

Zur Brønsted-Basizität von Diaminoboryl-Anionen: Reaktivität gegenüber methylierten Benzolverbindungen und Wasserstoff**

Nicole Dettenrieder, Yoshitaka Aramaki, Benjamin M. Wolf, Cäcilia Maichle-Mössmer, Xiaoxi Zhao, Makoto Yamashita,* Kyoko Nozaki* und Reiner Anwander*

Abstract: Die Umsetzung von Toluol oder *p*-Xylol mit Diaminoboryllithium induziert Folgereaktionen, die eine Boryl-Anion-vermittelte Deprotonierung an der Benzylposition umfassen, gefolgt von einer nukleophilen Substitution am Borzentrum, die Benzylboran-Spezies und LiH produziert. Diaminoboryllithium spaltet außerdem heterolytisch H_2 unter Bildung von Diaminohydroboran und LiH, wohingegen die Reaktion von Lithiumdiaminoboryl(bromo)cuprat mit H_2 unter gleichzeitiger Reduktion von Cu^I erfolgt, wobei Diaminohydroboran, LiH und Cu⁰ entstehen.

Seit der Isolierung von Boryllithium $(THF)_2Li[B(NDipCH)_2]$ (**1a**; Dip = 2,6-*i*-Pr₂C₆H₃)^[1] ist die Nukleophilie des Boryl-Anions unter Verwendung zahlreicher organischer und anorganischer Elektrophile gründlich untersucht worden.^[1,2] Während Carbanionen umfassend als Brønsted-Basen Verwendung fanden, wurde der Basizität von Boryl-Anionen bislang wenig Aufmerksamkeit geschenkt.^[3] Eines der wenigen Beispiele zeigt, dass die Umsetzung von $Br[B(NtBuCH)_2]$ mit einer Na/K-Legierung und 15-Krone-5 in

Toluol zur Bildung von $PhCH_2[B(NtBuCH)_2]$ und $H[B(NtBuCH)_2]$ führt.^[4] Durch die Verwendung von $[D_8]$ Toluol wurde nachgewiesen, dass das Bor-gebundene Wasserstoffatom im Produkt $H[B(NtBuCH)_2]$ vom Toluol stammt. Für die Bildung der B-H-Bindung wurden zwei mögliche Mechanismen vorgeschlagen: zum einen Proton-Abstraktion durch ein Boryl-Anion, zum anderen Wasserstoff-Radikal-Abspaltung durch ein Boryl-Radikal. Die Radikalkopplung würde außerdem die Bildung der Benzyl-B-Bindung zu $PhCH_2[B(NtBuCH)_2]$ induzieren. Die Synthese von vermeintlichem $Li[B(NMesCH)_2]$ (Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂), gedacht als eine strukturelle Abwandlung des bahnbrechenden Boryllithiums **1a**,^[1] führte dagegen zum Produkt **e** einer intramolekularen Cyclisierung (Schema 1).^[2b] Unter den zwei möglichen Reaktionsmechanismen – radikalisch oder ionisch – schien der anionische Pfad (Schema 1) wegen der sauberen Umwandlung von Boryllithium **b** in das cyclische Hydridoborat **d** wahrscheinlicher zu sein. Kürzlich berichteten Bertrand et al., dass die B-H-Einheit in CAAC-kordiniertem Dicyanoboran $[CAAC = \text{cyclisches (Alkyl)-(amino)carben}]$ im Beisein von Dibenzo-18-Krone-6 mit $KN(SiMe_3)_2$ unter Bildung des entsprechenden Boryl-Anions $[(CAAC)B(CN)_2]^-$ deprotoniert werden konnte.^[2d] Dieser Befund ließ darauf schließen, dass die Basizität des Donorstabilisierten Boryl-Anions $[(CAAC)B(CN)_2]^-$ kleiner als die von $KN(SiMe_3)_2$ ist [pK_a -Wert von $HN(SiMe_3)_2$: 25.8].^[5] Hier liefern wir nun einen sicheren Beleg für die Deprotonierung der benzyllischen Methylgruppen durch **1a**, was bedeutet, dass die Basizität von $[B(NDipCH)_2]^-$ höher als die von H_2CPh ist [pK_a -Wert von Toluol liegt bei 40–43]^[6] und darauf schließen lässt, dass der pK_b -Wert von $[B(NDipCH)_2]^-$ kleiner als –26 sein muss. Die Deprotonierung des Wasserstoff-Moleküls ($pK_a \approx 35$)^[6] wurde ebenfalls untersucht, um die Eigenschaft des Boryl-Anions als Brønsted-Base zu klären.

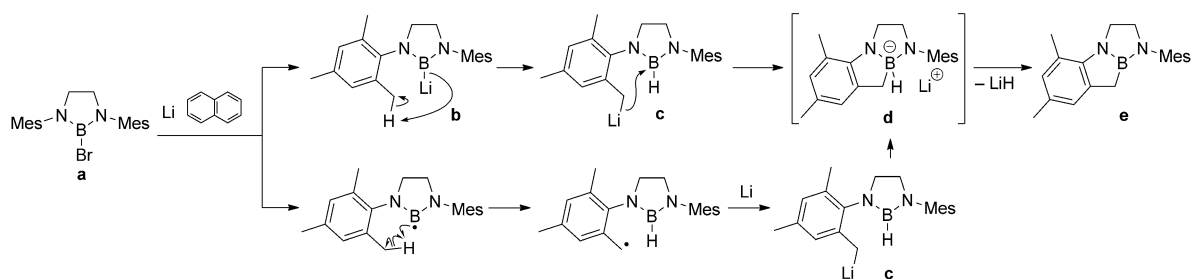
Die Reaktion von isoliertem Boryllithium **1a** mit Toluol ergab die Benzylboran-Spezies $PhCH_2[B(NDipCH)_2]$ (**2**; Schema 2).^[7] Wurde **1a** bei Raumtemperatur mit 1.6 Äquivalenten Toluol in einer $[D_{12}]$ Cyclohexan-Lösung umgesetzt, konnte man nach vier Tagen eine nahezu vollständige Umsetzung von **1a** zu **2** beobachten. Zusätzlich zu **2** bildete sich auch eine kleine Menge weißen Niederschlags. Im Unterschied dazu ergab die Reaktion von *p*-Xylol mit zwei Äquivalenten **1a** in $[D_{12}]$ Cyclohexan das mono- (**4**) und disubstituierte Produkt (**5**), begleitet von der Bildung von $H[B(NDipCH)_2]$ (**3a**) und wiederum einem weißen Niederschlag. Die Analyse dieses Niederschlags mit diffuser Reflexions-FTIR-Spektroskopie ließ auf die Gegenwart von LiH schließen. Die Bildung von **4** konnte weder durch die Verwendung von drei Äquivalenten **1a** noch durch einen Wechsel zu

[*] N. Dettenrieder, B. M. Wolf, Dr. C. Maichle-Mössmer, Prof. Dr. R. Anwander
Institut für Anorganische Chemie
Eberhard Karls Universität Tübingen
Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen (Deutschland)
E-Mail: reiner.anwander@uni-tuebingen.de

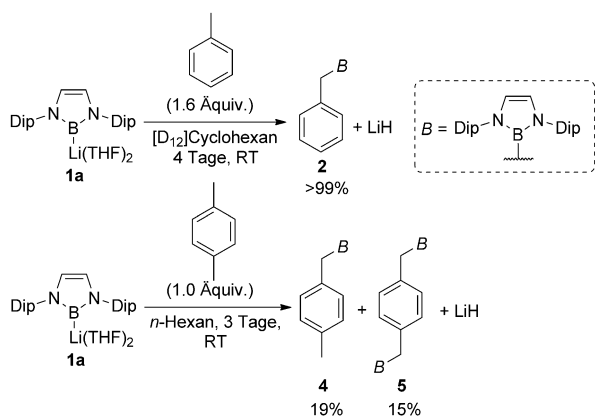
Dr. Y. Aramaki, Dr. X. Zhao, Prof. Dr. K. Nozaki
Department of Chemistry and Biotechnology
Graduate School of Engineering, The University of Tokyo
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku Tokyo 113-8657 (Japan)
Prof. Dr. M. Yamashita
Department of Applied Chemistry
Faculty of Science and Engineering, Chuo University
1-13-27 Kasuga, Bunkyo-ku, Tokyo 112-8551 (Japan)

[**] K.N. und R.A. danken der Universität Tübingen und der BASF für die Unterstützung des Programmes zur Schlenk-Vorlesung. Diese Arbeit wurde unterstützt durch die DFG (Projekt: AN 238/14-2), das Finanzierungsprogramm für weltführende Wissenschaftler der nächsten Generation, „Green Innovation“ für K.N., und Stiftungshilfe für Forschung in innovativen Bereichen („Stimulus-Responsive Chemical Species for Creation of Fundamental Molecules“ (24109012 für M.Y.)) durch MEXT. Wir danken Dr. Y. Ogasawara, Prof. K. Yamaguchi und Prof. N. Mizuno (Universität Tokio) für die XPS-Analyse. Y.A. dankt der Japan Society for the Promotion of Science (JSPS) für ein Forschungsstipendium für junge Wissenschaftler. X.Z. dankt dem Global COE Program „Chemistry and Innovation through Cooperation of Science and Engineering“ der JSPS. Die Rechnungen erfolgten unter Nutzung des Research Center for Computational Science (Okazaki, Japan).

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201402175> zu finden.



Scheme 1. Zwei schon früher vorgeschlagene Reaktionsmechanismen für die Bildung von cyclischem Diaminoalkylboran **e** durch Reduktion des Bromborans **a**.



Scheme 2. Reaktion von Boryllithium **1a** mit Toluol und *p*-Xylo.

[D₈]THF als Lösungsmittel ausgeschlossen werden. Die beiden Produkte **4** und **5** konnten aus einer Reaktion in *n*-Hexan als kristalline Feststoffe, geeignet für die Röntgenstrukturanalyse, in Ausbeuten an isoliertem Produkt von 19 bzw. 15 % erhalten werden [Abbildung 1 und Abbildung S37 (Hintergrundinformationen, SI)].^[8]

Des Weiteren untersuchten wir die Reaktion von Mesitylen mit drei Äquivalenten **1a** in einem Experiment im NMR-Maßstab (Abbildung S9 (SI)); 20-stündiges Erhitzen auf 45 °C ergab eine Reaktionsmischung, die zwei Signale für die Benzyl-Protonen im Verhältnis 1:3 zeigte. Wir bestimmten das monoaktivierte Produkt (3,5-Me₂C₆H₃)CH₂[B-

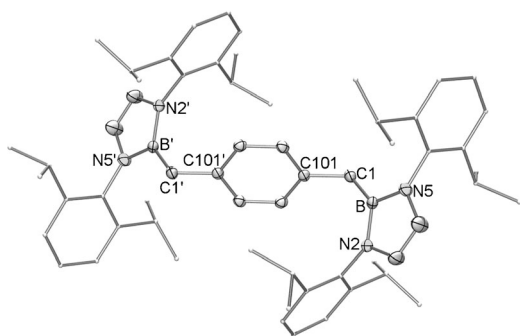
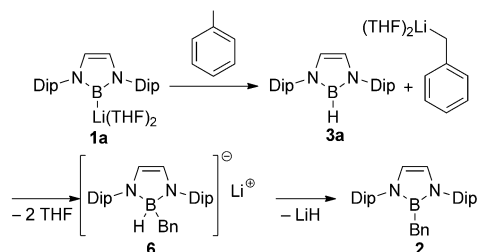


Abbildung 1. ORTEP-Ansicht von **5**. Wasserstoffatome sind weggelassen, und die C-Atome der aromatischen Einheiten sind mit kleinerem Radius dargestellt; Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1-C1 1.578(2), C1-C101 1.516(2); B1-C1-C101 115.97(9).

(NDipCH)₂] vorläufig als Hauptprodukt. Die Tatsache, dass Mesitylen nur an einer der drei Methylgruppen aktiviert wird, kann durch den erhöhten sterischen Anspruch erklärt werden, der durch Boryl-Einheiten an *meta*-positionierten Methylgruppen hervorgerufen werden würde.

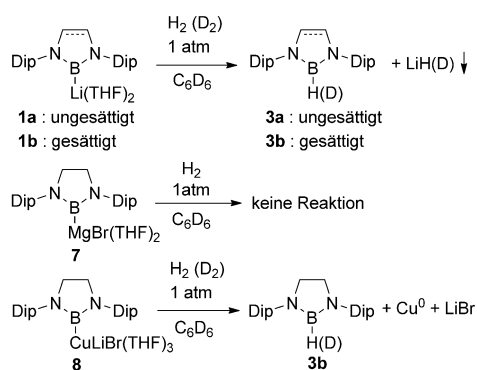
Anhand der vorliegenden Produkte schlagen wir einen Reaktionsmechanismus gemäß Schema 3 vor, der Ähnlichkeit zum vermuteten anionischen Reaktionsweg (obere Zeile) in Schema 1 aufweist.^[2h] Da in [D₈]THF kein Einbau



Scheme 3. Vorgeschlagener Mechanismus für die Bildung von Benzylboran **2** und LiH aus **1a** und Toluol. Bn = Benzyl.

von Deuterium in die Produkte beobachtet wurde, kann dieses Lösungsmittel als Protonenquelle ausgeschlossen werden. Somit deprotoniert Boryllithium anfangs die Methylgruppe von Toluol unter Bildung von **3a** und Benzyllithium. Danach führt ein nukleophiler Angriff des anionischen Benzyl-Kohlenstoffatoms am Borzentrum zur Hydridoborat-Zwischenstufe **6**. Die anschließende Eliminierung von Hydrid ergibt Benzylboran **2** und einen Niederschlag von LiH. Da die Reaktion auch ausgehend von isoliertem Boryllithium – und somit nicht durch eine Reduzierung des Borylbromids – startete, ist ein radikalischer Mechanismus wegen der Polarität der B-Li-Bindung unwahrscheinlich. Durch die Bildung von **2** (über kurzlebiges **6**) aus der Reaktion von Hydroboran **3a** mit Benzyllithium, wie ¹H-NMR-spektroskopisch beobachtet, wurde der anionische Mechanismus unter Einbeziehung von Boryllithium als starker Base untermauert.^[9]

Die Fähigkeit des Boryllithiums zur Deprotonierung konnte durch die heterolytische Wasserstoffspaltung belegt werden. Das 10-minütige Kontaktieren einer Lösung von (THF)₂Li[B(NDipCH₂)₂] (**1b**) in [D₆]Benzol mit H₂ führte zur Bildung eines feinkörnigen weißen Niederschlags (LiH), während das ¹H-NMR-Spektrum eine vollständige Umsetzung von **1b** zum Hydroboran **3b** (Schema 4, oben) erkennen



Schema 4. Reaktion von Boryllithium **1a,b**, Borylmagnesium **7** und Lithiumborylbromocuprat **8** mit H_2 oder D_2 .

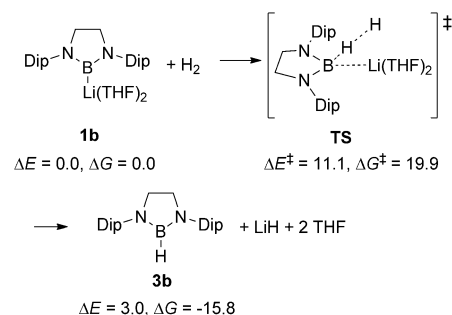
ließ. Dieser Befund ließ klar darauf schließen, dass Boryllithium **1b** die H-H-Bindung heterolytisch spaltet. Die Reaktion von **1b** mit D_2 ergab ein breites Signal bei $\delta = 4.3$ ppm im ^2H -NMR-Spektrum, wobei die chemische Verschiebung des B-H-Signals von **1b** im entsprechenden ^1H -NMR-Spektrum die gleiche ist. Die Zugabe von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ zur Reaktionsmischung führte zum Auftreten eines kleinen Singulett-Signals bei $\delta = -25.1$ ppm im ^{11}B -NMR-Spektrum, was auf die Gegenwart von $\text{Li}[\text{DB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ schließen lässt. Es wurde außerdem nachgewiesen, dass eine analoge H_2 -Spaltungsreaktion mit Boryllithium **1a** stattfindet,^[1,2h] das ein ungesättigtes Rückgrat aufweist. Gleichmaßen traten neue Signale in den ^{11}B - und ^{19}F -Spektren auf, wenn drei Äquivalente $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ zur Reaktionsmischung gegeben wurden, was für die Bildung von $\text{Li}[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ und $(\text{THF})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ spricht. Da $\text{Li}[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ nicht vollständig in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ löslich ist, wurden nur ca. 25 % davon ^1H -NMR-spektroskopisch detektiert.

Im starken Gegensatz zum Fall von Boryllithium **1** wiesen andere Borylmetallspezies unterschiedliche Reaktivitäten gegenüber H_2 auf (Schema 4, Mitte und unten). Zum Beispiel reagierte Borylmagnesiumbromid **7**^[2f] laut ^1H -NMR-Spektroskopie über einen Zeitraum von zwei Tagen bei Raumtemperatur nicht mit Wasserstoff. Andererseits reagierte Borylbromocuprat **8**^[2g] binnen sechs Tagen bei Raumtemperatur langsam mit H_2 unter Bildung des Hydroborans **3b**. Bei der Reaktion wurden außer denen von **3b** und **8** keine weiteren Signale im ^1H -NMR-Spektrum registriert. Mit Fortschreiten der Reaktion wurde die Bildung eines bronzefarbenen, metallischen Glanzes an der Innenseite des NMR-Röhrchens beobachtet. Mittels XPS konnte diese Substanz als Cu^0 identifiziert werden, das wahrscheinlich von der Zersetzung von CuH bei Raumtemperatur herrührt.^[10] Lithiumborylbromocuprat **8** reagierte ebenso mit D_2 , und die Bildung von deuteriertem **3b** wurde durch ^1H - und ^2H -NMR-Spektroskopie bestätigt.

Die Triebkraft für die Reaktion der Boryllithium-Verbindungen **1a** und **1b** sowie Borylbromocuprat **8** mit H_2 könnte die Gitterenergie sein (LiH : $219 \text{ kcal mol}^{-1}$;^[11] CuH : $288.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ ^[12]). Allerdings reagiert Borylmagnesiumbromid **7** trotz der viel höheren Gitterenergie von MgH_2 ($650 \text{ kcal mol}^{-1}$)^[10] nicht mit H_2 . Deshalb kann die Gitterenergie nicht der einzige ausschlaggebende Faktor sein, der

die Reaktion lenkt. Die höhere Reaktivität von Boryllithium **1** gegenüber der von Boryl-Magnesiumbromid **7** kann auf der Basis gesteigerter Reaktivität von Organolithium-Verbindungen gegenüber jener der jeweiligen Grignard-Reagentien erklärt werden. Im Falle des Borylcuprates würde Wasserstoff eine oxidative Addition unter Bildung der unbeständigen $(\text{Boryl})\text{Cu}^{\text{III}}\text{H}_2$ -Spezies eingehen, die durch eine reduktive Eliminierung zum Hydroboran und zu CuH übergeht.

Um den Reaktionsmechanismus von **1b** mit Wasserstoff aufzuklären, wurden DFT-Rechnungen mit der B3LYP-Methode^[13] und 6-311G(d,p) als Basissatz sowie dem Polarizable Continuum Model (PCM)^[14] (Lösungsmittel: Benzol) durchgeführt. Die Aktivierungsschwelle der Gibbs-Energie wurde zu $\Delta G^\ddagger = 19.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ (Schema 5) berechnet, im Einklang



Schema 5. Mithilfe von DFT berechnete relative Energien für die Reaktion von **1b** mit H_2 [E: thermische Energie; G: Gibbs-Energie (kcal mol^{-1})]. TS: Übergangszustand.

mit der experimentellen Tatsache, dass die Reaktion von **1b** mit H_2 bei Raumtemperatur ablief. Erwähnenswert ist, dass der Wert von $\Delta G^\ddagger = 19.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ tiefer als der von CAAC mit H_2 ($23.6 \text{ kcal mol}^{-1}$) liegt.^[15] Dies ist auch im Einklang mit der Tatsache, dass die Reaktion von **1b** mit H_2 sehr viel schneller abläuft als jene von CAAC mit H_2 .

Außerdem wurde eine Natural-Bond-Orbital(NBO)-Analyse durchgeführt, um die Wechselwirkung zwischen den Molekülorbitalen aufzuklären. Der optimierte Übergangszustand mit NBO 143 und NBO 102 ist in Abbildung 2 dargestellt. Im Übergangszustand bilden Bor, Lithium und zwei Wasserstoffatome einen planaren viereckigen Ring mit einem nahezu linearen B-H-H-Bindungswinkel (177.6°). Die NBO-Analyse zeigte, dass die Stabilisierungsenergie (E_2) zwischen dem freien Elektronenpaar des zentralen Boratoms im Boryllithium und dem σ^* -Orbital der H-H-Bindung $178.64 \text{ kcal mol}^{-1}$ beträgt, was in der Form des NBO 143 wiedergegeben wird. Auf der anderen Seite wurde die Wechselwirkung zwischen den Bindungselektronen in der H-H-Bindung und dem Li-Kation zu $21.11 \text{ kcal mol}^{-1}$ abgeschätzt, und diese Wechselwirkung zeigte sich in der Form des NBO 102-Molekülorbitals.^[16]

Mit einem E_2 -Wert von $10.69 \text{ kcal mol}^{-1}$ wurde außerdem eine weitere schwache Wechselwirkung eines σ -Orbitals von H_2 mit einem leeren p-Orbital am Bor-Atom nahegelegt. Insgesamt scheint der Beitrag der Elektronendononation eines freien Elektronenpaares am Bor-Atom in ein σ^* -Orbital der H-H-Bindung dominant zu sein, mit kleineren Beiträgen einer Elektronendononation aus einem σ -Orbital der H-H-Bindung in unbesetzte Orbitale am Li-Kation.

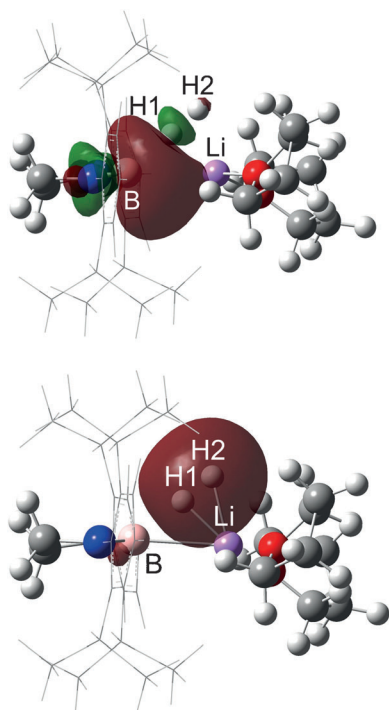


Abbildung 2. Optimierter Übergangszustand für die Reaktion von **1b** mit H_2 unter Verwendung der NBO-Analyse (Isowert=0.02), wobei das NBO 143 (oben) und NBO 102 (unten) eine Donor-Akzeptor-Wechselwirkung darstellen (Dip-Gruppen sind im Stabmodell dargestellt).

Zusammenfassend wurde die Reaktivität von Boryllithium als Brønsted-Base demonstriert. Die Deprotonierung der benzyliischen Methylgruppen durch $Li[B(NDipCH)_2]$ wurde eindeutig nachgewiesen und legt die Vermutung nahe, dass der pK_b -Wert von $[B(NDipCH)_2]^-$ kleiner als -26 sein muss. Eine genauere pK_b -Bestimmung anhand der NMR-spektroskopischen Methode von Fraser et al.^[5,17] wird durch das Auftreten einer Folgereaktion, die die nukleophile Substitution am Borzentrum umfasst, behindert. Die Deprotonierung oder heterolytische Spaltung von H_2 durch Boryllithium und Lithiumborylbromocuprat fand ebenfalls statt. Die aktuelle Studie gibt nicht nur weitere Gewissheit über das carbanionische Verhalten von Boryllithium, sondern weist auch spezielle Besonderheiten im Vergleich zu wirklichen Carbanionen nach.^[9,18] Die langsamere Deprotonierung der benzyliischen Methylgruppen (durch Boryllithium) kann der erhöhten sterischen Hinderung durch die zwei sperrigen Diisopropyl-Gruppen zugerechnet werden. Auf der anderen Seite erfolgt die schnellere Reaktion mit H_2 wahrscheinlich wegen der höheren Basizität des Boryl-Anions, die aus der niedrigeren Elektronegativität von Bor gegenüber Kohlenstoff resultiert.

Eingegangen am 7. Februar 2014

Online veröffentlicht am 6. Mai 2014

Stichwörter: Boryllithium · Basizität · Diamino-Borylanionen · Methylierte Benzolverbindungen · Wasserstoff

- [1] Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Science* **2006**, *314*, 113–115.
- [2] a) H. Braunschweig, C.-W. Chiu, K. Radacki, T. Kupfer, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2085–2088; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2041–2044; b) J. Monot, A. Solov'yev, H. Bonin-Dubarle, É. Derat, D. P. Curran, M. Robert, L. Fensterbank, M. Malacria, E. Lacôte, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9352–9355; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9166–9169; c) H. Braunschweig, C.-W. Chiu, T. Kupfer, K. Radacki, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4247–4249; d) D. A. Ruiz, G. Ung, M. Melaimi, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 7739–7742; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7590–7592; e) Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6830–6833; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6710–6713; f) M. Yamashita, Y. Suzuki, Y. Segawa, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9570–9571; g) T. Kajiwar, T. Terabayashi, M. Yamashita, K. Nozaki, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6708–6712; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6606–6610; h) Y. Segawa, Y. Suzuki, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16069–16079; i) M. Yamashita, K. Nozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2008**, *81*, 1377–1392; j) T. Terabayashi, T. Kajiwar, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14162–14163; k) K. Nozaki, Y. Aramaki, M. Yamashita, S.-H. Ueng, M. Malacria, E. Lacôte, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11449–11451; l) Y. Hayashi, Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5888–5890; m) S. Li, J. Cheng, Y. Chen, M. Nishiura, Z. Hou, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6484–6487; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6360–6363; n) Y. Okuno, M. Yamashita, K. Nozaki, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 950–953; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 920–923; o) Y. Okuno, M. Yamashita, K. Nozaki, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 3951–3958; p) N. Dettenrieder, H. M. Dietrich, C. Schädle, C. Maichle-Mössmer, K. W. Törnroos, R. Anwander, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 4537–4541; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4461–4465; q) A. V. Protchenko, K. H. Birj Kumar, D. Dange, A. D. Schwarz, D. Vidovic, C. Jones, N. Kaltsoyannis, P. Mountford, S. Aldridge, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6500–6503; r) L. Weber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 5595–5609; s) N. Dettenrieder, C. Schädle, C. Maichle-Mössmer, P. Sirsch, R. Anwander, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 886–889.
- [3] a) K. E. Laidig, A. Streitwieser, *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 1771–1781; b) R. Kinjo, B. Donnadiou, M. A. Celik, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2011**, *333*, 610–613.
- [4] L. Weber, M. Schnieder, P. Lönnecke, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 3459–3464.
- [5] R. R. Fraser, T. S. Mansour, S. Savard, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 3232–3234.
- [6] a) F. G. Bordwell, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 456–463; b) A. Streitwieser, P. J. Scannon, H. M. Niemeyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 7936–7937.
- [7] **2** wurde schon früher aus der Reaktion von **1a** mit $PhCH_2Cl$ isoliert (siehe Lit. [2h]).
- [8] **4** ($C_{34}H_{45}BN_2$, $M_r = 492.53$): $R\bar{3}$, $a = 41.0460(6)$, $b = 41.0460(6)$, $c = 9.3554(1)$ Å, $V = 13650.1(3)$ Å³, $d_{\text{ber.}} = 1.078$ g cm⁻³, $Z = 18$, $wR2 = 0.1182$, $R1 = 0.0453$. **5** ($C_{60}H_{80}B_2N_4$, $M_r = 878.90$): $Pbca$, $a = 9.9970(4)$, $b = 20.1712(8)$, $c = 27.029(2)$ Å, $V = 5450.4(4)$ Å³, $d_{\text{ber.}} = 1.071$ g cm⁻³, $Z = 4$, $wR2 = 0.1045$, $R1 = 0.0410$. CCDC 982036 (**4**) und 982037 (**5**) 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 erhältlich.
- [9] a) W. Schlenk, J. Holtz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1917**, *50*, 262–274; b) G. G. Eberhardt, W. A. Butte, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 2928–2932; c) M. Hage, C. A. Ogle, T. L. Rathman, J. L. Hubbard, *Main Group Met. Chem.* **1998**, *21*, 777–782.
- [10] G. M. Whitesides, J. San Filippo, E. R. Stredronsky, C. P. Casey, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6542–6544.

- [11] „Lattice Energies“: *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 92. Aufl. (Hrsg.: D. R. Lide), CRC, Boca Raton, **2012**, Section 12–21.
- [12] J. C. Warf, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1966**, 28, 1031–1033.
- [13] a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098–3100; b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785–789; c) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648–5652.
- [14] a) E. Cancès, B. Mennucci, J. Tomasi, *J. Chem. Phys.* **1997**, 107, 3032–3041; b) B. Mennucci, J. Tomasi, *J. Chem. Phys.* **1997**, 106, 5151–5158; c) M. Cossi, V. Barone, B. Mennucci, J. Tomasi, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 286, 253–260; d) M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **2002**, 117, 43–54.
- [15] G. D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadieu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2007**, 316, 439–441.
- [16] Die Zugabe von 18-Krone-6 zu Boryllithium **1a** induzierte eine einfache Deprotonierung unter Bildung des Hydroborans **3a**. Deshalb ist eine Erhöhung der Basizität von Boryllithium mithilfe dieser Methode wahrscheinlich schwierig.
- [17] a) R. R. Fraser, M. Besse, T. S. Mansour, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 620–621; b) J. Eppinger, M. Spiegler, W. Hie-ringer, W. A. Herrmann, R. Anwender, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 3080–3096.
- [18] A. A. Vitale, J. San Filippo, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 7341–7343.