

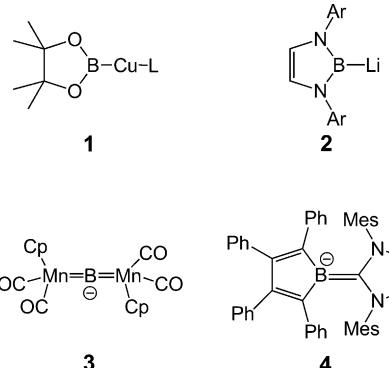
„Umpolung“ von Bor im $[B(CN)_4]^-$ Anion durch Reduktion zum Dianion $[B(CN)_3]^{2-}$ **

Eduard Bernhardt,* Vera Bernhardt-Pitchougina, Helge Willner* und Nikolai Ignatiev

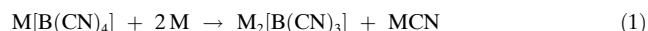
Professor Reint Eijken zum 65. Geburtstag gewidmet

Spezies mit nukleophilem Boratom, die z.B. bei der Hydrolyse Protonen in die hydridischen H-Atome von B-H-Bindungen umwandeln, werden schon lange untersucht. So ist nukleophiles Bor in Metallboriden (z.B. $MgB_2^{[1]}$) und Clustern (z.B. $[B_{11}H_{13}]^{2-}$ ^[2]) recht häufig – in der restlichen Bor-Chemie aber eher selten.^[3,4] Krause berichtete schon 1924 über die ersten Verbindungen mit einem nukleophilen Boratom.^[5,6] Bei der Reaktion von Natrium mit Triphenylbor in Diethylether wurde die Bildung von gelbem „ $NaBPh_3$ “ angenommen. Diese Reaktion ließ sich später aufklären,^[7] wonach „ $NaBPh_3$ “ als Dimer zu formulieren ist (z.B. $Na_2[BPh_3-C_6H_5=BPh_2]$, $Na_2[BPh_3-C_6H_4-BPh_2]$, Schema S1). Als Zwischenstufe bei der Reaktion von Natrium mit Triphenylbor bildet sich tatsächlich $[BPh_3]^-$,^[8] wobei die Radikal-anionen $[BAr_3]^-$ generell instabil sind.^[8,9] Nur das Radikal-anion mit Mesityl-Liganden am Bor ist isolierbar, da die Dimerisierung sterisch gehindert ist.^[10,11] Das blaue $[Li([12]Krone-4)]_2[BMes_3]$ ist bis 230°C stabil, und seine Struktur wurde durch Röntgenstrahlbeugung aufgeklärt.^[10] Die Dianionen $[B(C_{10}H_7)_3]^{2-}$ ^[12,13] und $[BMes_3]^{2-}$ ^[14] sind kaum charakterisiert, und ihre Existenz ist fraglich.^[7] Auch die Angaben zu $[Ph_2B]^-$,^[15] $[Bu_2B]^-$,^[16] und $[Bu_2BNEt_3]^-$ ^[17,18] erwiesen sich als zweifelhaft.^[3,19-22] Dennoch wurden in den vergangenen 20 Jahren neben „ $(C_6H_{11})_3PBH_2Li$ “ als Intermediat^[23,24] auch weitere Beispiele für nukleophile Bor-Spezies beschrieben (Schema 1), die umfassend charakterisiert sind und Anwendungen in der organischen Synthese finden.^[3,4]

Nachfolgend stellen wir ein beispielloses Dianion in den Salzen $M_2[B(CN)_3]$ ($M = Li, Na, K$) vor, das nukleophiles Bor in der Oxidationsstufe + I enthält. Dieses neue Tricyanoborat-Ion wurde durch reduktive B-C-Bindungsspaltung im $[B(CN)_4]^-$ -Anion durch Alkalimetalle in flüssigem Ammoniak erhalten.



Schema 1. Die nukleophilen Bor-Spezies 1,^[25] 2,^[26] 3^[27] und 4.^[28]



In flüssigem Ammoniak bei Temperaturen unterhalb von -40°C entstehen in exothermer Reaktion ein gelber Niederschlag und eine rote Lösung. Durch Waschen des Kaliumsalzes mit Ammoniak und Trocknen des Rückstands im Vakuum konnte schließlich reines $K_2[B(CN)_3]$ erhalten werden. Das besser lösliche Natriumsalz ließ sich schlechter vom NaCN trennen. Einkristalle von $K_2[B(CN)_3]$ ^[29] (Tabelle 1 und S1 sowie Abbildung 1) und $Na_2[B(CN)_3] \cdot 3NH_3$ ^[30] (Tabelle S1 und Abbildung S1) wurden durch langsames Verdampfen von Ammoniak aus den gesättigten Lösungen bei 0°C erhalten.

Tabelle 1: Strukturparameter von $[B(CN)_3]^{2-}$ verglichen mit berechneten Daten und denen von $[B(CN)_4]^-$ und $[C(CN)_3]^-$.

r [Å], Winkel [°]	$[B(CN)_3]^{2-}$ ^[a] berechnet	$K_2[B(CN)_3]$ experimentell	$K[B(CN)_4]$ ^[b]	$K[C(CN)_3]$ ^[c]
$\angle B(C)-C$	1.526	1.513	1.595	1.39
$\angle C-N$	1.181	1.165	1.142	1.17
$\angle C-B(C)-C$	120.0	120.0	109.5	120.0
$\angle B(C)-C-N$	180.0	178.4	178.7	177.9

[a] B3LYP/6-311+G(d,p). [b] Lit. [33]. [c] Lit. [31,32].

Die Kristallstrukturen von beiden Salzen ließen sich durch Röntgenstrahlbeugung an Einkristallen bei tiefen Temperaturen ermitteln (Abbildung 1 und S1). In beiden Salzen ist das Anion planar (D_{3h} -Symmetrie), und es gibt Wechselwirkungen zwischen den Kationen und den CN-Liganden (beim K-Salz: $r(K-N)$ 2.86–3.03 Å; $r(K-C)$ 3.02–3.44 Å) sowie schwächere zum Bor-Atom ($r(K-B)$ 3.57 Å). In

[*] Priv.-Doz. Dr. E. Bernhardt, V. Bernhardt-Pitchougina, Prof. Dr. H. Willner
Universität Wuppertal, FB C Anorganische Chemie
Gaußstraße 20, 42119 Wuppertal (Deutschland)
E-Mail: edbern@uni-wuppertal.de
willner@uni-wuppertal.de

Dr. N. Ignatiev
Merck KGaA, Head of the Research Laboratory
Frankfurter Straße 250, 64293 Darmstadt (Deutschland)

** Wir danken der Firma Merck KGaA für die Unterstützung durch Chemikalienspenden.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201105848> zu finden.

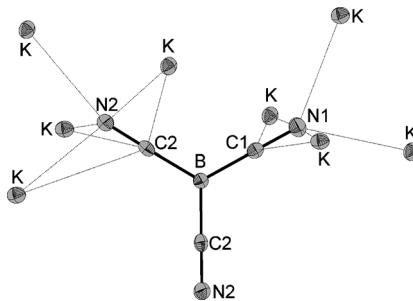
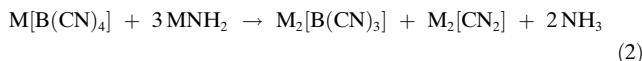


Abbildung 1. Ausschnitt der Kristallstruktur von $K_2[B(CN)_3]$ (thermische Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen: C1-N1 1.167(2), C2-N2 1.1652(15), B-C1 1.509(2), B-C2 1.5152(14) Å. Kontakte zwischen den CN-Gruppen und den K^+ -Kationen sind eingezeichnet.

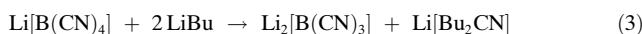
Tabelle 1 werden die Strukturparameter des Anions mit denen des isoelektronischen Carbanions $[C(CN)_3]^-$ ^[31,32] und denen von $[B(CN)_4]^-$ ^[33] verglichen. Durch die höhere negative Ladung im Borat-Dianion im Vergleich zum Carbanion fließt Ladung aus dem besetzten Bor p_z -Orbital in die antibindenden Orbitale der CN-Gruppen, und so wird die C-N-Bindung länger, die B-C-Bindung kürzer, und die Ladung im Anion wird außerdem delokalisiert. Beim $[B(CN)_4]^-$ -Anion gibt es keine Rückbindung zum CN-Liganden, sodass hier die C-N-Bindung besonders kurz und die B-C-Bindung besonders lang ist.

Wenn das Li-Salz für ein paar Stunden in ammoniakalischer Lösung gehalten wird, oder bei Raumtemperatur langsam Solvatreste abgepumpt werden, verliert es die gelbe Farbe. Es konnte festgestellt werden, dass bereits unter diesen Bedingungen Solvolyse erfolgt. Diese Reaktion ist bei tieferen Temperaturen kinetisch gehemmt und wird beim Na- und K-Salz zunehmend langsamer (bei Raumtemperatur in der Größenordnung von Tagen). In den Zersetzungspräprodukten wurden unter anderem $[HB(CN)_3]^-$ ^[34,35] $[HB(CN)_2(C\{NH\}_2)]^{2-}$ ^[36] (Tabelle S1 und Abbildung S2) und $[H_2B(CN)_2]^-$ ^[34] nachgewiesen. Es ist also eine Umpolung von Protonen zu hydridischen H-Atomen in B-H-Bindungen erfolgt.

Ein alternativer Weg zur Synthese von Tricyanoboratsalzen besteht in der Umsetzung von $M[B(CN)_4]$ mit starken Basen [Gl. (2)].



Reines $Li_2[B(CN)_3]$ kann entsprechend Gleichung (3) erhalten werden.



Aus THF-Suspension wird $Li_2[B(CN)_3] \cdot THF$ isoliert. Das Solvatmolekül kann selbst bei 100°C in Vakuum nicht entfernt werden, und bei 120°C reagiert das Dianion mit THF unter O-C-Bindungsspaltung zu $Li_2[B(CN)_3(CH_2)_4O]$ (nach wässriger Aufarbeitung bildet sich $K[B(CN)_3(CH_2)_4OH]$);^[37] NMR-spektroskopische Daten in Tabelle S2, Kristallstrukturdaten in Tabelle S1 und Abbildung S3).

Die thermisch stabilen gelben Salze $M_2[B(CN)_3]$ ($M = Na$, K) zerfallen erst oberhalb von 230°C (T_{onset} für das K-Salz in einer DSC-Analyse) und werden dabei braun. Die Salze sind gut löslich in flüssigem NH_3 und unlöslich in $(C_2H_5O)_2CO$, $\{(CH_3)_2N\}_2CO$ und $(CH_2)_4O$ (THF).

Die Salze wurden außerdem IR- und Raman-spektroskopisch und in Lösung ^{11}B - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch charakterisiert. IR- und Raman-Daten von festem $K_2[B(CN)_3]$ sind in Tabelle 2 den Berechnungen für das freie Dianion gegenübergestellt (Raman-Spektren vom Li- und

Tabelle 2: IR- und Raman-Bandenpositionen (cm^{-1}) und relative Bandenintensitäten von $K_2[B(CN)_3]$ verglichen mit berechneten Schwingungsdaten für das freie $[B(CN)_3]^{2-}$ -Dianion.

IR ^[a]	Raman	Ber. ^[b]	Int _{IR} ^[c]	Int _{Raman} ^[d]	Zuordnung ^[e]
2098 vs	2121	0	17163		ν_1, A_1' , ν_{sym} CN combi
2040 s					
2023 vvs	2022 vs	2057	1222	599	ν_6, E' , ν_{asym} CN
1997 s					ν_6, ν_{asym} CN
1137 w	1105	1	3		ν_7, E' , ν_{asym} BC ^{10}B
1073 s	1115 w				2×551
1058 s	1083 w	1064	3.5	15	ν_7, E' , ν_{asym} BC ^{11}B
568 w		587	11	0.01	ν_4, A_2'' , π (BCN) ^{10}B
559 m		576	45	0.03	ν_4, A_2'' , π (BCN) ^{11}B
		563	0	1.5	ν_8, E' , δ_{asym} (BCN)
		561/551 m	0	300	ν_2, A_1' , ν_{sym} BC
		486	0	11.5	ν_{10}, E'' , δ_{asym} (BCN)
		417	0	0	ν_3, A_2'' , ρ (BCN)
		164 vs	136	20	ν_9, E' , δ_{asym} (CBC)
		113 m	116	12	ν_5, A_2'' , π (CBC)

[a] KBr-Pressling. [b] B3LYP/6-311 + G(d,p), weitere Einzelheiten siehe die Hintergrundinformationen. [c] $kmol^{-1}$. [d] Raman-Aktivität in $\text{\AA}^4 \text{amu}^{-1}$. [e] Angenäherte Beschreibung der Schwingungsbewegungen in Bezug zur D_{3h} -Symmetrie.

Na-Salz, siehe Abbildungen S4–S6). Trotz der interionischen Wechselwirkungen mit den Kationen im Salz stimmen die beobachteten und berechneten Banden-Positionen und -Intensitäten überraschend gut überein. Die Spektren sind in Übereinstimmung mit den Auswahlregeln für D_{3h} -Symmetrie [Gl. (4)].

$$\Gamma_{vib} = 2 A_1'(\text{Ra}) + A_2'(-) + 2 A_2''(\text{IR}) + 4 E'(\text{IR}, \text{Ra}) + E''(\text{Ra}) \quad (4)$$

Es gibt 7 Raman-aktive (alle beobachtet) und 6 IR-aktive Banden (4 beobachtet). Das Schwingungsspektrum ist durch Fermi-Resonanzen in den Bereichen um 2030 und 1100 cm^{-1} gestört, und die E-Banden ($\nu_6, \nu_7, \nu_9, \nu_{10}$) sind in zwei Komponenten aufgespalten. Die letztere Beobachtung zeigt eine niedrigere Symmetrielage des Dianions als D_{3h} im Kristallgitter an. Es ist interessant, die durchschnittlichen $\nu(CN)$ -Schwingungsfrequenzen von $K_2[B(CN)_3]$ (2040 cm^{-1}) mit denen von KCN (2076 cm^{-1}) und $K[B(CN)_4]$ (2234 cm^{-1})^[33] zu vergleichen.

Die Übertragung von Elektronen aus dem negativ geladenen Boratom des $[B(CN)_3]^{2-}$ -Anions in die π^* -Orbitale der CN-Liganden führt zu einer niedrigeren $\nu(CN)$ -Schwingungsfrequenz. Im $[B(CN)_4]^-$ dagegen, mit dem positiv po-

larisiertem Boratom, gibt es praktisch keine π -Rückbindung, aber eine starke σ -Donorbindung, was zu einer hohen $\nu(\text{CN})$ -Frequenz führt. Hingegen ist die durchschnittliche $\nu(\text{BC})$ -Frequenz in $[\text{B}(\text{CN})_3]^{2-}$ (890 cm^{-1}) höher als in $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ (713 cm^{-1}). Der große Frequenzabstand zwischen der symmetrischen und asymmetrischen $\nu(\text{CN})$ -Schwingung im $[\text{B}(\text{CN})_3]^{2-}$ ist ein Hinweis auf starke π -Wechselwirkungen zwischen B und CN. Beim $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ dagegen sind beide Schwingungsfrequenzen gleich.

NMR-Spektren von $\text{K}_2[\text{B}(\text{CN})_3]$ wurden in flüssigem ND₃, bei -40° gemessen ($\delta(^{11}\text{B}) = -45.3$, $\delta(^{13}\text{C}) = 158.5 \text{ ppm}$, $J(^{11}\text{B}, ^{13}\text{C}) = 94 \text{ Hz}$; interner Standard $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$), und die Daten lassen sich mit denen von $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$ gelöst in CD₃CN ($\delta(^{11}\text{B}) = -38.6$, $\delta(^{13}\text{C}) = 123.1 \text{ ppm}$, $J(^{11}\text{B}, ^{13}\text{C}) = 71.2 \text{ Hz}$) vergleichen. Die chemische Verschiebung $\delta(^{11}\text{B})$ des Dianions ist um 7 ppm niedriger als die des Monoanions, wie bei der negativeren Ladung am Bor zu erwarten ist. Dagegen kann die höhere ^{13}C -Resonanzfrequenz von 35 ppm für $[\text{B}(\text{CN})_3]^{2-}$ durch den größeren paramagnetischen Beitrag der negativer geladenen CN-Gruppen gedeutet werden. Der Fermi-Kontaktterm und der s-Orbitalanteil der B-C-Bindung ist in $[\text{B}(\text{CN})_3]^{2-}$ größer als in $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$, und somit ist auch die Kopplungskonstante $J(^{11}\text{B}, ^{13}\text{C})$ um 23 Hz größer (weitere Daten siehe Hintergrundinformationen, Tabellen S3 und S4).

Zusammenfassend konnte das neue reaktive $[\text{B}(\text{CN})_3]^{2-}$ -Anion vollständig charakterisiert werden. Seine Salze lassen als Reagentien mit nukleophilem Bor eine reiche Chemie erwarten. So sind die Übertragung der B(CN)₃-Gruppe auf verschiedene Substrate und die gezielte Oxidation zum $[\text{B}(\text{CN})_3]^-$ -Radikal anion denkbar; die hohe berechnete Elektronenaffinität (330 kJ mol^{-1}) der Lewis-Säure B(CN)₃ und die endotherme Aufnahme eines zweiten Elektrons sprechen für diese Möglichkeit. Die unerwartet hohe Stabilität von $[\text{B}(\text{CN})_3]^{2-}$ ist auf die extreme Acidität der zugrundeliegenden ungeladenen Lewis-Säure B(CN)₃ zurückzuführen.

Experimentelles

Die Synthesen von M₂[B(CN)₃] (M = Na, K) wurden in einem Glasreaktor durchgeführt, der aus zwei unten geschlossenen Röhren ($\varnothing = 2.3$, $l = 15 \text{ cm}$) besteht, die oben mit jeweils einem Young-Ventil versehen und über ein Glasrohr mit Fritte ($\varnothing = 2 \text{ cm}$, G3) im oberen Teil verbunden sind. Der Reaktor wurde im Vakuum getrocknet und in der Trockenbox in einem Zylinder mit M[B(CN)₄]^[33,38–40] (30 mmol) und frisch geschnittenem Alkalimetall M (60 mmol; M = Na, K; Merck KGaA) sowie einem Magnetrührfisch beschickt. An der Vakuumapparatur wurden flüssiges wasserfreies Ammoniak (ca. 40 mL) einkondensiert. Anschließend wurde die Reaktionsmischung mit einem Kältebad auf ca. -40°C temperiert, geschüttelt und gerührt. In einer exothermen Reaktion verschwand die blaue Farbe des gelösten Alkalimetalls immer wieder, und ein gelber Feststoff entstand. Die Reaktion war beendet, wenn die Reaktionsmischung nur noch aus einer roten Lösung und einem gelben Feststoff bestand. K₂[B(CN)₃] konnte durch wiederholtes Waschen mit flüssigem Ammoniak bei -70°C von KCN weitgehend befreit werden. Na₂[B(CN)₃] ist in flüssigem Ammoniak besser löslich als das K-Salz, und NaCN war schwieriger abzutrennen. Flüssiges Ammoniak wurde abgepumpt und die festen Produkte im Vakuum bei 50°C getrocknet.

Synthese von Li₂[B(CN)₃]: In einem Reaktor wie oben beschrieben wurde Li[B(CN)₄] (0.283 g, 2.32 mmol) in Tetrahydrofuran

(THF; 10 mL) suspendiert. nBuLi (2 M in Hexan, 5 mL) wurde dazugegeben und das Gemisch 16 Stunden lang gerührt. Der entstandene gelbe Niederschlag wurde durch Filtration gesammelt, mehrmals mit THF gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0.183 g (1.05 mmol, 45%). ^{11}B - und ^1H -NMR-Spektren in D₂O: 0.2–0.4 % $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$, > 99.5 % $[\text{DB}(\text{CN})_3]^-$; aus dem ^1H -NMR-Spektrum ergibt sich ein Verhältnis $[\text{HB}(\text{CN})_3]^-/\text{THF} = 1:1$. Raman-Spektren von M₂[B(CN)₃] (M = Li, Na, K) siehe Hintergrundinformationen.

Eingegangen am 18. August 2011

Online veröffentlicht am 20. Oktober 2011

Stichwörter: Cyanoborate · Nukleophiles Bor · Umpolung · Strukturaufklärung

- [1] A. Stock, *Naturwissenschaften* **1937**, *25*, 417–420.
- [2] O. Volkov, P. Paetzold, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *680*, 301–311.
- [3] M. Yamashita, K. Nozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2008**, *81*, 1377–1392.
- [4] M. Yamashita, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2524–2526; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2474–2475.
- [5] E. Krause, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1924**, *57*, 216–217.
- [6] E. Krause, H. Polack, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1926**, *59*, 777–785.
- [7] J. J. Eisch, T. Dluzniewski, M. Behrooz, *Heteroat. Chem.* **1993**, *4*, 235–241.
- [8] J. E. Leffler, G. B. Watts, T. Tanigaki, E. Dolan, D. S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 6825–6830.
- [9] R. J. Kwaan, C. J. Harlan, J. R. Norton, *Organometallics* **2001**, *20*, 3818–3820.
- [10] M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4235–4236.
- [11] A. Rajca, S. Rajca, S. R. Desai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1957–1958.
- [12] H. E. Bent, M. Dorfman, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 2132–2133.
- [13] H. E. Bent, M. Dorfman, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 1259–1261.
- [14] M. I. Terekhova, Y. A. Baslerova, V. I. Mel'nikova, É. S. Petrov, K. K. Pivnitskii, A. I. Shatenshtein, *Zh. Obshch. Khim.* **1975**, *45*, 1899; *J. General Chem. USSR* **1975**, *45*, 1862–1863.
- [15] J. J. Eisch, M. P. Boleslawski, K. Tamao, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1627–1634.
- [16] R. W. Auten, C. A. Kraus, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 3398–3401.
- [17] T. D. Parsons, E. D. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 250–251.
- [18] T. D. Parsons, J. M. Self, L. H. Schaad, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3446–3448.
- [19] K. Smith, K. Swaminathan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 719–720.
- [20] K. Smith, K. Swaminathan, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 2297–2300.
- [21] J. D. Wilkey, G. B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2149–2155.
- [22] M. Finze, M. Z. Eduard Bernhardt, H. Willner, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 490–505.
- [23] A. Blumenthal, P. Bissinger, H. Schmidbaur, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *462*, 107–110.
- [24] T. Imamoto, T. Hikosaka, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 6753–6759.
- [25] Y. Okuno, M. Yamashita, K. Nozaki, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 950–953; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 920–923.
- [26] Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Science* **2006**, *314*, 113–115.
- [27] H. Braunschweig, M. Burzler, R. D. Dewhurst, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5732–5735; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5650–5653.

- [28] H. Braunschweig, C.-W. Chiu, K. Radacki, T. Kupfer, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2085–2088; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2041–2044.
- [29] Kristallstrukturanalyse von $K_2[B(CN)_3]$ (über Details zu Messung, Strukturlösung und Verfeinerung siehe die Hintergrundinformationen, Tabelle S1): $C_3BN_3K_2$, Mo ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), Messtemperatur 150 K, gelbe Kristalle ($0.21 \times 0.42 \times 0.54 \text{ mm}^3$), erhalten aus Ammoniak bei 0°C, orthorhombisch, Raumgruppe $Fdd2$ (Nr. 43), $a = 13.4507(8)$, $b = 10.5300(6)$, $c = 8.9576(5) \text{ \AA}$, $V = 1268.72(12) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.749 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 1.387 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 656$, 4251 gemessene, 784 unabhängige [$R_{\text{int}} = 0.0295$, $R_o = 0.0171$], davon 778 mit $I > 2\sigma(I)$ Reflexe ($3.35 < \theta < 29.13^\circ$), Completeness 99.7% (bis $\theta = 26.40^\circ$, $d = 0.8 \text{ \AA}$). Kristallstrukturverfeinerung auf F^2 basierend mit 784 unabhängigen Reflexen 44 Variablen und 1 Restraint. Alle Atome wurden anisotrop verfeinert. $R_I = 0.0144(I > 2\sigma(I))$, Goodness-of-fit auf F^2 1.063. CCDC-840245 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 erhältlich.
- [30] Kristallstrukturanalyse von $Na_2[B(CN)_3] \cdot 3NH_3$ (über Details zu Messung, Strukturlösung und Verfeinerung siehe die Hintergrundinformationen, Tabelle S1, Abbildung S1): $C_3H_9BN_6Na_2$, Cu ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$), Messtemperatur 110 K, gelbe Kristalle ($0.23 \times 0.23 \times 0.26 \text{ mm}^3$), erhalten aus Ammoniak bei 0°C, orthorhombisch, Raumgruppe $Cmc2(1)$ (Nr. 36), $a = 7.9941(6)$, $b = 10.6256(9)$, $c = 11.5336(8) \text{ \AA}$, $V = 979.69(13) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.261 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu(\text{Cu}_{\text{K}\alpha}) = 1.484 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 384$, 2923 gemessene, 827 unabhängige [$R(\text{int}) = 0.0296$, $R_o = 0.0241$], davon 813 mit $I > 2\sigma(I)$ Reflexe ($7.68 < \theta < 62.38^\circ$), Completeness = 98.2% (bis $\theta = 62.38^\circ$, $d = 0.87 \text{ \AA}$). Kristallstrukturverfeinerung auf F^2 basierend mit 827 unabhängigen Reflexen 83 Variablen und 6 Restraints. Alle Atome (außer Wasserstoffatome) wurden anisotrop verfeinert. $R_I = 0.0231$ ($I > 2\sigma(I)$), Goodness-of-fit auf F^2 1.086. CCDC-840246 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 erhältlich.
- [31] P. Andersen, B. Klewe, *Nature* **1963**, *200*, 464.
- [32] J. R. Witt, D. Britton, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1971**, *27*, 1835–1836.
- [33] E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 560–568.
- [34] B. Györi, J. Emri, I. Feher, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *255*, 17–28.
- [35] H. Yao, M. L. Kuhlman, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6256–6264.
- [36] Die Verbindung $Na_2[BH(CN)_2(C(NH)_2)] \cdot 7/6NH_3$ wurde durch eine Kristallstrukturanalyse charakterisiert (Details zu Messung, Strukturlösung und Verfeinerung siehe die Hintergrundinformationen, Tabelle S1, Abbildung S2). CCDC-840247 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 erhältlich.
- [37] Die Verbindung $K[B(CN)_3(CH_2)_4OH]$ wurde durch eine Kristallstrukturanalyse charakterisiert (über Messung, Strukturlösung und Verfeinerung siehe die Hintergrundinformationen, Tabelle S1, Abbildung S3). CCDC-840248 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 erhältlich.
- [38] E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1229–1234.
- [39] U. Welz-Biermann, N. Ignatjev, E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner, DE 10306617A1; WO 002004072089, **2004**.
- [40] T. Küppers, E. Bernhardt, H. Willner, H. W. Rohm, M. Köckerling, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1015–1022.