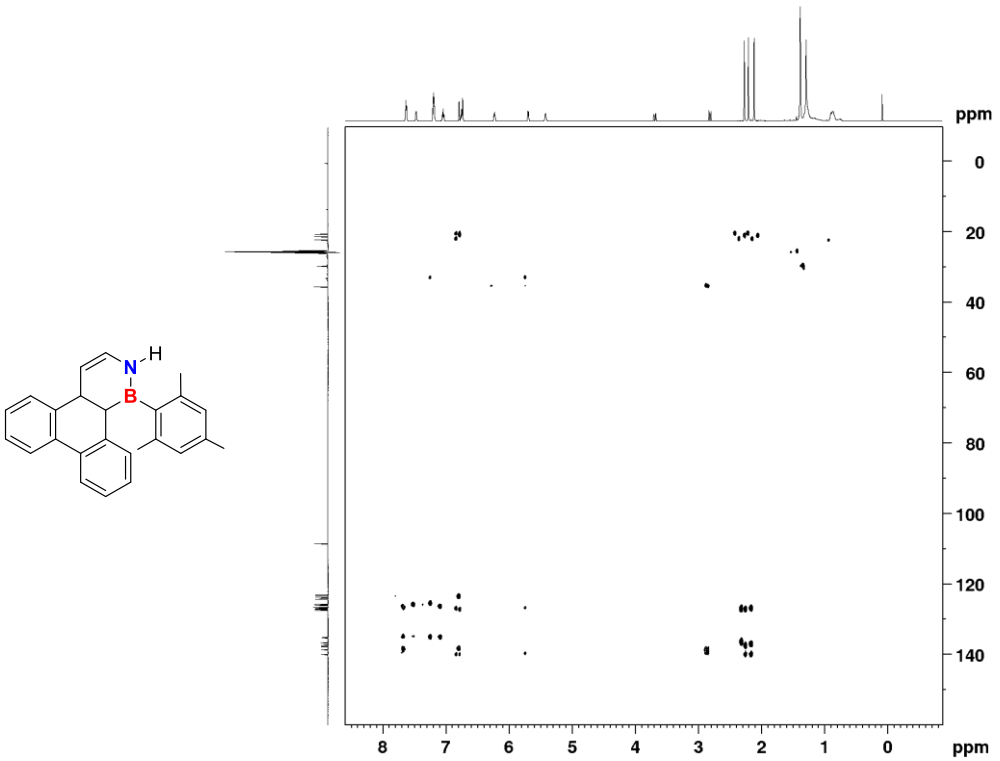


Figure S32. ^{1}H-^{13}C-HMBC NMR spectrum of compound **3** in C_6D_{12} measured on a 600 MHz spectrometer.

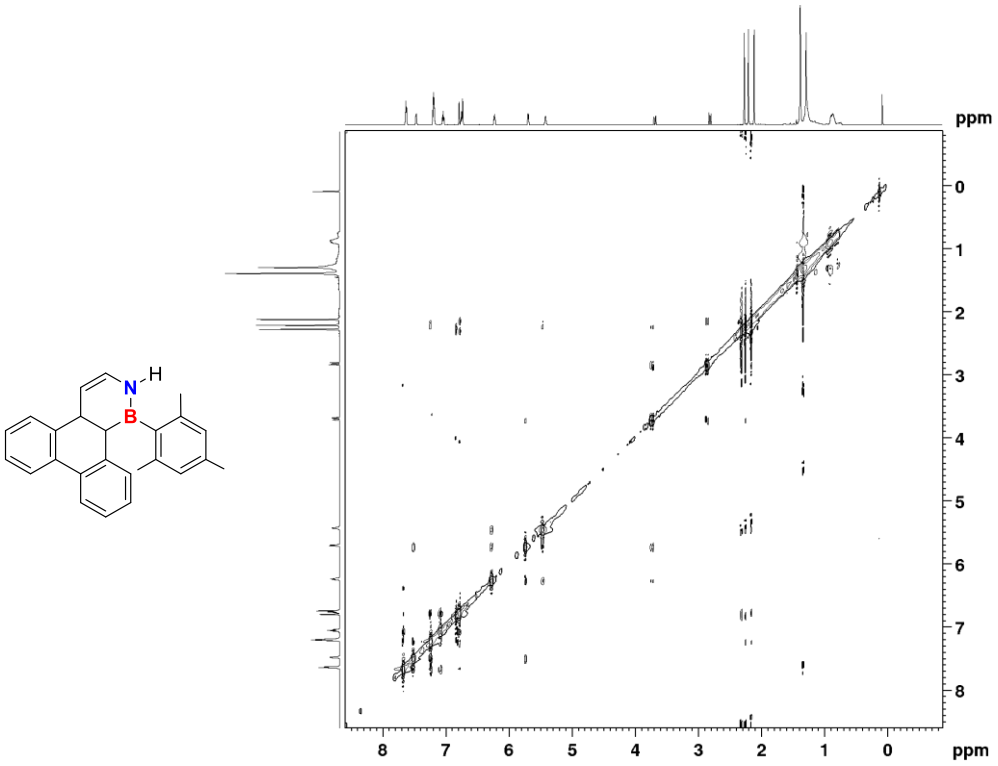


Figure S33. ^{1}H-^{1}H-NOEY NMR spectrum of compound **3** in C_6D_{12} measured on a 600 MHz spectrometer.

5. Computations

Electronic structure computations: All geometries were optimized using the 062X functional[3] and the 6-311+G(d,p) basis set[4] in Gaussian 16.[5] The following coordinates are given in Å. Verification of the stationary points involved analytical frequency computations, confirming minima with zero imaginary vibrational frequencies and one imaginary vibrational frequency for transition states.

For a verification of the transitions states intrinsic reaction coordinates were calculated by using the local quadratic approximation.

Free energies were computed using standard thermochemistry equations implemented in Gaussian. In this section, total energies are given in Hartree/particle and kcal/mol.

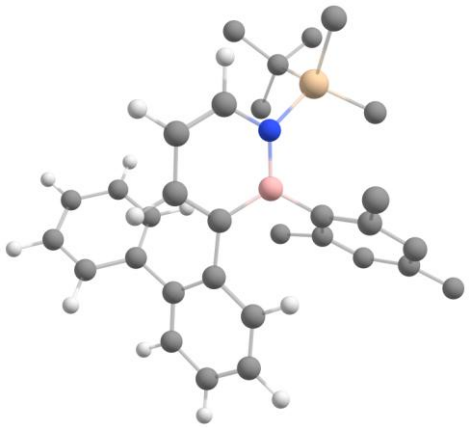
Relative energies of the optimized structures (M062X/6-311+G(d,p))

Table S1. Zero-point vibrational energy (ZPVE) and Gibbs energy (G) of the optimized structures that occur during the thermal [1,5]-H-Shift from **1** to **2**. The relative Gibbs energy is given with respect to **BNB3**.

	ZPVE		Gibbs Energie (G)		$\Delta G^{‡}$	G_{rel}
	hartree/particle	kcal/mol	hartree/particle	kcal/mol	kcal/mol	kcal/mol
BNB3	-1572.56	-986792.79	-1572.62	-986834.54		0.00
1	-1572.47	-986740.61	-1572.54	-986781.54		53.00
TS	-1572.46	-986732.37	-1572.52	-986773.02	**8.52**	61.52
2	-1572.55	-986788.21	-1572.61	-986829.56		4.98

Cartesian coordinates

Compound **BNB3**

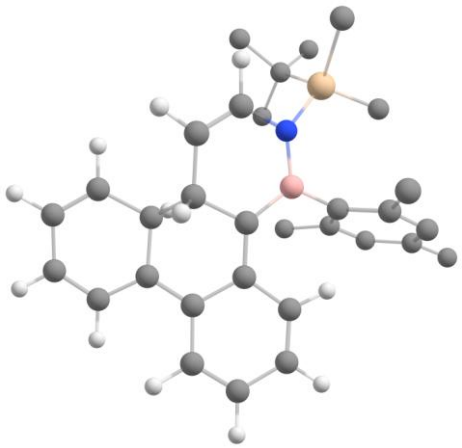


C	1.57219000	-0.92904000	1.85660200
C	1.09192100	0.11720000	1.11201700
C	-0.54350400	-2.07866200	1.81203100
C	0.74797500	-2.01964500	2.23350300
H	2.61237800	-0.94142200	2.17414700
H	-1.15473800	-2.93327000	2.08088600
H	1.14058200	-2.82337100	2.84182700
C	-1.11592900	1.36391400	0.09864700
C	-1.95414000	2.12324900	0.93924100
C	-0.88556000	1.82191000	-1.20750400
C	-2.57295100	3.27372500	0.45796900
C	-1.53583700	2.96723000	-1.67103000
C	-2.39023300	3.70268400	-0.85623100
H	-3.21285900	3.85105000	1.12023900
H	-1.35698200	3.30088400	-2.68963900
C	0.10111000	1.12818700	-2.11401900
H	1.12024200	1.45779900	-1.88323200
H	0.06860400	0.04511300	-1.99020600
H	-0.09608500	1.35622300	-3.16314200

C	-2.18303700	1.70715700	2.37520400
H	-2.79896600	0.80404900	2.43898800
H	-1.23930200	1.47672600	2.87869400
H	-2.68720300	2.49638200	2.93473400
C	-3.10734700	4.92127300	-1.37721600
H	-2.57477800	5.36126300	-2.22170400
H	-4.11397000	4.66134300	-1.71692700
H	-3.20762500	5.68141000	-0.60025700
C	-3.77455800	-0.19502900	-0.32973600
H	-3.99758500	0.57762200	0.40660800
H	-3.31267900	0.29233400	-1.18986300
H	-4.72525700	-0.63549600	-0.64711900
C	-3.74249400	-2.33211400	1.80551100
H	-3.36082400	-3.28820800	2.16733700
H	-3.76959900	-1.63992300	2.65175800
H	-4.77416900	-2.49237400	1.47995800
C	-2.42319100	-2.88420600	-0.97016900
C	-1.41685100	-2.31598000	-1.97946100
H	-1.27298300	-3.02124500	-2.80661400
H	-1.75797800	-1.36797500	-2.40780000
H	-0.44239500	-2.14890500	-1.50889800
C	-1.86528100	-4.20014900	-0.40872000
H	-2.53161500	-4.64518300	0.33640100
H	-1.75364900	-4.92673100	-1.22220100
H	-0.87942800	-4.06570000	0.04325100
C	-3.74920900	-3.18207100	-1.69077900
H	-4.13929400	-2.30055400	-2.20538200
H	-3.59374300	-3.96257300	-2.44422400
H	-4.51879300	-3.54298100	-1.00030100
C	2.02011200	1.21433900	0.72093800
C	1.66223700	2.54186800	0.98721300
C	3.26342800	0.96842000	0.09922300

C	2.49380900	3.60328200	0.65727500
H	0.71287600	2.73891200	1.47071900
C	4.09271300	2.04784200	-0.22415300
C	3.71768400	3.35685600	0.04530300
H	2.18532800	4.61817000	0.87871600
H	5.03607500	1.84698700	-0.72033200
H	4.37289500	4.17611500	-0.22596400
N	-1.14280000	-1.09745100	1.05419600
B	-0.39100100	0.10083000	0.72149700
Si	-2.75667400	-1.58883400	0.38761200
C	3.73814600	-0.39863100	-0.26072100
C	5.00742400	-0.82497700	0.13663000
C	2.95236300	-1.26624600	-1.02484500
C	5.47614300	-2.08901300	-0.20998000
H	5.62326000	-0.16404000	0.73727300
C	3.41942300	-2.52567800	-1.37608800
H	1.96753500	-0.94446100	-1.34091600
C	4.68308400	-2.94434000	-0.96604100
H	6.46032400	-2.40546500	0.11540900
H	2.79665600	-3.18206300	-1.97312600
H	5.04594600	-3.92890000	-1.23619700

Compound **1**

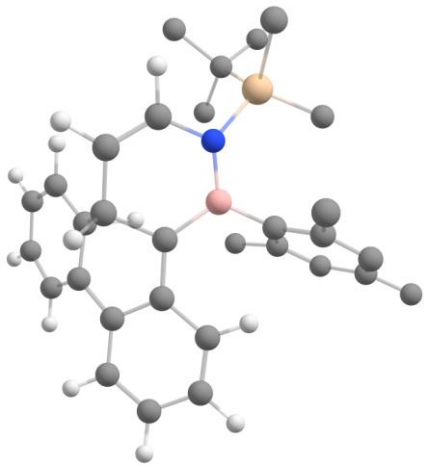


C	-2.02034100	1.11323300	1.02072300
C	-1.24395300	-0.15796700	0.69606800
C	0.19055400	2.24427600	1.29289800
C	-1.13890700	2.27488800	1.35501400
H	-2.63811600	0.90754900	1.91598800
H	0.74306700	3.11899600	1.61859800
H	-1.60003500	3.17027100	1.75499700
C	1.19836600	-1.33179300	0.14417600
C	1.90996400	-2.05709300	1.11763200
C	1.25465700	-1.75405900	-1.19134900
C	2.69007100	-3.14641000	0.74383600
C	2.06600700	-2.83573200	-1.54290200
C	2.79750400	-3.53916600	-0.59135400
H	3.23243300	-3.70047500	1.50553400
H	2.11149300	-3.14630000	-2.58348500
C	0.38011900	-1.12600800	-2.25041100
H	-0.56592500	-1.67450800	-2.31772800
H	0.13522800	-0.08915100	-2.02096500
H	0.85828800	-1.15929400	-3.23177200
C	1.81249400	-1.66035000	2.57172300

H	2.25638900	-0.67477600	2.74566400
H	0.76673400	-1.59584900	2.88861800
H	2.32039300	-2.38105400	3.21401200
C	3.69007600	-4.68754900	-0.98548400
H	3.39334400	-5.10562600	-1.94848400
H	4.72913500	-4.35710500	-1.07069300
H	3.65802300	-5.48446800	-0.24009100
C	3.88185800	0.23396300	0.21713900
H	3.94850100	-0.43573300	1.07506000
H	3.65905900	-0.37120400	-0.66342700
H	4.86573900	0.69485100	0.08381300
C	3.31404200	2.54713800	2.03928400
H	2.81663200	3.49633400	2.24419600
H	3.20722000	1.91511600	2.92565900
H	4.38036100	2.75678000	1.91370900
C	2.69036600	2.79457700	-1.00123300
C	1.88203400	2.14836600	-2.13342200
H	1.95713300	2.75251300	-3.04565200
H	2.24225700	1.14139300	-2.36990100
H	0.82360700	2.07570700	-1.86543800
C	2.09703300	4.17880100	-0.69837500
H	2.62662200	4.68173800	0.11641500
H	2.18164900	4.81644100	-1.58667800
H	1.03747500	4.12091500	-0.43899500
C	4.14447600	2.98333700	-1.46561900
H	4.58406600	2.04623900	-1.81570200
H	4.17733400	3.69588000	-2.29796900
H	4.78156500	3.38172100	-0.66875700
C	-2.04179700	-1.24949800	0.40678200
C	-1.56192200	-2.62199800	0.36859800
C	-3.48765800	-1.06648400	0.15420500
C	-2.40321500	-3.67271300	0.24962300

H	-0.51055200	-2.81072100	0.51813900
C	-4.33998000	-2.23740700	0.10157400
C	-3.82698400	-3.48416000	0.14125000
H	-2.00501600	-4.68049200	0.27719800
H	-5.41215600	-2.10515000	0.04257800
H	-4.47957800	-4.34823900	0.10504700
N	0.97849500	1.15564700	0.84692000
B	0.31611700	-0.09742500	0.59211000
Si	2.67935000	1.63635000	0.51753500
C	-3.96439000	0.18677600	-0.16581200
C	-5.29866400	0.43370000	-0.66451000
C	-3.01162800	1.35894600	-0.11170200
C	-5.76939000	1.69030000	-0.81742300
H	-5.94021200	-0.40155900	-0.91143200
C	-3.68884000	2.70036600	-0.09936900
H	-2.42374300	1.32634500	-1.06026900
C	-4.96659900	2.85085000	-0.46441100
H	-6.77583600	1.84553600	-1.18891600
H	-3.07645900	3.56467600	0.12975100
H	-5.41918400	3.83463200	-0.50598400

TS-[1,5]-H-Shift (**1** → **2**)

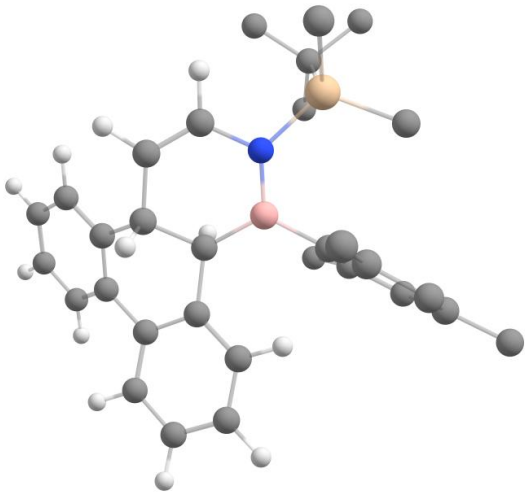


C	-1.75615500	1.27412800	1.50699000
C	-1.19345200	-0.03366900	0.94245700
C	0.61997200	2.00964200	1.71291300
C	-0.67785800	2.21391200	1.94404900
H	-2.45269800	1.09137700	2.33824500
H	1.33131400	2.72964300	2.10551200
H	-0.96040800	3.08871600	2.51921100
C	0.90949800	-1.52710900	0.08092100
C	1.62842200	-2.39613500	0.92246600
C	0.65656700	-1.92234500	-1.24227500
C	2.10435500	-3.60943200	0.43256300
C	1.16344800	-3.13530600	-1.71192300
C	1.89374900	-3.99049600	-0.89210400
H	2.65192500	-4.27367800	1.09600200
H	0.97026700	-3.42567000	-2.74118000
C	-0.20184800	-1.08711700	-2.16308900
H	-0.01495600	-1.34010800	-3.20830000
H	-1.26285500	-1.26722000	-1.95716000
H	-0.02274300	-0.01893500	-2.03193600
C	1.87597900	-2.02571600	2.36662500

H	2.27427500	-2.87283200	2.92676400
H	2.58826700	-1.19866700	2.44857400
H	0.95351500	-1.69544500	2.85412000
C	2.45623400	-5.28384400	-1.42269200
H	3.48019500	-5.14143200	-1.77974600
H	2.48089100	-6.05066300	-0.64639400
H	1.86272100	-5.65897600	-2.25791700
C	3.70218900	-0.22964300	-0.34606000
H	3.79597400	-1.05809700	0.35686200
H	3.20837300	-0.61188100	-1.24148300
H	4.71228700	0.09286400	-0.61733700
C	3.89407100	1.82087800	1.86476300
H	3.54553600	2.74080500	2.33732800
H	3.93092300	1.04354300	2.63298700
H	4.91947900	1.99556900	1.52581800
C	2.72972200	2.63389400	-0.90129600
C	1.63700900	2.27457900	-1.91681600
H	1.58971100	3.03248200	-2.70808600
H	1.83222200	1.30951900	-2.39561500
H	0.65178900	2.22617400	-1.43992100
C	2.40549400	4.00565700	-0.29030800
H	3.13741400	4.29969000	0.46817300
H	2.42238100	4.77087100	-1.07585800
H	1.41160100	4.02568900	0.16292300
C	4.07911600	2.73751800	-1.63191200
H	4.31591700	1.82293500	-2.18117300
H	4.04711000	3.55955400	-2.35650200
H	4.90396300	2.94288200	-0.94142400
C	-2.21330400	-1.00564100	0.71086600
C	-2.00376900	-2.41581600	0.75808700
C	-3.53598100	-0.54622400	0.37375100
C	-3.04145600	-3.29315500	0.59492000

H	-1.01810400	-2.79243400	0.99506200
C	-4.59063000	-1.48703400	0.22236400
C	-4.35523500	-2.82767800	0.34290700
H	-2.86071600	-4.35755700	0.68974700
H	-5.59588700	-1.13147000	0.02878200
H	-5.16991100	-3.53574000	0.24940300
N	1.19053500	0.92031300	1.00966200
B	0.32689300	-0.19289900	0.69459600
Si	2.84319500	1.24993800	0.41138600
C	-3.64328800	0.81084000	-0.04299500
C	-4.64180500	1.28764700	-0.92948200
C	-2.51823100	1.68625800	0.26222700
C	-4.58319500	2.55482300	-1.44412600
H	-5.44983900	0.62895600	-1.22337100
C	-2.55758300	3.05360400	-0.22821800
H	-1.62660700	1.01715300	-0.37683600
C	-3.52825900	3.44754400	-1.09206400
H	-5.34975900	2.88838700	-2.13358100
H	-1.76472800	3.72773200	0.07587600
H	-3.52443300	4.45206800	-1.49862600

Compound **2**



C	-1.97785100	-1.03776900	-1.08637000
C	-1.24364700	0.01251900	-0.22058200
C	0.21019100	-2.21833200	-1.27209700
C	-1.11202900	-2.20934300	-1.42673200
H	-2.25703300	-0.54429900	-2.03223900
H	0.76298200	-3.09376700	-1.59469300
H	-1.56294400	-3.07070800	-1.90494700
C	1.19893300	1.33973500	-0.03600800
C	1.82926900	2.03331400	-1.08451300
C	1.28313800	1.85586200	1.26636900
C	2.56586500	3.18394000	-0.81472100
C	2.05017700	2.99491700	1.51150400
C	2.70710500	3.66854300	0.48467400
H	3.04202300	3.71524500	-1.63442200
H	2.11985100	3.37773800	2.52601200
C	0.49418300	1.24015000	2.39668300
H	0.86034700	1.58188000	3.36593800
H	-0.55952000	1.52859300	2.31469900
H	0.54012700	0.14994300	2.38353700

C	1.69061200	1.55278900	-2.51108200
H	2.05830000	2.30178000	-3.21371200
H	2.24843900	0.62632000	-2.67869700
H	0.64507400	1.34184000	-2.75799600
C	3.55278500	4.88240000	0.76975500
H	4.59214000	4.59342700	0.94982200
H	3.54359100	5.57592900	-0.07275300
H	3.19764900	5.41171600	1.65533900
C	3.89448300	-0.20609000	-0.17108800
H	3.93798800	0.49562400	-1.00461500
H	3.66569400	0.36365000	0.73108100
H	4.89025000	-0.64698900	-0.06111700
C	3.31891100	-2.47239500	-2.07304700
H	2.88266500	-3.45752400	-2.24706300
H	3.09921100	-1.85184700	-2.94656100
H	4.40417400	-2.59803800	-2.02473400
C	2.77656700	-2.82775700	0.97529400
C	2.09153400	-2.17563900	2.18330100
H	2.19277500	-2.81568900	3.06785000
H	2.52921700	-1.20177300	2.42703600
H	1.02242700	-2.03478900	1.99629300
C	2.08134800	-4.16586400	0.68247200
H	2.51076900	-4.67008400	-0.18865000
H	2.20291300	-4.83730800	1.54088400
H	1.00903200	-4.04027900	0.51614700
C	4.24872300	-3.10920700	1.32039500
H	4.76739200	-2.20834600	1.65734700
H	4.30489500	-3.84462500	2.13118200
H	4.79809100	-3.52072100	0.46710500
C	-2.11527600	1.26096900	-0.21420600
C	-1.65873200	2.56466100	-0.40977700
C	-3.50183300	1.05805700	-0.03242400

C	-2.53866700	3.64439200	-0.41889900
H	-0.60660200	2.75640600	-0.56191400
C	-4.37522600	2.14710600	-0.06038100
C	-3.90030400	3.43871100	-0.24439200
H	-2.15269500	4.64460100	-0.57727100
H	-5.44139000	1.97854600	0.03708300
H	-4.59075300	4.27345100	-0.26767000
N	1.00227800	-1.15267500	-0.76492700
B	0.34403300	0.05900800	-0.38536200
Si	2.71821300	-1.62362200	-0.50367700
C	-4.01026600	-0.31917000	0.16147500
C	-5.18527400	-0.58119900	0.86838600
C	-3.27641100	-1.39065600	-0.37955200
C	-5.65056900	-1.88179600	1.01990500
H	-5.72957600	0.23718900	1.32510700
C	-3.74854000	-2.68972300	-0.21698200
H	-1.28863100	-0.39531800	0.81127900
C	-4.93260000	-2.93752700	0.47285100
H	-6.56173100	-2.06938800	1.57533400
H	-3.18615800	-3.52544100	-0.61329800
H	-5.28167400	-3.95613800	0.59478400

Intrinsic Reaction Coordinate

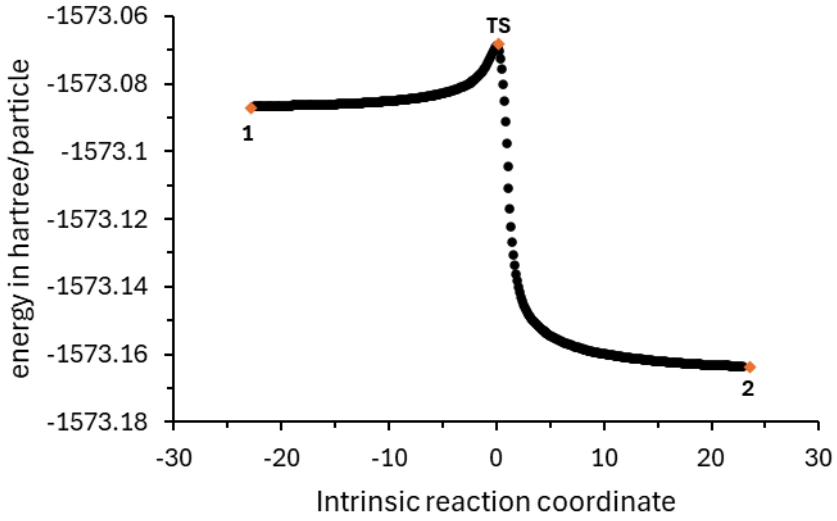


Figure S34. Intrinsic reaction coordinate of the thermal [1,5]-H-Shift from compound **1** to species **2**.

(1) Richter, R. C.; Biebl, S. M.; Einholz, R.; Walz, J.; Maichle-Mössmer, C.; Ströbele, M.; Bettinger, H. F.; Fleischer, I. Inside Cover: Facile Energy Release from Substituted Dewar Isomers of 1,2-Dihydro-1,2-Azaborinines Catalyzed by Coinage Metal Lewis Acids (Angew. Chem. Int. Ed. 30/2024). *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, *63* (30), e202411078.
(2) Biebl, S. M.; Ziemann, P.; Ströbele, M.; Bettinger, H. F. Mechanistic Insight into the Thermal Ring Opening of the Dewar Isomer of 1,2-Dihydro-1,2-azaborinines. *JACS Au* **2025**, *submitted*.
(3) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. 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. *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120* (1), 215-241.
(4) McLean, A. D.; Chandler, G. S. Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms, Z=11–18. *The Journal of Chemical Physics* **1980**, *72* (10), 5639-5648.
(5) *Gaussian 16 Rev. C.01*; Wallingford, CT, 2016. (accessed.