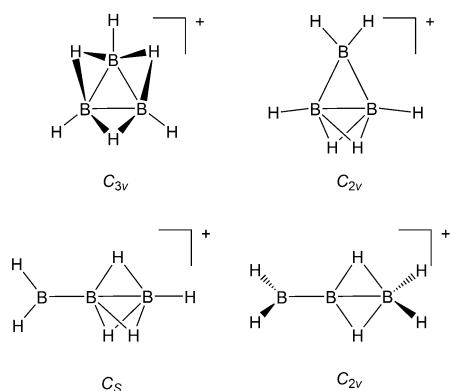


# Synthese und Charakterisierung eines doppelt basenstabilisierten $\text{B}_3\text{H}_6^+$ -Analognons\*\*

Nikola Schulenberg, Hubert Wadeppohl und Hans-Jörg Himmel\*

Seit langem besteht Interesse an der elektronischen Struktur kleiner cyclischer Borverbindungen.<sup>[1]</sup> Das einfache Borhydrid  $\text{B}_3\text{H}_6^+$ , welches isoelektronisch zu dem kleinsten organischen Aromaten, dem  $2\pi$ -System  $\text{C}_3\text{H}_3^+$ , ist, konnte allerdings noch nicht hergestellt werden. Seine mögliche Struktur wurde in einer Reihe quantenchemischer Rechnungen mit Methoden unterschiedlicher Niveaus untersucht.<sup>[2,3]</sup> Diese Rechnungen prognostizierten eine nichtplanare  $C_{3v}$ -symmetrische Struktur mit drei verbrückenden Wasserstoffatomen als globales Energieminimum (siehe Schema 1). Die  $D_{3h}$ -symmetrische planare Form repräsentiert kein Energieminimum und liegt energetisch ca. 175 kJ mol<sup>-1</sup> höher.  $\text{B}_3\text{H}_6^+$  wurde daher zum „ersten dreigliedrigen nichtplanaren  $2\pi$ -Aromaten“ erklärt.<sup>[2a]</sup>

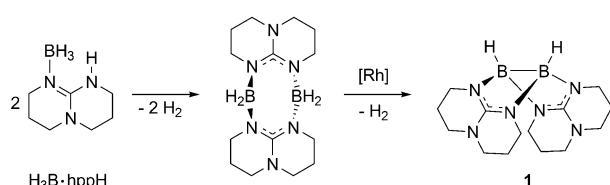


Schema 1. Die berechneten Strukturen der Energieminima von  $\text{B}_3\text{H}_6^+$ .

Korkin, Schleyer und McKee berücksichtigten in ihren Rechnungen auch andere Isomere.<sup>[3]</sup> Sie fanden insgesamt vier Energieminima, deren Strukturen in Schema 1 gezeigt sind. Entsprechend ihren Rechnungen liegt das  $C_{2v}$ -symmetrische Isomer mit einem  $\text{B}_3$ -Ring und einer kurzen (150.1 pm) und zwei längeren B-B-Bindungen (184.9 pm)

sowie zwei verbrückenden Wasserstoffatomen energetisch 49 kJ mol<sup>-1</sup> höher als das globale  $C_{3v}$ -symmetrische Minimum. In zwei weiteren  $C_s$  und  $C_{2v}$ -symmetrischen Isomeren wird eine B-B-B-Kette gebildet. Bis heute wurde weder eines dieser Isomere noch ein Derivat von  $\text{B}_3\text{H}_6^+$  strukturell charakterisiert. Wir berichten hier über die Synthese und vollständige Charakterisierung eines doppelt basenstabilisierten  $\text{B}_3\text{H}_6^+$ -Analognons.

In unseren Untersuchungen benutzten wir das doppelt basenstabilisierte Diboran(4)  $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$  (**1**), das, wie bereits beschrieben, durch katalytische Dehydrierung des Addukts  $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{hppH}$  (Schema 2) hergestellt wird.<sup>[4]</sup> Kürzlich berichteten wir über verschiedene Aspekte der Reaktivität von **1**. Es wurde beispielsweise gezeigt, dass Sulfurierung  $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2(\mu\text{-S})$  ergibt,<sup>[5]</sup> während Protonierung zu dem kationischen  $\text{B}_2\text{H}_5^+$ -Analogon  $[\text{B}_2\text{H}_5(\mu\text{-hpp})]_2^+$  führt.<sup>[6]</sup> Darüber hinaus wurden die Komplexe  $[\{\text{HB}(\mu\text{-hpp})\}_2\text{ZnX}_2]$  und  $[\{\text{HB}(\mu\text{-hpp})\}_2\text{ZnMe}_2]$  jeweils als Produkte der Reaktion mit Zinkhalogeniden  $\text{ZnX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) und Dimethylzink isoliert.<sup>[7]</sup> Diese Reaktionen zeigen den stark nukleophilen Charakter von **1**. Angesichts dieser Reaktivität überprüften wir die Reaktion zwischen **1** und dem Kation  $\text{BR}_2^+$  ( $\text{R} = \text{H}$  oder Alkyl).



Schema 2. Synthese des doppelt basenstabilisierten Diboran(4)  $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ .  $\text{hppH} = 1,3,4,6,7,8\text{-Hexahydro-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidin}$ .

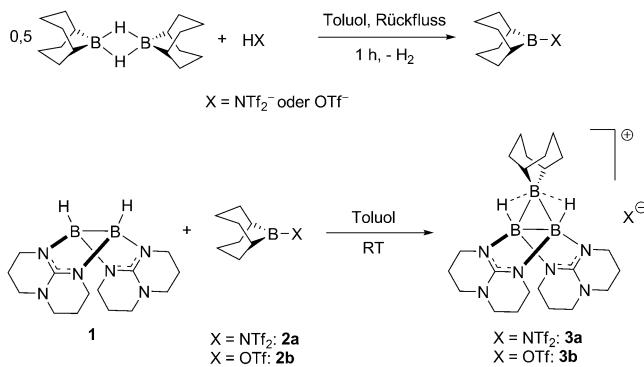
In unseren Untersuchungen setzten wir **1** mit *N*-Borabicyclo[3.3.1]nonan-9-yl(9-BBN)-bis(trifluormethansulfonyl)-imid (**2a**) und -trifluormethansulfonat (**2b**) ein (Schema 3), die als leicht zugängliche Quellen eines stark elektrophilen Boronium-Ions bekannt sind.<sup>[8]</sup> In der Tat beobachteten wir jeweils die Bildung eines einzigen Reaktionsprodukts.

Beide Salze **3a** und **3b** konnten aus Toluol oder einem Gemisch von Toluol und Petrolether (40/60) kristallisiert werden. Allerdings konnte nur für die Kristalle von **3b** eine qualitativ hochwertige Röntgenkristallstrukturanalyse erhalten werden. Die Elementarzelle enthält zwei leicht verschiedene kationische Einheiten mit  $\text{B}_3$ -Ringen. Abbildung 1 a zeigt die Struktur, während in Abbildung 1 b die zentralen  $\text{B}_3$ -Ringe beider Moleküle zusammen mit der Nummerierung im Detail zu sehen sind. Die B-B-Bindung zwischen den Bor-

[\*] N. Schulenberg, Prof. Dr. H. Wadeppohl, Prof. Dr. H.-J. Himmel  
Anorganisch-Chemisches Institut  
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg  
Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)  
E-Mail: hans-jorg.himmel@aci.uni-heidelberg.de

[\*\*] Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Unterstützung, teilweise durch das Schwerpunktprogramm SP 1178 („Ladungsdichte“), der Landesgraduiertenförderung Baden-Württemberg (LGF) für die Gewährung eines Stipendiums für N.S., M. Vasyllyeva für Laborarbeit sowie Prof. Dr. A. Berndt und Prof. Dr. W. Siebert für wertvolle Diskussionen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201104834> zu finden.



Schema 3. Synthese von **3a** und **3b**.

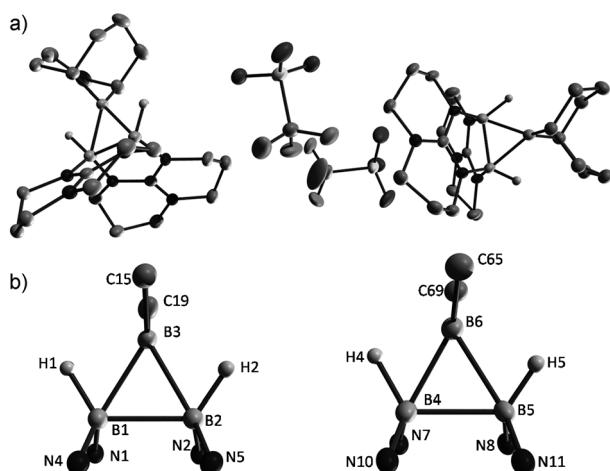


Abbildung 1. a) Molekülstruktur von **3b** (ohne C-gebundene Wasserstoffatome). Schwingungssellipsoide wurden bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet. b) Bor-Dreiecke beider Moleküle im Detail, nur die Bor-gebundenen Atome werden gezeigt. Ausgewählte Abstände [pm]: B1-B2 184.9(5), B1-B3 181.9(5), B2-B3 178.4(5), B4-B5 184.2(5), B4-B6 178.0(5), B5-B6 184.1(5), B1-H1 115(3), B2-H2 116(4), B4-H4 119(4), B5-H5 108(4).

atomen, die durch die beiden hpp-Substituenten verbrückt sind, verlängert sich deutlich von 177.2(3) pm in **1** auf 184.9(5)/184.2(5) pm in **3b**. Die B-B-Bindungen, welche an die 9-BBN-Einheit gebunden sind, betragen 181.9(5) und 178.4(5) pm im ersten und 178.0(5) und 184.1(5) pm im zweiten Molekül. Die Bor-gebundenen Wasserstoffatome wurden vollständig verfeinert, wobei das Vorliegen unsymmetrischer B-H...B-Brücken festgestellt wurde. Die B-B-H-Winkel (122(2)/124(2)° und 124(2)/119(2)°) sind signifikant kleiner als in **1** (Kristallstruktur und IR-Abschätzung: 127/132° und 132°).<sup>[6]</sup> Zusammen mit den kleinen Abständen zu dem Boratom der 9-BBN-Einheit deutet dies auf eine zusätzliche Stabilisierung durch die Wasserstoffatome hin.

Im Gegensatz zu dem Infrarot-Spektrum von **1** gibt es in den Spektren von **3a** und **3b** keine Banden, die den terminalen B-H-Valenzschwingungen zuzuordnen sind (Abbildung 2). Stattdessen erscheint eine zusätzliche starke Absorption bei 1614 (für **3a**)/1610 (für **3b**) cm<sup>-1</sup>, welche das Vorliegen von B-H-B-Brücken anzeigt. Diese Schwingungen

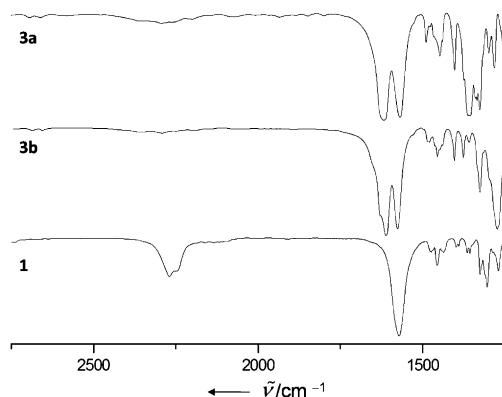


Abbildung 2. Infrarot-Spektren (KBr-Pressling, Transmission) von **3a**, **3b** und **1**.

liegen sehr nahe an den  $\nu(\text{CN})$ -Wellenzahlen bei 1571 cm<sup>-1</sup> (für **1**), 1565 cm<sup>-1</sup> (für **3a**) und 1574 cm<sup>-1</sup> (für **3b**).

Im ESI<sup>+</sup>-Massenspektrum wurde ein Signal bei  $m/z$  421.2 für das  $[M-\text{NTf}_2]^+$ - und  $[M-\text{OTf}]^+$ -Kation gefunden. Die <sup>1</sup>H- und <sup>11</sup>B-NMR-Spektren von **3a** und **3b** sind jeweils ähnlich. Abbildung 3 zeigt exemplarisch jene von **3a**. Das <sup>11</sup>B-<sup>{1}H</sup>-NMR-Spektrum enthält ein scharfes Singulett bei  $\delta$  = -1.87 ppm, welches bei zugelassener Kopplung zu <sup>1</sup>H zum Dublett aufspaltet. Die chemische Verschiebung ist typisch für vierfach koordiniertes Bor, und das Signal kann den hpp-gebundenen Boratomen zugeordnet werden. Zusätzlich wurde ein breites Signal ungefähr bei  $\delta$  = 39 ppm detektiert (Halbwertsbreite ca. 5.4 ppm), welches von dem Boratom der 9-BBN-Einheit herrührt. In den <sup>11</sup>B-entkoppelten <sup>1</sup>H-NMR-Spektren findet sich je ein Signal für die Bor-gebundenen Wasserstoffatome bei  $\delta$  = 2.31 ppm (für **3a**) und bei  $\delta$  = 2.38 ppm (für **3b**).

Um weitere Informationen über die Bindungsverhältnisse zu bekommen, wurden quantenchemische Rechnungen für die Modellverbindung  $[(\text{HB}(\mu\text{-hpp}))_2\text{BH}_2]^+$  durchgeführt. Mit RI-MP2/def2-TZVPP<sup>[9]</sup> wurde eine nahezu symmetrische Struktur erhalten, während mit B3LYP/6-311++G(d,p)<sup>[10]</sup> ein unsymmetrisches B<sub>3</sub>-Dreieck resultierte. Im Fall von B3LYP wurde eine Frequenzrechnung durchgeführt, um si-

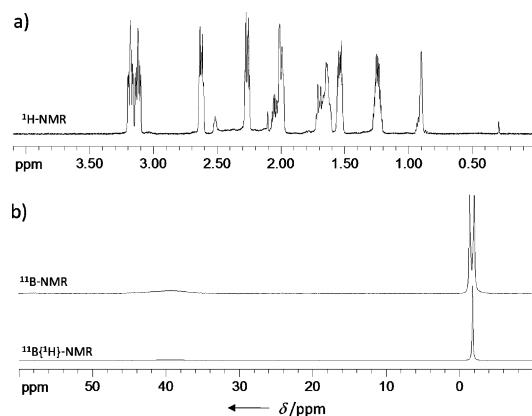


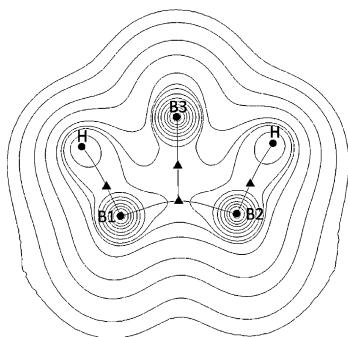
Abbildung 3. NMR-Spektren von **3a**: a) <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ); b) <sup>11</sup>B-<sup>{1}H</sup>-NMR (128 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ).

cherzustellen, dass es sich dabei um ein echtes Energieminimum ohne imaginäre Frequenzen handelt. Wenn die Struktur in  $C_2$ -Symmetrie optimiert wird, ergibt sich eine imaginäre Frequenz, die zu der Schwingung der  $\text{BH}_2$ -Gruppe zwischen H1 und H2 gehört. Dies deutet auf einen Übergangszustand hin. In Tabelle 1 werden ausgewählte experimentell bestimmte Parameter mit den berechneten Parametern verglichen.

**Tabelle 1:** Vergleich ausgewählter Parameter (Bindungslängen in pm, Bindungswinkel in Grad) für **3b** mit berechneten Parametern für  $[\{\text{HB}(\mu\text{-hpp})\}_2\text{BH}_2]^+$ .

	exp.	RI-MP2/ def2- TZVPP	B3LYP/ 6-311 + + G(d,p)
B1-B2/B4-B5	184.9(5)/184.2(5)	181.8	183.3
B1-B3/B4-B6	181.9(5)/178.0(5)	178.1	175.9
B2-B3/B5-B6	178.4(5)/184.1(5)	178.0	182.6
B3-C15/B6-C65	158.4(5)/159.1(5)	–	–
B3-C19/B6-C69	158.8(5)/158.4(5)	–	–
B-N (Ø)	151.4	151.5/151.7	152.8
B1-H1/B4-H4	115(3)/119(4)	124.2	122.5
B2-H2/B5-H5	116(4)/108(4)	124.3	125.9
B3...H1/B6...H4	166(4)/153(4)	156.4	172.1
B3...H2/B6...H5	164(4)/171(4)	156.0	148.0
B1-B2-B3/B4-B5-B6	60.08(19)/57.8(2)	59.3	57.5
B2-B3-B1/B5-B6-B4	61.74(19)/61.1(2)	61.4	61.5
B3-B1-B2/B6-B4-B5	58.18(18)/61.1(2)	59.3	61.1
B1-B2-H2/B4-B5-H5	124.3(18)/124(2)	118.3	116.9
B2-B1-H1/B5-B4-H4	121.6(18)/119.3(17)	118.4	122.7

Die Topologie der Elektronendichtevertteilung in  $[\{\text{HB}(\mu\text{-hpp})\}_2\text{BH}_2]^+$  ist in Abbildung 4 dargestellt. Die bindungskritischen Punkte sind hervorgehoben. Es befinden sich vier bindungskritische Punkte in der  $\text{B}_3$ -Ebene, zwei entlang der B1/B2-H-Bindungen, eine zwischen B1 und B2 sowie eine weitere in der Mitte des  $\text{B}_3$ -Rings. Der B1-B2-Bindungspfad ist signifikant in Richtung B3 gebogen, was eine 3-Zentren-2-Elektronen-Bindung anzeigt. Das Vorliegen einer geschlos-



**Abbildung 4:** Topologie der Elektronendichtevertteilung von  $[\{\text{HB}(\mu\text{-hpp})\}_2\text{BH}_2]^+$  (RI-MP2/def2-TZVPP) und Bindungspfade in der Ebene, die von den drei Boratomen definiert wird. Elektronendichte (gemittelt, in  $\text{e}\text{\AA}^{-3}$ ) an den (3, -1)-bindungskritischen Punkten (Dreiecke): 0.152 (B-H), 0.128 (B1-B2), 0.118 (B1-B2-B3). Linien bei 0.004, 0.008, 0.02, 0.04, 0.08, 0.11, 0.13, 0.2, 0.4, 0.8, 2, 4, 8, 20, 40, 80, 200, 400, 800  $\text{e}\text{\AA}^{-3}$ .

senen B-B-B-Dreizentrenbindung ist im Einklang mit einem  $\sigma$ -aromatischen Charakter. Die Bindungssituation ist daher vergleichbar mit der in dem  $\text{B}_3\text{H}_8^-$ -Anion.<sup>[11,12]</sup>

Schließlich berechneten wir die Elektronenaffinität des Modell-Kations  $[\{\text{HB}(\mu\text{-hpp})\}_2\text{BH}_2]^+$ . Unter Verwendung von B3LYP/6-311++G(d,p) ergab sich ein  $\Delta H^0$ -Wert von -2.3 eV für die Aufnahme eines Elektrons, wobei das neutrale Radikal entsteht. Der  $\Delta H^0$ -Wert für die Aufnahme eines zweiten Elektrons unter Entstehung des Monoanions liegt nahe Null.

Diese Ergebnisse weisen auf eine interessante chemische Reaktivität des synthetisierten  $\text{B}_3\text{H}_6^+$ -Analogs hin, die Bestandteil nachfolgender Arbeiten sein wird.

## Experimentelles

Die Reaktionen wurden unter Ar-Atmosphäre und unter Verwendung der Standard-Schlenk-Techniken durchgeführt. Alle Lösungsmittel wurden vor ihrer Benutzung sorgfältig nach den Standardverfahren getrocknet. Die Synthese von  $[\{\text{HB}(\mu\text{-hpp})\}_2$  (**1**) wurde entsprechend Lit. [5] durchgeführt.

**2a:** 9-BBN-Dimer (67 mg, 0.55 mmol des Monomers) und Bis(trifluormethansulfonyl)imid (140 mg, 0.50 mmol) wurden in Toluol (1 mL) gelöst und 1 h unter Rückfluss gekocht. Die Lösung wurde ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt.

**2b:** 9-BBN-Dimer (134 mg, 1.10 mmol des Monomers) und Trifluormethansulfosäure (89  $\mu\text{L}$ , 1.00 mmol) wurden in Toluol (1.5 mL) gelöst und 1 h unter Rückfluss gekocht. Die Lösung wurde ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt.

**3a:** Die Lösung von **2a** wurde langsam zu einer Suspension von **1** (150 mg, 0.50 mmol) in Toluol (10 mL) gegeben. Nach 2 h Röhren bei RT wurde die Lösung filtriert, etwas eingeengt und bei 3°C gelagert. Nach einigen Tagen kristallisierte reines **3a** in 31 % Ausbeute aus (107 mg, 0.15 mmol). C,H,N-Analyse (%) für  $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{B}_3\text{F}_6\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$  (701.17 g mol<sup>-1</sup>): ber. C 41.11, H 5.75, N 13.98; gef. C 39.93, H 5.59, N 13.25. <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 600 MHz):  $\delta$  = 3.20–3.10 (m, 8H,  $\text{CH}_2\text{-N}$ ), 2.64–2.60 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{-N}$ ), 2.31 (bs, 2H, B-H), 2.28–2.24 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{-N}$ ), 2.07–1.98 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ <sub>9-BBN</sub>), 1.72–1.60 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ <sub>9-BBN</sub>), 1.55–1.52 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ <sub>hpp</sub>), 1.27–1.20 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ <sub>hpp</sub>), 0.90 ppm (bs, 2H, CH-B). <sup>13</sup>C<sup>[1]</sup>H-NMR (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 156.5 (C<sub>quart</sub>), 121.2 (q, <sup>1</sup>J(C,F) = 322 Hz, CF<sub>3</sub>), 54.8 ( $\text{CH}_2\text{-N}$ ), 43.3 ( $\text{CH}_2\text{-N}$ ), 35.7 ( $\text{CH}_2$ <sub>9-BBN</sub>), 24.9 ( $\text{CH}_2$ <sub>9-BBN</sub>), 22.5 (bs, CH-B), 21.5 ppm ( $\text{CH}_2$ <sub>hpp</sub>). <sup>11</sup>B-NMR (128 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 38.98 (bs, Halbwertsbreite ca. 5.4 ppm, B<sub>9-BBN</sub>), -1.87 ppm (d, <sup>1</sup>J(B,H) = 79.9 Hz, B<sub>hpp</sub>). <sup>19</sup>F-NMR (375 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = -80.34 ppm (CF<sub>3</sub>). IR (KBr):  $\nu$  = 2979 (m; C-H val.), 2947 (s; C-H val.), 2915 (s; C-H val.), 2886 (s; C-H val.), 2689 (w), 2655 (w), 2290 (w), 1614 (s; B-H-B), 1565 (s; C=N val.), 1486 (w), 1444 (m), 1400 (m), 1359 (s), 1352 (s), 1323 (s), 1296 (w), 1280 (m), 1225 (s), 1198 (s), 1140 (s), 1054 (s) cm<sup>-1</sup>. MS (ESI<sup>+</sup>): *m/z* (%): 421.2 (67) [M-NTf<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 299.4 (100) [1-H]<sup>+</sup>.

**3b:** Die Lösung von **2b** wurde langsam zu einer Suspension von **1** (300 mg, 1.00 mmol) in Toluol (12 mL) gegeben. Nach 2 h Röhren bei RT wurde die Lösung filtriert und etwas eingeengt. Das Produkt wurde durch Zugabe von Petrolether (40/60) ausgefällt. Nach Filtration und Trocknen im Vakuum erhielt man einen farblosen Feststoff in 30 % Ausbeute (170 mg, 0.30 mmol). Kristalle für die Kristallstrukturanalyse wurden durch Überschichten einer Toluol-Lösung mit Petrolether (40/60) bei 3°C erhalten. C,H,N,-Analyse (%) für  $\text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{B}_3\text{F}_6\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$  (570.10 g mol<sup>-1</sup>): ber. C 48.46, H 7.07, N 14.74, gef. C 47.24, H 6.88, N 14.44. <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 3.42–3.37 (m, 8H,  $\text{CH}_2\text{-N}$ ), 2.65–2.62 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{-N}$ ), 2.38 (bs, 2H, B-H), 2.30–2.26 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{-N}$ ), 2.09–2.01 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ <sub>9-BBN</sub>), 1.75–1.68 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ <sub>9-BBN</sub>), 1.58–1.53 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ <sub>hpp</sub>), 1.33–1.26 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ <sub>hpp</sub>), 1.04 ppm (bs, 2H, CH-B). <sup>13</sup>C<sup>[1]</sup>H-NMR (150 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 157.7 (C<sub>quart</sub>), 45.9 ( $\text{CH}_2\text{-N}$ ), 43.3 ( $\text{CH}_2\text{-N}$ ), 35.7 ( $\text{CH}_2$ <sub>9-BBN</sub>), 25.1 ( $\text{CH}_2$ <sub>9-BBN</sub>),

22.5 (bs, CH-B), 21.7 ppm (CH<sub>2</sub>hpp). <sup>11</sup>B NMR (128 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 39.05 (bs, Halbwertsbreite ca. 5.4 ppm, B<sub>9-BBN</sub>), -1.73 ppm (d, <sup>1</sup>J-B,H = 80.6 Hz, B<sub>hpp</sub>). <sup>19</sup>F-NMR:  $\delta$  = -77.80 ppm (s, CF<sub>3</sub>). IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2940 (m; C-H val.), 2918 (m; C-H val.), 2880 (s; C-H val.), 2840 (s; C-H val.), 2686 (w), 2657 (w), 2293 (w; B-H val.), 1626 (s), 1610 (s; B-H-B), 1574 (s; C=N val.), 1476 (w), 1453 (w), 1401 (m), 1374 (m), 1356 (w), 1323 (s), 1270 (s), 1222 (m), 1236 (m), 1222 (s), 1146 (6), 1109 (w), 1068 (m), 1051 (m), 1031 (s) cm<sup>-1</sup>. MS (ESI<sup>+</sup>): *m/z* (%): 421.2 (54) [M-OTf]<sup>+</sup>, 301.4 (100) [1+H]<sup>+</sup>.

Kristallstrukturdaten für **3b**: C<sub>23</sub>H<sub>40</sub>B<sub>3</sub>F<sub>3</sub>N<sub>6</sub>O<sub>3</sub>S,  $M_r$  = 570.10, 0.40  $\times$  0.25  $\times$  0.10 mm<sup>3</sup>, monoklin, Raumgruppe  $P2_{1/n}$ ,  $a$  = 13.206(9),  $b$  = 28.39(2),  $c$  = 14.501(10) Å,  $\beta$  = 91.84(1)°,  $V$  = 5434(6) Å<sup>3</sup>,  $Z$  = 8,  $\rho_{ber}$  = 1.394 Mg m<sup>-3</sup>, Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung (graphitmonochromatisiert,  $\lambda$  = 0.71073 Å),  $T$  = 100 K,  $\theta$ -Bereich 2.0 bis 27.9°. Reflexe gemessen 110786, unabhängig 22952,  $R_{int}$  = 0.0571. Endgültige *R*-Indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]:  $R_1$  = 0.0610,  $wR_2$  = 0.1624. H-Atome an B verfeinert.

CCDC-833477 (**3b**) enthält 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.

Details der quantenchemischen Rechnungen: siehe die Hintergrundinformationen. Das Programm AIM 2000<sup>[13]</sup> wurde benutzt, um die Elektronendichtevertteilung von  $\{[HB(\mu\text{-}hpp)}_2BH_2\}^+$  zu berechnen.

Ein eingegangen am 12. Juli 2011  
Online veröffentlicht am 16. September 2011

**Stichwörter:** Bor · Guanidine · Hydride · Kleine Ringe

- [1] Siehe zum Beispiel: a) H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1358–1360; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1329–1331; zit. Lit.; b) A. Neu, K. Radacki, P. Paetzold, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1358–1360; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1281–1283; c) C. Präsang, A. Mlodzianowska, Y. Sahin, M. Hofmann,

- G. Geiseler, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3529–3531; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3380–3382; d) Y. Sahin, A. Ziegler, T. Happel, H. Meyer, M. J. Bayer, H. Pritzkow, W. Massa, M. Hofmann, P. von R. Schleyer, W. Siebert, A. Berndt, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *680*, 244–256; zit. Lit.; e) M. Hofmann, A. Berndt, *Heteroat. Chem.* **2006**, *17*, 224–237.
- [2] a) E. D. Jemmis, G. Subramanian, G. N. Srinivas, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7939–7941; b) E. D. Jemmis, G. Subramanian, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 6559–6561.
- [3] A. A. Korkin, P. von R. Schleyer, M. L. McKee, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 961–977.
- [4] O. Ciobanu, P. Roquette, S. Leingang, H. Wadeohl, J. Mautz, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 4530–4534.
- [5] N. Schulenberg, O. Ciobanu, E. Kaifer, H. Wadeohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 5201–5210.
- [6] O. Ciobanu, E. Kaifer, M. Enders, H.-J. Himmel, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5646–5649; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5538–5541.
- [7] N. Schulenberg, S. Litters, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2657–2661.
- [8] A. Prokofjevs, J. W. Kampf, E. Vedejs, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 2146–2149; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2098–2101.
- [9] a) F. Weigend, M. Häser, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 331–340; b) F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 143–152.
- [10] a) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789; b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5653.
- [11] C. R. Peters, C. E. Nordman, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 5758–5758.
- [12] M. Sironi, M. Raimondi, D. L. Cooper, J. Gerratt, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 10617–10623.
- [13] AIM 2000, Version 2.0, Copyright 2002 Build: 2.04, Programm entworfen von Friedrich Biegler-König und Jens Schönbohm, fachliche Beratung von R. F. W. Bader, McMaster-Universität, Hamilton, Kanada.