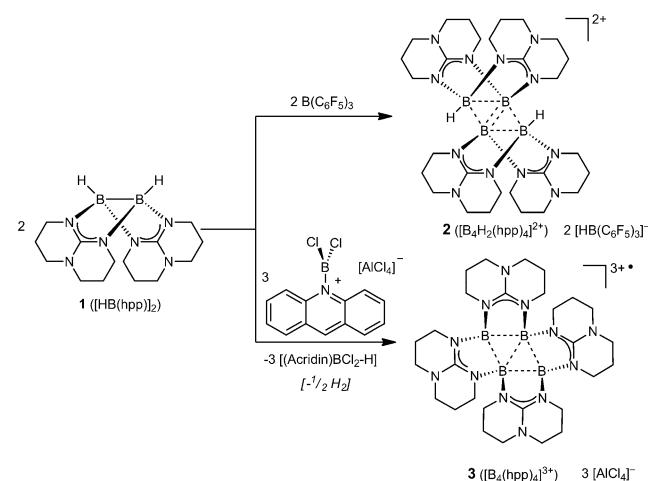


# Ein radikaltrikationisches Tetraboran(4) mit rhombischer Struktur und Vier-Zentren-fünf-Elektronen-Bindung

Sebastian Litters, Elisabeth Kaifer und Hans-Jörg Himmel\*

**Abstract:** Das rote Tetraboran(4)  $[B_4(hpp)_4]^{3+}$  (**3**; hpp = 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidinat) mit einem durch vier N-Donoren stabilisierten rhombischen  $B_4$ -Gerüst entsteht bei der Umsetzung des starken Hydridakzep-  
tors  $[(Acridin)BCl_2][AlCl_4]$  mit dem elektronenreichen Di-  
boran(4)  $[HB(hpp)]_2$  (**1**). Das erhaltene Reaktionsprodukt **3**-  
 $[AlCl_4]_3$  wurde strukturell vollständig charakterisiert, und die  
Anwesenheit ungepaarter Elektronen wurde mittels ESR-  
Spektroskopie nachgewiesen. Das einzigartige Radikaltrika-  
tion **3** zeichnet sich durch eine hohe positive Ladung in Kom-  
bination mit Boratomen in niedriger Oxidationsstufe (kleiner  
als zwei) aus.

Die Entwicklung von Element-Element-Kupplungsreaktionen zur gezielten Herstellung präparativ nützlicher Verbindungen ausgehend von niedermolekularen Bausteinen ist eine der Hauptinteressen der Synthesechemie. Die Entwicklung neuer Strategien zur direkten Bor-Bor-Kupplung ist für die Borchemie von großer Bedeutung, um einen Zugang zu oligomeren und polymeren Bor-Kettenverbindungen zu eröffnen.<sup>[1]</sup> Allerdings beschränkt sich die Anzahl der bekannten Bor-Bor-Kupplungsreaktionen, mit der reduktiven Kupplung von Halogenboranen, der katalytischen Dehydrokupplung, der Borylenkupplung, sowie der Hydroborierung von Diboren, die zudem häufig spezielle Anforderungen an Reaktanten und Reaktionsbedingungen stellen, auf eine Handvoll Beispiele, wodurch die Möglichkeiten für Synthesen nach wie vor eingeschränkt ist. Hydridabspaltungsreaktionen, die zurzeit intensiv untersucht werden und stark Lewis-azide, kationische Borverbindungen erzeugen können,<sup>[2]</sup> waren bislang nicht als Initialschritt einer Bor-Bor-Kupplungsreaktion bekannt. Dennoch konnten wir kürzlich die einfache Hydridabspaltung an dem elektronenreichen, doppelt basenstabilisierten Diboran(4)  $[HB(hpp)]_2$  (**1**, hpp = 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidinat) mittels  $B(C_6F_5)_3$  zeigen (Schema 1).<sup>[3]</sup> Das postulierte Intermediat  $(\mathbf{1}-H^-)^+$  ( $[HB(hpp)_2B]^+$ ) dimerisierte dabei zu dem dikationischen Tetraboran(6)  $[B_4H_2(hpp)_4]^{2+}$  (**2**) mit Vier-Zen-  
tren-vier-Elektronen-(4c,4e)-Bindung und rhombischer  $B_4$ -  
Einheit. In Gegenwart geeigneter Lewis-Basen L – z.B. L = PCy<sub>3</sub>, P(Allyl)<sub>3</sub>, PHCy<sub>2</sub>, PiPr<sub>3</sub> oder N-heterocyclischer Car-  
bene (NHCs) – konnte das Monokation  $(\mathbf{1}-H^-)^+$  als



**Schema 1.** Hydridabspaltung von **1** führt mit  $B(C_6F_5)_3$  zu **2** und mit  $[(Acridin)BCl_2][AlCl_4]$  zu **3**.

$[(\mathbf{1}-H^-)-L]^+$  abgefangen werden.<sup>[4]</sup> Die Abspaltung der verbleibenden Wasserstoffatome aus **2** könnte die Verknüpfung der rhombischen  $B_4$ -Einheiten (ähnlich zu den in Lit. [5] diskutierten Polymeren) ermöglichen.

Wir berichten hier über Versuche, die darauf abzielen, beide Wasserstoffatome von  $[HB(hpp)]_2$  (**1**) durch den Einsatz der stärkeren Lewis-Säure  $[(Acridin)BCl_2]^+$  abzuspalten.<sup>[6,7]</sup> Die Reaktion von **1** mit  $[(Acridin)BCl_2][AlCl_4]$  führt dabei innerhalb weniger Sekunden zu einer intensiv roten Lösung, und tatsächlich werden beide Wasserstoffe von **1** abgespalten, was zur Dimerisierung von  $(\mathbf{1}-2H^-)^{2+}$  führt. Entgegen der Erwartungen konnten wir allerdings die Bildung des roten Radikaltrikations  $[B_4(hpp)_4]^{3+}$  (**3**; Schema 1) beobachten. Die Reduktion erfolgt wahrscheinlich während oder am Ende der Reaktion durch die elektronenreiche Verbindung **1**. Die höchste Ausbeute (60% bezogen auf eingesetztes  $AlCl_4^-$ ) wurde erzielt, wenn die Ausgangsverbindungen in äquimolarem Verhältnis eingesetzt wurden.

Im IR-Spektrum von **3** werden keine Banden im charakteristischen BH-Streckschwingungsbereich zwischen 2500–1800 cm<sup>-1</sup> (vgl. 2396 cm<sup>-1</sup> für **2** und 2272/2249 cm<sup>-1</sup> für **1**) beobachtet, was für die vollständige Entfernung aller borgebundenen Wasserstoffatome spricht (siehe Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen). Die Anwesenheit intakter hpp-Substituenten kann anhand der CN-Streckschwingungsbanden im Bereich von 1650–1500 cm<sup>-1</sup> bestätigt werden. Das UV/Vis-Spektrum (Abbildung S2) zeigt eine intensive Absorptionsbande bei 536 nm, die die rote Farbe erklärt. Durch das ungepaarte Elektron in **3** war die Aufnahme eines aussagekräftigen NMR-Spektrums nicht möglich. Im ESR-

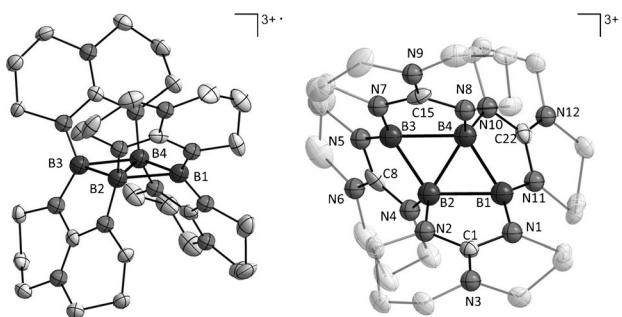
[\*] S. Litters, Dr. E. Kaifer, Prof. H.-J. Himmel

Anorganisch-Chemisches Institut  
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg  
Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)  
E-Mail: hans-jorg.himmel@aci.uni-heidelberg.de

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201600296> zu finden.

Spektrum (X-Band, Raumtemperatur) des isolierten Feststoffs (Abbildung S3) tritt ein breites Signal (infolge der nichtauflösten Hyperfeinkopplung) bei  $g = 2.006$  auf, was das Vorliegen ungepaarter Elektronen beweist.

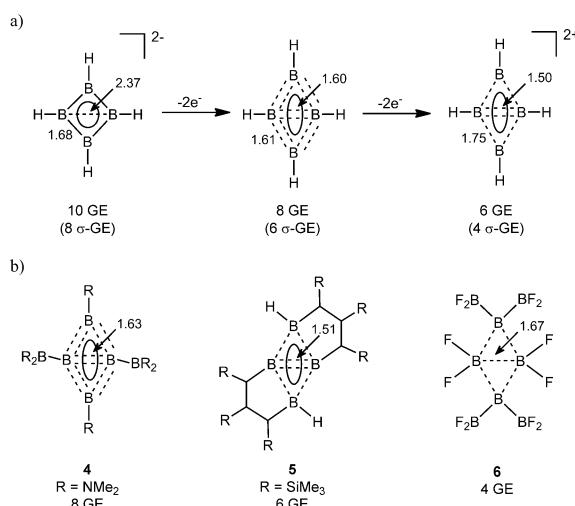
Intensiv rote Kristalle von  $\mathbf{3}[\text{AlCl}_4]_3$  konnten durch Kristallisation aus einer konzentrierten Dichlormethan-Lösung erhalten werden. Die Struktur von  $\mathbf{3}$  ist in Abbildung 1 gezeigt. Analog dem Dikation  $[\text{B}_4\text{H}_2(\text{hpp})_4]^{2+}$  ( $\mathbf{2}$ ) hat das Trikation  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{3+}$  ( $\mathbf{3}$ ) ein rhombisches  $\text{B}_4$ -Gerüst. Die B-B-Bindungslängen variieren zwischen  $1.7910(5)$  Å für B2-B3 bis  $1.7987(3)$  Å für B1-B4.



**Abbildung 1.** Struktur des Radikaltrikations  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{3+}$  ( $\mathbf{3}$ ) in einem Kristall von  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4][\text{AlCl}_4]_3 \cdot 2.5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$  (zwei Perspektiven). Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthalts wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [ $^\circ$ ]: B1-B2 1.9367(3), B2-B3 1.7910(5), B3-B4 1.8906(3), B4-B1 1.8006(5), B2-B4 1.7987(3), B1-N1 1.4141(5), B2-N2 1.5143(5), N1-C1 1.3635(3), N2-C1 1.3329(3), C1-N3 1.3320(4), B2-N4 1.4867(3), B3-N5 1.4538(3), N4-C8 1.3561(4), N5-C8 1.3786(2), C8-N6 1.3098(3), B3-N7 1.4347(2), B4-N8 1.4924(3), N7-C15 1.3617(2), N8-C15 1.3515(2), C15-N9 1.3273(3), B4-N10 1.4872(3), B1-N11 1.4468(2), N10-C22 1.3212(2), N11-C22 1.3928(6), C22-N12 1.3415(2); B1-B2-B3 121.020(14), B2-B3-B4 58.416(12), B3-B4-B1 123.087(15), B4-B1-B2 57.400(12).

und 1.9367(3) Å für B1-B2. Die unterschiedliche Ladung sowie die unterschiedliche Gerüstelektronenzahl (GEZ) von  $\mathbf{3}$  mit fünf Gerüstelektronen (4c,5e-Bindung), gegenüber  $\mathbf{2}$  mit lediglich vier Gerüstelektronen (4c,4e-Bindung), führt daher zu strukturellen Unterschieden. Entsprechend sind die B-B-Bindungen in  $\mathbf{3}$  länger als in  $\mathbf{2}$ . Die transannulare B-B-Bindungslänge beträgt 1.7987(3) Å in  $\mathbf{3}$  und 1.7034(4) Å in  $\mathbf{2}$ . Beide Verbindungen unterscheiden sich zudem in der Anordnung der stabilisierenden hpp-Substituenten. In  $\mathbf{2}$  sind zwei entgegengesetzte Kanten der  $\text{B}_4$ -Einheit durch zwei hpp-Substituenten verbrückt, während in  $\mathbf{3}$  alle Kanten durch jeweils einen hpp-Substituenten verbrückt werden.

Der große Stellenwert der seltenen, aber mit unterschiedlicher GEZ stabilen Verbindungen mit rhombischem  $\text{B}_4$ -Gerüst, und strukturell ähnlicher Verbindungen, wurde in einem Artikel von Balakrishnarajan und Hoffmann hervorgehoben.<sup>[5]</sup> Das Zusammenspiel zwischen  $\sigma$ - und  $\pi$ -Delokalisierung ist dabei entscheidend für die beachtliche Stabilität. In Schema 2 sind die Lewis-Strukturen von  $[\text{B}_4\text{H}_4]^z$ -Verbindungen ( $z = -2, 0, +2$ ) dargestellt. Das nicht bekannte dianionische Tetraboran(4)  $[\text{B}_4\text{H}_4]^{2-}$  (GEZ = 10) ist sowohl zu dem Dikation  $[\text{C}_4\text{H}_4]^{2+}$ , für das Schleyer und Mitarbeiter eine gefaltete Struktur berechneten,<sup>[8]</sup> als auch zu dem 1,3-



**Schema 2.** a) Lewis-Strukturen von  $[\text{B}_4\text{H}_4]^z$ -Verbindungen ( $z = -2, 0$  oder  $2$ ) zur Verdeutlichung der elektronischen Strukturen rhombischer  $\text{B}_4$ -Gerüste. Die Zahl der Gerüstelektronen (GE) ist unter der jeweiligen Struktur aufgeführt. Die berechneten transannularen B-B-Abstände (in Å, B3LYP/6-31G\*; vgl. Lit. [9]) sind ebenfalls gegeben. b) Lewis-Strukturen der Tetraborane  $\mathbf{4}$ – $\mathbf{6}$ .

Dihydro-1,3-diboret  $\text{B}_2\text{C}_2\text{H}_4$  isoelektronisch. Derivate von  $\text{B}_2\text{C}_2\text{H}_4$ , wie  $[(\text{C}(t\text{Bu})_2)_2\text{B}(\text{NMe}_2)_2]$ <sup>[9]</sup> und  $[(\text{CH})_2\text{B}-(\text{NiPr}_2)_2]$ ,<sup>[10]</sup> konnten bereits synthetisiert werden und haben in der Tat eine gefaltete Struktur. Die formale Entfernung von zwei Elektronen führt zu dem neutralen Tetraboran(4)  $\text{B}_4\text{H}_4$  mit GEZ = 8. Das entsprechende Bicyclotetraboran(4)  $[\text{B}(\text{NMe}_2)_2][\text{B}(\text{B}(\text{NMe}_2)_2)]$  ( $\mathbf{4}$ ; Schema 2),<sup>[11]</sup> mit einer transannularen B-B-Bindungslänge von 1.633(1) Å, konnte hergestellt und strukturell charakterisiert werden. Während das dikationische Tetraboran(4)  $[\text{B}_4\text{H}_4]^{2+}$  (GEZ = 6) oder entsprechende Derivate nicht bekannt sind, konnte das Tetraboran(6)  $\mathbf{5}$  (ebenfalls mit GEZ = 6, Schema 2) mit der bislang kürzesten experimentell gefundenen transannularen B-B-Bindung (1.511(3) Å) synthetisiert werden.<sup>[12,13]</sup> Quanten-chemische Rechnungen sagen eine Abnahme des transannularen B-B-Abstands mit kleiner werdender GEZ voraus ( $\text{GEZ} \geq 6$ ). Das Tetrakation  $[\text{B}_4\text{H}_4]^{4+}$  (GEZ = 4) scheint auf Grundlage quantenchemischer Rechnungen nicht stabil zu sein, wogegen das hochreaktive Tetraboran(8)  $\text{B}_4(\text{BF}_2)_4\text{F}_4$  ( $\mathbf{6}$ ) mit gefalteter Struktur und GEZ = 4 bekannt ist.<sup>[14]</sup> Das außergewöhnlich stabile Tetraboran(6)  $\mathbf{2}$  (wasserstabil) hat ebenfalls eine GEZ von 4, allerdings mit planarer rhombischer  $\text{B}_4$ -Einheit. Die formale Addition von vier  $\text{NH}_3$ -Molekülen an  $[\text{B}_4\text{H}_4]^{4+}$  führt zu der laut Rechnung stabilen Verbindung  $[\text{B}_4\text{H}_4(\text{NH}_3)_4]^{4+}$  mit rhombischem  $\text{B}_4$ -Gerüst (Abbildung S6), die zu der, nach zweifacher Hydridabspaltung an  $\mathbf{1}$  und anschließender Dimerisierung erhaltenen hypothetischen Verbindung  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{4+}$  ( $\mathbf{7}$ ; transannulare B-B-Bindung 1.76 Å), isoelektronisch ist (jede hpp-Gruppe ist durch  $(\text{H}, \text{NH}_3)$  ersetzt). Ein-Elektronen-Reduktion von  $\mathbf{7}$  führt schließlich zu dem Radikaltrikation  $\mathbf{3}$ , der ersten Verbindung mit rhombischer  $\text{B}_4$ -Einheit und ungerader GEZ. Rechnungen (B3LYP/SVP; siehe die Hintergrundinformationen für Details) belegen, dass  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{4+}$  ( $\mathbf{7}$ ) eine überaus hohe Elektronenaffinität ( $E_A = -13.5$  eV) hat. Ein Vergleich der

Grenzorbitale zeigt, dass das LUMO von **7** und das SOMO von **3** nahezu identisch sind (Abbildung S8).

Bor-Radikale haben in den letzten Jahrzehnten zunehmende Aufmerksamkeit erhalten.<sup>[15]</sup> Berichte über kationische Bor-zentrierte Radikale reduzieren sich dennoch auf wenige Beispiele, wie die Erzeugung von einkernigen radikal-kationischen Borhydriden,<sup>[16]</sup> die mehrere Stunden bei Raumtemperatur stabil sind oder die durch Ein-Elektronen-Oxidation von elektronenreichen Diboren erhaltenen Monokationen.<sup>[17]</sup>

Weiterführende Versuche zeigten, dass die Umsetzung von **2**[HB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> mit [(Acridin)BCl<sub>2</sub>][AlCl<sub>4</sub>] nicht zu [B<sub>4</sub>(hpp)<sub>4</sub>]<sup>3+</sup> (**3**) führt. Anstelle der erwarteten Hydridabspaltung am Dikation **2** erfolgt diese ausschließlich am Anion [HB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, was letztlich zur Bildung von **2**[AlCl<sub>4</sub>]<sub>2</sub> führt (Abbildung S4). Wahrscheinlich ist die Hydridabspaltung an **2** aus sterischen Gründen unmöglich, weshalb diese auch bei großem Überschuss an [(Acridin)BCl<sub>2</sub>][AlCl<sub>4</sub>] nur am Anion [HB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> beobachtet wird. Aus diesen Erkenntnissen schließen wir, dass **2** nicht die unmittelbare Vorstufe von **3** sein kann.

**3**[AlCl<sub>4</sub>]<sub>3</sub> ist als Feststoff über mehrere Wochen unter Luftausschluss stabil. Der Kontakt mit Luft führt jedoch zu einer Entfärbung der Verbindung innerhalb weniger Minuten. Wir untersuchen zurzeit die Reaktivität des neuen Radikalkations [B<sub>4</sub>(hpp)<sub>4</sub>]<sup>3+</sup> (**3**), das eine hohe Ladung mit radikalischem Charakter und Boratomen in der formalen Oxidationsstufe kleiner als zwei vereint, sowie die Möglichkeit, die rhombische B<sub>4</sub>-Einheit mit anderen Diazaallyl-artigen Substituenten (z.B. bicyclischen Amidinaten) zu stabilisieren. Diese Arbeit zeigt, dass die Hydridabspaltung an elektronenreichen, basenstabilisierten Diboranen(4) eine weitere Möglichkeit der Bor-Bor-Kupplung darstellt und somit die bislang übersichtlichen Synthesestrategien um eine Methode erweitert.

## Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter einer trockenen Argonatmosphäre und unter Verwendung der Standard-Schlenk-Techniken durchgeführt. Alle Lösungsmittel wurden vor ihrer Verwendung sorgfältig getrocknet (mit einer Lösungsmittelanhänger MBraun SPS 800 Manual) und bis zu ihrer Benutzung über Molekularsieb (4 Å) gelagert. [HB(hpp)<sub>2</sub>]<sup>[18–20]</sup> und [(Acridin)BCl<sub>2</sub>][AlCl<sub>4</sub>]<sup>[6]</sup> wurden nach den literaturbekannten Vorschriften synthetisiert. Acridin (aufgereinigt durch Sublimation) und AlCl<sub>3</sub> wurden von Sigma Aldrich bezogen und in einer Glovebox (MBraun LABmaster dp, MB-20-G) unter Argon gelagert. BCl<sub>3</sub>-Lösung (1.0M in Dichlormethan) wurde von Sigma Aldrich bezogen. Die Infrarotspektren wurden an einem BIORAD Excalibur FTS 3000 aufgenommen. Für NMR-spektroskopische Untersuchungen wurde ein BRUKER Avance II 400 oder BRUKER Avance III 600 Gerät verwendet. Die C,H,N-Analyse wurde am Mikroanalytischen Labor der Universität Heidelberg durchgeführt. Die UV/Vis-Spektren wurden mit einem Cary 5000 Spektrometer aufgenommen. Zur Messung der ESR Spektren (X-Band) wurde ein Bruker ESP 300 E Spektrometer verwendet.

**3**[AlCl<sub>4</sub>]<sub>3</sub>: Eine Lösung von [HB(hpp)<sub>2</sub>] (90 mg, 0.30 mmol) in Dichlormethan (2 mL) wurde langsam tropfenweise zu einer Lösung von [(Acridin)BCl<sub>2</sub>][AlCl<sub>4</sub>] (129 mg, 0.30 mmol) in Dichlormethan (2 mL) gegeben. Nach Rühren bei Raumtemperatur für 12 h wurde die überstehende Lösung entnommen und der Rückstand mehrmals mit kleinen Mengen Dichlormethan (8 mL) und *n*-Hexan (5 mL)

gewaschen. Das Produkt wurde als roter Feststoff in einer Ausbeute von 60 % bezogen auf das eingesetzte Aluminium (62 mg, 0.06 mmol) erhalten. Für die Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus einer konzentrierten Dichlormethan-Lösung erhalten. C,H,N-Analyse für C<sub>28</sub>H<sub>48</sub>Al<sub>3</sub>B<sub>4</sub>Cl<sub>12</sub>N<sub>12</sub> (1102.39 g mol<sup>-1</sup>): ber. C 30.51, H 4.39, N 15.25; gef. C 30.99, H 4.63, N 15.04 %. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2965 (w, C-H val.), 2881 (w, C-H val.), 1636 (m), 1558 (w), 1521 (m), 1508 (m), 1449 (m), 1443 (m), 1405 (m), 1391 (m), 1361 (w), 1324 (m), 1283 (w), 1262 (w), 1235 (w), 1204 (w), 1134 (w), 1116 (w), 1069 (m), 1022 (w), 960 (w), 942 (w), 904 (w), 864 (w), 799 (m), 746 (w), 726 (w), 718 (w), 697 (w), 675 (w), 606 (w), 588 (w), 491 cm<sup>-1</sup> (s, [AlCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>). Kristallstrukturdaten für **3**[AlCl<sub>4</sub>]<sub>3</sub>·2.5CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: C<sub>30.5</sub>H<sub>53</sub>Al<sub>3</sub>B<sub>4</sub>Cl<sub>17</sub>N<sub>12</sub>,  $M_r$  = 1314.68, 0.50 × 0.40 × 0.40 mm, monoklin, Raumgruppe P2(1)/<sub>n</sub>,  $a$  = 24.917(5),  $b$  = 13.467(3),  $c$  = 37.038(7) Å,  $\alpha$  = 90,  $\beta$  = 109.56(3),  $\gamma$  = 90°,  $V$  = 11711(4) Å<sup>3</sup>,  $Z$  = 8,  $\rho_{ter}$  = 1.491 Mg m<sup>-3</sup>, MoK<sub>α</sub>-Strahlung (graphitmonochromatisiert,  $\lambda$  = 0.71073 Å),  $T$  = 100 K,  $\theta$  = 1.93–30.08°. Reflexe gemessen 117259, unabhängige 34212,  $R_{int}$  = 0.1279. Finale *R*-Indizes  $R_1$  = 0.0947,  $wR_2$  = 0.2207.

CCDC-1442000 (**3**[AlCl<sub>4</sub>]<sub>3</sub>), -1442001 (**2**[AlCl<sub>4</sub>]<sub>2</sub>) und -1442002 (**2**[HB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre erhältlich.

## Danksagung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für finanzielle Unterstützung und Prof. Walter Siebert für wertvolle Diskussionen.

**Stichwörter:** Bor · Hydridabspaltung · Mehrzentrenbindungen · Radikale

**Zitierweise:** Angew. Chem. Int. Ed. **2016**, *55*, 4345–4347  
Angew. Chem. **2016**, *128*, 4417–4420

- [1] a) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, Angew. Chem. Int. Ed. **2013**, *52*, 3574–3583; Angew. Chem. **2013**, *125*, 3658–3667; b) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, S. Mozo, ChemCatChem **2015**, *7*, 1630–1638.
- [2] W. E. Piers, S. C. Bourke, K. D. Conory, Angew. Chem. Int. Ed. **2005**, *44*, 5016–5036; Angew. Chem. **2005**, *117*, 5142–5163.
- [3] S. Litters, E. Kaifer, M. Enders, H.-J. Himmel, Nat. Chem. **2013**, *5*, 1029–1034.
- [4] S. Litters, M. Ganschow, E. Kaifer, H.-J. Himmel, Eur. J. Inorg. Chem. **2015**, 5188–5195.
- [5] M. M. Balakrishnarajan, R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. **2004**, *126*, 13119–13131.
- [6] E. R. Clark, M. J. Ingleson, Organometallics **2013**, *32*, 6712–6717.
- [7] E. R. Clark, M. J. Ingleson, Angew. Chem. Int. Ed. **2014**, *53*, 11306–11309; Angew. Chem. **2014**, *126*, 11488–11491.
- [8] a) K. Krogh-Jespersen, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, D. Cremer, J. Am. Chem. Soc. **1978**, *100*, 4301–4302; b) M. Bremer, P. von R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. **1989**, *111*, 1147–1148.
- [9] M. Hildenbrand, H. Pritzkow, U. Zenneck, W. Siebert, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1984**, *23*, 371–372; Angew. Chem. **1984**, *96*, 371–372.
- [10] H. Irngartinger, J. Hauck, W. Siebert, M. Hildenbrand, Z. Naturforsch. B **1991**, *46*, 1621–1624.
- [11] A. Maier, M. Hofmann, H. Pritzkow, W. Siebert, Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 1529–1532; Angew. Chem. **2002**, *114*, 1600–1602.

- [12] C. Präsang, M. Hofmann, G. Geiseler, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1526–1529; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1597–1599.
- [13] C. Präsang, A. Mlodzianowska, G. Geiseler, W. Massa, M. Hofmann, A. Berndt, *Pure Appl. Chem.* **2003**, *75*, 1175–1182.
- [14] J. A. J. Pardoe, N. C. Norman, P. L. Timms, S. Parsons, I. Mackie, C. R. Pulham, D. W. H. Rankin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 571–573; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 591–593.
- [15] W. Kaim, N. S. Hosemane, S. Záliš, J. A. Maguire, W. N. Lipscomb, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5082–5091; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5184–5193.
- [16] D. A. Ruiz, M. Melaimi, G. Bertrand, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 7837–7839.
- [17] a) P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, C. Hörl, I. Krummenacher, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5689–5693; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 5797–5801; b) P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, C. Hörl, I. Krummenacher, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 359–362; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 366–369.
- [18] O. Ciobanu, E. Kaifer, M. Enders, H.-J. Himmel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5538–5541; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5646–5649.
- [19] N. Schulenberg, O. Ciobanu, E. Kaifer, H. Wadeppohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 5201–5210.
- [20] A. Wagner, S. Litters, J. Elias, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 12514–12527.

Eingegangen am 11. Januar 2016  
Online veröffentlicht am 29. Februar 2016