

Reduktive Insertion von elementaren Chalkogenen in Bor-Bor-Mehrfachbindungen**

Holger Braunschweig,* Theresa Dellermann, William C. Ewing, Thomas Kramer,
Christoph Schneider und Stefan Ullrich

Professor Manfred Scheer zum 60. Geburtstag gewidmet

Abstract: Die Synthese schwefel- und selenverbrückender Ringsysteme, die durch *N*-heterocyclische Carbene stabilisierte Boreinheiten enthalten, gelang durch reduktive Insertion von elementaren Chalkogenen in Bor-Bor-Mehrfachbindungen. Die drei bindenden Elektronenpaare zwischen den Boratomen eines Diborins ermöglichen eine Sechs-Elektronen-Reduktion und führen zur Bildung eines [2.2.1]-Bicyclus, in welchem die Brückenkopf-Boratome durch drei Chalkogenbrücken überspannt sind. Eine ähnliche Reaktion an einem Diboren (Bor-Bor-Doppelbindung) führt zu einer reduktiven Übertragung der beiden bindenden Elektronenpaare auf drei Schwefelatome unter Bildung eines NHC-stabilisierten Trisulfidodiborolans. Der Nachweis dieser Sechs- bzw. Vier-Elektronen-Reduktionen stützt die Beschreibung von Diboren bzw. Diborinen mit zwei bzw. drei bindenden Elektronenpaaren – eine Tatsache, die in zukünftigen Diskussionen zur Bindungsordnung nützlich sein könnte.

Die gebräuchlichste Lehrbuchdefinition der Bindungsordnung beschreibt diese als die Differenz zwischen besetzten bindenden und besetzten antibindenden Orbitalen der gleichen Bindung.^[1] Das Konzept der Mehrfachbindung als Grundlage der Bindungsordnung wurde jedoch erstmals von Lewis^[2] und Langmuir^[3] Anfang des 20. Jahrhunderts als eine Möglichkeit entwickelt, um bekannte chemische Formeln mit der Oktettregel in Einklang zu bringen (die nachfolgend Abegg von Lewis zugeschrieben wurde).^[4] Die Bedeutung dieses Konzepts ergibt sich aus der nunmehr fast 100 Jahre andauernden Verwendung von Lewis-Formeln mit diskreten Mehrfachbindungen bereits in einführenden Lehrveranstaltungen. In den 1930er Jahren überarbeiteten Pauling,^[5] Coulson,^[6] Hückel^[7] und Penney^[8] das Konzept der Valenz auf Basis der Quantenmechanik, um auch Verbindungen zu beschreiben, für die einfache Lewis-Strukturen unzureichend

waren. Im Verlauf dieser Arbeiten wurde die Bindungsordnung auch als eine nicht ganzzahlige Größe eingeführt, um partielle Mehrfachbindungen zu quantifizieren, die in (vor allem organischen) Molekülen mit mehreren energetisch relevanten Resonanzstrukturen beobachtet werden.

Die Unterscheidung zwischen den verbalen Deskriptoren (Einfach-, Doppel- und Dreifachbindung) und einer nicht ganzzahligen Größe, die als Bindungsordnung bezeichnet wird, gewann sehr an Bedeutung, als Anorganiker und Metallorganiker Mehrfachbindungen in metallhaltigen^[9] und auch in Hauptgruppenelementssystemen nachweisen konnten.^[10] Im letzteren Fall spielt die räumliche Vergrößerung der s- und p-Orbitale der Elemente unterhalb der zweiten Periode eine zentrale Rolle, da sie zu schwachen π -Bindungen und „Trans-bent“-Gleichgewichtsgeometrien in Strukturen mit schweren Elementen führt.^[11] Diese Abweichung von der idealisierten Vorstellung einer planaren Doppelbindung mit einer σ - und einer π -Bindung oder einer linearen Dreifachbindung mit einer σ - und zwei orthogonalen π -Bindungen führte sofort zu Zweifeln an der Bindungsordnung dieser Verbindungen, zumal sie oft geringe Bindungsstärken aufweisen.

1997 führte Robinsons Veröffentlichung eines Moleküls, das, nach seiner Beschreibung, die erste Dreifachbindung zwischen zwei Galliumatomen aufweist,^[12] zu einer leicht hektischen Debatte über die Richtigkeit dieser Beschreibung.^[13,14] Hier wurden Vorschläge zur Definition der Bindungsordnung entwickelt, um diese entweder als eine mechanische (Länge und Stärke der Bindung) oder aber als eine elektronische Größe (Anzahl der Elektronen, die die Atome zusammenhalten) zu beschreiben. Sogar innerhalb der einzelnen Lager gab es Unstimmigkeiten, da verschiedene elektronische Modelle und theoretische Methoden zu unterschiedlichen Ergebnissen bei der Bestimmung der Bindungsordnung kamen.^[13,14a] Diese Debatte wurde mit Sekiguchis Beschreibung eines ersten strukturell charakterisierten Disilins erneut entfacht, da letzteres zwar gewinkelt vorlag,^[15] dies aber deutlich weniger stark als die Alkinanologa der Elemente Ge, Sn und Pb.^[16]

2012 beschrieb unsere Gruppe die Synthese und Charakterisierung des ersten Diborins (**1**, B_2IDip_2 , $IDip = 1,3$ -Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden),^[17] ein Molekül mit einer Dreifachbindung zwischen zwei Boratomen, dessen Stabilität durch Rechnungen vorhergesagt worden war.^[18] Die Verbindung zeigte eine sehr kurze $B \equiv B$ -Bindung, war entlang ihrer C-B-B-C-Achse linear, und eine Analyse der Orbitale

[*] Prof. Dr. H. Braunschweig, T. Dellermann, Dr. W. C. Ewing, T. Kramer, C. Schneider, S. Ullrich
Institut für Anorganische Chemie
Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
E-Mail: h.braunschweig@uni-wuerzburg.de

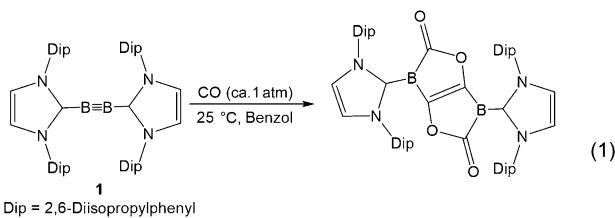
[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Dr. Rüdiger Bertermann wird für die Hilfe bei der ^{77}Se -NMR-Spektroskopie gedankt.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201503398> zu finden.

wies auf eine alkinähnliche Struktur mit einem σ - und zwei π -Orbitalen hin. Die lineare Geometrie von **1** machte eine Diskussion über die möglichen Auswirkungen einer „*Trans-bent*“-Struktur auf die Bindungsordnung überflüssig und bestätigte zudem die Annahme, dass die Nachbarschaft von Bor und Kohlenstoff in der zweiten Reihe des Periodensystems in einer ähnlichen Fähigkeit zur Bildung starker π -Bindungen resultiert.^[11] Führen also die π -Bindungen im Alkin zu einer Bindungsordnung von drei, sollte dies auch für **1** zutreffen. Eine kürzlich durchgeführte NMR-Studie zur skalaren ^{11}B - ^{11}B -Kopplung zwischen den Boratomen in **1** belegt die enge Verwandtschaft der elektronischen Strukturen für die $\text{B}\equiv\text{B}$ -Bindung und die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung von Alkinen.^[19]

In einer erst kürzlich veröffentlichte Arbeit wurde die Existenz der Dreifachbindung in **1** sowohl durch thermodynamische Vergleiche mit einem stabilisierten zweiatomigen Segment von α -Bor als auch durch die Berechnung von Schwingungsspektren infrage gestellt.^[20] Diese Arbeit folgerte, dass die Bindungsordnung zwischen den Boratomen in **1** annähernd 1.5 beträgt; jedoch sind die Methoden in diesem Bericht nicht allgemein anerkannt.^[21] Ebenso lässt eine andere Studie zur mechanischen Bindungsstärke, basierend auf Raman-spektroskopischen Daten, keinen Zweifel an einer Beschreibung als Dreifachbindung aufkommen, da die hier bestimmte Kraftkonstante der B≡B-Bindung sich in den Trend der Dreifachbindungen für Alkine und Distickstoff einreihen.^[22,23]

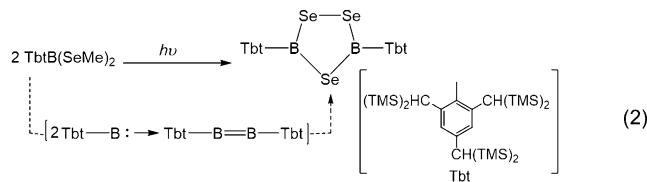
Offensichtlich gibt es keine allgemein anerkannte Definition der Bindungsordnung. Da aber kovalente Bindungen aus gemeinsamen Elektronenpaaren zwischen zwei Atomen bestehen, könnte deren Anzahl durch Reaktivitätsstudien zu prüfen sein.^[24] Tatsächlich wurde dies im Fall von **1** bereits gezeigt, da dessen Umsetzung mit einem Überschuss CO zu einer Sechs-Elektronen-Redoxreaktion zwischen den Boratomen und vier reduktiv zum Bisboralacton verknüpften CO-Molekülen führt [Gleichung (1)].^[25,26] Diese Fähigkeit



von **1**, Mehrelektronenreduktionen einzugehen, lieferte den Anstoß zu weiteren Untersuchungen in der Hoffnung, neue interessante und nützliche Verbindungen herzustellen, und auch weitere Hinweise auf das Vorhandensein von drei bindenden Elektronenpaaren zwischen den Boratomen von **1** zu finden.

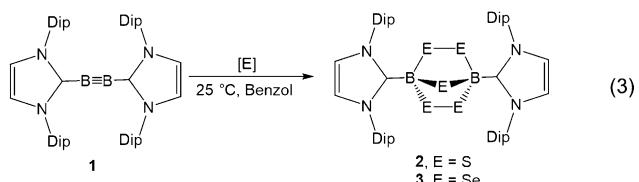
Elementare Chalkogene, besonders O₂, S₈ und Se⁰ sind bekannte Oxidationsmittel, und ihre reduktive Insertion in redoxaktive kovalente Bindungen wurde bereits an Metall-Metall-Einfachbindungen und Mehrfachbindungen,^[27] Metall-Element-Mehrfachbindungen^[28] und sowohl an homo- als auch heteroleptischen Hauptgruppenelementbindungen gezeigt.^[29] Die Ozonolyse von Alkenen und Alkinen bestä-

tigt, dass sich dieses Prinzip auf verwandte ungesättigte organische Systeme ausdehnen lässt.^[30] So wurde ein Triselenodiborolan durch UV-Bestrahlung eines sterisch anspruchsvollen Di(methylseleno)arylborans synthetisiert [Gleichung (2)]. Dies war Teil einer Studie, die photolabile B-Se-



Bindungen nutzte, um freie Borylene ($R-B:$) und nachfolgend durch deren Kupplung Diborene ($R-B=B-R$) zu erzeugen, welche durch große Substituenten R sterisch abgeschirmt waren.^[31] Die Autoren postulierten, dass die Bildung eines Triselenodiborolans aus der Insertion von elementarem Selen, das während der Bestrahlung entstanden ist, in die $B=B$ -Bindung des *in situ* gebildeten Diborens resultiert. Die entsprechende Bestrahlung in Gegenwart einer Schwefelquelle (Me_2S_2) führte zum Trisulfidodiborolan.

Das daraus abgeleitete Reduktionsvermögen der instabilen B=B-Bindung ließ auf eine kontrolliertere Addition von Chalkogenen an die im Vergleich stabile, stark reduzierend wirkende B=B-Bindung **1** schließen. Die Reaktion von **1** mit einem Überschuss an elementarem Schwefel (S_8) bei Raumtemperatur [Gleichung (3)] führte zu einem schnellen Farb-



wechsel von Grün nach Gelb und einer Veränderung des ^{11}B -NMR-Signals von einem breiten Signal bei 39 ppm, das **1** zugeordnet wurde, zu einem scharfen Signal bei 3 ppm.

Nach Ende der Reaktion wurde nicht umgesetzter Schwefel aus der Reaktionsmischung gefiltert und das Lösungsmittel unter vermindernden Druck entfernt. Das zurückbleibende Öl wurde mit Hexan extrahiert und **2** wurde aus einer konzentrierten Hexanlösung kristallisiert. Eine Ein-kristallstrukturanalyse von **2** (Abbildung 1) bestätigt die Insertion von fünf Schwefelatomen zwischen die beiden Boratome unter Bildung eines Bicyclo[2.2.1]-Systems mit basenstabilisierten Boreinheiten an den Brückenkopfpositionen.

Die entsprechende Reaktion mit elementaren Selen resultiert nach Ultraschallbehandlung in einen Farbumschlag von Grün nach Dunkelrot und einer Hochfeldverschiebung im ^{11}B -NMR-Spektrum zu -9 ppm. Nach Filtrieren, Einen- gen der Reaktionslösung im Vakuum und Kristallisation aus einer Toluol-Hexan-Mischung bei -30°C konnte **3** erhalten werden. Die Struktur wurde durch Einkristallröntgenstrukturanalyse verifiziert. (Abbildung 2a). Cyclovoltammetrische

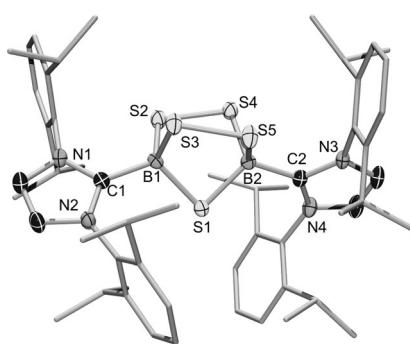


Abbildung 1. Kristallographisch bestimmte Struktur von **2**. Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% gesetzt. Aus Gründen der Übersicht sind Wasserstoffatome und die Ellipsoide der Arylreste nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: B1-C1 1.614(4), B2-C2 1.618(4), B1-S2 1.923(3), B1-S3 1.875(3), S2-S4 2.080(1), S3-S5 2.092(1); C1-B1-S1 115.1(2), C1-B1-S2 111.4(2), C1-B1-S3 106.1(2), B1-B1-B2 87.9(1), B1-S2-S4-B2 13.4(2), B1-S3-S5-B2 13.9(1).

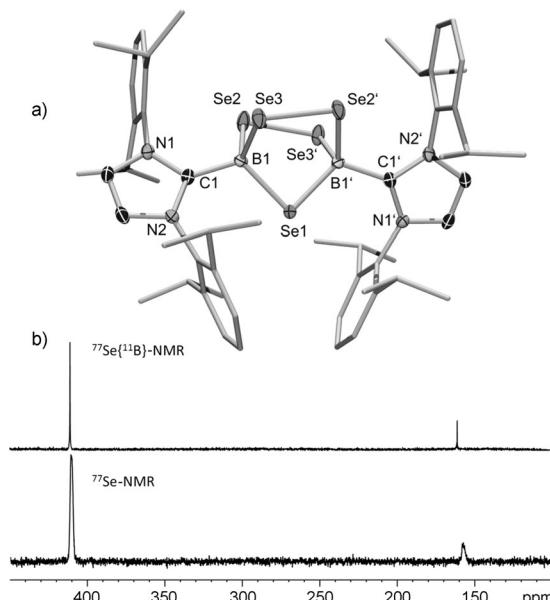


Abbildung 2. a) Kristallographisch bestimmte Struktur von **3**. Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% gesetzt. Aus Gründen der Übersicht sind Wasserstoffatome und die Ellipsoide der Arylreste nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: B1-C1 1.603(4), B1-Se1 2.031(3), B1-Se2 2.072(3), B1-Se3 2.097(3); C1-B1-Se1 116.8(2), C1-B1-Se2 110.5(2), C1-B1-Se3 103.7(2), Se1-B1-Se2 109.2(1), Se1-B1-Se3 106.4(1), Se2-B1-Se3 110.1(1). b) ^{11}B -Entkoppeltes (oben) und -gekoppeltes (unten) ^{77}Se -NMR-Spektrum von **3**.

Messungen von **2** und **3** liefern komplizierte Spektren mit einer Vielzahl an irreversiblen Oxidations- und Reduktionsprozessen.^[32]

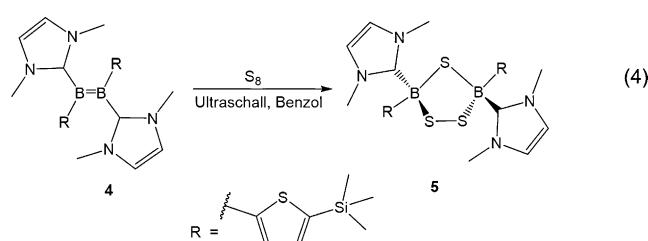
Das ^{77}Se -NMR-Spektrum von **3** zeigt zwei Signale in einem Verhältnis von 4:1 bei 411 und 161 ppm, welche durch ^{11}B -Entkopplung schärfer werden (Abbildung 2b). Das große Signal bei tiefem Feld lässt sich den beiden symmetrischen Diselenidbrücken zuordnen, in Einklang mit den Se-Atomen der Diselenidbrücke in dem monocyclischen 3,5-Diethyl-

1,2,4-triselena-3,5-diborolan, das eine Resonanz bei 555 ppm zeigt. Die Se^{2-} -Brücke in **3** ist im Vergleich zu den einfachen Selenidbrücken der Triselenadiborolane (417 ppm) deutlich zu hohem Feld verschoben.^[33] Das beobachtete Signal bei 161 ppm ist mit anderen Verbindungen vergleichbar, in denen Se^{2-} acyclisch an zwei Boratome gebunden ist, z. B. in Bis(9-borabicyclo[3.3.1]nonyl)selen ((9-BBN)₂Se), dessen gemessenes Signal bei 181 ppm liegt. Jedoch konnten die Ähnlichkeiten nicht auf die Diselenidgruppen in dem entsprechenden (9-BBN)₂Se mit einer Resonanz bei 260 ppm übertragen werden.^[34] Die Unterschiede könnten eine Konsequenz aus der Koordination zwischen zwei tetraedrischen Boratomen in **3** sein, obwohl eine Quaternisierung der Boratome des Triselenadiborolans mit Pyridin zu einer Verbindung mit einer einzigen ^{77}Se -NMR-Resonanz bei 211 ppm führt.^[33]

Die bicyclischen Strukturen von **2** und **3** erinnern an bekannte organische Norbornane, sie sind jedoch verdrillt und gehen somit von der C_{2v} -Symmetrie in eine weniger symmetrische C_2 -Konformation über. Während die beiden Dikohlenstoffbrücken in den Norbornanen parallel zueinander angeordnet sind,^[35] beträgt der S4-S3-S2-S5-Torsionswinkel in **2** ca. 17° . Die gleiche Verdrillung ist in **3** in einem ähnlichen Ausmaß zu beobachten (ca. 16°). Die C-B-Bindungen in **2** und **3** (2, 1.618(3) \AA ; 3, 1.603(4) \AA) sind im Vergleich zu der ursprünglichen Bor-NHC-Bindung in **1** verlängert (1.495(3) \AA , 1.487(3) \AA) und liegen nun im Bereich eines IDip-stabilisierten tetraedrisch koordinierten Boratoms (z. B. 1.585(4) \AA , IDip-BH₃; 1.623(7) \AA , IDip-BBr₃).^[36] Die Disulfidbrücken in **2** (2.092(1) \AA , 2.080(1) \AA) liegen im erwarteten Bereich für organische S-S-Bindungen^[37] und ähneln den S-S-Bindungen in dem monocyclischen Dimethyl-1,2,4-trithia-3,5-diborolan (2.076(3) \AA).^[38] Die Diselenidbindungen in **3** betragen 2.3393(4) \AA und befinden sich ebenfalls im erwarteten Bereich für organische Diselenide.^[39]

Da die NHC-stabilisierte Dreifachbindung dazu fähig ist, sechs Reduktionsäquivalente bereit zu stellen, liegt es nahe, dass ein NHC-stabilisiertes Diboren (eine Verbindung mit einer B-B-Doppelbindung) eine Vier-Elektronen-Reduktion eingehen kann. Um diese Annahme zu bestätigen, wurde ein NHC-stabilisiertes Diboren mit elementarem Schwefel zur Reaktion gebracht. Nach Reaktion des Thienyl-substituierten, IMe-stabilisierten Diborens **4**^[40] mit elementarem Schwefel im Ultraschallbad konnte die selektive Bildung des IMe-stabilisierten 1,2,4-Trithia-3,5-diborolans **5** beobachtet werden, das durch den reduktiven Transfer von vier Elektronenäquivalenten auf drei Schwefelatome gebildet wird [Gleichung (4)].

Das ^{11}B -NMR-Signal von **5** (-2 ppm) liegt im Bereich von Verbindungen mit tetraedrischer Koordination am Boratom.



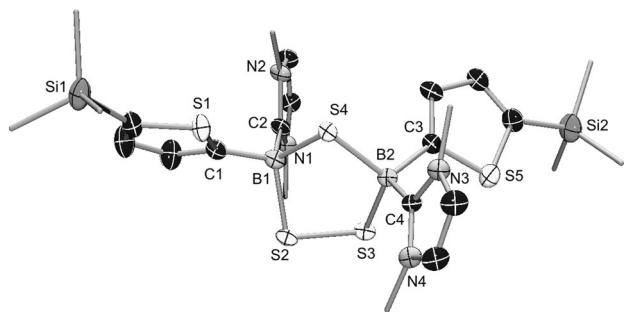


Abbildung 3. Kristallographisch bestimmte Struktur eines der beiden unabhängigen Moleküle von **5**. Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% gesetzt. Aus Gründen der Übersicht sind Wasseroxidatome und die Ellipsoide der Alkylreste nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1-C1 1.607(8), B1-C2 1.647(7), B1-S4 1.942(6), B1-S2 1.935(6), S2-S3 2.085(2); S4-B1-S2 104.6(3), B1-S4-B2 102.2(2).

Durch langsames Verdampfen einer Benzollösung wurden Kristalle von **5** erhalten, welche für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren (Abbildung 3). Nützliche Parallelen zwischen **5** und den Strukturen der fünfgliedrigen cyclischen Ozonide können gezogen werden,^[30] da beide aus einer reduktiven Insertion von Chalkogenen in Doppelbindungen entstehen.

Zusammenfassend berichten wir hier über die Synthese von drei neuartigen cyclischen Gruppe-13/16-Systemen, die durch reduktive Insertion von elementaren Chalkogenen in eine redoxaktive Bor-Bor-Mehrfachbindung erzeugt wurden. Die B-B-Dreifachbindung stellt dabei sechs Reduktionsäquivalente und die B-B-Doppelbindung vier Äquivalente zur Verfügung. Unserer Ansicht nach liefert diese Reaktivität einen weiteren Beweis für das Konzept einer klassischen Mehrfachbindung des Bors und vor allem ein weiteres Indiz für die Existenz einer Dreifachbindung in **1**.

Stichwörter: Bicyclen · Bindungsordnung · Bor · Mehrfachbindungen · Redoxchemie

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10271–10275
Angew. Chem. **2015**, *127*, 10409–10413

- [1] a) D. A. McQuarrie, J. D. Simon, *Physical Chemistry: A Molecular Approach*, University Science Books, Sausalito, **1997**; b) P. Atkins, J. de Paula, *Physical Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, **2010**.
- [2] G. N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, *38*, 762–785.
- [3] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1919**, *41*, 868–934.
- [4] R. Abegg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1904**, *39*, 330–380.
- [5] a) L. Pauling, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1932**, *29*, 293–297; b) L. Pauling, L. O. Brockway, J. Y. Beach, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 2705–2709.
- [6] C. A. Coulson, *Proc. R. Soc. A* **1939**, *169*, 413–428.
- [7] E. Hückel, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* **1937**, *42*, 752–788.
- [8] W. G. Penney, *Proc. R. Soc. A* **1937**, *158*, 306–324.
- [9] *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, 3. Aufl. (Hrsg.: F. A. Cotton, C. A. Murillo, R. A. Walton), Springer, New York, **2005**.
- [10] a) P. P. Power, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3463–3504; b) R. C. Fischer, P. P. Power, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3877–3923; c) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3574–3583; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3658–3667.

- [11] W. Kutzelnigg, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 272–295; *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 262–286.
- [12] J. Su, X. W. Li, R. C. Crittenden, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5471–5472.
- [13] Pro Ga-Dreifachbindung: a) Y. Xie, R. S. Grev, J. Gu, H. F. Schaefer III, P. von R. Schleyer, J. Su, X.-W. Li, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3773–3780; b) I. Bytheway, Z. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12133–12134; c) K. W. Klinkhammer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2320–2321; *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2414–2416; d) A. J. Bridgeman, L. R. Ireland, *Polyhedron* **2001**, *20*, 2841–2851.
- [14] Kontra Ga-Dreifachbindung: a) F. A. Cotton, A. H. Cowley, X. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1795–1799; b) J. Grunenberg, N. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6045–6047; c) T. M. Allen, W. H. Fink, P. P. Power, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 407–412; d) R. Köppe, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1095–1099.
- [15] A. Sekiguchi, R. Kinjo, M. Ichinohe, *Science* **2004**, *305*, 1755–1757.
- [16] a) C. A. Pignedoli, A. Curioni, W. Andreoni, *ChemPhysChem* **2005**, *6*, 1795–1799; b) G. Frenking, A. Krapp, S. Nagase, N. Takagi, A. Sekiguchi, *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 799–800; c) Y. Jung, M. Brynda, P. P. Power, M. Head-Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7185–7192; d) V. Kravchenko, R. Kinjo, A. Sekiguchi, M. Ichinohe, R. West, Y. S. Balazs, A. Schmidt, M. Karni, Y. Apeloi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14472–14473; e) S. Huo, X. Li, Y. Zeng, Z. Sun, S. Zheng, L. Meng, *New J. Chem.* **2013**, *37*, 3145–3151.
- [17] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, *336*, 1420–1422.
- [18] a) N. Holzmann, A. Stasch, C. Jones, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 13517–13525; b) G. Frenking, N. Holzmann, *Science* **2012**, *336*, 1394–1395.
- [19] F. Perras, W. C. Ewing, J. Böhnke, T. Dellermann, T. Schäfer, H. Braunschweig, D. L. Bryce, *Chem. Sci.* **2015**, DOI: 10.1039/C5SC00644A.
- [20] R. Köppe, H. Schnöckel, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 1199–1205.
- [21] a) N. Holzmann, M. Hermann, G. Frenking, *Chem. Sci.* **2015**, DOI: 10.1039/c5sc01504a; b) J. Grunenberg, *Chem. Sci.* **2015**, DOI: 10.1039/C5SC01322D.
- [22] J. Böhnke, H. Braunschweig, P. Constantinidis, T. Dellermann, W. C. Ewing, I. Fischer, K. Hammond, F. Hupp, J. Mies, H.-C. Schmitt, A. Vargas, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1766–1769.
- [23] Als ein Beispiel für die Verwendung von relaxierten Kraftkonstanten in Bor-Bor-Bindungen, wie in Lit. [22] genutzt, und als Vergleich zu berechneten Bindungsordnungen: M. Maekawa, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, J. Hohenberger, J. Sutter, K. Meyer, M. D. Walter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 4097–4104.
- [24] Wir geben zu, dass diese Beschreibung nur einen Aspekt in der Diskussion zur Bindungsordnung darstellt, da wir der Meinung sind, dass andere Argumente bereits überzeugend in Lit. [17–19] und [22] erläutert wurden. Wir merken an, dass die Definition der Bindungsordnung als lokalisierte Elektronen zwischen zwei Atomen den Definitionen widersprechen, in denen bindende Molekülorbitale nicht zwischen zwei Atome lokalisiert sein müssen, um zur Bindungsordnung beizutragen. Siehe: S. Shaik, D. Danovich, W. Wu, P. Su, H. S. Rzepa, P. H. Hiberty, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 195–200.
- [25] H. Braunschweig, T. Dellermann, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, K. Hammond, J. O. C. Jimenez-Halla, T. Kramer, I. Krummenacher, J. Mies, A. K. Phukan, A. Vargas, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 1025–1028.
- [26] Diese Arbeit wurde weit vor Lit. [20] veröffentlicht und in dieser ignoriert.

- [27] a) K. Endrich, E. Guggolz, O. Serhadle, M. L. Ziegler, R. P. Korswagen, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *349*, 323–351; b) H. Brunner, N. Janietz, W. Meier, J. Wachter, E. Herdtweck, W. A. Herrmann, O. Serhadli, M. L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *347*, 237–252.
- [28] L. Y. Goh, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 431–437.
- [29] a) S. Heimann, D. Bläser, C. Wölper, S. Schultz, *Organometallics* **2014**, *33*, 2295–2307; b) H. Bera, H. Braunschweig, R. Dörfler, H. Hammond, A. Oechsener, K. Radacki, K. Uttinger, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12092–12098; c) A. Tsurusaki, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 3752–3758.
- [30] a) P. S. Bailey in *Ozonation in Organic Chemistry*, Vol. 2, *Non-olefinic Compounds*, Academic Press, New York, **1982**, chap. 2; b) R. Criegee, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 745–752; *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 765–771.
- [31] M. Ito, N. Tokitoh, T. Kawashima, R. Okzaki, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 5557–5560.
- [32] Die elektrochemischen Eigenschaften der Verbindungen mit mehreren Chalkogenbrücken sind von Interesse. Erste Versuche bestätigen bereits eine Möglichkeit zur reduktiven Eliminierung eines Chalkogens aus **2** und **3**, aber eine Isolierung dieser reduzierten Spezies war bisher noch nicht möglich. Eine vollständige Studie zu Reaktivität und Elektrochemie wird untersucht und wird mit Vervollständigung veröffentlicht. Versuche zur Chalkogenabspaltung durch Phosphane waren jedoch nicht möglich.
- [33] M. Yalpani, R. Boese, R. Koster, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 707–712.
- [34] H. Duddeck, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1995**, *27*, 1–323.
- [35] A. N. Fitch, H. Jobic, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1516–1517.
- [36] Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, C. S. Wannere, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer III, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12412–12413.
- [37] I. V. Koval', *Russ. Chem. Rev.* **1994**, *63*, 735–750.
- [38] H. M. Seip, R. Seip, W. Siebert, *Acta Chem. Scand.* **1973**, *27*, 15–20.
- [39] a) R. H. Marsh, *Acta Crystallogr.* **1952**, *5*, 558–562; b) A. K. K. Bhasin, C. Jacob, F. Sasse, K. Karaghiosoff, K. K. Bhasin, S. K. Mehta, A. Sharma, Rishu, *J. Organomet. Chem.* **2015**, *785*, 19–25; c) P. M. Dickson, M. A. D. McGowan, B. Yearwood, M. J. Heeg, J. P. Oliver, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *588*, 42–50, zit. Lit.
- [40] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, C. Hörl, A. K. Phukan, F. Pinzner, S. Ullrich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3241–3244; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 3305–3308.

Eingegangen am 15. April 2015
Online veröffentlicht am 26. Juni 2015