

Isolierung eines dreifach koordinierten Borkations mit einer Bor-Schwefel-Doppelbindung**

Daniel Franz, Elisabeth Irran und Shigeyoshi Inoue*

Professor Hans-Ulrich Reißig zum 65. Geburtstag gewidmet

Abstract: Die Umsetzung der sterisch anspruchsvollen Bis(imidazolin-2-iminato)-Ligandenvorstufe ($1,2-(L^{Mes}NH)_2-C_2H_4)[OTs]_2$ (**1** $^{2+}2[OTs]^-$; L^{Mes} = 1,3-Dimesitylimidazolin-2-yliden, OTs = *p*-Toluolsulfonat) mit Lithiumborhydrid ergibt das kationische Boroniumdihydrid ($1,2-(L^{Mes}N)_2-C_2H_4)BH_2-[OTs]$ (**2** $^{+}2[OTs]^-$). Dieses reagiert mit gelbem Schwefel zum Thioxoboransalz ($1,2-(L^{Mes}N)_2-C_2H_4)BS[OTs]$ (**3** $^{+}2[OTs]^-$). Die bisher unbekannten Verbindungen **1** $^{2+}2[OTs]^-$, **2** $^{+}2[OTs]^-$ und **3** $^{+}2[OTs]^-$ wurden durch spektroskopische Methoden und Einkristallröntgenbeugung charakterisiert. Darüber hinaus wurden die Bindungsverhältnisse in **2** $^{+}$ und **3** $^{+}$ durch DFT-Rechnungen genauer aufgeklärt. Die theoretische und kristallographische Analyse zeigt, dass **3** $^{+}$ das erste Beispiel für einen stabilen kationischen Komplex mit dreifach koordiniertem Bor ist, der eine Bor-Schwefel-Doppelbindung aufweist.

In den vergangenen Jahrzehnten wurden molekulare kationische Komplexe des Bors intensiv erforscht.^[1] Eine gängige Kategorisierung dieses Verbindungstyps beruht auf der Koordinationszahl des Borzentrums. Demzufolge verweisen die Bezeichnungen Boronium-, Borenium- und Boriniumkation auf vierfach, dreifach bzw. zweifach koordinierte Boratome. Daneben ist jedoch die Verteilung der kationischen Ladung zwischen Ligandsystem und Halbmetall zu berücksichtigen, demzufolge ein borhaltiges Kation nicht unbedingt auch ein Borkation ist, womit dann die obige Terminologie nicht zuträfe. Obwohl bereits eine Reihe von dreifach koordinierten Borkationen in der Literatur beschrieben wurde,^[2] befindet sich die Chemie dieser Verbindungen noch in einem frühen Entwicklungsstadium. Mit Ausnahme von Catecholboronatsystemen wie **1**^[2a,3,4] (Abbildung 1) sind strukturell charakterisierte Boreniumionen, in denen Chalkogenatome (E) direkt an das Boratom gebunden sind, in der Tat überraschend selten. In diesem Sinne sticht der Bericht von Curran und Mitarbeitern über die Isolierung des Dihyd-

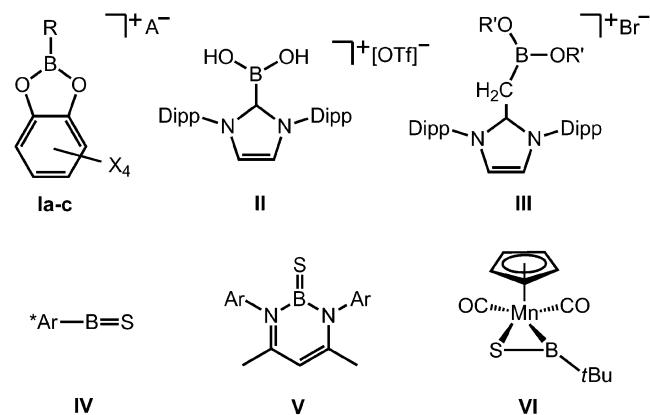


Abbildung 1. Ausgewählte strukturell charakterisierte Boreniumsalze mit Chalkogenliganden (**I**–**III**; **Ia**: $R = NEt_3$, $X = Cl$, $A^- = [AlCl_4]^-$; **Ib**: $R = PtBu_3$, $X = H$, $A^- = [HB(C_6F_5)_3]^-$; **Ic**: $R = OPEt_3$, $X = H$, $A^- = [closo-1-H-CB_{11}H_8Br_6]^-$; $R' = C_4H_8Br$, Dipp = 2,6-Diisopropylphenyl). Das kurzlebige Thioxoboran **IV**, das β -Diketiminato-stabilisierte Thioxoboran **V** und der intermediäre Mangankomplex **VI** ($Ar^* = 2,4,6-(CH(SiMe_3)_2)_3-C_6H_2$; $Ar = 2,6-Me_2-C_6H_3$).

roxyboreniumsalzes **II** (Abbildung 1) heraus.^[5] Hier legen die bemerkenswert kurzen B–O-Abstände einen hohen Doppelbindungsanteil zwischen diesen Atomen nahe. Im Vergleich dazu sind die B–O-Bindungen in der verwandten Boreniumverbindung **III** (Abbildung 1) signifikant länger.^[6] Den nichtionischen Vertretern dieses Verbindungstyps wird aktuell viel Aufmerksamkeit zuteil, und als Folge gibt es einige Berichte über Hauptgruppenelementverbindungen, die sich durch einen hohen $B=O$ -Doppelbindungs- und $B\equiv O$ -Dreifachbindungsanteil auszeichnen.^[7,8]

Wenn man nun nach molekularen Komplexen der schwereren Chalkogene sucht, finden sich kaum Beispiele, in denen B–E-Wechselwirkungen höherer Bindungsordnung vorliegen. Die Existenz des intermediären Thioxoborans **IV** wurde in einer bahnbrechenden Arbeit von Tokitoh et al. postuliert.^[9] Obwohl seitdem nun fast 20 Jahre verstrichen sind, wurden bisher lediglich zwei elektronenpräzise Komplexe mit einer Bor-Chalkogen-Doppelbindung der höheren Homologen isoliert, und zwar das Thioxoboran **V** und sein Seleniumanalagon (Abbildung 1).^[10] Der Mangankomplex **VI** wurde als Zwischenstufe beobachtet, jedoch verhinderte seine kurze Lebensdauer und Instabilität die strukturelle Charakterisierung (Abbildung 1).^[11] Wir stellen fest, dass ein kationischer molekularer Borkomplex mit einer B=E-Bindung noch nicht vollständig charakterisiert wurde und be-

[*] Dr. D. Franz, Dr. E. Irran, Prof. Dr. S. Inoue

Institut für Chemie, Anorganische Chemie
Technische Universität Berlin
Straße des 17. Juni 135, Sekr. C2, 10623 Berlin (Deutschland)
E-Mail: shigeyoshi.inoue@tu-berlin.de

[**] Wir danken der Alexander von Humboldt-Stiftung (Sofja Kovalevskaja Program) für finanzielle Unterstützung, Paula Nixdorf für das Sammeln der Röntgenbeugungsdaten sowie Dr. Sebastian Kemper und Samantha Voges für die Aufnahme von NMR-Spektren.

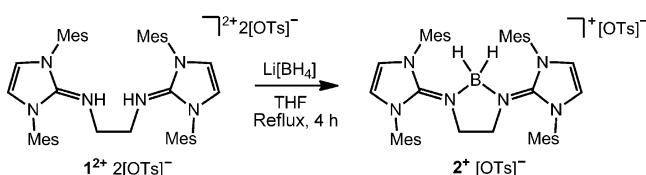
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201407809> zu finden.

schreiben hier die erste Isolierung einer kationischen Borverbindung mit einer B=S-Bindung.

Kürzlich berichteten wir über die Anwendung verschiedener Imidazolin-2-iminato-Komplexe von Bor^[12] und Aluminiumdihydrid^[13] zur C-N- bzw. S-S-Bindungsaktivierung. Wir schrieben die beobachtete Reaktivität hauptsächlich dem starken Elektronendonatorverhalten dieses Liganden zu. Beachtenswerterweise wurde bereits ein Übersichtsartikel zur Chemie der Hauptgruppenelemente^[14] sowie der Übergangsmetallkomplexe^[15] dieses Ligandensystems veröffentlicht.^[16] Vor diesem Hintergrund planten wir, die Eigenschaften der Imidazolin-2-imino-Gruppe für weitere Methoden der Bindungsaktivierung zu nutzen.

Die Beobachtung, dass gelber Schwefel bereitwillig mit iminosubstituierten Aluminiumhydriden reagiert,^[13b,17] veranlasste uns, vergleichbare Untersuchungen mit dem niedrigeren Homologen Bor anzustellen. Interessanterweise wurde die Reaktivität von Diaryldisulfiden mit NHC-stabilisierten Borhydriden (NHC = N-heterocyclisches Carben) vor kurzer Zeit ausführlich untersucht,^[18] während Umsetzungen von molekularen Borhydriden mit elementarem Schwefel im Vergleich wenig erforscht sind.^[10,19,20] Wir nahmen an, dass ein sterisch anspruchsvolles Derivat des bekannten Bisimino-Liganden 1,2-(Me₂L^{iPr}N)₂-C₂H₄^[15a] (Me₂L^{iPr} = 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolin-2-yliden) zu einem geeigneten Borhydrid führen könnte, weil 1) es im Gegensatz zu Komplexen von monoiminosubstituiertem Borhydrid mit NHC nicht anfällig für die hydridinduzierte Ringerweiterungsreaktion^[12] sein würde, 2) die Ethylenbrücke einen thermodynamisch stabilen Chelatkomplex ermöglichen sollte und 3) jede der Iminogruppen als starker 2σ- und 2π-Elektronendonator fungieren könnte, wodurch die Reaktivität der BH-Gruppe gegenüber Elektrophilen im Vergleich zu NHC-stabilisiertem Iminoborhydrid gesteigert würde.

Die Umsetzung des Bisiminiumhydrotosylats **1**²⁺2[OTs]⁻ mit einem Äquivalent Lithiumborhydrid in THF liefert Bordihydrid **2**⁺[OTs]⁻ in guter Ausbeute (58%, Schema 1).



Schema 1. Umsetzung des Bis(imidazolin-2-iminium)-Salzes **1**²⁺2[OTs]⁻ zum Borhydrid **2**⁺[OTs]⁻.

Das Produkt ist schwer löslich im Reaktionsmedium, lässt sich aber bereitwillig in Chloroform, Dichlormethan oder Acetonitril aufnehmen. In der Literatur wurden vergleichbare Boroniumketonen mit Kohlenstoff-,^[21] Stickstoff-^[22] oder Phosphor-basierten^[23] Liganden am Borzentrum beschrieben. Im ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum von **2**⁺[OTs]⁻ (CD₃CN) weist ein Signal bei -8.6 ppm (*h*_{1/2} = 240 Hz) auf das Vorliegen eines vierfach koordinierten Boratoms hin. Diese Resonanz verbreitert sich auf *h*_{1/2} = 360 Hz in der protonengekoppelten ¹¹B-NMR-Analyse, jedoch wird die *J*-

Kopplung nicht aufgelöst. Beachtenswerterweise wandelt sich ein im ¹H-NMR-Spektrum (CD₃CN) beobachtetes, sehr breites Signal bei 1.38 ppm mit zwei Protonen relativer Intensität in ein scharfes Singulett in der ¹H{¹¹B}-NMR-Analyse und wird daher den borständigen Wasserstoffatomen in **2**⁺[OTs]⁻ zugeordnet.

Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse von **2**⁺[OTs]⁻-(CH₃CN)₂ wurden durch langsames Verdampfen von Lösungsmittel (Acetonitril) erhalten (Abbildung 2). Die Posi-

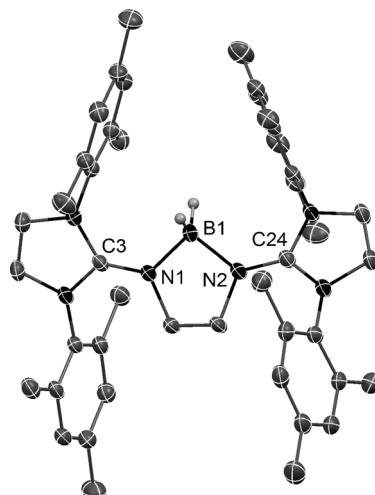
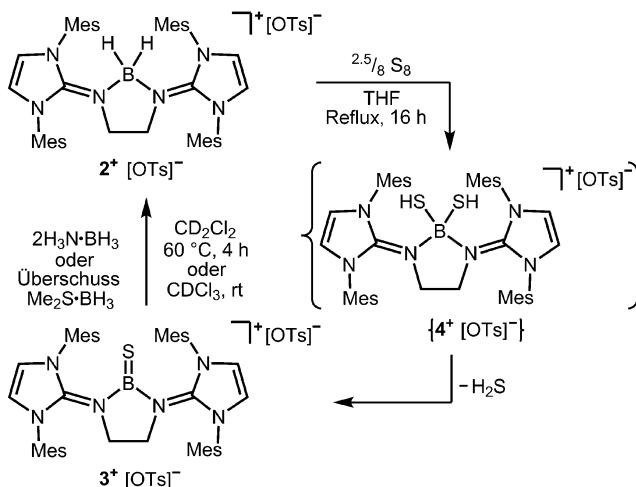


Abbildung 2. Molekülstruktur von **2**⁺ im Festkörper. Nur die borständigen Wasserstoffatome sind gezeigt. Die thermischen Auslenkungsparameter kennzeichnen 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: B1-N1 1.577(5), B1-N2 1.573(5), C3-N1 1.317(5), C24-N2 1.318(4); N1-B1-N2 98.6(3).

tionen der Hydridatome konnten der Elektronendichtheckarte entnommen werden, und zusammen mit dem N-B-N-Bindungswinkel von 98.6(3)° gilt die tetraedrische Koordination des Boratoms als gesichert. Die B-N-Abstände in **2**⁺ betragen 1.573(5) Å und 1.577(5) Å. Dies ist länger als die B-N-Bindung von 1.524(2) Å in L^{Mes}N(BH₂)L^{Mes}, welche ein trivalentes Stickstoffatom gebunden an das Borzentrum aufweist.^[12]

Die Reaktion von **2**⁺[OTs]⁻ mit ^{2.5/8} Äquivalenten gelben Schwefels benötigt etwa 16 h in siedendem THF, um zur Bildung des Thioxoborans **3**⁺[OTs]⁻ in hoher Ausbeute (nach Isolation: 78%) zu führen (Schema 2). Im ¹H-NMR-Spektrum (CD₃CN) von **3**⁺[OTs]⁻ wird das charakteristische Singulett für die vier Wasserstoffatome der beiden Imidazolinringe bei bedeutend niedrigerem Feld (δ (¹H) = 7.22 ppm) beobachtet als die analoge Resonanz der Borhydrid-Vorstufe **2**⁺ (δ (¹H) = 6.55 ppm). In ähnlicher Weise, wenn auch weniger stark ausgeprägt, ist in der ¹³C{¹H}-NMR-Analyse (CD₃CN) das Signal für die entsprechenden Kohlenstoffatome im Ligandenrückgrat zu niedrigerem Feld verschoben, nämlich von 118.7 ppm in **2**⁺ zu 121.3 ppm in **3**⁺. Diese Veränderungen der NMR-spektroskopischen Eigenschaften des Bisimino-Liganden gehen mit der Bildung einer Thioxoborangruppe in **3**⁺ einher, bei der ein dreifach koordiniertes Boratom vorliegt, wie durch unsere Röntgenstrukturdaten



Schema 2. Umsetzung des Borhydrids $2^+ [OTs]^-$ zum Thioxoboransalz $3^+ [OTs]^-$ über das postulierte Intermediat $4^+ [OTs]^-$.

bestätigt wird. Darüber hinaus zeigt die ^{11}B -NMR-Analyse (CD_3CN) ein verbreitetes Signal bei 33.9 ppm ($h_{1/2} = 510$ Hz), was stimmt mit der chemischen Verschiebung des Boratoms in **V** ($\delta(^{11}B) = 36.79$ ppm, C_6D_6).^[10] Die stöchiometrische Zusammensetzung von 3^+ wird durch hochauflösende Massenspektrometrie (ESI) bestätigt.

Aus Et_2O/CH_3CN kristallisierte $3^+ [OTs]^-$ in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ (Abbildung 3). Die Summe der

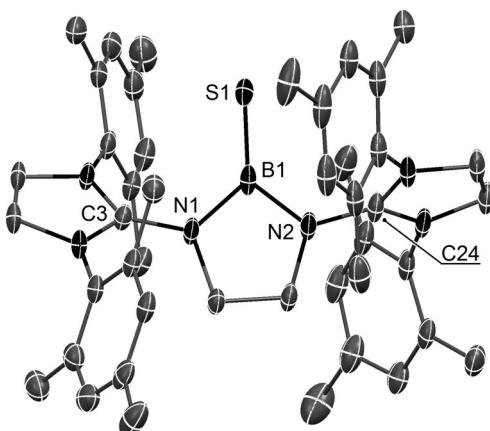


Abbildung 3. Molekülstruktur von 3^+ im Festkörper. Wasserstoffatome sind nicht gezeigt. Die thermischen Auslenkungsparameter kennzeichnen 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$]: B1–N1 1.493(5), B1–N2 1.483(5), B1–S1 1.710(5), C3–N1 1.359(4), C24–N2 1.363(4); N1–B1–N2 100.6(3), N1–B1–S1 129.7(3), N2–B1–S1 129.8(3).

Bindungswinkel um das Boratom in 3^+ beträgt in guter Näherung 360° . Als Folge der Trigonalisierung um das Borzentrum verkürzen sich die B–N-Bindungen deutlich auf 1.483(5) \AA und 1.493(5) \AA . Bemerkenswerterweise bemisst sich der Abstand zwischen dem Bor- und dem Schwefelatom auf 1.710(5) \AA , was kürzer als die B=S-Bindung im verwandten Thioxoboran **V** ist (1.741(2) \AA), welches als die erste elektronenpräzise Verbindung mit einer B=S-Bindung be-

schrieben wurde.^[10] Unseres Wissens ist die in 3^+ beobachtete B=S-Bindung die kürzeste Bindung zwischen Bor und Schwefel, die jemals in einem molekularen Komplex beobachtet wurde. Wir nehmen an, dass der kationische Charakter dieses Thioxoborans die Wechselwirkung zwischen dem Bor- und dem Schwefelatom verstärkt. Zum Vergleich: Der B–S-Abstand im trigonalen Boran $Mes_2B(SCH_3)$ beträgt 1.787(6) \AA .^[24] Interessanterweise bemessen die C=N-Bindungen der beiden Iminogruppen in 3^+ 1.359(4) \AA und 1.363(4) \AA , was länger als die entsprechenden Bindungen im Boroniumkation 2^+ ist (1.317(5) \AA und 1.318(4) \AA). Außerdem sei darauf hingewiesen, dass die Molekülstruktur von $3^+ [OTs]^-$ keine bindende Wechselwirkung zwischen dem Borzentrum und dem Tosylatanion aufzeigt.

Um einen tieferen Einblick in die Bindungsverhältnisse zu erlangen, wurden die Kationen 2^+ und 3^+ DFT-Rechnungen auf dem B3LYP/6-311G(d)-Niveau unterzogen. Die NBO-Ladung am Borzentrum in 2^+ beträgt +0.263 und erhöht sich im Zuge der Umwandlung zum Thioxoborankation 3^+ deutlich auf +0.634. Wie erwartet, ist der B–S-Vektor in 3^+ hinsichtlich des Schwefelatoms polarisiert (NBO-Ladung an S: -0.578). Beachtenswerterweise beläuft sich der Wiberg-Bindungsindex (WBI) für die B=S-Bindung in 3^+ auf 1.739, was gerade unter Berücksichtigung der ungleichen Ladungsverteilung zwischen dem Bor- und dem Schwefelatom für einen hohen Doppelbindungscharakter spricht. Die WBI der C=N-Bindungen der beiden Iminogruppen in 3^+ werden beide mit 1.134 bestimmt, wohingegen die entsprechenden Werte für 2^+ 1.317 und 1.294 betragen. Dies weist auf eine deutliche Schwächung der Iminobindungen bei der Umwandlung von 2^+ zu 3^+ hin, was vermutlich auf die Verlagerung von Elektronendichte aus dem Liganden- system auf das trigonal-planar koordinierte Borzentrum zurückzuführen ist. Die Studie der Kohn-Sham-Grenzorbitale (Abbildung 4) von 3^+ ergibt, dass das HOMO im Wesentlichen einem nichtbindenden Elektronenpaar am Schwefelatom entspricht, während das HOMO-1 maßgeblicherweise die B=S- π -Bindung umfasst. Das LUMO von 3^+ ist haupt-

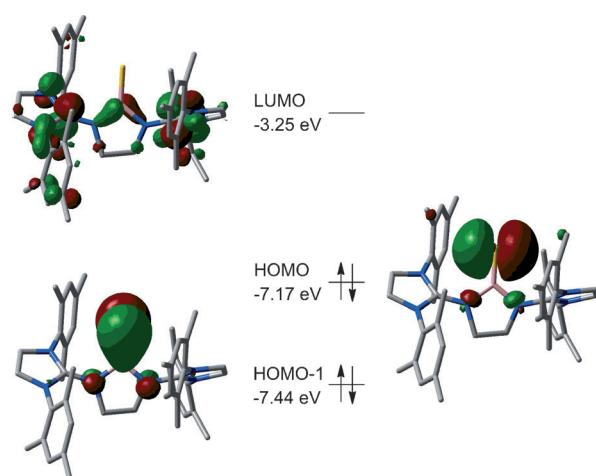


Abbildung 4. Ausgewählte Molekülorbitale des Thioxoborankations 3^+ berechnet auf dem B3LYP/6-311G(d)-Niveau. B: pink, S: gelb, N: blau, C: grau.

sächlich über die Imidazolinringe des Liganden delokalisiert, auch wenn ein beachtenswerter Beitrag von π^* -Anteilen an der BN_2 -Gruppe ausgeht. Das verwandte Thioxoboran **V** zeigt für das HOMO und HOMO-1 Kohn-Sham-Orbitale von sehr ähnlicher Gestalt wie **3⁺**.^[10] Im Gegensatz zu **3⁺** beinhaltet das LUMO in **V** jedoch keinen Beitrag des Borzentrums. Dieser Unterschied könnte dem ionischen Charakter von **3⁺[OTs]⁻** zuzuschreiben sein.

Hinsichtlich des Reaktionsmechanismus, der zur Bildung von **3⁺[OTs]⁻** führt, sei darauf hingewiesen, dass die Umsetzung von **2⁺[OTs]⁻** mit nur $1/8$ Äquivalenten S_8 zur Isolierung eines Feststoffgemischs aus **2⁺[OTs]⁻** und **3⁺[OTs]⁻** im Verhältnis 1:2 führte. Wir postulieren daher, dass diese Reaktion eher über die Eliminierung von Schwefelwasserstoff aus dem Produkt der Zweifachinsertion **{4⁺[OTs]⁻}** abläuft als durch Freisetzung von H_2 aus einem hypothetischen Bor-Hydrid-Wasserstoffsulfid (Schema 2).^[25] Auch wenn wir keinen Beweis für eine intermediäre Wasserstoffsulfidspezies liefern können, so wird seine Existenz doch durch ähnliche Reaktionen zwischen Borhydriden und elementarem Schwefel aus der Literatur nahegelegt.^[9,10,19]

Wir waren daran interessiert, ob die polare Natur der $\text{B}=\text{S}$ -Bindung dazu genutzt werden könnte, ein borzentriertes Wasserstoffsulfid zu synthetisieren. Damit wäre ein indirekter Nachweis für die angenommene Insertion von Schwefel in die BH-Bindung von **2⁺** geliefert (Schema 2). Wir wählten $\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BH}_3$ als Wasserstofftransferreagens, da es mit seinen protischen und hydrierten reaktiven Zentren einer aktivierten Form von elementarem Wasserstoff gleichkommt.^[26] Die Umsetzung von **3⁺[OTs]⁻** mit 2 Äquivalenten Amminboran in CD_2Cl_2 resultierte bei erhöhter Temperatur in der nahezu vollständigen Umwandlung zur Vorstufe **2⁺[OTs]⁻**, wie aus den NMR-spektroskopischen Daten geschlossen wurde. Interessanterweise führte die Reaktion des Thioxoborans mit einem Überschuss an Borandimethylsulfidkomplex in CDCl_3 bei Raumtemperatur in vergleichbarer Weise zum Borhydrid. Wir nehmen an, dass der Reaktionspfad vom Thioxoboran zur Borhydridvorstufe über die Koordination des Schwefelatoms in **3⁺** an das Hydroboran verläuft (man beachte, dass sich das HOMO in **3⁺** am Schwefelzentrum befindet).

In dieser Arbeit haben wir die Synthese und Isolierung von **3⁺[OTs]⁻** vorgestellt, welches der erste kationische elektronenpräzise Borkomplex mit einer $\text{B}=\text{S}$ -Bindung ist. Diese Verbindung ist eng mit der kurzlebigen Thioxoboran-spezies verwandt. Der Zugang zu **3⁺[OTs]⁻** wird durch das Borhydrid **2⁺[OTs]⁻** ermöglicht, welches einen Bis(imidazolin-2-iminato)-Liganden trägt, und wir schreiben die Stabilität der trigonal-planaren Gruppe in **3⁺** dem ausgeprägten π -Elektronendonorcharakter des Imidazolin-2-iminato-Liganden zu. Erste Untersuchungen zur Reaktivität von **3⁺[OTs]⁻** zeigen, dass Hydroborane wie $\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BH}_3$ dieses Thioxoboran wieder in die Borhydridvorstufe umwandeln. Zukünftige Studien an **3⁺** werden sich auf seine Verwendung als Schwefeltransferreagens, die Elektrophilie des Borzentrums und die Lewis-Basizität des Schwefelatoms konzentrieren.

Eingegangen am 31. Juli 2014
Online veröffentlicht am 16. Oktober 2014

Stichwörter: Bor · Hydride · Kationen · Mehrfachbindungen · Schwefel

- [1] a) W. E. Piers, S. C. Bourke, K. D. Conroy, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5016–5036; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5142–5163; b) T. S. De Vries, A. Prokofjevs, E. Vedejs, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 4246–4282; c) H. Zhao, L. A. Leamer, F. P. Gabbaï, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 8164–8178; d) I. B. Sivaev, V. I. Bregadze, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *270–271*, 75–88; e) C. Reus, M. Wagner, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 466–467.
- [2] Ausgewählte Beispiele von Boreniumkationen: a) A. Del Grosso, P. J. Singleton, C. A. Muryn, M. J. Ingleson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2102–2106; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 2150–2154; b) B. Inés, M. Patil, J. Carreras, R. Goddard, W. Thiel, M. Alcarazo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8400–8403; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8550–8553; c) C. I. Someya, S. Inoue, C. Präsang, E. Irran, M. Driess, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 6599–6601; d) H. B. Mansaray, A. D. L. Rowe, N. Phillips, J. Niemeyer, M. Kelly, D. A. Addy, J. I. Bates, S. Aldridge, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 12295–12297; e) J. M. Farrell, J. A. Hatnean, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15728–15731; f) V. Bagutski, A. Del Grosso, J. A. Carrillo, I. A. Cade, M. D. Helm, J. R. Lawson, P. J. Singleton, S. A. Solomon, T. Marcelli, M. J. Ingleson, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 474–487; g) E. R. Clark, A. Del Grosso, M. J. Ingleson, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 2462–2466; h) J. Chen, R. A. Lalancette, F. Jäkle, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 4893–4895; i) J. R. Lawson, E. R. Clark, I. A. Cade, S. A. Solomon, M. J. Ingleson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7518–7522; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 7666–7670; j) S. E. Denmark, Y. Ueki, *Organometallics* **2013**, *32*, 6631–6634; k) T. Stahl, K. Müther, Y. Ohki, K. Tatsumi, M. Oestreich, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10978–10981.
- [3] M. A. Dureen, A. Lough, T. M. Gilbert, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2008**, 4303–4305.
- [4] A. Del Grosso, R. G. Pritchard, C. A. Muryn, M. J. Ingleson, *Organometallics* **2010**, *29*, 241–249.
- [5] A. Solovyev, S. J. Geib, E. Lacôte, D. P. Curran, *Organometallics* **2012**, *31*, 54–56.
- [6] Y. Wang, M. Y. Abraham, R. J. Gilliard, Jr., D. R. Sexton, P. Wei, G. H. Robinson, *Organometallics* **2013**, *32*, 6639–6642.
- [7] a) D. Vidovic, J. A. Moore, J. N. Jones, A. H. Cowley, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4566–4567; b) Y. Wang, H. Hu, J. Zhang, C. Cui, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2816–2819; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 2868–2871; c) Y. K. Loh, C. C. Chong, R. Ganguly, Y. Li, D. Vidovic, R. Kinjo, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 8561–8564.
- [8] a) H. Braunschweig, K. Radacki, A. Schneider, *Science* **2010**, *328*, 345–347; b) H. Braunschweig, K. Radacki, A. Schneider, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6473–6475.
- [9] N. Tokitoh, M. Ito, R. Okazaki, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 5145–5148.
- [10] H. Wang, J. Zhang, H. Hu, C. Cui, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10998–10999.
- [11] J. Bauer, H. Braunschweig, A. Damme, J. O. C. Jiminez-Halla, T. Kramer, K. Radacki, R. Shang, E. Siedler, Q. Ye, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8726–8734.
- [12] D. Franz, S. Inoue, *Chem. Asian J.* **2014**, *9*, 2083–2087.
- [13] a) D. Franz, E. Irran, S. Inoue, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 4451–4461; b) D. Franz, S. Inoue, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 10645–10649.
- [14] a) N. Kuhn, R. Fawzi, M. Steimann, J. Wiethoff, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 554–560; b) N. Kuhn, U. Abram, C. Maichle-Mößmer, J. Wiethoff, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1121–1124; c) N. Kuhn, M. Grathwohl, M. Steimann, G. Henkel, *Z. Naturforsch. B* **1998**, *53*, 997–1003; d) N. Kuhn, M. Göhner, M. Grathwohl, J. Wiethoff, G. Frenking, Y. Chen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 793–802; e) R. Kinjo, B. Donnadieu, G. Ber-

trand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5930–5933; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6066–6069; f) S. Inoue, K. Leszczyńska, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8589–8593; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8717–8721; g) F. Dielmann, O. Back, M. Henry-Elninger, P. Jerabek, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2012**, *337*, 1526–1528.

[15] a) D. Petrovic, T. Glöge, T. Bannenberg, C. G. Hrib, S. Randoll, P. G. Jones, M. Tamm, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 3472–3475; b) D. Petrovic, L. M. R. Hill, P. G. Jones, W. B. Tolman, M. Tamm, *Dalton Trans.* **2008**, 887–894; c) S. Beer, K. Brandhorst, C. G. Hrib, X. Wu, B. Haberlag, J. Grunenberg, P. G. Jones, M. Tamm, *Organometallics* **2009**, *28*, 1534–1545; d) T. Glöge, D. Petrovic, C. G. Hrib, C. Daniliuc, E. Herdtweck, P. G. Jones, M. Tamm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 2303–2308; e) A. G. Trambitas, J. Yang, D. Melcher, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, Z. Xie, M. Tamm, *Organometallics* **2011**, *30*, 1122–1129; f) D. Shoken, M. Sharma, M. Botoshansky, M. Tamm, M. S. Eisen, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12592–12595; g) K. Nomura, B. K. Bahuleyan, S. Zhang, P. M. V. Sharma, S. Katao, A. Igarashi, A. Inagaki, M. Tamm, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 607–623; h) I. S. R. Karmel, M. Botoshansky, M. Tamm, M. S. Eisen, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 694–696.

[16] X. Wu, M. Tamm, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *260*, 116–138.

[17] a) V. Jancik, Y. Peng, H. W. Roesky, J. Li, D. Neculai, A. M. Neculai, R. Herbst-Irmer, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1452–1453; b) S. González-Gallardo, V. Jancik, R. Cea-Olivares, R. A. Toscano, M. Moya-Cabrera, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2895–2898; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2953–2956.

[18] a) X. Pan, A.-L. Vallet, S. Schweizer, K. Dahbi, B. Delpech, N. Blanchard, B. Graff, S. J. Geib, D. P. Curran, J. Lalevée, E. Lacôte, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10484–10491; b) S. Telitel, A.-L. Vallet, S. Schweizer, B. Delpech, N. Blanchard, F. Morlet-Savary, B. Graff, D. P. Curran, M. Robert, E. Lacôte, J. Lalevée, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16938–16947.

[19] a) N. Tokitoh, M. Ito, R. Okazaki, *Organometallics* **1995**, *14*, 4460–4462; b) M. Ito, N. Tokitoh, R. Okazaki, *Organometallics* **1997**, *16*, 4314–4319.

[20] Für ausgewählte Beispiele aus dem Gebiet der Boranclusterchemie siehe: a) J. Holub, J. D. Kennedy, T. Jelínek, B. Štíbr, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 1317–1323; b) T. Jelínek, J. D. Kennedy, B. Štíbr, M. Thornton-Pett, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1599–1601; *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1663–1665; c) H. Binder, M. Hein, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *158*, 171–232; d) Z. Janoušek, J. Holub, D. Hnyk, M. G. S. Londenborough, R. K. Shoemaker, *Polyhedron* **2003**, *22*, 3541–3545.

[21] D. A. Ruiz, M. Melaimi, G. Bertrand, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 7837–7839.

[22] K. Wang, Y. Zhang, D. Chand, D. A. Parrish, J. M. Shreeve, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 16931–16937.

[23] a) M. Sigl, A. Schier, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1411–1416; b) Y. Yamamoto, T. Koizumi, K. Katagiri, Y. Furuya, H. Danjo, T. Imamoto, K. Yamaguchi, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 6103–6106; c) K. Owsianik, R. Chauvin, A. Balińska, M. Wiczorek, M. Cypryk, M. Mikołajczyk, *Organometallics* **2009**, *28*, 4929–4937.

[24] M. T. Ashby, N. A. Sheshtawy, *Organometallics* **1994**, *13*, 236–243.

[25] Die relativen Mengen von **2⁺** und **3⁺** in dem isolierten Feststoffgemisch weichen vom idealen 1:1-Verhältnis ab, da **2⁺[OTs]⁻** eine höhere Löslichkeit aufweist.

[26] A. Staubitz, A. P. M. Robertson, M. E. Sloan, I. Manners, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4023–4078.