

Das Hexacyanodiboran(6)-Dianion $[B_2(CN)_6]^{2-}$

Johannes Landmann, Jan A. P. Sprenger, Michael Hailmann, Vera Bernhardt-Pitchougina, Helge Willner, Nikolai Ignat'ev, Eduard Bernhardt* und Maik Finze*

Professor Manfred Scheer zum 60. Geburtstag gewidmet

Abstract: Diboran(6)-Dianionen mit über Kohlenstoff an Bor gebundenen Substituenten sind sehr reaktiv, und dementsprechend wurden bisher nur wenige Beispiele beschrieben. Diboran(6)-Derivate sind die einfachsten Verbindungen mit einer elektronenpräzisen B-B- σ -Bindung, die sowohl von grundlegendem Interesse als auch von Bedeutung für die Materialwissenschaften sind. Wir berichten über das chemisch sehr stabile homoleptische Hexacyanodiboran(6)-Dianion $[B_2(CN)_6]^{2-}$. Es ist luftstabil und reagiert weder mit siedendem Wasser noch mit wasserfreiem Fluorwasserstoff. Seine Salze sind thermisch sehr robust; z. B. zersetzt sich $(H_3O)_2[B_2(CN)_6]$ erst ab 200°C. Das $[B_2(CN)_6]^{2-}$ -Dianion ist 1) aus $B(CN)_3^{2-}$ und einem Oxidationsmittel, 2) aus $[BF(CN)_3]^-$ und einem Reduktionsmittel oder 3) durch Reaktion von $B(CN)_3^{2-}$ mit $[BHal(CN)_3]^-$ ($Hal = F, Br$) zugänglich. Die letztgenannte Reaktion verläuft über einen dreifach negativ geladenen Übergangszustand nach einem S_N2 -Mechanismus.

Elektronenpäzise Borverbindungen mit einer Bor-Bor-Einfachbindung, -Doppelbindung oder -Dreifachbindung und verwandte Oligomere oder Polymere, die beispielsweise {B-B}-Einheiten enthalten, sind dank ihrer ungewöhnlichen Eigenschaften von wachsendem Interesse als Bausteine für vielfältige Anwendungen.^[1] Salze mit dem $[B_2H_6]^{2-}$ -Dianion, der einfachsten Verbindung mit B-B- σ -Bindung, wurden bereits 1935^[2] beschrieben – später wurde jedoch gezeigt, dass es sich um Mischungen von $[BH_4]^-$ und $[B_3H_8]^-$ -Salzen handelt.^[3] Im Unterschied zu $[B_2H_6]^{2-}$ wurden einige andere Diboran(6)-Dianionen in Form ihrer Salze isoliert,^[4] z. B. $[B_2(NCS)_6]^{2-}$.^[5] Nur fünf Derivate haben ausschließlich Wasserstoffsubstituenten und Gruppen, die über Kohlenstoff an Bor gebunden sind (Schema 1). Darunter ist Molekül **I**^[4d]

die einzige luftstabile Verbindung, was auf 1) die Kompen-sation der negativen Ladung und 2) die sterische Abschir-mung der B-B-Bindung zurückgeführt werden kann. Die zentrale B-B-Einheit der Dianionen **IIa**^{2-,[4e]} **IIb**^{2-,[4f]} und **III**^{2-,[4g]} ist ebenfalls sterisch abgeschirmt. Das Dianion **IV**^{2-,[4h]} das durch stufenweise Reduktion des entsprechenden Bisborans mit dem Radikal anion **IV**⁻ als Zwischenstufe synthetisiert wurde, wird durch den verbrückenden Substi-tuenten am B-B-Fragment stabilisiert. Nur **IV**^{-,[4h]} und **V**^{-,[6]} (Schema 1) wurden strukturell charakterisiert, während ähnliche andere Radikal anionen nur spektroskopisch und elektrochemisch nachgewiesen wurden.^[7]

Cyanogruppen, die an Bor gebunden sind, führen oft zu höheren Stabilitäten als bei ähnlichen Borverbindungen. So ist das homoleptische Cyanoborat-Anion $[B(CN)_4]^-$ (**2**; Schema 2)^[8] chemisch stabiler als $[BH_3(CN)]^-$, und Salze mit reaktiven Kationen wie H^+ , $H_3O^+{[9]}$ und $Ph_3C^+{[10]}$ sind zu-gänglich. Das Tricyanoborat-Dianion $B(CN)_3^{2-}$ (**3**), die ein-zige bekannte dianionische nucleophile Borspezies, ist ein weiteres Beispiel für ein homoleptisches Cyanobor-Derivat mit einer unerwartet hohen Stabilität.^[11] Außer den wohl-de-finierten Anionen **2** und **3** sind nur wenige homoleptische Cyanobor-Spezies bekannt. Bei der Lewis-Säure $B(CN)_3$ handelt es sich um ein Polymer $\{B(CN)_3\}_{n,\text{}}^{[8b]}$ und die Radikale $B(CN)_2^\cdot$ und $B(CN)_3^\cdot-$ wurden aus $[B(CN)_4]^-$ gebildet und EPR-spektroskopisch untersucht.^[12] Eine Reihe hetero-leptischer B-CN-Derivate wurde umfassend charakterisiert, z. B. einfache Borat-Anionen wie $[(CF_3)_3B(CN)]^{-,[13]}$ und das Diboren $B_2(CAAC)_2(CN)_2$ ($CAAC =$ cyclisches (Alkyl)ami-nocarben; hier: 1-(2,6-Diisopropylphenyl)-3,3,5,5-tetra-me-thylpyrrolidin-2-yliden).^[14]

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Chemie von $B(CN)_3^{2-}$ (**3**) haben wir die Bildung des bislang unbekannten homoleptischen Cyanoborat-Dianions $[B_2(CN)_6]^{2-}$ (**1**) beob-achtet. Salze mit dem Dianion **1** wurden in guten bis exzel-lenten Ausbeuten nach unterschiedlichen Synthesestrategien erhalten (Schema 3).^[15] Die Oxidation des Dianions **3** in THF mit Chlor, Brom, Iod oder Thallium(I)-chlorid gibt $[B_2(CN)_6]^{2-}$ (**1**), das als Tetrabutylammonium- oder Kalium-Salz in Ausbeuten von 44–96 % isoliert wurde. Die Reaktion von $K[BF(CN)_3]^{[16]}$ in THF mit $tBuLi$ oder KC_8 als Reduktions-mittel gibt $[nBu_4N]_2$ **1** und $[Ph_4P]_2$ **1** in 42 bzw. 66 % Ausbeute. Die Umsetzungen von $[BHal(CN)_3]^-$ -Salzen ($Hal = F, Br$) mit Alkalimetallsalzen des Dianions **3** in THF sind weitere Syn-theserouten zu Hexacyanodiboraten mit Ausbeuten von 68 und 89 % (Schema 3 und Abbildung S1 in den Hintergrund-informationen).

[*] J. Landmann, Dr. J. A. P. Sprenger, M. Hailmann, V. Bernhardt-Pitchougina, Prof. Dr. M. Finze

Institut für Anorganische Chemie
Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)

E-Mail: maik.finze@uni-wuerzburg.de

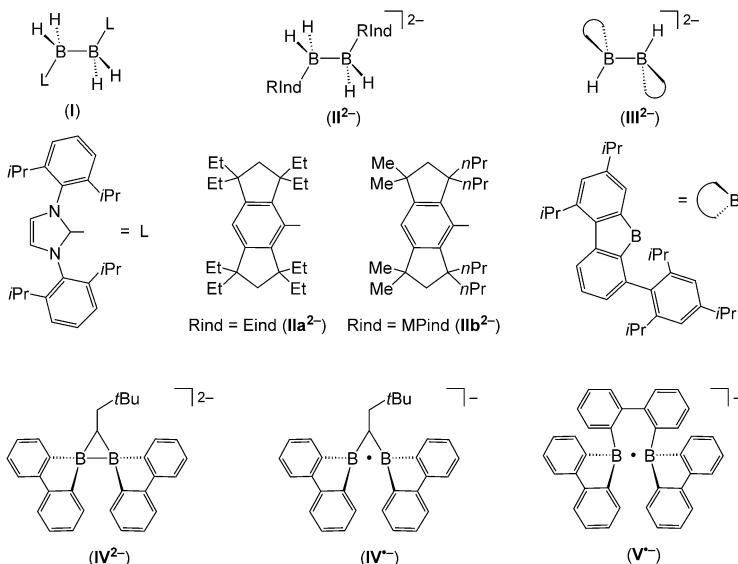
V. Bernhardt-Pitchougina, Prof. Dr. H. Willner,
Priv.-Doz. Dr. E. Bernhardt

Anorganische Chemie, Bergische Universität Wuppertal
Gaußstraße 20, 42119 Wuppertal (Deutschland)

E-Mail: edbern@uni-wuppertal.de

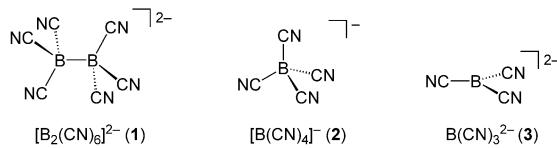
Dr. N. Ignat'ev
PM-APR-FT, Merck KGaA
Frankfurter Straße 250, 64293 Darmstadt (Deutschland)

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201504579> zu finden.

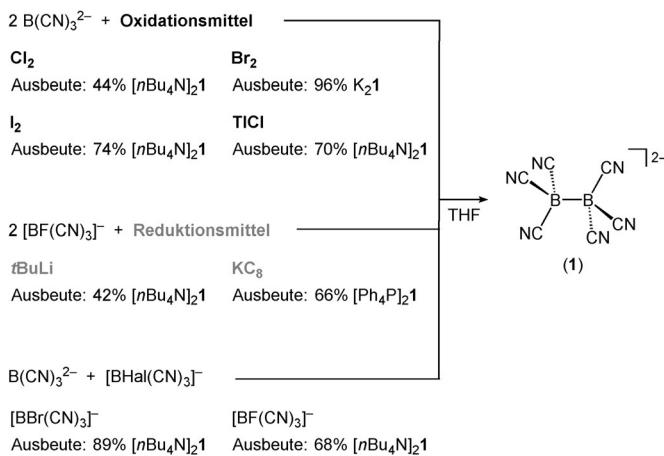


Schema 1. Strukturell charakterisierte Diboran(6)-Derivate mit Wasserstoffsubstituenten oder Gruppen, die über Kohlenstoff an Bor gebunden sind.

äußerst geringe, unterhalb der NMR-spektroskopischen Nachweisgrenze befindliche Löslichkeit von Alkalimetallsalzen des Dianions **3** in THF bei Raum- und bei höheren Temperaturen verhindert eine kinetische Untersuchung, die einen direkten Beleg für den S_N2-Mechanismus liefern würde. Deshalb wurde eine detaillierte Studie der Reaktion mit ¹¹B- und ¹⁰B-isotopenmarkierten Substanzen durchgeführt. Die Reaktion von K₂¹¹B(CN)₃ mit K-[¹⁰BF(CN)₃] führt, wie anhand der spektroskopischen Daten belegt, ausschließlich zu [¹⁰B¹¹B(CN)₆]²⁻, womit der postulierte S_N2-Mechanismus indirekt bestätigt wird. Eine alternative, zweistufige Reaktion beginnend mit der Bildung von B(CN)₃⁻ aus **3** und [BF(CN)₃]⁻, gefolgt von der Kombination zweier Radikal-anionen zu **1**, kann ausgeschlossen werden. Im Fall dieses Radikalmechanismus wäre die Bildung aller Isotopologen, d.h. auch von [¹⁰B₂(CN)₆]²⁻ und [¹¹B₂(CN)₆]²⁻, zu erwarten. Eine weitere Alternative ist ein S_N1-Mechanismus, der die Dissoziation von [BF(CN)₃]⁻ in B(CN)₃ und F⁻ voraussetzt. Theoretische Studien haben gezeigt,



Schema 2. Umfassend charakterisierte homoleptische Cyanoborat-Anionen.



Schema 3. Synthese von Salzen mit dem $\text{B}_2(\text{CN})_6^{2-}$ -Dianion (**1**).

Theoretische Studien zeigen, dass die Bildung von **1** aus $\text{B}(\text{CN})_3^{2-}$ (**3**) und $[\text{BF}(\text{CN})_3^-]$ eine konzertierte nucleophile Substitution ist (Abbildung 1). Die berechnete Gibbs-Aktivierungsenergie ΔG^\ddagger (B3LYP(CPCM)) beträgt nur 185.2 und 127.2 kJ mol⁻¹ mit Lösungsmittelkorrekturen für THF bzw. $\epsilon_r = 78.4$ (ϵ_r für H₂O). Der hoch geladene Übergangszustand wird sicherlich nicht nur durch das Lösungsmittel, sondern auch durch die Gegenkationen in Lösung stabilisiert. Die

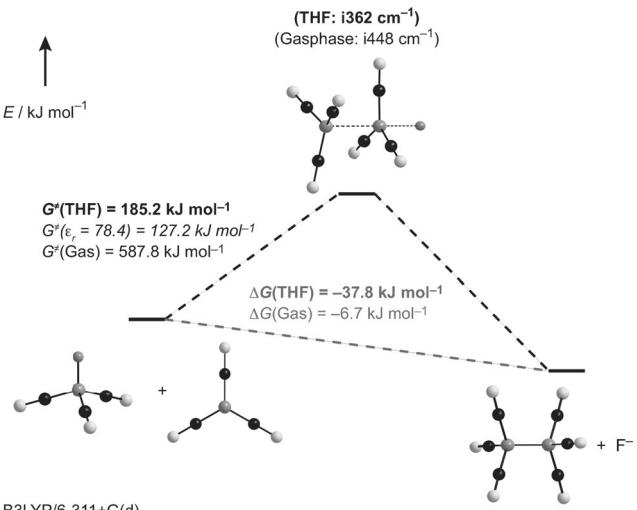


Abbildung 1. Für die S_N2-Reaktion von $\text{B}(\text{CN})_3^{2-}$ (**3**) mit $[\text{BF}(\text{CN})_3^-]$ zu **1** berechneter Übergangszustand.

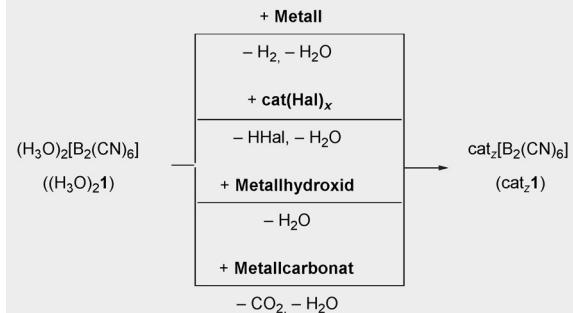
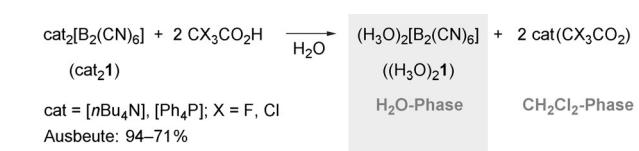
dass $\text{B}(\text{CN})_3$ eine sehr starke Lewis-Säure ist,^[16d,17] die dementsprechend bislang nur als polymeres $\{\text{B}(\text{CN})_3\}_n$ bekannt ist.^[8b] $[\text{BF}(\text{CN})_3^-]$ ist chemisch äußerst stabil, und seine Salze sind thermisch sehr robust, was mit der berechneten starken B-F-Bindung übereinstimmt.^[16a,d] Folglich ist ein S_N1-Mechanismus ebenfalls unwahrscheinlich.

Die Reaktion von $\text{B}(\text{CN})_3^{2-}$ (**3**) mit $[\text{BF}(\text{CN})_3^-]$ zu **1** ist nach unserer Kenntnis das erste Beispiel für die Bildung eines Diboran(6)-Derivats in einer S_N2-Reaktion. Die Reaktion von **3** mit $[\text{BBr}(\text{CN})_3^-]$ verläuft vermutlich ebenfalls nach einem S_N2-Mechanismus. Ferner kann angenommen werden, dass es sich zumindest bei einigen, wenn nicht bei allen in Schema 3 gezeigten Synthesen von **1** um S_N2-Reaktionen handelt. Syntheserouten, die von Salzen mit **3** und einem

halogenhaltigen Oxidationsmittel ausgehen, können im ersten Schritt zu $[\text{BHal}(\text{CN})_3]^-$ führen, das anschließend mit dem Dianion **3** zu **1** reagiert. Umsetzungen von $\text{K}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ mit einem Reduktionsmittel können mit der Bildung von **3**, gefolgt von einer nucleophilen Substitution mit $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$, erklärt werden.

$\text{K}_2[\text{B}_2(\text{CN})_6]$ (**K₂1**) wird bei einem Potential (E_{pa}) von 1.21 V in CH_3CN und 0.92 V in THF (gegen Fc/Fc^+ ; Vorschubgeschwindigkeit: 15 mV s^{-1}) irreversibel oxidiert (Abbildung S8 in den Hintergrundinformationen). Das Redoxpotential wird durch DFT- und MP2-Rechnungen sehr gut reproduziert (Tabelle S9 in den Hintergrundinformationen). Im Vergleich zu anderen zweifach negativ geladenen Diboran(6)-Derivaten ist das Dianion **1** unerwartet oxidationsstabil; z.B. wird **IV**²⁻ zu **IV**⁻ bei $E_{1/2} = -1.76 \text{ V}$ oxidiert (Schema 1).^[4h] Das Entfernen eines Elektrons aus dem HOMO von **1** sollte zum Radikalmonoanion $[\text{B}_2(\text{CN})_6]^-$ führen. Die für $[\text{B}_2(\text{CN})_6]^-$ berechnete B-B-Bindungslänge (2.259 Å) ist deutlich größer als die für **1** (1.806 Å), ähnelt aber der experimentell ermittelten B-B-Bindungslänge von **IV**⁻ (2.166(4) Å). Die Irreversibilität der Oxidation von **1** ist trotzdem erwartet, weil **IV**⁻ nur wegen der verbrückenden Einheit zwischen den Boratomen stabil ist.

Salze mit dem Dianion **1** sind luftstabil, und auch nach einem Jahr wurde keine Zersetzung beobachtet. Ferner wurde ¹¹B-NMR-spektroskopisch keine Zersetzung von **1** nach Röhren in siedendem Wasser an der Luft oder in wasserfreiem Fluorwasserstoff bei Raumtemperatur festgestellt. Diese hohe Stabilität steht im Gegensatz zu den Eigenschaften der verwandten Diboran(6)-Derivate **II**²⁻–**IV**²⁻ (Schema 1), die alle lufempfindlich sind.^[4e–h] Die große chemische Stabilität von **1** ermöglicht die Synthese einer Vielzahl von Salzen mit unterschiedlichen organischen und anorganischen Kationen. Dianion **1** lässt sich einfach als $[\text{nBu}_4\text{N}]^+$ - oder $[\text{Ph}_4\text{P}]^+$ -Salz isolieren (Schema 3), und $[\text{nBu}_4\text{N}]_2\text{1}$ sowie $[\text{Ph}_4\text{P}]_2\text{1}$ können leicht zu $(\text{H}_3\text{O})_2\text{1}$ umgesalzen werden (Schema 4). Die unerwartete Stabilität von Salzen mit dem Dianion **1** zeigt sich an $(\text{H}_3\text{O})_2\text{1}$, das bis 200°C als Feststoff thermisch stabil ist und in wässriger Lösung als starke zweiprotonige Säure reagiert. Eine wässrige $(\text{H}_3\text{O})_2\text{1}$ -Lösung ist ideal für die Synthese vieler weiterer Salze von **1**, die alle thermisch sehr robust sind (Schema 4). Ausgewählte Kristalle von $[\text{B}_2(\text{CN})_6]^{2-}$ -Salzen wurden röntgenographisch charakterisiert (Tabelle S1 in den Hintergrundinformationen). In Abbildung 2 sind repräsentative Strukturen mit Kationen unterschiedlichen Typs dargestellt. In allen untersuchten Kristallen hat **1** annähernd D_{3d} -Symmetrie. Der experimentell bestimmte B-B-Abstand in **1** ($[\text{Cu}(\text{dmso})_6]\text{1}$: 1.782(4) Å; $(\text{N}_2\text{H}_6)_2\text{1}$: 1.7840(4) Å) wird durch theoretische Methoden gut reproduziert (Tabellen 1 und S11 in den Hintergrundinformationen). Die B-B-Bindungen aller Diboran(6)-Derivate in Schema 1 sind signifikant länger (**I** 1.828(4) Å,^[4d] **IIa**²⁻ 1.924(3) Å,^[4e] **IIb**²⁻ 1.905(3) Å,^[4f] **III**²⁻ 1.83(2) Å,^[4g] **IV**²⁻ 1.906(3) Å^[4h]). Der kleine B-B-Abstand in **1** lässt somit auf eine starke B-B-Bindung schließen. Dieser Befund stimmt gut mit der chemischen Stabilität des Dianions **1** und der thermischen Stabilität seiner Salze überein.



Metall = Mg, Zn, Fe (Fe^{II}1)

cat(Hal)_x = MgCl₂, CuCl, CuCl₂·2H₂O, NiCl₂·6H₂O, FeCl₃, LaCl₃·xH₂O, (N₂H₆)Cl₂, [EMIM]Cl, [HMIM]Cl, [nBu₄P]Br, ...

Metallhydroxid = NaOH, KOH

Metalcarbonat = Li₂CO₃, La₂(CO₃)₃·xH₂O

Schema 4. $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{B}_2(\text{CN})_6]$ ((H_3O)₂**1**): ein einfach zugängliches und vielseitiges Startmaterial für die Synthese von Salzen mit dem Dianion **1**. EMIM = 1-Ethyl-3-methylimidazolium, HMIM = 1-Hexyl-3-methylimidazolium.

sche Methoden gut reproduziert (Tabellen 1 und S11 in den Hintergrundinformationen). Die B-B-Bindungen aller Diboran(6)-Derivate in Schema 1 sind signifikant länger (**I** 1.828(4) Å,^[4d] **IIa**²⁻ 1.924(3) Å,^[4e] **IIb**²⁻ 1.905(3) Å,^[4f] **III**²⁻ 1.83(2) Å,^[4g] **IV**²⁻ 1.906(3) Å^[4h]). Der kleine B-B-Abstand in **1** lässt somit auf eine starke B-B-Bindung schließen. Dieser Befund stimmt gut mit der chemischen Stabilität des Dianions **1** und der thermischen Stabilität seiner Salze überein.

Die experimentellen und berechneten $d(\text{CN})$ - und $d(\text{BC})$ -Werte von $[\text{B}_2(\text{CN})_6]^{2-}$ (**1**) und $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ (**2**) sind sehr ähnlich.

Tabelle 1: Ausgewählte Eigenschaften homoleptischer Cyanoborat-Anionen.^[a]

Eigenschaft	$[\text{B}_2(\text{CN})_6]^{2-}$ (1) (N_2H_6) ₂ 1 ^[b]	B3LYP ^[c]	$[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ (2) B3LYP ^[c]	$[\text{B}(\text{CN})_3]^{2-}$ (3) B3LYP ^[c]
Symmetrie	C_i	D_{3d}	S_4	T_d
$d(\text{B-B})$	1.7840(4)	1.820	—	—
$d(\text{B-C})$	1.5795(4)	1.592	1.595(1)	1.596
$d(\text{C-N})$	1.1533(11)	1.159	1.142(1)	1.156
$\Delta(\text{B-B-C})$	108.33(2)	110.5	—	—
$\Delta(\text{C-B-C})$	110.60(2)	108.3	109.5(1)	109.5
$\Delta(\text{B-C-N})$	175.96(5)	179.8	178.7(1)	180.0
$\tilde{\nu}(\text{CN})$ ^[e]	2212	2275	2233	2315
$\tilde{\nu}(\text{BB})$	877 ^[f]	836 ^[f]	—	—
$\delta(^{11}\text{B})$	−35.9	−39.2	−38.6	−42.4
$\sigma(^{11}\text{B})$ ^[g]	25		0.07	13
$\delta(^{13}\text{C})$	131.5	137.2	127.9	127.4
$J(^{11}\text{B}, ^{11}\text{B})$	33.2 ^[h]	35.1	—	—
$J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B})$	63.2 ^[h]	69.8	71.3	73.8
$J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B})$	−3.5 ^[h]	−3.6	—	—

[a] d in Å; Δ in °, $\tilde{\nu}$ in cm^{-1} ; δ und σ in ppm; J in Hz. [b] IR und Raman: K^+ ; NMR: $[\text{nBu}_4\text{N}]^+$ in CD_3CN . [c] B3LYP/6-311+G(d); NMR: B3LYP/6-311+G(3df) mit der B3LYP/6-311+G(d)-Geometrie. [d] $\text{K}2$ in CD_3CN , 25°C;^[8a] $\text{K}_2\text{3}$ in ND_3 , −40°C.^[11a] [e] Mittelwert. [f] $\tilde{\nu}(\text{BB})$ gemischt mit $\tilde{\nu}(\text{BC})$ bei 398 ($\tilde{\nu}_{\text{exp}}$) und 368 cm^{-1} ($\tilde{\nu}_{\text{calc}}$). [g] Linienbreite. [h] Kopplungskonstanten aus dem simulierten ¹³C-NMR-Spektrum (ABX-Muster, Abbildung 3) für $^{11}\text{B}_2(^{13}\text{CN})(\text{CN})_3^{2-}$ mit einer Linienbreite von $\sigma(^{13}\text{C}) = 32.5 \text{ Hz}$.

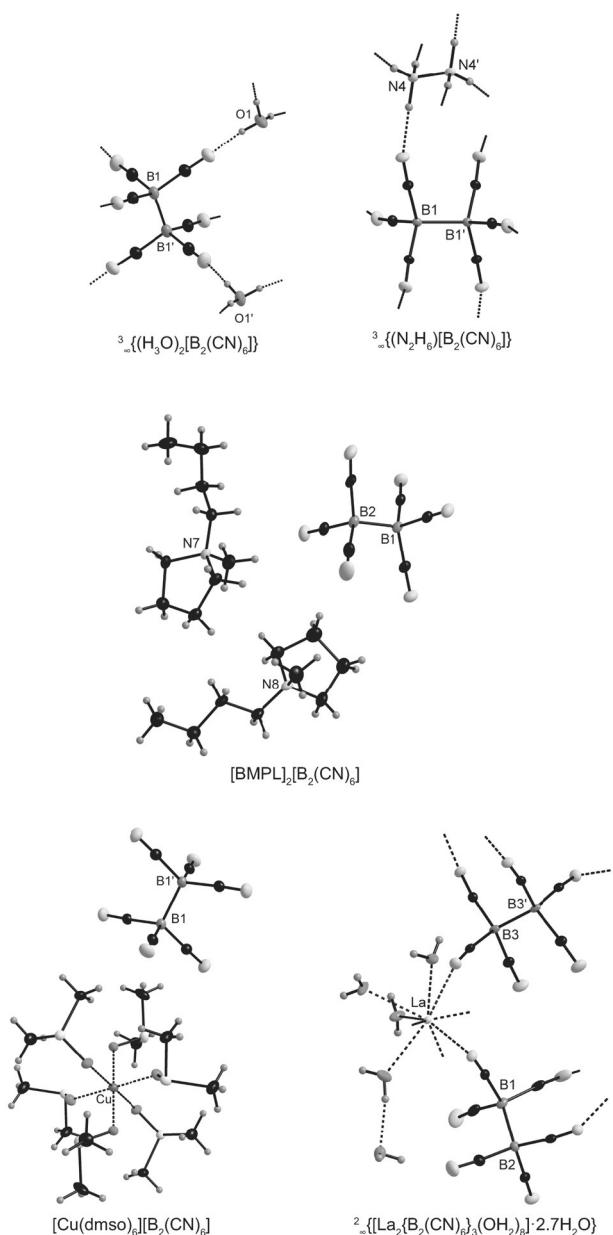


Abbildung 2. Ausgewählte Molekülstrukturen im Kristall von Salzen mit dem Dianion **1**. Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit für ${}^3\infty\{(N_2H_6)_1\}$, $[Cu(dmso)_6]\mathbf{1}$, ${}^2\infty\{[La_2]_3(OH_2)_8\} \cdot 2.7H_2O$, 35% Aufenthaltswahrscheinlichkeit für $[BMPL]_2\mathbf{1}$ und 25% Aufenthaltswahrscheinlichkeit für ${}^3\infty\{(H_3O)_2\}$. BMPL=1-Butyl-1-methylpyrrolidinium.

lich (Tabelle 1), wobei in **1** $d(CN)$ minimal größer und $d(BC)$ etwas kleiner ist. Dagegen sind die B-C- und C-N-Bindungen in $B(CN)_3^{2-}$ (**3**) signifikant kürzer bzw. länger. Die Unterschiede von $d(CN)$ und $d(BC)$ in **2** und **3** lassen sich durch die partielle Delokalisierung der negativen Ladung über das π -Gerüst des trigonal-planaren Dianions **3** erklären. Im Tetra-cyanoborat-Anion sind B-C- π -Bindungsbeiträge dagegen vernachlässigbar.^[11a] Es kann daher angenommen werden, dass B-C- π -Bindungsbeiträge in **1** ebenfalls klein sind.

Salze von $[B_2(CN)_6]^{2-}$ (**1**) wurden (–)-ESI- und (–)-MALDI-massenspektrometrisch analysiert. Weder das Signal

des Dianions **1** noch das des Radikalmonoanions $[B_2(CN)_6]^{-}$ wurden beobachtet. Das Signal des Radikalanions $B(CN)_3^{-}$ wurde dagegen detektiert. Diese Beobachtungen bestätigen das Ergebnis theoretischer Untersuchungen auf dem CCSD(T)/aug-cc-pvtz-Niveau, denen zufolge **1** in der Gasphase homolytisch zerfällt ($\Delta G = +54.4 \text{ kJ mol}^{-1}$). In Lösung ist **1** dagegen stabil, und die Homolyse zu $B(CN)_3^{-}$ unterbleibt (EPR-Spektroskopie). (–)-ESI-Massenspektren von Lösungen von $[nBu_4N]\mathbf{1}$ und den entsprechenden ${}^{11}\text{B}$ - und ${}^{10}\text{B}$ -isotopenangereicherten Salzen zeigen das Signal des Ionenpaars $\{[nBu_4N]\mathbf{1}\}^-$ mit der erwarteten Isotopenverteilung (Abbildung 3c).

Das ${}^{11}\text{B}$ -NMR-Signal von $[{}^{11}\text{B}_2(CN)_6]^{2-}$ bei $\delta = -35.9 \text{ ppm}$ ist ein breites Singulett. Das Signal des gemischten Isotopologen $[{}^{10}\text{B}{}^{11}\text{B}(CN)_6]^{2-}$ ist wegen des ${}^1J({}^{11}\text{B}, {}^{10}\text{B})$ -Werts von ca. 11 Hz breiter (Abbildung 3a). Das ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Signal von $[{}^{11}\text{B}_2(CN)_6]^{2-}$ bei $\delta = 131.5 \text{ ppm}$ zeigt ein ABX-Kopplungsmuster, das im ${}^{11}\text{B}$ -entkoppelten Spektrum als scharfes Singulett beobachtet wird (Abbildung 3b). Aus den simulierten Spektren wurden die Kopplungskonstanten ${}^1J({}^{13}\text{C}, {}^{11}\text{B}) = 63.2 \text{ Hz}$, ${}^2J({}^{13}\text{C}, {}^{11}\text{B}) = -3.5 \text{ Hz}$ und ${}^1J({}^{11}\text{B}, {}^{11}\text{B}) = 33.2 \text{ Hz}$ erhalten, die in exzellenter Übereinstimmung mit Werten aus DFT-Rechnungen sind (Tabelle 1). Bei dem ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von $[{}^{10}\text{B}{}^{11}\text{B}(CN)_6]^{2-}$ in Abbildung 3b handelt es sich um eine Überlagerung der Spektren von $\{[N^{12}\text{C}]_2(N^{13}\text{C})^{10}\text{B}{}^{11}\text{B}({}^{12}\text{CN})_3\}^{2-}$ und $\{[N^{12}\text{C}]_3{}^{10}\text{B}{}^{11}\text{B}({}^{13}\text{CN})({}^{12}\text{CN})_2\}^{2-}$. Dementsprechend werden für $\{[N^{12}\text{C}]_3{}^{10}\text{B}{}^{11}\text{B}({}^{13}\text{CN})({}^{12}\text{CN})_2\}^{2-}$ im ${}^{13}\text{C}[{}^{11}\text{B}]$ -NMR-Spektrum ein scharfes Singulett und für $\{[N^{12}\text{C}]_2(N^{13}\text{C})^{10}\text{B}{}^{11}\text{B}({}^{12}\text{CN})_3\}^{2-}$ ein breites, plateauartiges Signal gefunden.

Die IR- und Raman-Spektren der Kalium-Salze des ${}^{10}\text{B}$ - und ${}^{11}\text{B}$ -isotopenmarkierten sowie des nichtangereicherten Dianions **1** sind in Abbildung 3d gezeigt. Der Zuordnung der Banden liegen berechnete Schwingungen, ${}^{10}\text{B}/{}^{11}\text{B}$ -Isotopenverschiebungen und das Alternativverbot zugrunde (Tabelle S2 in den Hintergrundinformationen). Die schwingungsspektroskopischen Daten sind in Einklang mit der D_{3d} -Symmetrie von **1** in kristallinem $K_2\mathbf{1}$. Die vier $\nu(CN)$ -Banden überlappen bei $\tilde{\nu} = 2213 \text{ cm}^{-1}$, weil die Schwingungskopplung der Cyanogruppen sehr gering ist, ähnlich zu $K[B(CN)_4]$ ($K\mathbf{2}$)^[8a] und im Unterschied zu $K_2B(CN)_3$ ($K_2\mathbf{3}$).^[11a] Der gemittelte $\tilde{\nu}(CN)$ -Wert von $K_2\mathbf{1}$ ist geringfügig kleiner als der von $K\mathbf{2}$, aber deutlich größer als jener von $K_2\mathbf{3}$ (Tabelle 1). Folglich sind die C-N-Bindungen in **1** etwas schwächer als in **2** und stärker als in **3**. Die Banden in der Region $\tilde{\nu} = 1000$ –730 cm^{-1} werden den BB- und BC-Streckschwingungen zugeordnet, wobei die Bande bei $\tilde{\nu} = 877 \text{ cm}^{-1}$ den größten ν -(BB)-Beitrag hat. Diese Gerüstschwingungen zeigen, wie zu erwarten, große ${}^{10}\text{B}/{}^{11}\text{B}$ -Isotopenverschiebungen (Abbildung 3d).

Das Hexacyanodiborat-Dianion $[B_2(CN)_6]^{2-}$ (**1**) ist ein leicht zugängliches, zweifach negativ geladenes Diboran(6)-Derivat, das chemisch und elektrochemisch unerwartet stabil ist und dessen Salze hohe thermische Stabilitäten aufweisen. Diese Eigenschaften unterscheiden **1** von verwandten Diboran(6)-Dianionen und machen es zu einem interessanten Baustein für die Materialwissenschaften und für Anwendungen. Die Bildung des Dianions **1** in einer S_N2 -Reaktion mit einem Übergangszustand, in dem ein Dianion ($B(CN)_3^{2-}$, **3**)

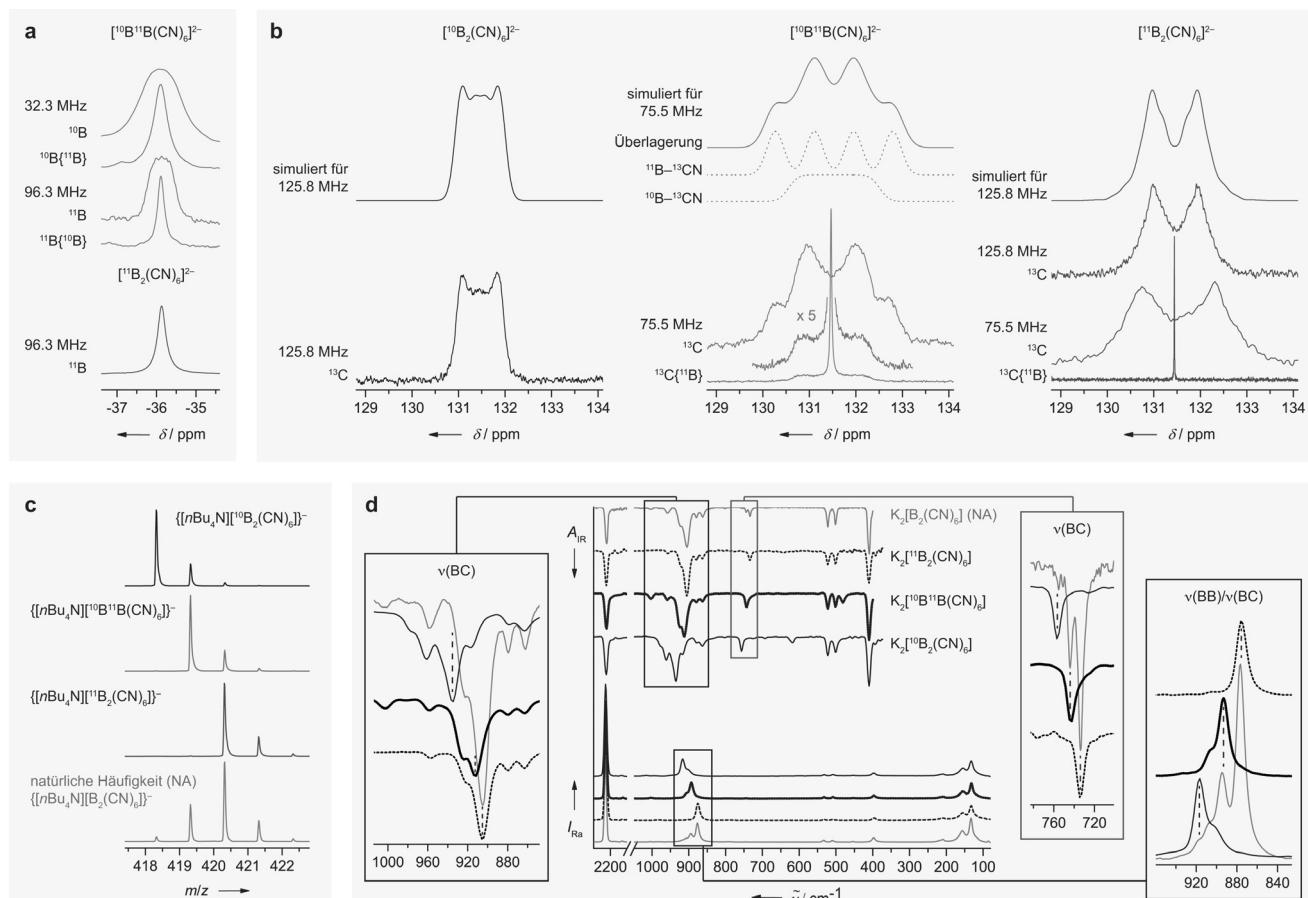


Abbildung 3. a) ^{11}B - und ^{10}B - sowie b) ^{13}C -NMR-Spektren von isotopenangereichertem **1**, c) ($-$)-ESI-Massenspektren des Ionenpaares $\{[\text{nBu}_4\text{N}]\text{1}\}^-$ sowie d) IR- und Raman-Spektren von $\text{K}_2\text{1}$.

mit einem Monoanion ($[\text{BHAl}(\text{CN})_3]^-$ ($\text{Hal} = \text{F}, \text{Br}$)) reagiert, was in einer dreifach negativen Ladung resultiert, ist äußerst ungewöhnlich für die Synthese kettenförmiger Borverbindungen.

Danksagung

Wir danken der Merck KGaA und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (FI 1628/4-1) für die finanzielle Unterstützung.

Stichwörter: Bor · Borate · Cyanoborate · Diboran(6)

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 11259–11264
Angew. Chem. **2015**, *127*, 11411–11416

- [1] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3574–3583; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3658–3667.
- [2] A. Stock, W. Sütterlin, F. Kurzen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1935**, *225*, 225–242.
- [3] W. V. Hough, L. J. Edwards, A. D. McElroy, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 689.
- [4] a) N. C. Norman, A. G. Orpen, M. J. Quayle, C. R. Rice, *New J. Chem.* **2000**, *24*, 837–839; b) H. Nöth, W. Meister, *Z. Naturforsch.* **1962**, *17*, 714–718; c) W. Clegg, C. Dai, F. J. Lawlor, T. B.

Marder, P. Nguyen, N. C. Norman, N. L. Pickett, W. P. Power, A. J. Scott, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 839–846; d) Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, C. S. Wannere, Y. Xie, B. R. King, H. F. Schaefer III, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12412–12413; e) Y. Shoji, T. Matsuo, D. Hashizume, M. J. Gutmann, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11058–11061; f) Y. Shoji, S. Kaneda, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, D. Hashizume, T. Matsuo, *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 1587–1589; g) W. J. Grigsby, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7981–7988; h) A. Hübner, T. Kaese, M. Diefenbach, B. Endeward, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. C. Holthausen, M. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3705–3714.

- [5] W. Preetz, B. Steuer, *Z. Naturforsch.* **1996**, *51*, 551–556.
- [6] A. Hübner, A. M. Diehl, M. Diefenbach, B. Endeward, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. C. Holthausen, M. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4832–4835; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 4932–4935.
- [7] a) J. D. Hoefelmeyer, F. P. Gabbaï, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9054–9055; b) M. Melámi, S. Solé, C.-W. Chiu, H. Wang, F. P. Gabbaï, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8136–8143; c) J. D. Hoefelmeyer, S. Solé, F. P. Gabbaï, *Dalton Trans.* **2004**, 1254–1258; d) T. J. DuPont, J. L. Mills, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6375–6382; e) V. P. J. Marti, B. P. Roberts, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 272–274; f) T. A. Claxton, R. E. Overill, M. C. R. Symons, *Mol. Phys.* **1974**, *27*, 701–706; g) P. H. Kasai, D. McLeod, Jr., *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 1250–1251.
- [8] a) E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 560–568; b) D. J. Williams, B. Pleune, J. Kouvetakis, M. D. Williams, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*,

- 7735–7741; c) E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1229–1234.
- [9] a) T. Küppers, E. Bernhardt, C. W. Lehmann, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 1666–1672; b) M. Finze, E. Bernhardt, H. Willner, N. V. Ignat'ev, U. Welz-Biermann (Merck Patent GmbH), WO2006045405, **2006**.
- [10] M. Finze, E. Bernhardt, M. Berkei, H. Willner, J. Hung, R. M. Waymouth, *Organometallics* **2005**, 24, 5103–5109.
- [11] a) E. Bernhardt, V. Bernhardt-Pitchouina, H. Willner, N. V. Ignat'ev, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 12085–12088; *Angew. Chem.* **2011**, 123, 12291–12294; b) J. Landmann, J. A. P. Sprenger, R. Bertermann, N. Ignat'ev, V. Bernhardt-Pitchouina, E. Bernhardt, H. Willner, M. Finze, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 4989–4992; c) N. Ignat'ev, M. Schulte, K. Kawata, T. Goto, E. Bernhardt, V. Bernhardt-Pitchouina, H. Willner (Merck Patent GmbH), WO2012163489A1, **2012**; d) N. Ignat'ev, J. A. P. Sprenger, J. Landmann, M. Finze (Merck Patent GmbH), WO2014198402, **2014**.
- [12] I. A. Shkrob, T. W. Marin, S. D. Chemerisov, J. F. Wishart, *J. Phys. Chem. B* **2011**, 115, 3872–3888.
- [13] M. Finze, E. Bernhardt, H. Willner, C. W. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 10712–10722.
- [14] J. Böhnke, H. Braunschweig, T. Dellermann, W. C. Ewing, T. Kramer, I. Krummenacher, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 4469–4473; *Angew. Chem.* **2015**, 127, 4551–4555.
- [15] J. A. P. Sprenger, J. Landmann, M. Finze, V. Bernhardt-Pitchouina, N. Ignat'ev, E. Bernhardt, H. Willner (Merck Patent GmbH), WO2015022048, **2015**.
- [16] a) E. Bernhardt, M. Berkei, H. Willner, M. Schürmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 677–685; b) U. Welz-Biermann, N. V. Ignat'ev, E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner (Merck Patent GmbH), WO2004072089, **2004**; c) N. Ignat'ev, J. A. P. Sprenger, J. Landmann, M. Finze (Merck Patent GmbH), WO2014198401, **2014**; d) J. A. P. Sprenger, J. Landmann, M. Drisch, N. Ignat'ev, M. Finze, *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 3403–3412.
- [17] H. Böhner, N. Trapp, D. Himmel, M. Schleep, I. Krossing, *Dalton Trans.* **2015**, 44, 7489–7499.

Eingegangen am 20. Mai 2015,
veränderte Fassung am 19. Juni 2015
Online veröffentlicht am 27. Juli 2015