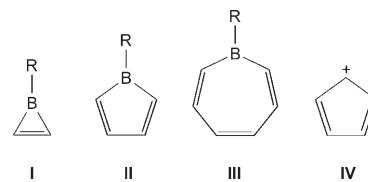


## Struktureller Nachweis der Antiaromatizität in freien Borolen\*\*

Holger Braunschweig,\* Israel Fernández, Gernot Frenking\* und Thomas Kupfer

Ungesättigte Borheterocyclen wie Borirene (**I**),<sup>[1]</sup> Borole (**II**)<sup>[2]</sup> und Borepine (**III**)<sup>[3]</sup> sind schon aufgrund ihrer Elektronenstruktur von grundlegendem Interesse. Abhängig von der Zahl der verfügbaren  $\pi$ -Elektronen kann die Wechselwirkung des freien  $p_z$ -Orbitals am Bor mit dem ungesättigten Kohlenstoffgerüst zu einer Stabilisierung (**I** und **III**) oder Destabilisierung (**II**) des gesamten  $\pi$ -Systems führen. Wegen ihrer engen Verwandtschaft zum Cyclopentadienylkation (**IV**), einem Prototyp für die Theorie der Aromatizität und Antiaromatizität, sind die Borole (**II**) besonders interessant. Sowohl ESR-spektroskopische Daten<sup>[4]</sup> als auch photolektronenspektroskopische Untersuchungen<sup>[5]</sup> führten zu dem Ergebnis, dass der elektronische Grundzustand des Cyclopentadienylkations einem Triplettzustand mit nahezu idealer  $D_{5h}$ -Symmetrie entspricht und dass verschiedene Singulettzustände mit ähnlichen Energien vorliegen.<sup>[6]</sup> Diese Resultate wurden durch quantenchemische Rechnungen bestätigt, die eine perfekte  $D_{5h}$ -Symmetrie für den Triplettgrundzustand und eine Jahn-Teller-Verzerrung für die angeregten Singulettzustände vorhersagen.<sup>[7]</sup> Weiter konnten Schleyer und Mitarbeiter zeigen, dass die Delokalisierung der 4  $\pi$ -Elektronen der Triplettspiezies zu einer aromatischen Stabilisierung des gesamten Moleküls führt, wogegen der Singulettzustand durch Antiaromatizität destabilisiert wird.<sup>[7f]</sup> Allerdings sind bisher alle Versuche zur Isolierung und strukturellen Charakterisierung des einfachen Cyclopentadienylkations fehlgeschlagen, da diese Spezies außergewöhnlich reaktiv ist.<sup>[7g,h8]</sup>

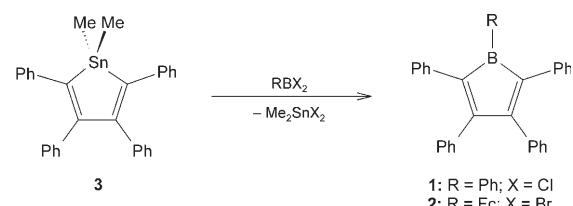
Ab-initio-Rechnungen für das isoelektronische Borol (**II**) haben einen antiaromatischen Singulettgrundzustand mit streng alternierenden Bindungslängen innerhalb des  $BC_4$ -Gerüsts, das durch die 4  $\pi$ -Elektronen destabilisiert wird, vorhergesagt.<sup>[9]</sup> Als Folge ihrer Antiaromatizität werden



Borole als hochreaktive Spezies angesehen, wobei die Stammverbindung **II** nur in der Koordinationssphäre eines Übergangsmetalls stabilisiert werden konnte.<sup>[10]</sup> Die bisher isolierten und spektroskopisch charakterisierten, stabilen monomeren Borole beschränken sich auf das Pentaphenyl-derivat  $PhBC_4Ph_4$  (**1**),<sup>[2c]</sup> dessen Antiaromatizität durch UV/Vis-Spektroskopie und durch Reaktivitätsstudien bestätigt wurde.<sup>[2c,e,3a]</sup> Ebenso wurden noch keine röntgenstrukturanalytischen Daten monomerer nichtanellierter Borole veröffentlicht, die im Hinblick auf die Auswirkungen der Delokalisierung in diesem formal antiaromatischen 4 $\pi$ -Elektronensystem von enormem Interesse wären.

Hier berichten wir über die Synthese und vollständige Charakterisierung von **1** und dem verwandten Ferrocenylborol  $FcBC_4Ph_4$  (**2**;  $Fc = (\eta^5-C_5H_5)Fe(\eta^5-C_5H_5)$ ) sowie die Aufklärung ihrer Elektronenstrukturen durch quantenchemische Methoden. Die Kristallstrukturanalysen von **1** und **2** verknüpfen die experimentellen Ergebnisse mit den Elektronenkonfigurationen dieser Borolspezies.

**1** und **2** wurden durch Bor-Zinn-Austauschreaktionen aus dem Stannol **3** und stöchiometrischen Mengen eines Bordihalogenids hergestellt (Schema 1).<sup>[2c,11]</sup> Umkristallisieren von

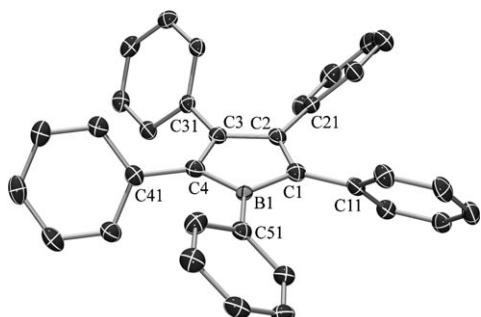
Schema 1. Synthese von **1** und **2**.

**1** aus einer gesättigten  $CH_2Cl_2$ -Lösung bei  $-35^{\circ}C$  lieferte tiefblaue Nadeln, die röntgenkristallographisch untersucht wurden (Abbildung 1).<sup>[12,13]</sup> Die Struktur von **1** im Festkörper zeigt einen planaren  $BC_4$ -Ring (mittlere quadratische Abweichung: 0.0175 Å) mit internen Diederwinkeln von 4.1(1),  $-3.7(2)$ , 1.7(2), 1.0(2) und  $-3.1(1)^{\circ}$ , sowie eine propellerförmige Anordnung der fünf Phenylsubstituenten [z. B. C1-B1-C51-C52:  $-32.9(2)^{\circ}$  ( $-35.09^{\circ}$ ), B1-C4-C41-C46:  $-51.3(2)^{\circ}$  ( $-51.34^{\circ}$ ), C2-C3-C31-C32:  $-52.1(2)^{\circ}$  ( $-49.91^{\circ}$ )].<sup>[14]</sup> Die Bindungslängen im zentralen Ring sind alternierend, wobei die Alternanz weniger ausgeprägt ist, als durch Rechnungen an der Stammverbindung<sup>[9]</sup> und **1** ermittelt wurde. Die B-C-

[\*] Prof. Dr. H. Braunschweig, Dipl.-Chem. T. Kupfer  
Institut für Anorganische Chemie  
Julius-Maximilians-Universität Würzburg  
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)  
Fax: (+49) 931-888-4623  
E-Mail: h.braunschweig@mail.uni-wuerzburg.de  
Dr. I. Fernández, Prof. Dr. G. Frenking  
Fachbereich Chemie  
Philipps-Universität Marburg  
Hans-Meerwein-Straße, 35043 Marburg (Deutschland)  
Fax: (+49) 6421-282-5566  
E-Mail: frenking@chemie.uni-marburg.de

[\*\*] T.K. dankt dem FCI für ein Doktorandenstipendium. Weiter dankt I.F. dem MEC (Spanien) für ein Postdoktorandenstipendium. Herzlichen Dank an Prof. Martin Bröring und Dr. Olaf Burghaus (Marburg) für die ESR- und SQUID-Messungen.

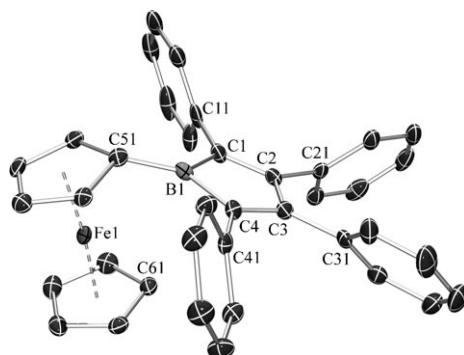
 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.



**Abbildung 1.** Molekülstruktur von **1**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: (Auf BP86/def2-SVP-Niveau berechnete Werte sind kursiv dargestellt.) B1-C1 1.526(2) (1.595), B1-C4 1.539(2) (1.595), C1-C2 1.428(2) (1.380), C2-C3 1.470(2) (1.533), C3-C4 1.426(2) (1.380); C1-B1-C4 105.4(1) (105.2), B1-C1-C2 107.5(1) (106.1), C1-C2-C3 109.9(1) (111.3), C2-C3-C4 109.8(1) (111.3), C3-C4-B1 107.3(1) (106.1).

Bindungen [zwischen 1.526(2) und 1.539(2) (1.595) Å] sind im Vergleich zu typischen Bor-Kohlenstoff-Einfachbindungen (1.61 Å) deutlich verkürzt. Dagegen sind die Abstände C1-C2 [1.428(2) (1.380) Å] und C3-C4 [1.426(2) (1.380) Å] deutlich größer als für Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen (1.32 Å) und ähneln stark den Verhältnissen in delokalisierten Ringsystemen (1.40 Å). Weiterhin ist die formale Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung C2-C3 [1.470(2) (1.533) Å] etwas kürzer als eine isolierte Einfachbindung (1.54 Å) oder eine Einfachbindung zwischen nichtkonjugierten  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen (1.49 Å). Die experimentell ermittelten Werte deuten auf eine merkliche  $p_{\pi}$ - $\pi^*$ -Konjugation zwischen dem ungesättigten,  $sp^2$ -hybridisierten Borzentrum und dem Kohlenstoffgerüst hin, was unerwartet ist, da es sich bei Borol um eine antiaromatische Spezies mit 4  $\pi$ -Elektronen handelt. Untersuchungen der Spinnmultiplizität von **1** mithilfe von VT-NMR- und ESR-Spektroskopie sowie magnetische SQUID-Messungen ergeben keine Hinweise auf einen paramagnetischen Beitrag, sodass die signifikante Besetzung eines Tripletzustands ausgeschlossen werden kann.

Die Antiaromatizität der Borolsysteme zeigt sich in der außergewöhnlich starken Lewis-Acidität des Borzentrums, die dem Einsatz von Borolderivaten als Lewis-Säuren bei der Ethenpolymerisation zugrundeliegt.<sup>[15]</sup> Hier wird die Lewis-Acidität des Borzentrums anhand der Festkörperstruktur von Ferrocenylborol (**2**, Abbildung 2)<sup>[12,16]</sup> überzeugend verdeutlicht, die eine direkte Beobachtung der starken Fe-B-Wechselwirkung ermöglicht. Der Neigungswinkel des Borylliganen zum Eisenzentrum ist mit  $\alpha^* = 29.4$  (23.2)° hier deutlich größer als in anderen Ferrocenylboranen.<sup>[17]</sup> Als Folge dieser Wechselwirkung wird die in der Boroluntereinheit von **1** beobachtete  $p_{\pi}$ - $\pi^*$ -Konjugation zumindest teilweise unterbrochen. Somit scheint **2** weniger stark antiaromatisch zu sein, was durch UV/Vis-Spektroskopie bestätigt wurde.<sup>[11,18]</sup> Diese Beobachtungen werden zusätzlich durch die Bindungslängen innerhalb des  $BC_4$ -Rings gestützt. Die B-C-Bindungen [B1-C4: 1.582(3) (1.599) Å; B1-C1: 1.597(3) (1.600) Å] sind länger als in **1** und ähnlich lang wie typische Bor-Kohlenstoff-Einfachbindungen (1.61 Å). Zusätzlich unterscheiden sich die C-



**Abbildung 2.** Molekülstruktur von **2**. Nur ein Molekül der asymmetrischen Einheit ist gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: (Auf BP86/def2-SVP-Niveau berechnete Werte sind kursiv dargestellt.) B1-C1 1.597(3) (1.600), B1-C4 1.582(3) (1.599), C1-C2 1.358(3) (1.379), C2-C3 1.518(3) (1.525), C3-C4 1.353(3) (1.381), Fe1-C<sub>Cp</sub> 2.021(2)–2.068(2) (2.040–2.072), Fe1-B1 2.664 (2.825); C1-B1-C2 103.6(2) (104.5), B1-C1-C2 106.4(2) (106.5), C1-C2-C3 111.8(2) (111.2), C2-C3-C4 110.5(2) (111.4), C3-C4-B1 107.8(2) (106.3).

C-Abstände [C1-C2: 1.358(3) (1.379) Å; C3-C4: 1.353(3) (1.381) Å; C2-C3: 1.518(3) (1.525) Å] deutlich von den entsprechenden Bindungslängen in **1**. Während erstere nur etwas größer als für typische C-C-Doppelbindungen sind (1.32 Å), liegen die letzteren Werte zwischen denen für Einfachbindungen zwischen zwei  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen (1.54 Å) und zwei nichtkonjugierten  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen (1.49 Å). Ähnliche Bindungslängen wurden bei *cis,cis*-1,2,3,4-Tetraphenylbuta-1,3-dien beobachtet (1.356 und 1.484 Å),<sup>[19]</sup> d.h., die Bindungssituation wird am besten durch ein isoliertes Diensystem beschrieben, das durch ein Borzentrum überbrückt ist.

Zur Analyse der Bindungssituationen berechneten wir die Strukturen von **1** und **2** im elektronischen Singulettzustand auf BP86/def2-SVP-Niveau.<sup>[20]</sup> Die wichtigsten geometrischen Daten sind den Legenden zu Abbildung 1 und 2 zu entnehmen. Die Bindungslängen innerhalb des Borolrings von **1** zeigen eine auffallend große Abweichung zwischen theoretischen und experimentellen Werten. Die Rechnungen führen zu wesentlich längeren C-B-Bindungen (1.595 Å) als das Experiment (1.526–1.539 Å), und die theoretisch ermittelten C-C-Bindungslängen (1.380 Å für die kurzen Bindungen und 1.533 Å für die langen Bindungen) unterscheiden sich deutlicher als im Experiment (1.426–1.428 Å bzw. 1.470 Å). Die Struktur von **1** wurde auch unter Anwendung von B3LYP/def2-SVP und RI-MP2/def2-SVP berechnet, um auszuschließen, dass die beobachtete Diskrepanz auf einen Fehler der BP86-Methode zurückzuführen ist. Diese beiden Methoden lieferten für den Borolring sehr ähnliche Bindungslängen wie die Rechnungen mit BP86/def2-SVP.<sup>[21]</sup>

Ebenso wurde **1** im elektronischen Tripletzustand optimiert. Die durch BP86/def2-SVP berechnete Struktur deutet auf eine stärkere Konjugation innerhalb des Borolrings, und die berechneten Bindungslängen (B1-C1/C4: 1.595 Å, C1-C2: 1.459 Å, C2-C3: 1.431 Å) scheinen besser mit den experimentellen Daten übereinzustimmen als die theoretischen Werte für den Singulettzustand. Jedoch ergeben die Rechnungen eine gegenläufige Reihenfolge der C-C-Bindungs-

längen, d. h. C1-C2 > C2-C3, während für die experimentellen Daten C1-C2 < C2-C3 gilt (Abbildung 1). Darüber hinaus ist die Energie des Tripletzustands von **1** bei Rechnungen mit BP86/def2-SVP um 14.1 kcal mol<sup>-1</sup> höher als die des Singulettzustands. Die theoretischen Daten stützen somit die experimentellen Ergebnisse, die auf einen Singulettzustand von **1** hinweisen.

Eine erneute Prüfung der Röntgenstrukturdaten half, die rätselhafte Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment zu verstehen. Dabei zeigte sich, dass **1** Dimere mit bemerkenswert kleinen intermolekularen B-C- und B-H-Abständen bildet. Der Phenylsubstituent am Boratom jedes Borols liegt oberhalb/unterhalb des Boratoms eines benachbarten Borols und ermöglicht somit eine intermolekulare  $\pi$ -Elektronenabgabe von der Phenylgruppe auf das Borzentrum. Der geringste intermolekulare B-C-Abstand innerhalb des Dimers beträgt nur 3.635 Å, aber auch der intermolekulare B-C-Abstand zwischen dem Boratom und einem C(Phenyl)-Atom eines benachbarten Dimers misst nur 3.855 Å (siehe die Hintergrundinformationen). Diese Beobachtungen weisen darauf hin, dass das Boratom in freiem **1** seinen Elektronenmangel über eine intermolekulare  $\pi$ -Elektronenabgabe ausgleicht.

Um den Einfluss der intermolekularen Wechselwirkungen auf die Bindungslängen von **1** abzuschätzen, versuchten wir, ein Dimer (**1**)<sub>2</sub> auf MP2-Niveau zu optimieren, um die intermolekularen Anziehungskräfte zu berechnen. Schon eine partielle Optimierung zeigte, dass die Bindungslängen innerhalb des Borolrings sich ausgehend von den Werten der freien Verbindung **1** den Werten aus der Röntgenstrukturanalyse annäherten. Anschließend berechneten wir die Struktur des Komplexes von **1** mit dem schwachen Elektronendonator CO, um den Effekt einer Elektronenabgabe zum Borol zu simulieren. Der optimierte Komplex **1**-CO weist einen B-C-Abstand von 1.550 Å und eine Bindungsdissoziationsenergie  $D_0 = 17.3$  kcal mol<sup>-1</sup> auf (BP86/def2-SVP). Diese Werte deuten auf eine leicht verlängerte und etwas schwächere Bindung als in H<sub>3</sub>B-CO hin (experimentelle Werte:  $r(B-CO) = 1.534$  Å und  $D_0 = 24.6$  kcal mol<sup>-1</sup>).<sup>[22]</sup> Der Einfluss der B-CO-Bindung auf die Bindungslängen im Borolring ist sehr groß: Die berechneten Bindungslängen von **1**-CO betragen 1.644/1.649 Å für B1-C1/C4, 1.389 Å für C1-C2 und 1.490 Å für C2-C3. Dabei ist jedoch zu beachten, dass die zuletzt genannte Bindung, die relativ weit von der B-CO-Einheit entfernt ist, wesentlich kürzer als im freien Borol (1.533 Å), und damit ähnlich dem experimentellen Wert von **1** (1.470 Å), berechnet wird.

Ebenso wurde **1** auf BP86/def2-SVP-Niveau berechnet, wobei für die C-C- und C-B-Bindungslängen im Borolring die Werte aus der Röntgenstrukturanalyse eingefroren wurden und der Rest des Moleküls optimiert wurde. Die Energiedifferenz zwischen dieser Spezies und der vollständig optimierten Verbindung beträgt bei BP86/def2-SVP nur 5.2 kcal mol<sup>-1</sup> (5.0 kcal mol<sup>-1</sup> bei RI-MP2/def2-SVP). Diese Energie kann leicht durch intermolekulare Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen zwischen den Phenylsubstituenten des Borols, die als  $\pi$ -Donoren wirken, und dem elektronenarmen Boratom bereitgestellt werden. Die Differenz zwischen Theorie und Experiment ist somit kein Anzeichen für einen Fehler in

einer der beiden Methoden. Es ist eher ein interessanter Befund, dass bereits schwache intermolekulare Wechselwirkungen die Bindungslängen innerhalb des Borolrings deutlich beeinflussen. Auf der Grundlage unserer Ergebnisse können wir voraussagen, dass sich die Struktur von **1** in der Gasphase deutlich von derjenigen im festen Zustand unterscheidet. Wie die Rechnungen zeigen, sollte der Borolring von **1** in der Gasphase eine wesentlich stärkere Bindungsalternanz aufweisen. Große Unterschiede zwischen den Bindungslängen in der Gasphase und im festen Zustand wurden bereits früher festgestellt, waren aber auf Bindungen in Donor-Akzeptor-Komplexen beschränkt.<sup>[23]</sup> Ein Beispiel ist der Stickstoff-Bor-Abstand in HCN-BF<sub>3</sub>, der im festen Zustand mehr als 0.8 Å kleiner ist als in der Gasphase (1.638 bzw. 2.473 Å).<sup>[24]</sup>

Anders als bei Verbindung **1**, stimmen die theoretischen und experimentellen Daten für den Borolring in **2** sehr gut überein (Abbildung 2). Die Rechnungen ergeben nahezu die gleichen B-C- und C-C-Abstände wie bei **1**, während die experimentellen Daten einen deutlichen Unterschied dazu aufweisen. Die übrigen berechneten Werte von **2** stimmen ebenfalls gut mit den experimentell ermittelten Daten überein, mit Ausnahme des Fe-B-Abstands (2.825 Å), der deutlich größer ist als der gemessene Wert (2.664 Å). Die Eisen-Bor-Donor-Akzeptor-Bindung sollte nicht sehr stark – und aus diesem Grund im festen Zustand deutlich kürzer – sein, was eine frühere Untersuchung zur Länge von Donor-Akzeptor-Bindungen in der Gasphase und der kondensierten Phase bestätigt.<sup>[23]</sup>

Hier haben wir über die Bestimmung der Röntgenstruktur von Pentaphenylborol (**1**) berichtet, die jahrzehntelang ungeklärt war. Die experimentellen Strukturparameter dieses antiaromatischen Heterocycles mit 4  $\pi$ -Elektronen weichen deutlich von den Ergebnissen der quantenchemischen Rechnungen ab und deuten auf eine unerwartet starke  $p_{\pi}-\pi^*$ -Konjugation zwischen dem ungesättigten,  $sp^2$ -hybridisierten Borzentrum und dem Kohlenstoffgerüst hin. Durch eine erneute Untersuchung der Kristallstruktur konnten diskrete Boroldimere mit kurzen intermolekularen B-C-Kontakten nachgewiesen werden. Auf der Grundlage der quantenchemischen Untersuchungen wurde die Diskrepanz zwischen experimentell und theoretisch bestimmten Bindungslängen für freies **1** auf eine intermolekulare  $\pi$ -Elektronenabgabe benachbarter Phenylgruppen zurückgeführt, welche die Elektronendichte am elektronenarmen Borzentrum erhöht.

Eingegangen am 15. Oktober 2007,  
veränderte Fassung am 22. November 2007  
Online veröffentlicht am 28. Januar 2008

**Stichwörter:** Antiaromatizität · Bor · Borole ·  
Dichtefunktionalrechnungen ·  
Intermolekulare Wechselwirkungen

[1] a) K. Krogh-Jespersen, D. Cremer, J. D. Dill, J. A. Pople, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2589–2594; b) S. M. van der Kerk, P. H. M. Budzelaar, A. van der Kerk-van Hoof, G. J. M. van der Kerk, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 61; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 48; c) C. Pues, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 306–307; *Angew. Chem. Int.*

*Ed. Engl.* **1984**, *23*, 313–314; d) J. J. Eisch, B. Shafii, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2526–2528; e) J. J. Eisch, B. Shafii, J. D. Odom, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1847–1853, zit. Lit.; f) H. Braunschweig, I. Fernández, G. Frenking, K. Radacki, F. Seeler, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5307–5310; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5215–5218; g) H. Braunschweig, T. Herbst, D. Rais, F. Seeler, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7627–7629; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7461–7463.

[2] a) J. J. Eisch, N. K. Hota, S. J. Kozima, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4575–4576; b) G. E. Herberich, B. Buller, B. Hessner, W. Oschmann, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *195*, 253–259; c) J. J. Eisch, J. E. Galle, S. Kozima, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 379–385; d) P. J. Fagan, E. G. Burns, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2979–2981; e) J. J. Eisch, J. E. Galle, B. Shafii, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1990**, *9*, 2342–2349; f) P. J. Fagan, W. A. Nugent, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1880–1889; g) S. Kim, K. Song, S. Ook, J. Ko, *Chem. Commun.* **2004**, 68–69.

[3] a) J. J. Eisch, J. E. Galle, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4436–4437; b) J. J. Eisch, J. E. Galle, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *127*, C9–C13; c) A. J. Ashe III, F. J. Drone, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1879–1880; d) Y. Sugihara, T. Yagi, I. Murata, A. Imamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1479–1481; e) A. J. Ashe III, J. W. Kampf, W. Klein, R. Rousseau, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1112–1113; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1065–1066; f) J. Schulman, R. L. Disch, *Organometallics* **2000**, *19*, 2932–2936.

[4] M. Saunders, R. Berger, A. Jaffe, J. M. McBride, J. O'Neill, R. Breslow, J. M. Hoffman, Jr., C. Perchonock, E. Wasserman, R. S. Hutton, V. J. Kuck, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3017–3018.

[5] a) H. J. Wörner, F. Merkt, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 299–302; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 293–296; b) H. J. Wörner, F. Merkt, *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 034303.

[6] E. Wasserman, R. S. Hutton, *Acc. Chem. Res.* **1977**, *10*, 27–32.

[7] a) M. J. S. Dewar, R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5836–5837; b) J. Feng, J. Leszczynski, B. Weiner, M. C. Zerner, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4648–4655; c) M. N. Glukhovtsev, B. Reindl, P. von R. Schleyer, *Mendeleev Commun.* **1993**, *3*, 100–112; d) P. von R. Schleyer, C. Märker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. Eikema Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317–6318; e) H. Jiao, P. von R. Schleyer, Y. Mo, M. A. McAllister, T. T. Tidwell, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7075–7083; f) V. Gogonea, P. von R. Schleyer, P. R. Schreiner, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2045–2049; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 1945–1948; g) K. B. Wiberg, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1317–1331; h) A. D. Allen, T. T. Tidwell, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1333–1348.

[8] Beispiele: a) R. Breslow, H. W. Chang, R. Hill, E. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1112–1119; b) J. B. Lambert, L. Lin, V. Rassolov, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1487–1489; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1429–1431; c) M. Otto, D. Scheschke, T. Kato, M. M. Midland, J. B. Lambert, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2379–2380; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2275–2276.

[9] a) E. J. P. Malar, K. Jug, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 417–426; b) P. von R. Schleyer, P. K. Freeman, H. Jiao, B. Goldfuss, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 332–335; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 337–340; c) M. K. Cyranski, T. M. Krygowski, A. R. Katritzky, P. von R. Schleyer, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1333–1338.

[10] G. E. Herberich, U. Englert, M. Hostalek, R. Laven, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 17–23.

[11] Der experimentelle Teil einschließlich Synthese, vollständiger Charakterisierung und spektroskopischer Daten aller Verbindungen, ebenso wie Abbildungen der UV/Vis-Spektren steht als Hintergrundinformationen zur Verfügung.

[12] Experimentelle Details zur Strukturbestimmung finden sich in den Hintergrundinformationen. CCDC-650933 (**1**) und -650934 (**2**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich..

[13] Die kristallographischen Daten waren von ausgezeichneter Qualität und lieferten ungeachtet der hohen Symmetrie von **1** keinen Hinweis auf eine Fehlordnung im Kristall. Vor dem Hintergrund der Probleme bei der Lösung der Kristallstruktur von  $\text{MesBC}_2\text{Mes}_2$  ( $\text{Mes} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ),<sup>[1d]</sup> sollte erwähnt werden, dass die Zuordnung der Bor- und Kohlenstoffatome im zentralen Ring von **1** zweifelsfrei aufgrund der beobachteten Bindungslängen und -winkel sowie über die nahezu isotropen Schwingungsellipsoide getroffen werden konnte.

[14] Kursiv gedruckte Werte stammen aus Rechnungen, die weiter unten diskutiert werden.

[15] P. A. Chase, W. E. Piers, B. O. Patrick, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12911–12912.

[16] Verbindung **2** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1$  mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit, wobei eine C-gebundene Phenyleinheit eines Moleküls geringfügig fehlgeordnet ist. Daher wurde nur die Struktur des anderen Moleküls diskutiert.

[17] Die deutlichsten Wechselwirkungen wurden bis jetzt von Jäkle et al. für ein oxidiertes Diboradiferrocen berichtet ( $\alpha^* = 22.6^\circ$ ; K. Venkatasubbaiah, I. Nowik, R. H. Herber, F. Jäkle, *Chem. Commun.* **2007**, 2154–2156) sowie von Wagner et al. für  $\text{FcBBr}_2$  ( $\alpha^* = 18.9^\circ$  und  $17.7^\circ$ ; M. Scheibitz, M. Bolte, J. W. Bats, H.-W. Lerner, I. Nowik, R. H. Herber, A. Krapp, M. Lein, M. C. Holthausen, M. Wagner, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 584–603).

[18] Während die Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen in **1** eine charakteristische Bande im sichtbaren Bereich bewirkt (561 nm,  $\varepsilon = 361 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), ist die entsprechende Absorption in **2** deutlich blauverschoben (390 nm,  $\varepsilon = 2175 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) und somit in einem Bereich des Spektrums, der für entsprechende Basenaddukte typisch ist.<sup>[1c]</sup>

[19] J. W. Bats, B. Urschel, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2006**, *62*, 748–750.

[20] Alle Rechnungen wurden auf BP86-Niveau (a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100; b) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824) unter Verwendung des def2-SVP-Basisatzes (F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305) mit dem Gaussian03-Programmpaket (rev. D.01) von M. J. Frisch et al. ausgeführt (vollständiges Zitat in den Hintergrundinformationen).

[21] Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ]: B3LYP/def2-SVP-Niveau: B1-C1/C4 1.588, C1-C2 1.363, C2-C3 1.533; RI-MP2/def2-SVP-Niveau: B1-C1/C4 1.587, C1-C2 1.374, C2-C3 1.516. Bei der zuletzt genannten Rechnung wurde das Programm TURBO-MOLE (v5.90) verwendet (R. Ahlrichs, M. Baer, M. Haeser, H. Horn, C. Koelman, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165–169).

[22] a) A. C. Venkatachar, R. C. Taylor, R. L. Kuczkowski, *J. Mol. Struct.* **1977**, *38*, 17–23; b) S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. F. Lieberman, J. L. Holmes, R. D. Levin, W. G. Mallard, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**, *17*, Suppl. 1.

[23] V. Jonas, G. Frenking, M. T. Reetz, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8741–8753.

[24] W. A. Burns, K. R. Leopold, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11622–11623.