

## Hauptgruppenchemie

Diboriranid  $\sigma$ -Komplexe von d- und p-Blockmetallen

Philipp Grewelinger, Tim Wiesmeier, Carsten Präsang, Bernd Morgenstern, und David Scheschkewitz\*

**Abstract:** Diboriranide sind die kleinstmöglichen monoanionischen Aromaten; dennoch sind bisher nur wenige Beispiele bekannt und ihre Reaktivität sowie Koordinationschemie noch völlig unerforscht. Wir berichten über einen einfachen Syntheseweg in drei Stufen zum ersten Peraryldiboriranid  $c\text{-(DurB)}_2\text{CPh}^-$  in Form seines Lithiumsalzes über das entsprechende nicht-klassische Diboriran, das seinerseits aus dem leicht zugänglichen 1,2-Dichlordiboran(4) (Dur = 2,3,5,6-Tetramethylphenyl) erhalten wird. Mit der Herstellung und vollständigen Charakterisierung repräsentativer Komplexe mit Zinn, Kupfer, Gold und Zink demonstrieren wir die starke Präferenz des Diboriranids für  $\sigma$ -Koordinations gegenüber Hauptgruppen- und Übergangsmetallzentren unter Erhalt des  $2e^- \pi$ -Systems des  $B_2C$ -Rings.

## Einleitung

Die Koordinationschemie von Aromaten wie Benzol,<sup>[1]</sup> Cyclopentadienid-Anionen<sup>[2]</sup> und Tropylium-Kationen<sup>[3]</sup> wird durch die dative Bindung des  $\pi$ -Systems an elektronenarme Akzeptoren aus dem p- und d-Block des Periodensystems dominiert. Der isoelektronische Austausch von Kohlenstoffatomen der Ringsysteme durch ein oder zwei Boratome führte zu verschiedenen Beispielen von Borol-Dianionen,<sup>[4]</sup> Boratabenzolen<sup>[5]</sup> und Diboratabenzolen<sup>[6]</sup> sowie zu den siebengliedrigen Borepinen.<sup>[7]</sup> Während monoanionische Boratabenzole und neutrale Borepine als konzeptioneller Ersatz für Cyclopentadienid-Liganden dienen, ermöglichen die dianionischen Spezies einen unkomplizierten Zugang zu

verschiedenen Tripeldecker-Komplexen.<sup>[8]</sup> Im Vergleich dazu ist die Koordinationschemie dreigliedriger Aromaten weit weniger entwickelt: Cyclopropenium-Kationen **I** (Schema 1) wurden zwar als Liganden eingesetzt, reagieren aber überwiegend unter reduktiver Ringöffnung, d.h. oxidativer Addition des  $\sigma$ -Gerüsts an das Übergangsmetall.<sup>[9]</sup> Borirene **II**, die sich formal durch isoelektronischen Ersatz eines Kohlenstoffs durch ein Boratom ableiten lassen, haben aufgrund der einfachen Zugänglichkeit durch Boryltransfer auf Alkine besondere Aufmerksamkeit erfahren.<sup>[10]</sup> Diese Methode ermöglicht auch einen einfachen Zugang zu Borirenen in X-Koordination an Übergangsmetalle.<sup>[11]</sup> Die L-Koordination zu Übergangsmetallen ist dagegen selten und erfolgt ausschließlich über  $\eta^3$ -Koordinations über das  $\pi$ -System.<sup>[12]</sup>

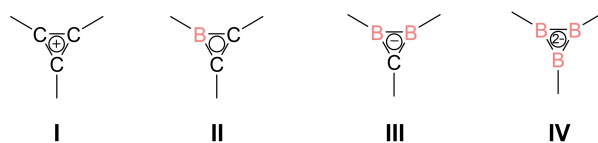
Während einige wenige Beispiele von Diboriraniden **III** von Berndt et al. beschrieben wurden,<sup>[13]</sup> waren Triboriranide **IV** nur als homoaromatische Derivate bekannt,<sup>[14]</sup> bis Braunschweig et al. 2015 ein monocyclisches Beispiel beschrieben.<sup>[15]</sup> Stabile Komplexe mit d- oder p-Block Elementen sind in beiden Fällen unbekannt. Tatsächlich ist die Reaktivität der Diboriranide **III** allgemein kaum erforscht, vermutlich aufgrund (a) der relativ sperrigen Substituenten in allen bekannten Beispielen und (b) des komplizierten Zugangs, der typischerweise in mehrstufigen Synthesen und/oder schlechten Ausbeuten erfolgt.

Die ersten Diboriranide, über die Berndt et al. 1985 berichteten, wurden durch Überreduktion von 1,1-Bis(chloroboryl)-2,2-bis(trimethylsilyl)alken hergestellt.<sup>[13a]</sup> Bei dieser Reaktion wird das borylsubstituierte Ende der  $C=C$ -Bindung Teil des anionischen  $B_2C$ -Rings und das silylsubstituierte Ende wird in eine exocyclische Methylgruppe mit einer zusätzlichen anionischen Ladung umgewandelt, die selektiv protoniert werden kann, um **A** zu erhalten (Schema 2). Das Verfahren erfordert zwar, ausgehend von einem 1,2-Dichlordiboran(4), nur drei Schritte ist aber auf nur wenige Substituenten begrenzt. Alle anderen Diboriranide, über die nach 1985 berichtet wurde, wurden aus neutralen Diboriranan **B** durch reduktive Abspaltung des B–B-ver-

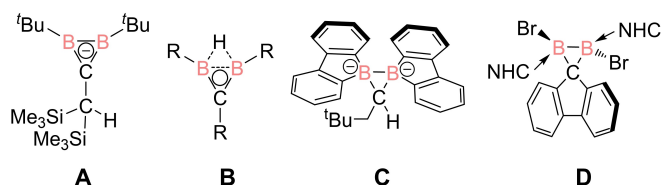
[\*] M. Sc. P. Grewelinger, B. Sc. T. Wiesmeier, Dr. C. Präsang, Prof. Dr. D. Scheschkewitz  
Krupp-Chair for General and Inorganic Chemistry, Universität des Saarlandes  
66123 Saarbrücken (Deutschland)  
E-mail: scheschkewitz@mx.uni.saarland.de

Dr. B. Morgenstern  
Service Center X-ray diffraction, Universität des Saarlandes  
66123 Saarbrücken (Deutschland)

© 2023 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution Non-Commercial NoDerivs License, die eine Nutzung und Verbreitung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird und keine Änderungen und Anpassungen vorgenommen werden.



**Schema 1.** Schematische Darstellung von isoelektronischen Cyclopropenium Analoga mit Bor Atomen.



**Schema 2.** Literaturbekannte B<sub>2</sub>C Ringsysteme (NHC = 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-ylidene).

brückten Wasserstoffatoms, vermutlich als Hydrid, hergestellt.<sup>[16]</sup>

Ausgehend von 1,2-Dichlordiboranen(4), erfordern die literaturbekannten Diboriran-Synthesen aber oft mehr als sechs Schritte und führen nur zu mittelmäßigen Ausbeuten.<sup>[13a,17]</sup> Aromatische Substituenten am Ringkohlenstoffatom bleiben bisher unzugänglich, was eine Erweiterung des konjugierten Systems zur Untersuchung der besonderen elektronischen Eigenschaften der borhaltigen  $\pi$ -Systeme ausschließt. Eine ähnliche Einschränkung gilt für die beiden klassischen Diborirane **C** und **D**, die von den Gruppen von Wagner<sup>[18]</sup> und Liu<sup>[19]</sup> beschrieben wurden und die aufgrund der tetrakoordinierten Ringkohlenstoffatome und des Fehlens einer geeigneten Abgangsgruppe in dieser Position ohnehin nicht als Vorstufen für Diboriranide geeignet sind. Wir berichten nun über die unkomplizierte und ergiebige dreistufige Synthese eines einfachen Diboriranids mit einem, sterisch wenig anspruchsvollen und potenziell konjugierten Phenylsubstituenten am Ringkohlenstoffatom ausgehend von einem leicht zugänglichen 1,2-Diaryl-1,2-dichlordiboran(4). Wie wir zeigen werden, dominiert die B–B  $\sigma$ -Bindung die Koordination der so erhaltenen Diboriranide an Elemente des p- und d-Blocks, wodurch das  $2e^-$   $\pi$ -System weitestgehend unbeeinflusst bleibt und ausnahmslos Spezies mit einer anti-van't Hoff/Le Bel-Geometrie an den Borzentren erhalten werden.

## Ergebnisse und Diskussion

### Synthese des Lithium Diboriranids

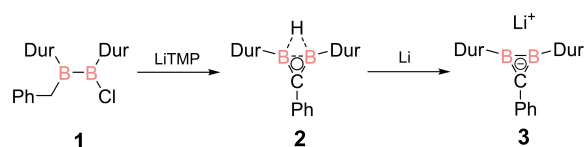
Kohlenstoffatome in  $\alpha$ -Position zu einem elektronenarmen Bor-Zentrum können leicht deprotoniert werden, um so die entsprechenden Methyleneborate mit einer B–C-Doppelbindung zu erhalten.<sup>[20]</sup> Wir nahmen daher an, dass die oben genannten Einschränkungen durch die Deprotonierung eines geeignet substituierten Derivats eines 1-Methyl-2-Halodiborans(4) und dem anschließenden Ringschluss zum entsprechenden Diboriran unter Salzeliminierung überwunden werden könnten. Anstelle der ursprünglichen Methyl- haben wir uns für eine Benzylgruppe entschieden, um die Deprotonierung weiter zu erleichtern und eine wenn auch geringe kinetische Stabilisierung zu erreichen. So wird eine vergleichsweise geringe sterische Belastung aufrechterhalten unter gleichzeitiger Erweiterung des konjugierten Systems des Diboriranids.

Das benötigte 1-Benzyl-2-chlor-1,2-diduryldiboran(4) **1** wurde durch die überraschend selektive Reaktion von 1,2-Dichlor-1,2-diduryldiboran(4)<sup>[21]</sup> mit einem Äquivalent Benzylmagnesiumchlorid<sup>[22]</sup> bei  $-78^\circ\text{C}$  in 97 % Ausbeute erhalten. Es wurde mithilfe von multinuklearen NMR-Experimenten und Röntgenbeugung am Einkristall analysiert (siehe Hintergrundinformationen). Die Deprotonierung von **1** in benzylischer Position ist mit Lithiumtetramethylpiperid (LiTMP) tatsächlich möglich und führt über sofortigen Ringschluss zum nichtklassischen Diboriran **2** (Schema 3), welches aus einer konzentrierten Toluol Lösung bei  $-23^\circ\text{C}$  als farblose Kristalle in 85 % Ausbeute isoliert wurde. Die chemische Verschiebung im  $^{11}\text{B}$  NMR bei  $\delta = 25.7$  ppm ist sehr ähnlich zu denen der zuvor berichteten Diborirane mit Durylsubstituenten an den Boratomen ( $\delta^{11}\text{B} = 24$  bis 29 ppm).<sup>[17]</sup> Das  $^1\text{H}$  NMR-Signal bei  $\delta = 7.3$  ppm ist der BHB-Brücke zuzuordnen (BHB der literaturbekannten 1,2-Diduryldiborirane  $\delta^1\text{H} = 7.36$  bis 7.83 ppm).<sup>[17]</sup> Das verbreiterte Signal, das durch die Kopplung zu den beiden Bor-Quadrupolkernen zustande kommt, bestätigt diese Zuordnung.

In Anlehnung an Synthesen von Berndt et al.<sup>[16,23]</sup> führt die Zugabe eines Überschusses an Lithiumpulver zu einer Lösung von **2** in Diethylether zur Bildung von Diboriranid **3** (Schema 3), das in Form blassgelber Kristalle in 60 % Ausbeute durch Kristallisation aus  $\text{Et}_2\text{O}/\text{thf}$  isoliert wurde. Das  $^{11}\text{B}$  NMR-Spektrum in  $\text{thf}-d_6$  zeigt ein breites Signal bei  $\delta = 44.2$  ppm. Die Entschirmung im Vergleich zu Diboriran **2** ist wahrscheinlich auf die stärker ausgeprägte Hückel-Aromatizität des B<sub>2</sub>C-Ringsystems zurückzuführen. Entsprechend ist auch das Ringkohlenstoffatom von Diboriranid **3** mit  $\delta^{13}\text{C} = 151.9$  ppm im Vergleich zum Diboriran **2** ( $^{13}\text{C} = 135.7$  ppm) entschirmt und liegt damit im Bereich der Cyclopropenium-Kationen **I**,<sup>[12a]</sup> Borirene **II**<sup>[10]</sup> und anderer Diboriranide.<sup>[13]</sup> Das Lithium-Kation von **3** liegt in  $\text{thf}-d_6$  vermutlich solvent-separiert vor, wie aus dem Fehlen einer signifikanten Verbreiterung des  $^7\text{Li}$ -NMR-Signals bei der unauffälligen chemischen Verschiebung von  $\delta = 0.4$  ppm zu schließen ist.

### Synthesen der Lithium Diboriranid Metallkomplexe

Im Hinblick auf die  $2e^-$   $\sigma$ -BHB-Brücke, die den Erhalt der  $2e^-$ -Hückel-Aromatizität des Dreirings der nicht-klassischen Diborirane ermöglicht, haben wir die Möglichkeit ähnlicher Koordinationsmodi für Metallkomplexe von Diboriraniden in Betracht gezogen. Unter den in Tabelle 1 angegebenen Bedingungen führt die Addition der entsprechenden Metall-



**Schema 3.** Synthese von Lithiumdiboriranid **3** aus 1-Benzyl-2-chlorodiborane(4) **1** über das nicht-klassische Diboriran **2** (Dur = Duryl = 2,3,5,6-Tetramethylphenyl; TMP = 2,2,6,6-Tetramethylpiperid).

**Tabelle 1:** Reaktionsbedingungen bei der Addition der Reagenzien zu Diboriranid **3**. Alle Reaktionen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

Verbindung	Reagens	Äquiv.	Lösemittel	Dauer	Ausbeute
<b>4</b>	AuCl(PPh <sub>3</sub> )	1	thf	15 min	47%
<b>5</b>	CuCl or CuI(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.5	thf	1 h	39%
<b>6</b>	CuCl	1	thf	12 h	42%
<b>7</b>	ZnCl <sub>2</sub>	1	thf	15 min	96%
<b>8</b>	Me <sub>3</sub> SnCl	1	Hexan	1 h	50%

halogenide an Lithiumdiboriranid **3** zu einer (laut NMR-Spektroskopie) fast quantitativen Umwandlung in neue, metallverbrückte Diboriranide **4** bis **7** (Schema 4).

Die Reaktion von einem Äquivalent Me<sub>3</sub>SnCl in Hexan mit Diboriranid **3** bei Raumtemperatur ergibt das zinnverbrückte Diboriranid **8**, mit geringen Spuren (10%) des Diborirans **2** als Nebenprodukt. In allen Fällen zeigen die <sup>1</sup>H NMR-Spektren in Lösung nur je ein Singulett für die *ortho*- und *meta*-Methylgruppen der Durylsubstituenten, was ihre chemische Äquivalenz und damit die symmetrische Struktur der Produkte in Lösung auf der NMR-Zeitskala bestätigt. Das <sup>31</sup>P NMR-Spektrum des Rohprodukts der Zugabe von 0.5 Äquivalenten CuI[(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] zeigt ein einzelnes Signal bei δ = -4.9 ppm für freies PPh<sub>3</sub>,<sup>[24]</sup> was auf die Dissoziation des Phosphan-Liganden und die Bildung des Cuprats **5** hindeutet.

In der Tat ergibt die Reaktion von CuCl mit zwei Äquivalenten von **3** ein identisches Produkt. Im Gegensatz dazu zeigt das <sup>31</sup>P NMR-Spektrum des Goldkomplexes **4** ein ins Tieffeld verschobene Signal bei δ = 52.2 ppm, was den Verbleib von PPh<sub>3</sub> im Produkt bestätigt. In allen fünf Komplexen werden ähnliche <sup>11</sup>B NMR-Signale beobachtet

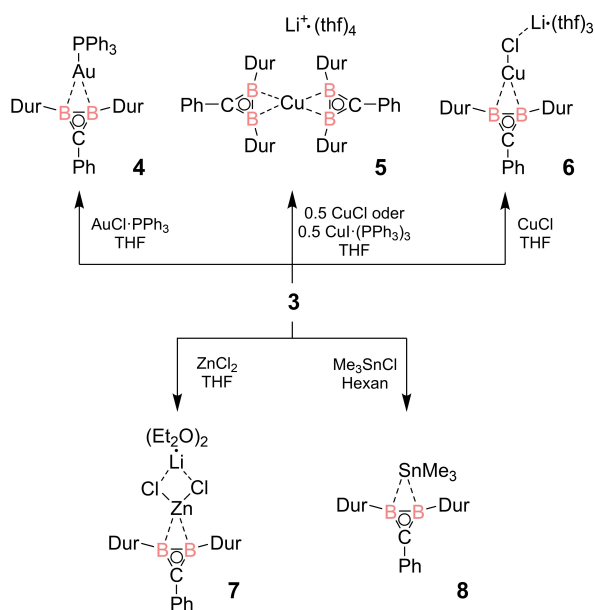
(**4**: 37.9 ppm, **5**: 34.7 ppm, **6**: 34.4 ppm, **7**: 32.9 ppm, **8**: 34.0 ppm), die im Vergleich zum Vorläufer, Lithiumdiboriranid **3**, zu etwas höherem Feld verschoben sind.

Das <sup>119</sup>Sn NMR Spektrum von **8** zeigt ein scharfes Singulett (ν<sub>1/2</sub> = 13.2 Hz) bei δ = -38.0 ppm, was im deutlichen Gegensatz zu den verbreiterten Signalen der literaturbekannteren stannyl-verbrückten Boran-Cluster steht.<sup>[25]</sup> Die Abwesenheit der Kopplung zwischen dem <sup>119</sup>Sn-Kern und dem Bor-Quadrupolkern deutet auf einen überwiegenden p-Charakter der Bindung hin. Die <sup>13</sup>C NMR-Verschiebungen der Ringkohlenstoffatome liegen alle näher an der von Diboriranid **3** als an derjenigen von Diboriran **2** (**4**: 147.8 ppm, **5**: 153.9 ppm, **6**: 151.1 ppm, **7**: 144.0 ppm, **8**: 144.5 ppm, bestimmt zwischen -40 °C und -70 °C, siehe Hintergrundinformationen), was einen ähnlich ionischen Charakter der Wechselwirkung zwischen dem B<sub>2</sub>C-Ring und dem Metallzentrum erahnen lässt.

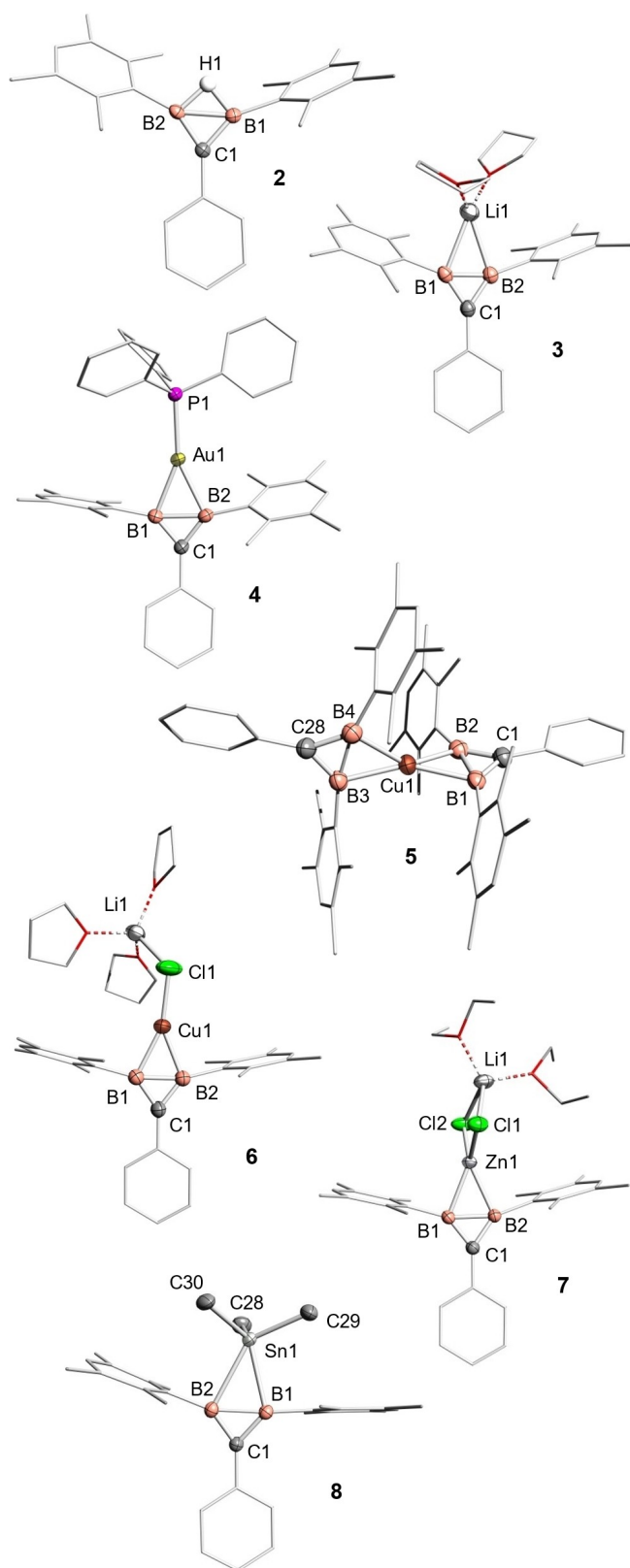
### Analyse der Einkristall-Röntgenstrukturen

Einkristalle des nicht-klassischen Diborirans **2** sowie aller Diboriranidkomplexe **3** bis **8** wurden durch Kristallisation aus den entsprechenden Lösungsmitteln erhalten (Bedingungen in den Hintergrundinformationen).<sup>[26]</sup> Die Röntgenbeugungsstudien bestätigen die B<sub>2</sub>C-Ringsysteme, bei denen die B–B-Bindungen durch das Wasserstoffatom bzw. die eingebauten Metallfragmente verbrückt werden (Abbildung 1). Das Cuprat **5** zeigt zwei η<sup>2</sup>-gebundene Diboriranide, beide edge-on an das spirozyklische Kupfer-Zentrum gebunden.

Die beiden B<sub>2</sub>C-Ebenen bilden einen angenähert rechten Winkel (B1,B2,C1 und B3,B4,C28: 84.1(2)°). Das solventseparierte Lithium-Kation von **5** wird von vier thf-Molekülen koordiniert. Der B<sub>2</sub>C-Ring, die Phenyl-*ipso*-Kohlenstoffatome und die von der B–B Einheit verbrückten Atome liegen in allen Komplexen **3** bis **8** annähernd in einer Ebene; die größte Abweichung mit 0.23 Å ergibt sich für Li1 von Diboriranid **3** (Tabelle 2). Die Koordinationsumgebungen der Boratome entsprechen somit ungefähr einer tetragonalplanaren Geometrie und stellen daher weitere Beispiele für Verletzungen der van't Hoff/Le Bel-Regel dar.<sup>[27,28]</sup> Der B–B-Bindungsabstand von 1.769(2) Å im nicht-klassischen Diboriran **2** liegt im typischen Bereich von B–B-Bindungen mit einem verbrückten Wasserstoff<sup>[17,29]</sup> und ist mithin viel länger als derjenige in Lithiumdiboriranid **3** (1.630(4) Å). Letzterer Abstand ist nur geringfügig länger als bei neutralen B=B-Doppelbindungen,<sup>[30]</sup> was mit der zyklischen Delokalisierung der π-Elektronen in Einklang steht. Die B–B Bindung in Diboriranid **3** ist aber kürzer als bei den meisten dianionischen Beispielen,<sup>[31]</sup> was das Fehlen von Coulomb-Abstoßung widerspiegelt. Der kleine Diederwinkel (16.3(2)°) zwischen der Phenylgruppe und der Diboriran-Ebene in Diboriranid **3** ist mit der cyclischen Delokalisierung der π-Elektronen im Phenyl-Ring im Einklang, obwohl der Wert etwas größer als der im nicht-klassischen Diboriran **2** (1.2(1)°) ist. Während die Durylgruppen an den Boratomen von Diboriran **2** nur leicht von der idealen Anordnung in einem gleichschenkligen Dreieck abweichen (Tabelle 2;



**Schema 4.** Synthese der Metallkomplexe **4** bis **8** ausgehend von Diboriranid **3** (Dur = 2,3,5,6-tetramethylphenyl).



**Abbildung 1.** Molekülstrukturen von Diboriran **2** und Diboriranid-Metallkomplexen **3** bis **8** im Einkristall: Golddiboriranid **4**, Bis(diboriranid)-cuprat **5**, Kupferdiboriranid **6**, Zinkdiboriranid **7** und trimethylstannyl-verbrücktes Diboriranid **8**. Die meisten Wasserstoffatome, das vom Lösungsmittel separierte Gegenkation von **5** und die fehlgeordneten Lösungsmittelmoleküle wurden der Vereinfachung halber weggelassen. Thermische Ellipsoide bei 50%.<sup>[26]</sup>

Angew. Chem. 2023, 135, e202308678 (4 of 9)

$B1-B2-C_{Dur}$   $155.4(1)^\circ$  und  $B2-B1-C_{Dur}$   $157.2(1)^\circ$ ), wird die Verzerrung in den Diboriranidkomplexen **3** bis **7** zunehmend größer ( $159.4(1)^\circ$  bis  $169.5(2)^\circ$ ). Im Fall des homoleptischen Cuprats **5** nähert sich der Winkel sogar der Linearität an, was auf die erhöhte Elektronendichte am Kupferzentrum zurückgeführt werden könnte. Der Diboriranid-Goldkomplex **4** zeigt eine nahezu lineare Anordnung des  $PPh_3$ -Liganden und der  $\eta^2$ -gebundenen B–B-Einheit ( $P1-Au1$ -[Schwerpunkt] $B1,B2$   $176.0(4)^\circ$ ). Die B–B  $\sigma$ -Bindung ( $B1-B2$   $1.809(4)$  Å) ist viel länger als in Lithiumdiboriranid **3** ( $B1-B2$   $1.630(4)$  Å), aber deutlich kürzer als in einem verwandten Azadiboriridin-Goldkomplex ( $1.889$  Å).<sup>[32]</sup> Gleichzeitig sind die Au–B-Abstände in **4** ( $B1-Au1$   $2.214(2)$  Å,  $B2-Au1$   $2.242(2)$  Å) im Vergleich zum genannten Azadiboriridin–Au(I)–Komplex ( $2.118$  Å) länger, was möglicherweise auf den elektronenziehenden Chlor-Liganden am Gold-Zentrum des letzteren zurückzuführen ist. Der Au–B Abstand in **4** ist eher mit denen in Boryl- ( $2.21$ – $2.30$  Å)<sup>[33]</sup> und Diborenkomplexen ( $2.21$ – $2.22$  Å)<sup>[34]</sup> vergleichbar, jeweils ohne elektronegative Substituenten an den Gold Atomen. Es sei darauf hingewiesen, dass der Azadiboriridin-Ligand nur von begrenztem Vergleichswert ist, da die Delokalisierung der beiden  $\pi$ -Elektronen im  $B_2N$ -Heterocyclus aufgrund der höheren Elektronegativität des Stickstoffzentrums weniger effektiv ist. Im Vergleich zum Goldkomplex **4** verlängert die Koordination mit Kupfer die B–B-Abstände weniger stark: Für das homoleptische Cuprat **5** ( $B1-B2$   $1.690(4)$ ,  $B3-B4$   $1.702(4)$  Å) liegen sie im Bereich heteroleptischer Kupferkomplexe von dianionischen Diborananen( $4$ ) ( $1.68$ – $1.73$  Å),<sup>[35]</sup> dem einzigen anderen Beispiel für ein Cuprat mit mindestens einem B–B-Liganden.

Der B–Cu Abstand in **5** ( $B1-Cu1$   $2.150(3)$  Å und  $B2-Cu1$   $2.140(3)$  Å,  $B3-Cu1$   $2.147(3)$  Å,  $B4-Cu1$   $2.148(3)$  Å) ist ähnlich zu denen von neutralen ( $2.10$ – $2.15$  Å)<sup>[36]</sup> und dianionischen ( $2.14$ – $2.23$  Å)<sup>[35]</sup> B=B  $\pi$ -Komplexen. Die Festkörperstruktur des heteroleptischen Cuprats **6**, das alternativ durch Zugabe von **5** zu einem zweiten CuCl-Äquivalent erhalten werden kann, zeigt, dass die Koordinationssphäre des Kupfers durch das Chloratom von LiCl vervollständigt wird. Das Lithium-Kation ist wiederum zusätzlich durch drei thf-Moleküle koordiniert. Im Einklang mit der Koordination zum elektronegativen und dadurch schwach donierenden Chloratom am Kupferzentrum, ist die B–B-Bindung in **6** deutlich länger ( $B1-B2$   $1.728(5)$  Å) und die B–Cu-Bindungen ( $B1-Cu1$   $2.093(4)$ ,  $B2-Cu1$   $2.071(4)$  Å) kürzer als in **5**. Diese Beobachtung wird durch die Molekülstruktur des Zinkkomplexes **7** im Einkristall gestützt, der ebenso wie **6** ein Äquivalent LiCl in der Koordinationssphäre des Metallzentrums enthält. Die B–B Bindung in **7** ( $B1-B2$   $1.719(3)$  Å) ist fast identisch mit derjenigen in **6**. Die Bor-Zink Abstände ( $B1-Zn1$   $2.186(2)$  Å,  $B2-Zn1$   $2.199(2)$  Å) in Zinkkomplex **7** sind bedeutend kürzer als in  $\pi$ -Komplexen der neutralen Diborene mit Zinkdihalogeniden ( $2.29$ – $2.36$  Å)<sup>[37]</sup> und somit eine Verdeutlichung der verstärkten Coulomb-Anziehung. Die Verlängerung der B–B Bindung scheint ein direktes Maß für die  $\sigma$ -Donierung zum d-Block-Metall in den Komplexen **4** bis **7** zu sein. Obwohl sterische Effekte nicht völlig ausgeschlossen werden können, ist die  $\sigma$ -Donierung durch das Diboriranid

© 2023 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH



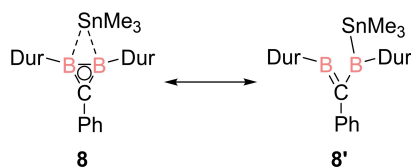
**Tabelle 2:** Kristallographische Daten von Diborirane **2** und Diboriranide s-, p- und d-block Metallkomplexen **3** bis **8**. <sup>a</sup> Duryl-*ipso*-Kohlenstoff. <sup>b</sup> Winkel zwischen B<sub>2</sub>C-Ringebene und der Phenyl-Ringebene. <sup>c</sup> Definiert durch B1,B2,C1, dem Phenyl-*ipso*-Kohlenstoff und dem entsprechenden Metall oder Wasserstoff Atom (X). <sup>d</sup> Ein ausgewähltes Molekül von zwei in der Einheitszelle.

Verbindung	B–B [Å]	B–X [Å]	B–C <sub>ring</sub> [Å]	B–C <sub>Dur</sub> [Å]	B–B–C <sub>Dur</sub> [°] <sup>a</sup>	B–C <sub>ring</sub> –B [°]	Diederwinkel [°] <sup>b</sup>	Abweichung aus der Ebene [Å] <sup>c</sup>
<b>2</b> (X=H)	1.769(2)	1.278(2)	1.442(2)	1.564(2)	155.4(1)	75.6(1)	1.2(1)	0.01 (H1)
		1.309(2)	1.442(2)	1.560(2)	157.2(1)			
<b>3</b> (X=Li)	1.630(4)	2.402(6)	1.454(4)	1.570(3)	159.3(2)	68.2(2)	16.3(2)	0.23 (Li1)
		2.389(6)	1.455(4)	1.571(3)	159.4(2)			
<b>4</b> (X=Au)	1.809(4)	2.142(2)	1.442(3)	1.577(3)	167.6(2)	77.8(2)	12.9(1)	0.06 (C1)
		2.242(2)	1.440(3)	1.588(3)	166.8(2)			
<b>5</b> (X=Cu)	1.690(4)	2.150(3)	1.445(4)	1.577(4)	168.2(2)	71.5(1)	35.2(3)	0.16 (B2)
		2.140(3)	1.448(4)	1.567(4)	167.7(2)			
		1.702(4)	2.147(3)	1.448(4)	1.567(4)			
<b>6</b> (X=Cu)	1.728(5)	2.148(3)	1.449(4)	1.573(4)	165.2(2)	73.3(2)	13.2(2)	0.02 (C1)
		2.093(4)	1.450(5)	1.584(4)	165.0(3)			
		2.071(4)	1.444(5)	1.578(4)	166.1(3)			
<b>7</b> (X=Zn) <sup>d</sup>	1.719(3)	2.186(2)	1.443(2)	1.577(2)	161.4(1)	73.2(1)	8.2(2)	0.10 (B1)
		2.199(2)	1.440(2)	1.581(2)	163.0(1)			
<b>8</b> (X=Sn)	1.799(2)	2.462(2)	1.453(2)	1.568(2)	160.1(1)	77.5(1)	10.6(1)	0.08 (B1)
		2.636(2)	1.419(2)	1.559(2)	174.6(1)			

an Zn und Cu ungefähr gleich, jedoch deutlich geringer als an Au.

Überraschenderweise zeigt die Röntgenbeugungsstudie an einem Einkristall des zinnverbrückten Diboriranids **8** auch eine edge-on Koordination des Zinnatoms an der B–B–Einheit, was zu einer erweiterten Fünffach-Koordination am Sn1-Zentrum führt, wie bei den literaturbekannten Ph<sub>3</sub>Sn-verbrückten Pentaboran(9)-Clustern.<sup>[24]</sup> Die B–B Bindung (B1–B2 1.799(2) Å) ist sogar etwas kürzer als in Goldkomplex **4**. Im Gegensatz zu den d-Block-Diboriranidkomplexen, ist das Zinnatom jedoch deutlich zu einem der Boratome geneigt: die B–Sn Bindungslängen unterscheiden sich signifikant (B1–Sn1: 2.462(2); B2–Sn1 2.636(2) Å) und sind gleichzeitig länger als eine typische B–Sn Einfachbindung in elektronenpräzisen Stannylboranen (2.28–2.32 Å).<sup>[38]</sup>

Während sich der kleinere B1–B2–C<sub>Dur</sub> Winkel von 160.1(1)° im Bereich anderer Diboriranid-Metallkomplexe **4** bis **7** findet, ist der größere B2–B1–C<sub>Dur</sub> Winkel mit 174.6(1)° ziemlich nahe an der Linearität. Die Strukturparameter sprechen für einen erheblichen Beitrag der Methylboran-Resonanzstruktur **8'** (Schema 5). Zwar gibt es keinen Hinweis auf eine solche Absenkung der Symmetrie in Lösung, doch könnte dies durchaus auf einen schnellen Austausch auf der <sup>1</sup>H NMR-Zeitskala selbst bei –40°C zurückzuführen sein.

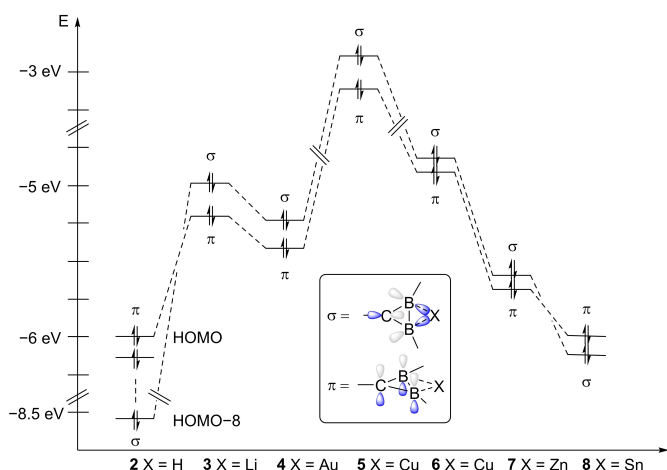


**Schema 5.** Zinnverbrückter Diboriranidkomplex **8** und Methylboran-Resonanzstruktur **8'**.

### DFT-Berechnungen

Die elektronische Struktur von **2** und die der Diboriranid-Metallkomplexe **3**, **4**, **5**, **7** und **8** wurde mit DFT-Rechnungen auf B3LYP/def2tzvpp-Niveau untersucht. Die Kohn-Sham-Molekülorbitale (MOs) wurden aus BP86/def2SVP-optimierten Strukturen berechnet. Während die optimierten Strukturen von **2**, **3**, **4**, **5**, **7** und **8** recht gut mit den Kristallstrukturen übereinstimmen, wurde der experimentell ermittelte Cl–Cu–BB(Centroid)-Winkel im Mono(diboriranid)cuprat **6** durch die Berechnungen nicht reproduziert, was vermutlich auf Packungseffekte im Festkörper zurückzuführen ist (siehe Hintergrundinformationen). Daher wurden die MOs von **6** aus einer Single-Point-Berechnung abgeleitet, bei der die experimentell aus der Festkörperstruktur gewonnenen Koordinaten verwendet werden.

Während im Falle des Diborirans **2** die allbindende Kombination der π-Orbitale des B<sub>2</sub>C-Rings das HOMO darstellt, ist die σ-Donierung zum Li<sup>+</sup>-Gegenion in **3** über das entsprechende π-Orbital angehoben (Abbildung 2 und Hintergrundinformationen). Die Natural Bond Orbital (NBO) Analyse ergibt eine 3c2e-Wechselwirkung mit nahezu perfekter π-Symmetrie sowohl für **2** als auch für **3** (mindestens 99.7% p-Charakter für alle beteiligten Atome). Darüber hinaus weist das nicht-klassische Diboriran **2** die erwartete BHB 3c2e σ-Wechselwirkung auf, die annähernd aus sp<sup>3</sup>-Hybriden an den Borzentren besteht (siehe Hintergrundinformationen). Der Austausch der BHB 3c2e σ-Bindung in Diboriranid **3** zugunsten einer klassischen 2e2c σ-Bindung wird auch durch die Erhöhung des Wiberg-Bindungsindex der B–B-Bindung von Diboriran **2** (0.53) zu Diboriranid **3** (1.06) bestätigt. Gleichzeitig nehmen die positiven Ladungen an den Boratomen gemäß der Natural Population Analyse (NPA; **2**: B1: +0.49, B2: +0.48; **3**: B1: +0.20, B2: +0.19) ab, was die höhere Elektronendichte im B<sub>2</sub>C-Ringsystem in Diboriranid **3** im Vergleich zu Diboriran **2** verdeutlicht. Wie erwartet, befindet sich der Großteil der



**Abbildung 2.** Relative Energien der HOMOs und HOMO-1 von Diboriran **2** und Diboriranid-Derivaten **3** bis **8**.

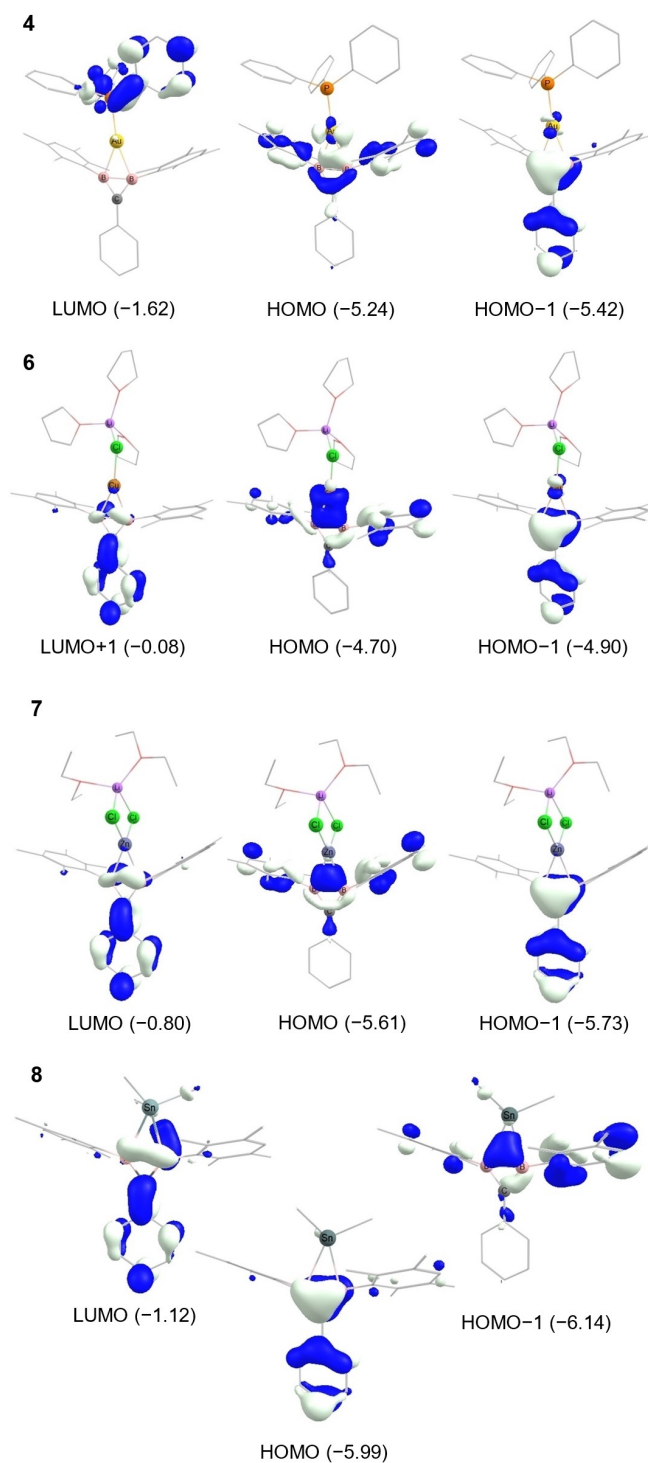
negativen Ladung am Kohlenstoffatom des Ringsystems (**2**:  $-0.62$ , **3**:  $-0.60$ ).

Das HOMO des Gold(I)komplexes **4** (Abbildung 3) ist die antibindende Kombination des  $\sigma$ -Orbitals der B–B Einheit und des  $d_{z^2}$  Orbitals des Metallzentrums. Das HOMO-1 entspricht dem, über den  $B_2C$  Ring delokalisierten, allbindenden aromatischen  $\pi$ -System, mit nur geringem Anteil des Goldatoms, was die praktisch ausschließliche  $\sigma$ -Koordination weiter unterstreicht. Das LUMO von **4** setzt sich hauptsächlich aus einem antibindenden phosphorzentrierten Orbital des  $PPh_3$ -Liganden mit stabilisierenden Wechselwirkungen des  $\pi$ -Systems der drei Phenylgruppen des Phosphors zusammen.

Im Gegensatz zum Goldkomplex **4** weisen sowohl die homoleptischen als auch die heteroleptischen Cuprate **5** bzw. **6** ein LUMO auf, das aus der konstruktiven Wechselwirkung des  $\pi^*$ -Systems am  $B_2C$ -Ring mit dem am Kohlenstoff gebundenen Phenylring resultiert.

Das HOMO der beiden Cupratkomplexe **5** und **6** ähnelt dem des Goldkomplexes **4** und besteht aus einer antibindenden Kombination des  $\sigma$ -Orbitals der B–B-Einheit und des  $d_{z^2}$  Orbitals des Metallzentrums. Auch hier stellt das HOMO-1 das allbindende  $\pi$ -System des  $B_2C$ -Rings mit geringen Beiträgen der Kupferzentren dar. Während das LUMO von Cuprat **6** aus  $\sigma^*$ -Orbitalen an den Lösungsmittelmolekülen besteht (siehe Hintergrundinformationen), entspricht das LUMO+1 von **6** dem LUMO von Bis(diboriranid) **5**, das hauptsächlich aus dem  $\pi^*$ -System an den Boratomen und dem Phenylring besteht. Das HOMO von Zinkat **7** stellt die Donierung von  $\sigma$ -Elektronen der Boratome zum Zinkatom dar. Im Gegensatz zu den entsprechenden Orbitalen der oben besprochenen Komplexe zeigt es keine Beiträge eines zinkzentrierten Orbitals, obwohl das HOMO-1 auch hier dem Diboriranid  $\pi$ -System entspricht.

Besonders hervorzuheben ist, dass sich die energetische Reihenfolge der besetzten Grenzorbitale im  $Me_3Sn$ -verbrückten Diboriranid **8** umkehrt: Das HOMO repräsentiert nun das  $\pi$ -System und das HOMO-1 die  $\sigma$ -Donierung zum Zinn-Zentrum (Abbildung 2). Das LUMO von **8** stellt das



**Abbildung 3.** Ausgewählte Grenzorbitale der Diboriranid-Metallkomplexe **4** und **6** bis **8** (Energie in eV, Konturwert der Orbitale = 0.05)

$\pi^*$ -System an den Boratomen dar und hat eine vergleichsweise niedrige Energie ( $-1.12$  eV). Die höhere Energie des  $\pi$ -Orbitals von **8** unterstreicht erneut die Störung der zyklischen Delokalisierung durch einen signifikanten Beitrag der Resonanzstruktur **8'** (Schema 5).

Um die Aromatizität des Diboriranes **2** und der Diboriranid-Komplexe **3** bis **8** weiter zu untermauern, wurden die kernunabhängige chemische Verschiebungen (NICS) im geometrischen Schwerpunkt der B<sub>2</sub>C Ringe berechnet (B3LYP/def2TZVP, siehe Tabelle 3). Die für NICS(0) erhaltenen Werte ähneln denen des Cyclopropenium-Kations, die wir zum Vergleich auf demselben Niveau berechnet haben (NICS(0) = -23.2).<sup>[39]</sup> Um den Einfluss lokalisierter Ringströme, sowie die Abschirmungen durch das σ-Gerüst zu minimieren, wurden die NICS auch 1 Å oberhalb und unterhalb der B<sub>2</sub>C-Ringebene berechnet.<sup>[40]</sup> Alle NICS(1/-1) Werte liegen im Bereich von -10.6 bis -13.3 und sind damit nur geringfügig positiver als die des Cyclopropenium-Kations (NICS(1) = -14.9).<sup>[39]</sup> Die NICS Werte unterstreichen damit die 2π-Aromatizität der Ringsysteme in **2** bis **8** und seine grundsätzliche Unabhängigkeit von der Art des koordinierten Metalls.

Bemerkenswert ist, dass selbst die Koordination der Me<sub>3</sub>Sn-Gruppe in **8** keine nachteiligen Auswirkungen auf den magnetisch induzierten Ringstrom zu haben scheint.

## Zusammenfassung

Wir haben eine einfache Synthesestrategie vorgestellt, mit der sich Diborirane in zwei Schritten aus einem leicht zugänglichen 1,2-Dichlordiboran(4) herstellen lassen. Im Gegensatz zu zuvor berichteten Diborirane ist eine Phenylgruppe an das Ringkohlenstoffatom gebunden, deren Koplannarität zum ersten Mal eine π-Konjugation mit der B<sub>2</sub>C-Ringebene ermöglicht und damit neue Perspektiven für die Einbindung nicht-klassischer Diboriran-Motive in erweiterte π-Systeme bietet. Die nahezu planare anti-van't Hoff/Le Bel-Geometrie an den Bor-Zentren bleibt bei der Reduktion zu Lithiumdiboriranid **3** und - was noch wichtiger ist - auch bei der Komplexbildung mit verschiedenen d-Block-Elementen, nämlich Gold (**4**), Kupfer (**5**, **6**) und Zink (**7**), erhalten. Das Diboriranid bindet an die p- und d-Block-Metallkomplexe in derselben Ebene, im Wesentlichen unter ausschließlicher σ-Koordination, so dass das π-System weitestgehend ungestört bleibt. Jedoch deuten im Fall des stannyl-verbrückten Diboriranids **8**, kristallographische Ergebnisse darauf hin, dass die cyclische Delokalisierung des π-Systems abgeschwächt ist. Einer der beiden Sn-B-Abstände ist erheblich verlängert, um die Bindung bis zu einem

**Tabelle 3:** Berechnete NICS-Werte (in ppm) von Diboriran **2** und Diboriranid-Derivate **3** bis **8**. Berechnet im geometrischen Zentrum der B<sub>2</sub>C Ebene (NICS(0)) sowie 1 Å darüber und darunter (NICS(1/-1)).

Verbindung	NICS(0)	NICS(1/-1)
<b>2</b>	-25.3	-12.6/-12.8
<b>3</b>	-19.5	-12.1/-12.7
<b>4</b>	-19.9	-10.6/-11.7
<b>5</b>	-19.9	-12.4/-12.7
	-20.1	-12.9/-13.2
<b>6</b>	-20.4	-11.9/-12.5
<b>7</b>	-23.3	-12.2/-12.7
<b>8</b>	-22.8	-13.3/-10.7

gewissen Grad zu lokalisieren und damit den Grad der Hyperkoordination im Zinnzentrum zu verringern, die in Abwesenheit elektronegativer Substituenten als ungünstig angesehen wird. Die Anwendungsbreite der neuen Methode wird derzeit von uns untersucht, insbesondere im Hinblick auf die Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen und die weitere Ausdehnung des π-Systems.

## Danksagung

Wir bedanken uns für die Finanzierung durch die Universität des Saarlandes. Wir danken Dr. Diego Andrada für die Unterstützung bei den Berechnungen, hilfreiche Diskussionen und den Zugang zu seinem Computational Cluster. Wir danken dem Service Center X-ray Diffraction, das mit finanzieller Unterstützung der Universität des Saarlandes und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (INST 256/506-1) eingerichtet wurde. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

## Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

## Erklärung zur Datenverfügbarkeit

Die Daten, die die Ergebnisse dieser Studie unterstützen, sind in den Hintergrundinformationen zu diesem Artikel verfügbar.

**Stichwörter:** Aromaten · Bor · Koordinationschemie · Übergangsmetalle

- [1] a) H. Wade, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 247–262; b) D. Braga, P. J. Dyson, F. Grepioni, B. F. G. Johnson, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1585–1620; c) K. M. Wedderburn, S. Billign, M. Levy, R. Gdanitz, *Chem. Phys.* **2006**, *326*, 600–604.
- [2] L. D. Field, C. M. Lindall, A. F. Masters, G. K. B. Clentsmith, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1733–1790.
- [3] P. L. Pauson, G. H. Smith, J. H. Valentine, *J. Chem. Soc. C* **1967**, 1061–1065.
- [4] a) C.-W. So, D. Watanabe, A. Wakamiya, S. Yamaguchi, *Organometallics* **2008**, *27*, 3496–3501; b) G. E. Herberich, B. Buller, B. Heßner, W. Oschmann, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *195*, 253–259; c) J. He, F. Rauch, M. Finze, T. B. Marder, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 128–147.
- [5] Für ausgewählte Beispiele von Bora- und Boratabenzole siehe: a) G. E. Herberich, G. Greiss, H. F. Heil, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 805–806; b) G. E. Herberich, H. Ohst, *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, *25*, 199–236; c) A. J. Ashe III, P. Shu, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1804–1805; d) R. Boese, N. Finke, J. Henkelmann, G. Maier, P. Paetzold, H. P. Reisenauer, G. Schmid, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 1644–1654; e) G. C. Fu, *Adv. Organomet. Chem.* **2001**, *47*, 101–119.
- [6] Für ausgewählte Beispiele von Dibora- und Diboratabenzolen siehe: a) G. E. Herberich, B. Heßner, M. Hostalek, *Angew.*



- Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 642–643; b) G. E. Herberich, B. Heßner, M. Hostalek, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *355*, 473–484; c) W. Weinmann, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 611–613; d) C. Balzereit, H.-J. Winkler, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2306–2308; e) G. E. Herberich, B. Heßner, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 3115–3127; f) J. W. Taylor, A. McSkimming, C. F. Guzman, W. H. Harman, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 11032–11035; g) M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, M. A. Celik, C. Claes, W. C. Ewing, I. Krummenacher, K. Lubitz, C. Schneider, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 11271–11275; h) Q. Sun, C. G. Daniliuc, C. Mück-Lichtenfeld, G. Kehr, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202205565.
- [7] Für ausgewählte Beispiele von Borepinen siehe: a) A. J. Ashe III, F. J. Drone, C. M. Kausch, J. Kroker, S. M. Al-Taweel, *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 513–517; b) A. J. Ashe III, W. Klein, R. Rousseau, *Organometallics* **1993**, *12*, 3225–3231; For selected examples of boron containing heterocycles see: c) C. W. Allen, D. E. Palmer, *J. Chem. Educ.* **1978**, *55*, 497–500; d) G. E. Herberich, *Comprehensive Organometallic Chemistry II, Vol. 1*, **1995**, chap. 5, pp. 197–216; e) B. Su, R. Kinjo, *Synthesis* **2017**, *49*, 2985–3034; f) J. T. Goettel, H. Braunschweig, *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *380*, 184–200; g) U. M. Dzhemilev, L. I. Khusainova, K. S. Ryazanov, L. O. Khafizova, *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **2021**, *70*, 1851–1892.
- [8] a) K.-F. Wörner, W. Siebert, *Z. Naturforsch. B* **1989**, *44*, 1211–1213; b) D. A. Loginov, D. V. Muratov, P. V. Petrovskii, Z. A. Starikova, M. Corsini, F. Laschi, F. D. B. Fabrizi, P. Zanello, A. R. Kudinov, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1737–1746; c) W. Siebert, A. R. Kudinov, P. Zanello, M. Y. Antipin, V. V. Scherban, A. S. Romanov, D. V. Muratov, Z. A. Starikova, M. Corsini, *Organometallics* **2009**, *28*, 2707–2715; d) D. A. Loginov, D. V. Muratov, Y. V. Nelyubina, J. Laskova, A. R. Kudinov, *J. Mol. Catal. A* **2017**, *426*, 393–397.
- [9] a) P. D. Frisch, G. P. Khare, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *142*, 61–64; b) A. Keasey, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 1830–1839; c) C. Mealli, S. Midollini, S. Moneti, L. Sacconi, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *205*, 273–279; d) R. P. Hughes, D. S. Tucker, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1994**, *13*, 4664–4666; e) M. S. Morton, J. P. Selegue, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *578*, 133–143; f) K. Komatsu, T. Kitagawa, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1371–1428; g) C. Jandl, K. Öfele, A. Pöthig, *Organometallics* **2017**, *36*, 4348–4350; h) D. N. Platonov, D. N. Kholodkov, I. K. Goncharova, M. A. Belaya, Y. V. Tkachev, P. V. Dorovatovskii, A. D. Volodin, A. A. Korlyukov, Y. V. Tomilov, A. V. Arzumanyan, R. A. Novikov, *Organometallics* **2021**, *40*, 3876–3885.
- [10] a) H. Braunschweig, T. Herbst, D. Rais, F. Seeler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7461–7463; b) H. Braunschweig, T. Herbst, D. Rais, S. Ghosh, T. Kupfer, K. Radacki, A. G. Crawford, R. M. Ward, T. B. Marder, I. Fernández, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8989–8999.
- [11] a) H. Braunschweig, Q. Ye, K. Radacki, *Chem. Commun.* **2009**, 6979–6981; b) H. Braunschweig, Q. Ye, K. Radacki, P. Brenner, G. Frenking, S. De, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 62–71; c) H. Braunschweig, Q. Ye, K. Radacki, T. Kupfer, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 3666–3670; d) H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, S. Ghosh, T. Kramer, B. Pfaffinger, K. Radacki, A. Vargas, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1903–1911.
- [12] a) X. Meng, T. P. Fehlner, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1990**, *9*, 534–536; b) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 549–558; c) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Radacki, C. W. Tate, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6263–6266.
- [13] a) R. Wehrmann, H. Meyer, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 788–790; b) H. Meyer, G. Schmidt-Lukasch, G. Baum, W. Massa, A. Berndt, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 801–806.
- [14] a) D. Scheschkewitz, A. Ghaffari, P. Amseis, M. Unverzagt, G. Subramanian, M. Hofmann, P. V. R. Schleyer, H. F. Schaefer III, G. Geiseler, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1272–1275; b) W. Löblein, H. Pritzkow, P. V. R. Schleyer, L. R. Schmitz, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1949–1956; c) N. Li, B. Wu, C. Yu, T. Li, W.-X. Zhang, Z. Xi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 8868–8872.
- [15] T. Kupfer, H. Braunschweig, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 15084–15088.
- [16] M. Unverzagt, PhD thesis, University of Marburg, **1997**.
- [17] a) D. Steiner, C. Balzereit, H.-J. Winkler, N. Stamatis, W. Massa, A. Berndt, M. Hoffmann, P. V. R. Schleyer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2303–2306; b) M. Menzel, D. Steiner, H.-J. Winkler, D. Schweikart, S. Mehle, S. Fau, G. Frenking, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 327–329; c) C. Präsang, Y. Sahin, M. Hofmann, G. Geiseler, W. Massa, A. Berndt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 5046–5055.
- [18] A. Hübner, T. Kaese, M. Diefenbach, B. Endeward, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. C. Holthausen, M. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3705–3714.
- [19] Y. Wang, X. Zhang, J. Han, Q. Li, R. Wei, D. A. Ruiz, L. L. Liu, C.-H. Tung, L. Kong, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202117053.
- [20] A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 985–1009.
- [21] H. Hommer, H. Nöth, J. Knizek, W. Ponikwar, H. Schwenk-Kircher, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1519–1527.
- [22] K. V. Baker, J. M. Brown, N. Hughes, A. J. Skarnulis, A. Sexton, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 698–703.
- [23] D. Steiner, H. J. Winkler, C. Balzereit, T. Happel, W. Massa, A. Berndt, M. Hofmann, G. Subramanian, P. V. R. Schleyer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1990–1992.
- [24] A. C. Vetter, K. Nikitin, D. G. Gilheany, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 5843–5846.
- [25] a) D. K. Srivastava, N. P. Rath, L. Barton, *Organometallics* **1992**, *11*, 2263–2273; b) H. Fang, D. Zhao, L. Brammer, L. Barton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1531–1532; c) H. Fang, D. Zhao, N. P. Rath, L. Brammer, L. Barton, *Organometallics* **1995**, *14*, 1700–1711.
- [26] Die Hinterlegungsnummern 2269482 (für **1**), 2269486 (für **2**), 2269489 (für **3**), 2269491 (für **4**), 2269493 (für **5**), 2269495 (für **6**), 2269501 (für **7**), 2269505 (für **8**) erlauben Zugriff auf die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Access-Structures-Service des Cambridge Crystallographic Data Centre und des Fachinformationszentrums Karlsruhe erhältlich.
- [27] a) R. Hoffmann, R. W. Alder, C. F. Wilcox Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 4992–4993; b) R. Hoffmann, *Pure Appl. Chem.* **1971**, *28*, 181–194.
- [28] Für ausgewählte Beispiele der anti-van't Hoff/Le Bel-Geometrie siehe: a) M. Driess, J. Aust, K. Merz, C. van Wüllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3677–3680; b) R. Keese, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4787–4808; c) M. J. Cowley, V. Huch, D. Scheschkewitz, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9221–9224; d) F. Ebner, L. Greb, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 17409–17412; e) F. Ebner, H. Wadepohl, L. Greb, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 18009–18012; f) F. Ebner, L. Greb, *Chem* **2021**, *7*, 2151–2159; g) P. Ghana, J. Rump, G. Schnakenburg, M. I. Arz, A. C. Filippou, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 420–432; h) C. Shan, S. Dong, S. Yao, J. Zhu, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 7084–7089.
- [29] X. Mao, J. Zhang, Z. Lu, Z. Xie, *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 3009–3013.
- [30] Für Beispiele neutraler B=B Doppelbindungen siehe: a) Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, C. S. Wannere, Y. Xie, R. B. King,



- H. F. Schaefer III, P. V. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12412–12413; b) Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, Y. Xie, C. S. Wannere, R. B. King, H. F. Schaefer III, P. V. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3298–3299; c) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, *336*, 1420–1422; d) P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9931–9934; e) W. Lu, Y. Li, R. Ganguly, R. Kinjo, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 5047–5050.
- [31] Für Beispiele anionischer B=B Doppelbindungen siehe: a) H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 870–871; b) W. J. Grigsby, P. P. Power, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 368–375; c) A. Moezzi, R. A. Bartlett, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1082–1083; d) A. Moezzi, M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2715–2717; e) P. P. Power, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *198–200*, 443–447; f) W. J. Grigsby, P. P. Power, *Chem. Commun.* **1996**, 2235–2236.
- [32] R. Shang, S. Saito, J. O. C. Jimenez-Halla, Y. Yamamoto, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 5181–5188.
- [33] H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, T. Kramer, S. Östreicher, K. Radacki, A. Vargas, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2313–2320.
- [34] W. Lu, R. Kinjo, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 15656–15662.
- [35] S. Akiyama, S. Ikemoto, S. Muratsugu, M. Tada, M. Yamashita, *Organometallics* **2020**, *39*, 500–504.
- [36] M. Dömling, T. E. Stennett, A. Belyaev, B. Hupp, C. Claes, S. Ullrich, S. Endres, E. Freytag, T. Kramer, T. Kupfer, F. Schorr, T. Thiess, M. Arrowsmith, A. Steffen, H. Braunschweig, *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 14058–14066.
- [37] S. R. Wang, M. Arrowsmith, H. Braunschweig, R. Dewhurst, M. Dömling, J. D. Mattock, C. Prankevicius, A. Vargas, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 10661–10664.
- [38] T. Habereeder, H. Nöth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 789–796.
- [39] Kürzlich wurde ein Wert von  $-23.5$  ppm für NICS(0) für  $C_3H_3^+$  auf einem ähnlichen Theorielevel berichtet :C. Foroutan-Nejad, S. Shabazian, P. Rashidi-Ranjbar, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 12630–12637.
- [40] P. V. R. Schleyer, H. Jiao, N. J. R. V. E. Hommes, V. G. Malkin, O. L. Malkina, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12669–12670.

Manuskript erhalten: 20. Juni 2023

Akzeptierte Fassung online: 31. Juli 2023

Endgültige Fassung online: 28. August 2023