

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.

Elektronenpräzise 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 **1**^[4d]

die einzige luftstabile Verbindung, was auf 1) die Kompensation der negativen Ladung und 2) die sterische Abschirmung 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 Radikalanion **IV**^{•-} als Zwischenstufe synthetisiert wurde, wird durch den verbrückenden Substituenten am B-B-Fragment stabilisiert. Nur **IV**^{•-}^[4h] und **V**^{•-}^[6] (Schema 1) wurden strukturell charakterisiert, während ähnliche andere Radikalanionen nur spektroskopisch und elektrochemisch nachgewiesen wurden.^[7]

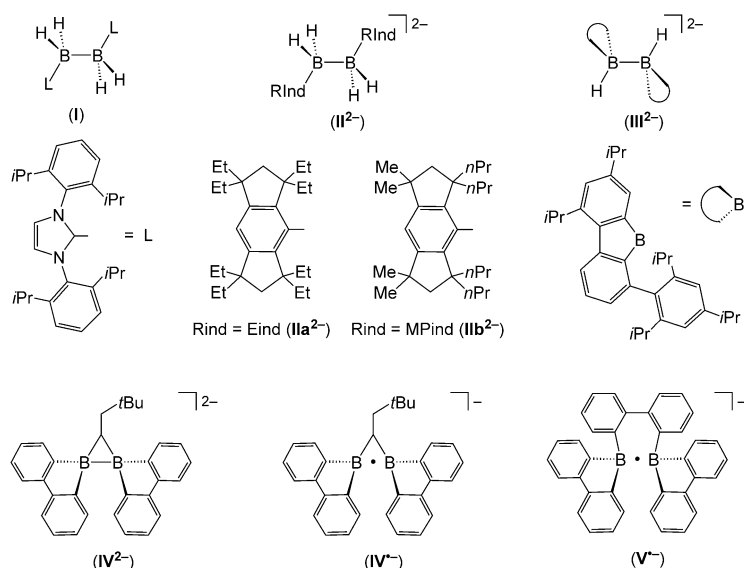
Cyanogruppen, die an Bor gebunden sind, führen oft zu höheren Stabilitäten als bei ähnlichen Borverbindungen. So ist das homoleptische Cyanoborat-Anion $[B(CN)_4]^-$ (**2**; Schema 2)^[8] chemisch stabiler als $[BH_3(CN)]^-$, und Salze mit reaktiven Kationen wie H^+ , $H_3O^{+[9]}$ und $Ph_3C^{+[10]}$ sind zugänglich. Das Tricyanoborat-Dianion $B(CN)_3^{2-}$ (**3**), die einzige bekannte dianionische nucleophile Borspezies, ist ein weiteres Beispiel für ein homoleptisches Cyanobor-Derivat mit einer unerwartet hohen Stabilität.^[11] Außer den wohldefinierten Anionen **2** und **3** sind nur wenige homoleptische Cyanobor-Spezies bekannt. Bei der Lewis-Säure $B(CN)_3$ handelt es sich um ein Polymer $[B(CN)_3]_n$ ^[8b] und die Radikale $B(CN)_2^•$ und $B(CN)_3^•$ wurden aus $[B(CN)_4]^-$ gebildet und EPR-spektroskopisch untersucht.^[12] Eine Reihe heteroleptischer B-CN-Derivate wurde umfassend charakterisiert, z. B. einfache Borat-Anionen wie $[(CF_3)_3B(CN)]^-$ ^[13] und das Diboran $B_2(CAAC)_2(CN)_2$ (CAAC = cyclisches (Alkyl)aminocarben; hier: 1-(2,6-Diisopropylphenyl)-3,3,5,5-tetramethylpyrrolidin-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**) beobachtet. Salze mit dem Dianion **1** wurden in guten bis exzellenten 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 *t*BuLi oder KC_8 als Reduktionsmittel 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 Syntheserouten zu Hexacyanodiboraten mit Ausbeuten von 68 und 89 % (Schema 3 und Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen).

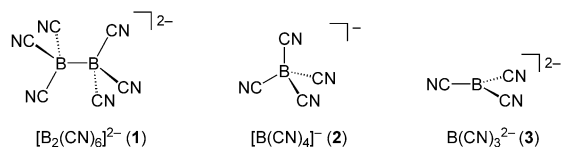
[*] J. Landmann, Dr. J. A. P. Sprenger, M. Hailmann, V. Bernhardt-Pitchougina, Prof. Dr. M. Finze
Institut für Anorganische Chemie
Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
E-Mail: maik.finze@uni-wuerzburg.de
V. Bernhardt-Pitchougina, Prof. Dr. H. Willner,
Priv.-Doz. 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)



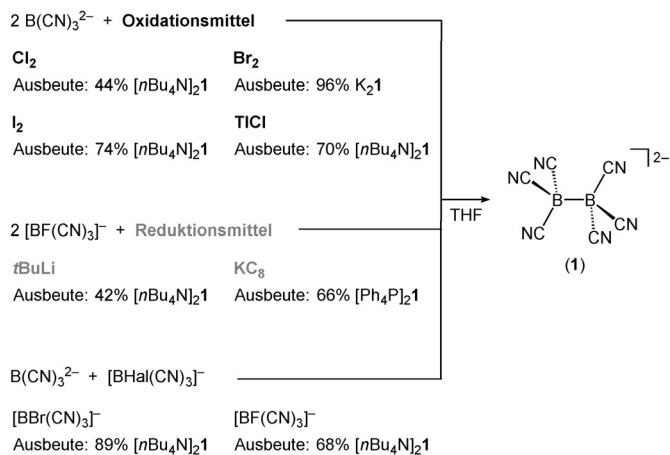
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201504579> zu finden.



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



Schema 2. Umfassend charakterisierte homoleptische Cyanoborat-Anionen.



Schema 3. Synthese von Salzen mit dem [B₂(CN)₆]²⁻-Dianion (1).

Theoretische Studien zeigen, dass die Bildung von **1** aus B(CN)₃²⁻ (**3**) und [BF(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

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 Radikalanionen 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,

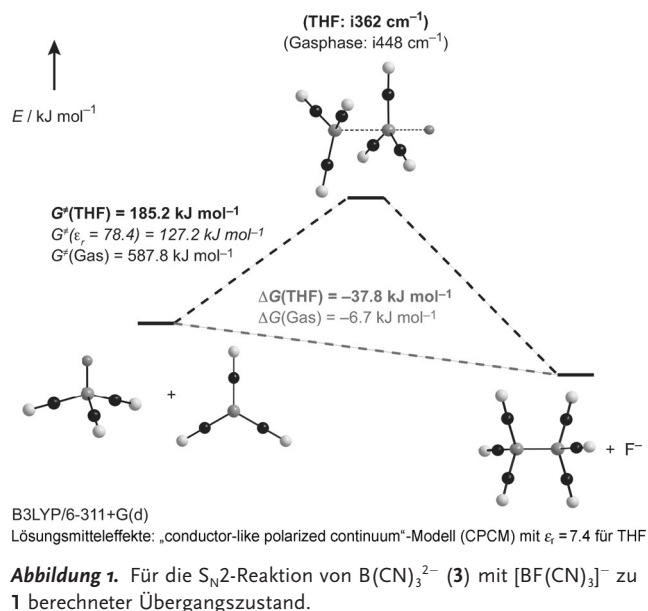


Abbildung 1. Für die S_N2-Reaktion von B(CN)₃²⁻ (**3**) mit [BF(CN)₃]⁻ zu **1** berechneter Übergangszustand.

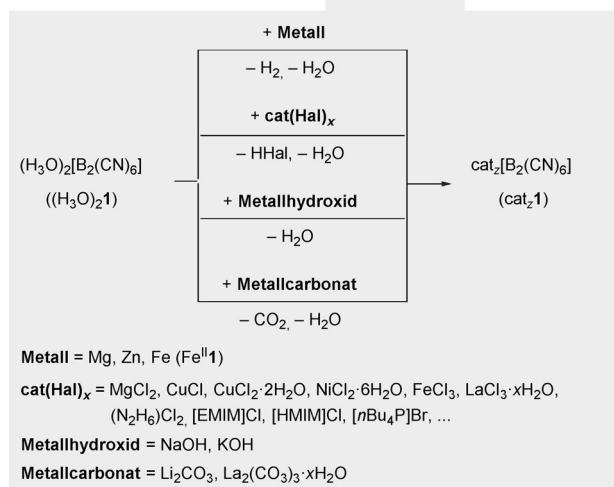
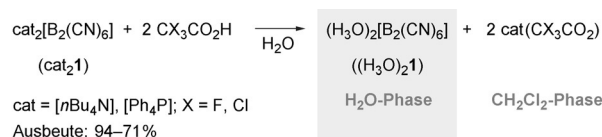
dass B(CN)₃ eine sehr starke Lewis-Säure ist,^[16d,17] die dementsprechend bislang nur als polymeres {B(CN)₃}_n bekannt ist.^[8b] [BF(CN)₃]⁻ ist chemisch äußerst stabil, und seine Salze sind thermisch sehr robust, was mit der berechneten starken B-F-Bindung übereinstimmt.^[16a,d] Folglich ist ein S_N1-Mechanismus ebenfalls unwahrscheinlich.

Die Reaktion von B(CN)₃²⁻ (**3**) mit [BF(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 [BBr(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-Bindungs-länge (2.259 Å) ist deutlich größer als die für **1** (1.806 Å), ähnelt aber der experimentell ermittelten B-B-Bindungs-länge 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 ^{11}B -NMR-spektroskopisch keine Zersetzung von **1** nach Rühren 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 luftempfindlich 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 $[\text{nBu}_4\text{N}]^+$ sowie $[\text{Ph}_4\text{P}]^+$ 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** ($[\text{Cu}(\text{dms})_6]\text{1}$: 1.782(4) Å; $(\text{N}_2\text{H}_6)_2\text{1}$: 1.7840(4) Å) wird durch theoreti-



Schema 4. $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{B}_2(\text{CN})_6]$ ($(\text{H}_3\text{O})_2\text{1}$): 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 (**1** 1.828(4) Å,^[4d] **IIa**^{2–} 1.924(3) Å,^[4e] **IIIb**^{2–} 1.905(3) Å,^[4f] **IIIc**^{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 ähn-

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

Eigenschaft	$[\text{B}_2(\text{CN})_6]^{2-}$ (1)		$[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ (2)		$\text{B}(\text{CN})_3^{2-}$ (3)	
	$(\text{N}_2\text{H}_6)_2\text{1}^{[b]}$	B3LYP ^[c]	K2 ^[d]	B3LYP ^[c]	K23 ^[d]	B3LYP ^[c]
Symmetrie	C_i	D_{3d}	S_4	T_d	C_{2v}	D_{3h}
$d(\text{B-B})$	1.7840(4)	1.820	–	–	–	–
$d(\text{B-C})$	1.5795(4)	1.592	1.595(1)	1.596	1.512(2)	1.526
$d(\text{C-N})$	1.1533(11)	1.159	1.142(1)	1.156	1.166(2)	1.181
$\angle(\text{B-B-C})$	108.33(2)	110.5	–	–	–	–
$\angle(\text{C-B-C})$	110.60(2)	108.3	109.5(1)	109.5	120.0	120.0
$\angle(\text{B-C-N})$	175.96(5)	179.8	178.7(1)	180.0	178.4	180.0
$\bar{\nu}(\text{CN})^{[e]}$	2212	2275	2233	2315	2048	2079
$\bar{\nu}(\text{BB})$	877 ^[f]	836 ^[f]	–	–	–	–
$\delta(^{11}\text{B})$	–35.9	–39.2	–38.6	–42.4	–45.3	–61.0
$\sigma(^{11}\text{B})^{[g]}$	25	–	0.07	–	13	–
$\delta(^{13}\text{C})$	131.5	137.2	127.9	127.4	158.5	168.5
$^1J(^{11}\text{B}, ^{11}\text{B})$	33.2 ^[h]	35.1	–	–	–	–
$^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B})$	63.2 ^[h]	69.8	71.3	73.8	94	103.6
$^2J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B})$	–3.5 ^[h]	–3.6	–	–	–	–

[a] d in Å; \angle in °; $\bar{\nu}$ in cm^{-1} ; δ und σ in ppm; 1J 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] K2 in CD_3CN , 25 °C; ^[8a] K23 in ND_3 , –40 °C.^[11a] [e] Mittelwert. [f] $\nu(\text{BB})$ gemischt mit $\nu(\text{BC})$ bei 398 ($\bar{\nu}_{\text{exp}}$) und 368 cm^{-1} ($\bar{\nu}_{\text{calc}}$). [g] Linienbreite. [h] Kopplungskonstanten aus dem simulierten ^{13}C -NMR-Spektrum (ABX-Muster, Abbildung 3) für $[\text{B}_2(\text{CN})_6]^{2-}$ mit einer Linienbreite von $\sigma(^{13}\text{C}) = 32.5 \text{ Hz}$.

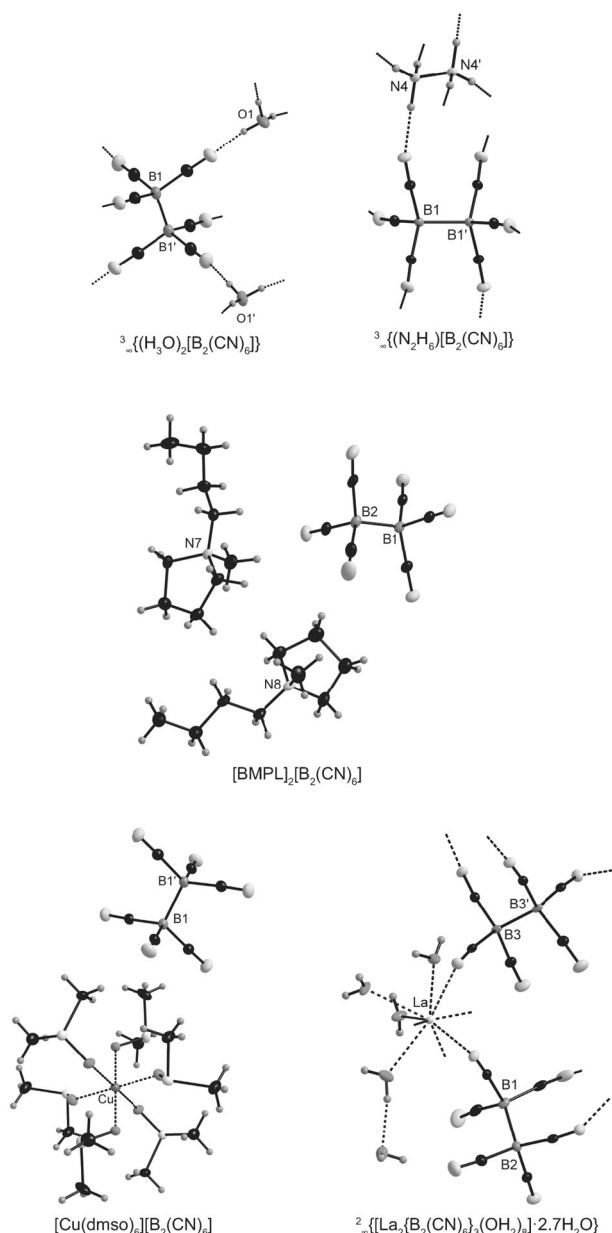


Abbildung 2. Ausgewählte Molekülstrukturen im Kristall von Salzen mit dem Dianion **1**. Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit für $3_{\infty}\{(\text{N}_2\text{H}_6)\mathbf{1}\}$, $[\text{Cu}(\text{dmsO})_6]\mathbf{1}$, $2_{\infty}\{[\text{La}_2\mathbf{1}_3(\text{OH}_2)_8]\cdot 2.7\text{H}_2\text{O}\}$, 35% Aufenthaltswahrscheinlichkeit für $[\text{BMPL}]\mathbf{1}$ und 25% Aufenthaltswahrscheinlichkeit für $3_{\infty}\{(\text{H}_3\text{O})_{21}\}$. BMPL = 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium.

lich (Tabelle 1), wobei in **1** $d(\text{CN})$ minimal größer und $d(\text{BC})$ etwas kleiner ist. Dagegen sind die B-C- und C-N-Bindungen in $\text{B}(\text{CN})_3^{2-}$ (**3**) signifikant kürzer bzw. länger. Die Unterschiede von $d(\text{CN})$ und $d(\text{BC})$ in **2** und **3** lassen sich durch die partielle Delokalisierung der negativen Ladung über das π -Gerüst des trigonal-planaren Dianions **3** erklären. Im Tetracyanoborat-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 $[\text{B}_2(\text{CN})_6]^{2-}$ (**1**) wurden (–)-ESI- und (–)-MALDI-massenspektrometrisch analysiert. Weder das Signal

des Dianions **1** noch das des Radikalmonoanions $[\text{B}_2(\text{CN})_6]^{-}$ wurden beobachtet. Das Signal des Radikalanions $\text{B}(\text{CN})_3^{-}$ 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 $\text{B}(\text{CN})_3^{-}$ unterbleibt (EPR-Spektroskopie). (–)-ESI-Massenspektren von Lösungen von $[\text{nBu}_4\text{N}]\mathbf{1}$ und den entsprechenden ^{11}B - und ^{10}B -isotopenangereicherten Salzen zeigen das Signal des Ionenpaares $[\text{nBu}_4\text{N}]\mathbf{1}^{-}$ mit der erwarteten Isotopenverteilung (Abbildung 3 c).

Das ^{11}B -NMR-Signal von $[\text{B}_2(\text{CN})_6]^{2-}$ bei $\delta = -35.9 \text{ ppm}$ ist ein breites Singulett. Das Signal des gemischten Isotopologen $[\text{B}^{10}\text{B}^{11}(\text{CN})_6]^{2-}$ ist wegen des $^1J(^{11}\text{B}, ^{10}\text{B})$ -Werts von ca. 11 Hz breiter (Abbildung 3 a). Das ^{13}C -NMR-Signal von $[\text{B}_2(\text{CN})_6]^{2-}$ bei $\delta = 131.5 \text{ ppm}$ zeigt ein ABX-Kopplungsmuster, das im ^{11}B -entkoppelten Spektrum als scharfes Singulett beobachtet wird (Abbildung 3 b). 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}C -NMR-Spektrum von $[\text{B}^{10}\text{B}^{11}(\text{CN})_6]^{2-}$ in Abbildung 3 b handelt es sich um eine Überlagerung der Spektren von $[(\text{N}^{12}\text{C})_2(\text{N}^{13}\text{C})^{10}\text{B}^{11}\text{B}^{11}(\text{CN})_3]^{2-}$ und $[(\text{N}^{12}\text{C})_3^{10}\text{B}^{11}\text{B}^{11}(\text{CN})_3]^{2-}$. Dementsprechend werden für $[(\text{N}^{12}\text{C})_3^{10}\text{B}^{11}\text{B}^{11}(\text{CN})_3]^{2-}$ im $^{13}\text{C}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum ein scharfes Singulett und für $[(\text{N}^{12}\text{C})_2(\text{N}^{13}\text{C})^{10}\text{B}^{11}\text{B}^{11}(\text{CN})_3]^{2-}$ ein breites, plateauartiges Signal gefunden.

Die IR- und Raman-Spektren der Kalium-Salze des ^{10}B - und ^{11}B -isotopenmarkierten sowie des nichtangereicherten Dianions **1** sind in Abbildung 3 d 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_{3h} -Symmetrie von **1** in kristallinem $\text{K}_2\mathbf{1}$. Die vier $\nu(\text{CN})$ -Banden überlappen bei $\tilde{\nu} = 2213 \text{ cm}^{-1}$, weil die Schwingungskopplung der Cyanogruppen sehr gering ist, ähnlich zu $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$ (**K2**)^[8a] und im Unterschied zu $\text{K}_2\text{B}(\text{CN})_3$ (**K23**).^[11a] Der gemittelte $\tilde{\nu}(\text{CN})$ -Wert von $\text{K}_2\mathbf{1}$ ist geringfügig kleiner als der von **K2**, aber deutlich größer als jener von **K23** (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 $\tilde{\nu} = 1000\text{--}730 \text{ cm}^{-1}$ werden den BB- und BC-Streckschwingungen zugeordnet, wobei die Bande bei $\tilde{\nu} = 877 \text{ cm}^{-1}$ den größten $\nu(\text{BB})$ -Beitrag hat. Diese Gerüstschwingungen zeigen, wie zu erwarten, große $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ -Isotopenverschiebungen (Abbildung 3 d).

Das Hexacyanodiborat-Dianion $[\text{B}_2(\text{CN})_6]^{2-}$ (**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 $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion mit einem Übergangszustand, in dem ein Dianion $(\text{B}(\text{CN})_3)^{2-}$, (**3**)

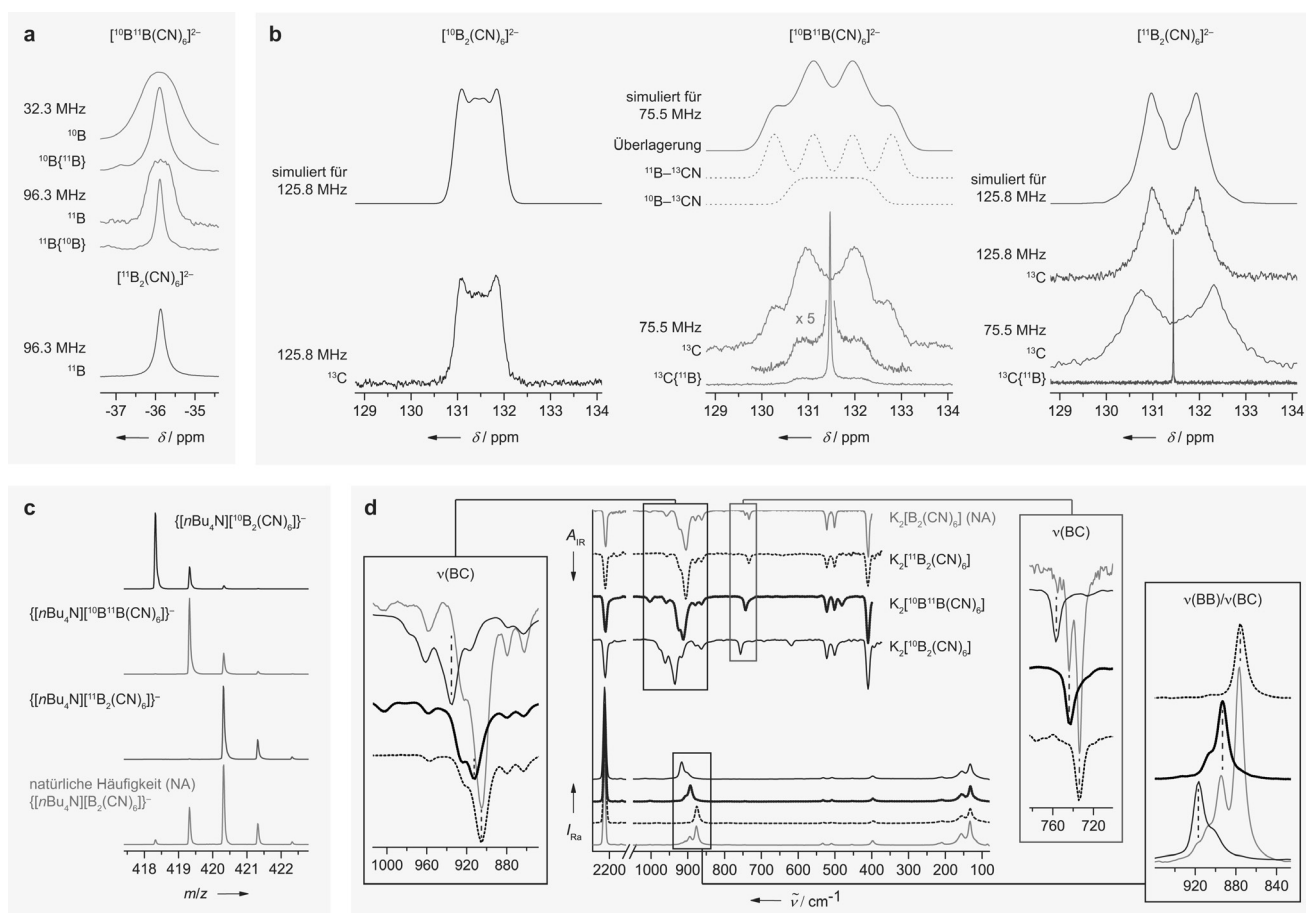


Abbildung 3. a) ^{11}B - und ^{10}B - sowie b) ^{13}C -NMR-Spektren von isotopenangereichertem **1**, c) (–) ESI-Massenspektren des Ionenpaares $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{B}_2(\text{CN})_6]^{2-}$ sowie d) IR- und Raman-Spektren von $\text{K}_2\text{1}$.

mit einem Monoanion ($[\text{BHal}(\text{CN})_3]^-$ (Hal = F, 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. Gabbai, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9054–9055; b) M. Melaïmi, S. Solé, C.-W. Chiu, H. Wang, F. P. Gabbai, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8136–8143; c) J. D. Hoefelmeyer, S. Solé, F. P. Gabbai, *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. Ignatiev, 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-Pitchougina, H. Willner, N. V. Ignatiev, *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-Pitchougina, E. Bernhardt, H. Willner, M. Finze, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 4989–4992; c) N. Ignatyev, M. Schulte, K. Kawata, T. Goto, E. Bernhardt, V. Bernhardt-Pitchougina, H. Willner (Merck Patent GmbH), WO2012163489A1, **2012**; d) N. Ignatyev, 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-Pitchougina, N. Ignatyev, 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. Ignatiev, E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner (Merck Patent GmbH), WO2004072089, **2004**; c) N. Ignatyev, 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. Böhler, 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