

Anionische Ketten der Stammverbindungen der Pnictogenylborane

Christian Marquardt[†], Tobias Kahoun[†], Andreas Stauber, Gábor Balázs, Michael Bodensteiner, Alexey Y. Timoshkin und Manfred Scheer*

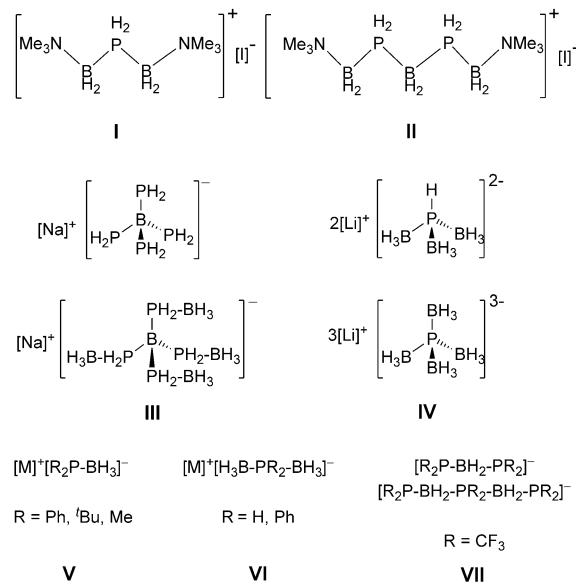
Professor Walter Siebert zum 80. Geburtstag gewidmet

Abstract: Wir berichten über die Synthese und strukturelle Charakterisierung von präzedenzlosen anionischen Stammverbindungen aus gemischten Elementen der Gruppen 13 und 15. Die Reaktionen der Pnictogenylborane $H_2E\text{-}BH_2\text{-}NMe_3$ (**1a**: E = P; **1b**: E = As) mit phosphor- und arsenzentrierten Nukleophilen der Form $[EH_2]^-$ (E = P, As) führen zur Bildung von Verbindungen des Typs $[H_2E\text{-}BH_2\text{-}E'\text{H}_2]^-$ (**2**: E = E' = P; **3**: E = E' = As; **4**: E = P, E' = As), die kettenartige anionische Pnictogen-Bor-Einheiten enthalten. Darüber hinaus wurden die längere, fünggliedrige Kette $[H_2As\text{-}BH_2\text{-}PH_2\text{-}BH_2\text{-}AsH_2]^-$ (**5**) und die Ringverbindung $[NHC^{dipp}\text{-}H_2B\text{-}PH_2\text{-}BH_2\text{-}NHC^{dipp}]^+[P_5B_5H_{10}]^-$ (**6**) mit n-Butylcyclohexanähnlichem Anion hergestellt. Alle Verbindungen wurden durch Röntgenstrukturanalyse, Multikern-NMR- und IR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie charakterisiert. Dichtefunktionalrechnungen erklären ihre hohe thermodynamische Stabilität und geben Aufschluss über Ladungsverteilung und Reaktionsverlauf.

Das Interesse an der Kettenbildung von Nicht-Kohlenstoff-Atomen und -Einheiten hat in den letzten Jahren deutlich zugenommen. Zurzeit konzentriert sich die Forschung insbesondere auf die Verkettung von Gruppe-15-Elementen. Während Polyphosphane und Polyphosphor-Anionen bereits während der letzten Jahrzehnte gründlich erforscht worden sind,^[1] sind kationische Phosphorketten erst kürzlich entdeckt und zum Beispiel von den Gruppen Burford^[2] und Weigand^[3] intensiv untersucht worden. Auch homoatomare Ketten von Gruppe-13-Elementen werden gegenwärtig erforscht.^[4] Darüber hinaus finden Amin- und Phosphan-Boran-Addukte wachsendes Interesse als Wasserstoffspeichermaterialien und als Ausgangsstoffe für neuartige anorganische Polymere.^[5] Polyamino- und Polyphosphino-Borane erhält man hauptsächlich durch Dehydrokupplungsreaktionen der zugehörigen Verbindungen RR'HE·BH₃ (E = N, P) mittels Metallka-

talsatoren. Sie können als anorganische Analoga von organischen Polymeren (z.B. Polyolefine) betrachtet werden.^[5] Kürzlich gelang eine neuartige nichtkatalytische Additions-polymerisation von Lewis-Base-stabilisierten Phosphanylboran-Monomeren.^[6] Dagegen wurden nur einige kurze Ketten neutraler Oligophosphinoborane durch Röntgenstrukturanalysen charakterisiert.^[7] Verbindungen mit längeren Ketten konnten nur mittels spektroskopischer Methoden charakterisiert werden.^[8] In allen erwähnten Verbindungen wird das P-B-Gerüst durch organische Substituenten geschützt. Wir sind insbesondere an der Synthese und Reaktivität der Stammverbindungen der Elemente der 13/15-Gruppe mit E-H-Bindungen^[9] interessiert, ein Gebiet, das auch im Fokus der Gruppe Rivard steht.^[10] Kürzlich berichteten wir über die Synthese der Pnictogenylborane $H_2E\text{-}BH_2\text{-}NMe_3$ (**1a**: E = P; **1b**: E = As) in hohen Ausbeuten,^[11] die ausgezeichnete Ausgangsverbindungen für die Bildung von oligomeren^[12] und polymeren^[6] Verbindungen darstellen. Mit Pnictogenylboranen als Ausgangsmaterial gelang uns darüber hinaus die Synthese neuartiger kationischer Ketten von Phosphanyl- und Arsanylboranen.^[13] Die kationischen Spezies $[Me_3N\text{-}H_2B\text{-}[PH_2\text{-}BH_2]_n\text{-}NMe_3]^+$ (**I**: n = 1; **II**: n = 2) sind thermodynamisch stabil genug, um isoliert zu werden, während vergleichbare Verbindungen, die einen anionischen P-B-P-Kern enthalten, bis dato unbekannt sind.

Im Gegensatz zu anderen kationischen^[14] und neutralen^[15] Verbindungen mit einem P-B-P-Rückgrat^[13] sind die be-



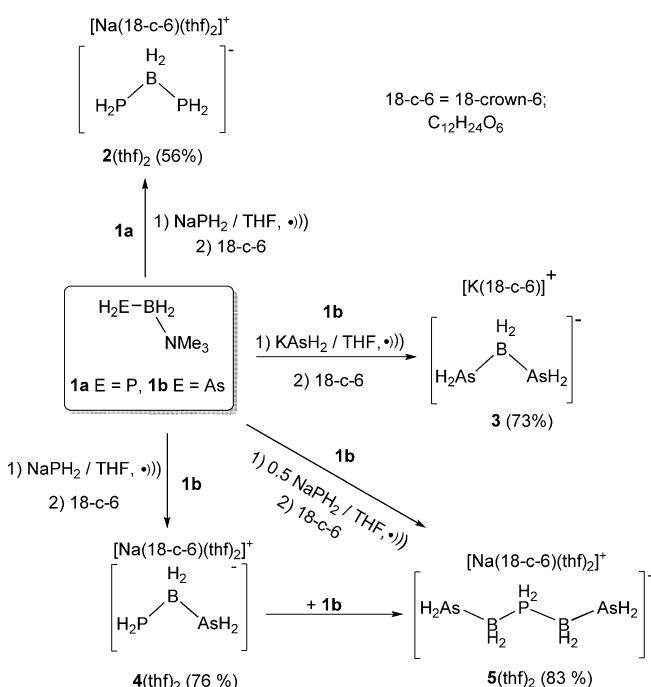
[*] Dr. C. Marquardt,^[+] M. Sc. T. Kahoun,^[+] Dr. A. Stauber, Dr. G. Balázs, Dr. M. Bodensteiner, Prof. Dr. M. Scheer
Universität Regensburg, Institut für Anorganische Chemie
93040 Regensburg (Deutschland)
E-Mail: manfred.scheer@ur.de

Prof. Dr. A. Y. Timoshkin
Institute of Chemistry, St. Petersburg State University
Universitetskaya nab. 7/9, 199034, St. Petersburg (Russland)

[†] Diese Autoren haben zu gleichen Teilen zur Arbeit beigetragen.
Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201608875> zu finden.

schriebenen Stammverbindungen der Anionenspezies fast ausschließlich auf verzweigte Beispiele beschränkt, z.B. auf Verbindungen der Typen **III**^[16] und **IV**.^[17] Kürzere anionische Derivate mit BH₃-Endgruppen (Typ **V**^[18] und **VI**)^[19] erhält man durch die Deprotonierung des entsprechenden Phosphan-Boran-Adduktes. Die einzigen bekannten linearen anionischen Ketten enthalten elektronenziehende CF₃-Gruppen (Typ **VII**), um die negative Ladung entsprechend zu verteilen. Man erhält sie jedoch nur in Form von Gemischen, die ausschließlich durch NMR-Spektroskopie charakterisiert wurden.^[20] Unseres Wissens ist das einzige bekannte anionische Arsenerivat das Methyl-substituierte Bis(boran)-dimethylarsenid Na⁺[H₃B-AsMe₂-BH₃]⁻ (Typ **VI**).^[21] Von Schnering et al. berichteten über Feststoffreaktionen von BP, BAs oder über Reaktionen dieser Elemente mit Kalium bei 1000–1100 K, die zu kurzen linearen Propadien-analogen Zintl-Anionen [E-B-E]³⁻ (E = P, As) führen.^[22] Die Suche nach alternativen Synthesen für lineare anionische Ketten der Stammverbindungen der Pnictogenylborane – insbesondere arsenreicher Ketten mit längeren Sequenzen – läuft noch. Hier beschreiben wir einen allgemeinen Zugang und die strukturelle Charakterisierung der ersten ausschließlich H-substituierten anionischen Stammverbindungen der Phosphanyl- und insbesondere Arsanylboranketten.

Die Ultraschallbehandlung einer Lösung aus dem Phosphanylboran H₂P-BH₂-NMe₃ (**1a**) und einer gleichen Menge NaPH₂ in THF führt zur Substitution von NMe₃ durch PH₂⁻ und zur Bildung von [Na]^{+[H₂P-BH₂-PH₂]⁻ (**2**, Schema 1). Da Arsenide ebenfalls gute Nukleophile sind, reagiert KAsH₂ mit H₂As-BH₂-NMe₃ (**1b**) zu [K]^{+[H₂As-BH₂-AsH₂]⁻ (**3**). Die Reaktion von **1b** mit NaPH₂ führt zur selektiven Bildung der gemischten Kettenverbindung [Na]^{+[H₂As-BH₂-PH₂]⁻ (**4**).^[23]}}}



Schema 1. Reaktion von **1a** und **1b** mit phosphor- und arsenzentrierten Nukleophilen. (Ausbeuten der isolierten Produkte sind in Klammern angegeben.)

Wenn darüber hinaus **1b** mit 0.5 Äquivalenten der entsprechenden Menge von NaPH₂ zur Reaktion gebracht wird oder wenn zu **4** noch einmal die gleiche Menge an **1b** hinzugegeben wird, erhält man die längere Kette [Na]^{+[H₂As-BH₂-PH₂-BH₂-AsH₂]⁻ (**5**). Trotz zahlreicher Versuche war es nicht möglich, **1a**, **2** oder **3** in eine ähnliche Kette umzuwandeln. Im Vergleich zu den kationischen Verbindungen **I** und **II**^[13] sind die anionischen Spezies viel empfindlicher und sie reagieren bereitwillig mit Lösungsmitteln wie Acetonitril.}

Gemäß der ³¹P- und ¹¹B-NMR-Spektren des Reaktionsgemisches werden **2** und **3** ohne Bildung von Nebenprodukten erhalten. Bei der Reaktion von **1b** mit NaPH₂ erhält man ebenfalls selektiv **4**. Lediglich geringe Spuren von **5** lassen sich als Nebenprodukt nachweisen. Verbindung **5** erhält man selektiv, wenn ein leichter Überschuss an **1b** verwendet wird.^[24] Durch Hinzugabe von 18-Krone-6 können alle Verbindungen als kristalline Feststoffe in guten bis exzellenten Ausbeuten isoliert werden (Schema 1).

Im ³¹P-NMR-Spektrum von **2(thf)₂** lässt sich ein sehr breites Triplett bei $\delta = -175.0$ ppm ($^1J_{\text{PH}} = 172$ Hz) ohne weitere Feinaufspaltung beobachten. Das ¹¹B-NMR-Spektrum von **2(thf)₂** zeigt ein Triplett von Triplets bei $\delta = -34.7$ ppm ($^1J_{\text{BP}} = 26$ Hz, $^1J_{\text{BH}} = 99$ Hz). Im ¹¹B-NMR-Spektrum von **3** tritt ein Triplett bei $\delta = -34.5$ ppm ($^1J_{\text{BH}} = 106$ Hz) auf. Die ³¹P-NMR-Spektren zeigen ein sehr breites Triplett bei $\delta = -174.8$ ppm ($^1J_{\text{PH}} = 173$ Hz) für **4** und bei $\delta = -56.0$ ppm ($^1J_{\text{PH}} = 307$ Hz) für **5**. In den ¹¹B-NMR-Spektren findet sich ein Triplett von Doublets bei $\delta = -34.4$ ppm ($^1J_{\text{BP}} = 27$ Hz, $^1J_{\text{BH}} = 102$ Hz) für **4** und bei $\delta = -37.4$ ppm ($^1J_{\text{BP}} = 58$ Hz, $^1J_{\text{BH}} = 105$ Hz) im Fall von **5**.

Die Röntgenstrukturanalysen von **2(thf)₂**, **4(thf)₂** und **5(thf)₂** zeigen, dass die Anionen keinerlei Kontakt zum Kation haben. Nur in der Struktur von **3** befindet sich das [H₂As-BH₂-AsH₂]⁻-Anion in engem Kontakt zum [K(18-c-6)]⁺-Kation. Die P-B-Bindungslängen von **2(thf)₂** sind gegenüber dem Ausgangsmaterial H₂P-BH₂-NMe₃ (1.976(2) Å)^[9b] mit 1.960(3) und 1.963(3) Å leicht verkürzt, jedoch in geringerem Maße als bei den kationischen Spezies [Me₃N-H₂B-PH₂-BH₂-NMe₃]⁺ (1.957(3) Å).^[13] Die Verbindung **3** zeigt As-B-Bindungen von 2.062(2) und 2.069(2) Å, die ebenfalls etwas kürzer sind als bei H₂As-BH₂-NMe₃ (2.071(4) Å).^[11] Dagegen weist die kationische Spezies [Me₃N-H₂B-AsH₂-BH₂-NMe₃]⁺ leicht verlängerte As-B-Bindungen (2.076(3)–2.086(3) Å)^[13] auf. Die P-B-Bindungslänge von **4** beträgt 1.975(4) und die As-B-Bindungslänge 2.050(2) Å.^[25] Die P-B-Bindungslänge beträgt in **5(thf)₂** 1.947(3) und die As-B-Bindungslänge 2.081(3) Å. Im Vergleich zu **2** und **3** ist die P-B-Bindung leicht verkürzt, während die As-B-Bindung leicht verlängert ist. Die EH₂-Endgruppen zeigen Rotationsfehlordnungen im Festkörper für **2(thf)₂** und **3**.^[26] Im Festkörper dominiert bei **2-thf₂** die all-antiperiplanare Konformation (bezüglich der freien Elektronenpaare), während bei **3** eine all-synklinale Konformation vorherrscht (Abbildung 1).^[28] Die Verbindungen **4** und **5(thf)₂** zeigen sowohl antiperiplanare als auch synklinale Anordnungen mit dem Ergebnis eines U-förmigen Strukturmotivs bei **5(thf)₂** ähnlich dem der kationischen Spezies **II**. Dies deckt sich mit den Berechnungen für die Gasphasenspezies der Lewis-Säure-Base-stabilisierten Pnictogenylborane, die gezeigt haben, dass die Energieun-

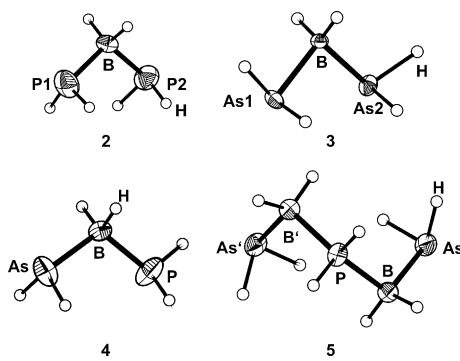


Abbildung 1. Molekülstrukturen von **2**(thf)₂, **3**, **4**(thf)₂ und **5**(thf)₂ im Festkörper. Thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Gegenionen weggelassen.

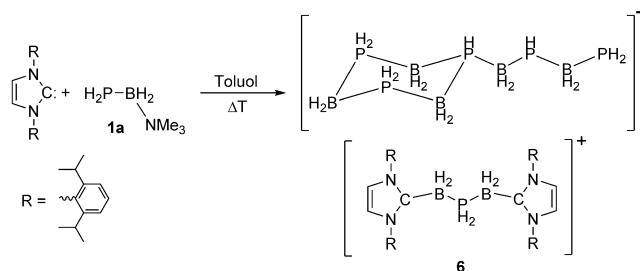
terschiede zwischen verschiedenen Konformationen sehr gering sind ($6\text{--}7 \text{ kJ mol}^{-1}$).^[27]

Die NPA („natural population analysis“) zeigt, dass sich der größte Teil der negativen Ladung der Ketten $[\text{H}_2\text{E-BH}_2\text{-EH}_2]^-$ auf dem B-Atom befindet (**2**: -0.70 e ; **3**, **4**: -0.68 e), während die P- und die As-Atome nahezu neutral sind (-0.06 e für P, $+0.01 \text{ e}$ für As in beiden Fällen). In der längeren Kette $[\text{H}_2\text{As-BH}_2\text{-PH}_2\text{-BH}_2\text{-AsH}_2]^-$ weisen die B-Atome ebenfalls eine negative Ladung auf (-0.73 e); die As-Atome sind nahezu neutral (-0.05 e) und das zentrale P-Atom ist positiv geladen ($+0.62 \text{ e}$). Gemäß der NPA-Ladungsverteilung lassen sich die Anionen in **2**–**5** am besten als Boranat-Anionen beschreiben.

Um einen Einblick in die Energetik der Substitutionsreaktionen zwischen $\text{H}_2\text{P-BH}_2\text{-NMe}_3$ (**1a**) und $\text{H}_2\text{As-BH}_2\text{-NMe}_3$ (**1b**) zu erhalten, wurden DFT-Rechnungen in Lösung durchgeführt.^[28] Dementsprechend ist die Reaktion von **1a** mit EH_2^- , die zu $[\text{H}_2\text{P-BH}_2\text{-EH}_2]^-$ führt, exotherm mit $-39.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ für $\text{E} = \text{P}$ bzw. mit $-42.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ für $\text{E} = \text{As}$ (Abbildung 2). Interessanterweise ist die Reaktion von **1a** oder **1b** an der AsH_2^- -Einheit von **4** thermodynamisch nicht bevorzugt, während die Reaktion an der PH_2^- -Einheit thermodynamisch favorisiert ist. Auch wenn die Reaktion von **2**

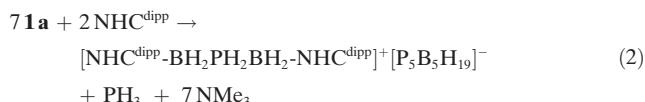
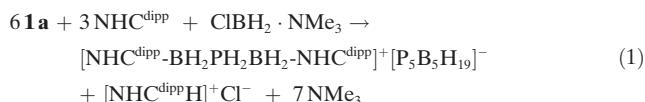
mit **1a** oder **1b** den Vorhersagen zufolge exotherm ist, konnte im Experiment keine Reaktion beobachtet werden. Die Untersuchung des elektrostatischen Potentials in **4** zeigt eine leichte Akkumulation der negativen Ladung auf dem Phosphoratom im Vergleich zum Arsenatom.

Da N-heterocyclische Carbene (NHCs) bekanntermaßen Nukleophile sind, wurde die Reaktion von $\text{H}_2\text{P-BH}_2\text{-NMe}_3$ (**1a**) mit NHC^{dipp} ebenfalls untersucht. Bei Raumtemperatur konnte keine Reaktion beobachtet werden. Nach Erhitzen in siedendem Toluol konnte als einziges Produkt in geringer Ausbeute die gemischte ionische Gruppe-13/15-Verbindung **6** isoliert werden (Schema 2). Die Bildung von **6** war eher un-



Schema 2. Synthese von **6**.

erwartet. Vermutlich wird während der Reaktion NMe_3 eliminiert, was zu einer intermediären Spezies H_2PBH_2 führt, die sich aggregiert und in Gegenwart von NHC^{dipp} zu **6** umwandelt. Die Bildung des kationischen Teils in **6** kann ebenfalls das Ergebnis des Vorhandenseins von $\text{ClBH}_2\text{-NMe}_3$ in Form von geringen Verunreinigungen im Ausgangsmaterial sein.^[29] DFT-Rechnungen weisen darauf hin, dass Gasphasenreaktionen, die zum Kontaktionspaar **6** führen, mit -215 bzw. -200 kJ mol^{-1} für die Reaktionen 1 und 2 exotherm sind.



In den $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **6** ist eine exakte Zuordnung der Signale aufgrund ihrer Breite und wegen des sehr komplexen Spinsystems, dessen Kopplungsmuster zu starker Signalüberlagerung führt, nicht möglich. Im ESI-Massenspektrum waren Molekülionenpeaks sowohl für das Anion $[\text{P}_5\text{B}_5\text{H}_{19}]^-$ (negativer Modus) als auch für das Kation $[\text{NHC}^{\text{dipp}}\text{-BH}_2\text{PH}_2\text{BH}_2\text{-NHC}^{\text{dipp}}]^+$ (positiver Modus) zu beobachten.

Die Struktur von **6** im Festkörper zeigt ein Kation mit einer B-P-B-Einheit, die durch zwei NHC-Moleküle stabilisiert wird (Abbildung 3). Das Anion ist eine *n*-Butylcyclohexan-artige Gruppe bestehend aus abwechselnden BH_2^- - und

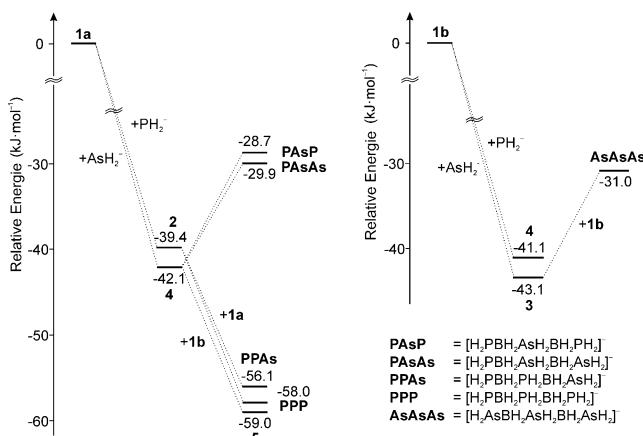


Abbildung 2. Energieprofil der Reaktion von $\text{H}_2\text{E-BH}_2\text{-NMe}_3$ (**1a** = P, **1b** = As) mit phosphor- und arsenzentrierten Nukleophilen. Die relativen Energien wurden auf dem B3LYP/def2-TZVP-Niveau berechnet.

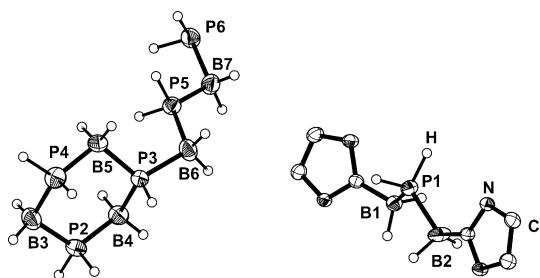


Abbildung 3. Molekülstruktur von **6** im Festkörper. Thermische Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome bei den Kohlenstoffatomen und die dipp.-Gruppen an den Carbenen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

PH₂-Einheiten. Der kationische Teil von **6** zeigt P-B-Bindungslängen von 1.929(2) und 1.947(2) Å. Ähnliche B-P-Bindungslängen wurden im Anion von **6** (exocyclischer Teil: 1.927(3)–1.964(3) Å und innerhalb des Rings 1.930(3)–1.952(2) Å) gefunden. Für das neutrale cyclische Amminboran-Tetramer, B-Amminboran(cyclotriborazan), wurde kürzlich ein ähnliches Strukturmotiv beschrieben.^[30] Im Unterschied zu **6** verfügt diese Verbindung über einen NH₂–BH₃-Rest, der mit einem endocyclischen B-Atom verbunden ist.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Stammverbindungen der Pnicogenylborane **1a** und **1b** wertvolle Ausgangsmaterialien für die Erzeugung von gemischten anionischen Gruppe-13/15-Kettenverbindungen sind. Erstmals wurde ein praktikabler Syntheseweg für drei- und fünfgliedrige Kettenverbindungen entwickelt. Die präzedenzlosen linearen Anionen konnten strukturell charakterisiert werden. Darüber hinaus wurden die ersten Beispiele für Stammverbindungen anionischer Arsanylborane synthetisiert. Diese einzigartigen 13/15-Verbindungen stellen die anionischen Gegenstücke zu den kürzlich beschriebenen kationischen Spezies dar.^[13] Im Vergleich zu diesen sind die Verbindungen **2–6** deutlich empfindlicher, jedoch stabil unter inertnen Bedingungen. Sie stellen damit vielversprechende Ausgangsmaterialien für die Herstellung ausgedehnter gemischter Gruppe-13/15-Verbindungen in Form von Ketten, Ringen und Polymeren dar.

Danksagung

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Wir bedanken uns für die Unterstützung im Rahmen der SIPs COST Aktion CM1302.

Stichwörter: Anionen · Arsen · Bor · Kettenförmige Moleküle · Phosphor

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 14828–14832
Angew. Chem. **2016**, *128*, 15048–15052

- [1] a) M. Baudler, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 492–512; *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 520–539; b) M. Baudler, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 419–441; *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 429–451; c) M. Baudler, K. Glinka, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1623–1667; d) M. Baudler, K. Glinka, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1273–1297; e) H. G. von Schnerring, W. Höhne, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 243–

273; f) R. Wolf, S. Gomez-Ruiz, J. Reinhold, W. Boehlmann, E. Hey-Hawkins, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9107–9113; g) R. Wolf, E. Hey-Hawkins, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 727–734; h) R. Wolf, E. Hey-Hawkins, *Chem. Commun.* **2004**, 2626–2627; i) R. Wolf, A. Schisler, P. Loennecke, C. Jones, E. Hey-Hawkins, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3277–3286; j) I. Jevtovikj, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 7355–7357.

- [2] a) C. A. Dyker, N. Burford, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 28–36; b) A. P. M. Robertson, P. A. Gray, N. Burford, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6050–6069; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 6162–6182; c) S. S. Chitnis, E. MacDonald, N. Burford, U. Werner-Zwanziger, R. McDonald, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7359–7361; d) Y.-Y. Carpenter, C. A. Dyker, N. Burford, M. D. Lumsden, A. Decken, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15732–15741; e) J. J. Weigand, N. Burford, A. Decken, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 4868–4872; f) S. D. Riegel, N. Burford, M. D. Lumsden, A. Decken, *Chem. Commun.* **2007**, 4668–4670; g) C. A. Dyker, S. D. Riegel, N. Burford, M. D. Lumsden, A. Decken, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7464–7474; h) C. A. Dyker, N. Burford, M. D. Lumsden, A. Decken, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9632–9633; i) N. Burford, C. A. Dyker, M. Lumsden, A. Decken, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6196–6199; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6352–6355; j) N. Burford, C. A. Dyker, A. Decken, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2364–2367; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2416–2419.
- [3] a) M. Donath, M. Bodensteiner, J. J. Weigand, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 17306–17310; b) M. H. Holthausen, J. J. Weigand, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6639–6657; c) K.-O. Feldmann, J. J. Weigand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7545–7549; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7663–7667; d) M. Donath, E. Conrad, P. Jerabek, G. Freking, R. Fröhlich, N. Burford, J. J. Weigand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2964–2967; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3018–3021; e) J. J. Weigand, N. Burford, M. D. Lumsden, A. Decken, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6733–6737; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6885–6889; f) J. J. Weigand, N. Burford, R. J. Davidson, T. S. Cameron, P. Seelheim, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17943–17953; g) J. J. Weigand, M. Holthausen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14210–14211; h) J. J. Weigand, M. Holthausen, R. Fröhlich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 295–298; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 301–304; i) J. J. Weigand, N. Burford, S. Riegel, A. Decken, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7969–7976.
- [4] a) B₈(NMe₂)₁₀: K. H. Hermannsdörfer, E. Metejcikova, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 516–527; b) B₄(NMe₂)₆: G. Linti, D. Loderer, H. Nöth, K. Polborn, W. Rattay, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1909–1922; c) B₆(NMe₂)₆: H. Nöth, H. Pommerening, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 482–483; *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 481–482; d) B₄R₄: H. Braunschweig, Q. Ye, A. Vargas, R. D. Dewhurst, K. Radacki, A. Damme, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 563–567; e) In₆: M. S. Hill, P. B. Hitchcock, R. Pongtavornoinyoo, *Science* **2006**, *311*, 1904–1907.
- [5] a) A. Staubitz, A. P. M. Robertson, M. E. Sloan, I. Manners, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4023–4078; b) A. Staubitz, A. P. M. Robertson, I. Manners, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4079–4124.
- [6] a) C. Marquardt, T. Jurca, K.-C. Schwan, A. Stauber, A. V. Virovets, G. R. Whittell, I. Manners, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13782–13786; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 13986–13991; b) A. Stauber, T. Jurca, C. Marquardt, M. Fleischmann, M. Seidl, G. R. Whittell, I. Manners, M. Scheer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 2684–2687.
- [7] a) B. Kaufmann, H. Nöth, R. T. Paine, K. Polborn, M. Thomann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1446–1448; *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1534–1536; b) H. V. Rasika Dias, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 144–148; c) H. Dorn, R. A. Singh, J. A. Massey, A. J. Lough, I. Manners, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3321–3323; *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3540–3543; d) H. Dorn, R. A. Singh, J. A. Massey, J. M. Nelson, C. A. Jaska, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6669–

- 6678; e) M. E. Sloan, T. J. Clark, I. Manners, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2429–2435.
- [8] T. Oshiki, T. Imamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 2846–2849.
- [9] a) U. Vogel, A. Y. Timoshkin, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4409–4412; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4541–4544; b) K.-C. Schwan, A. Timoshkin, M. Zabel, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4900–4908; c) U. Vogel, A. Y. Timoshkin, K.-C. Schwan, M. Bodensteiner, M. Scheer, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 4556–4564.
- [10] a) E. Rivard, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 989–1003; b) A. K. Swarnakar, C. Hering-Junghans, K. Nagata, M. J. Ferguson, R. McDonald, N. Tokitoh, E. Rivard, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10666–10669; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 10812–10816; c) A. C. Malcolm, K. J. Sabourin, R. McDonald, M. J. Ferguson, E. Rivard, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 12905–12916.
- [11] C. Marquardt, A. Adolf, A. Stauber, M. Bodensteiner, A. V. Virovets, A. Y. Timoshkin, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 11887–11891.
- [12] C. Thoms, C. Marquardt, M. Bodensteiner, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5150–5154; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 5254–5259.
- [13] C. Marquardt, C. Thoms, A. Stauber, G. Balazs, M. Bodensteiner, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3727–3730; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 3801–3804, zit. Lit.
- [14] a) T. Costa, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1374–1378; b) T. Miyazaki, M. Sugawara, H. Danjo, T. Imamoto, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 9341–9344; c) D. R. Martin, C. M. Merkel, J. P. Ruiz, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *100*, 293–297; d) K. Owsianik, R. Chauvin, A. Balińska, M. Wieczorek, M. Cypryk, M. Mikolajczyk, *Organometallics* **2009**, *28*, 4929–4937; e) H. Schmidbaur, T. Wimmer, G. Reber, G. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1071–1074; *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1135–1138.
- [15] B. Kaufmann, R. Jetzfellner, E. Leisring, K. Issleib, H. Noeth, M. Schmidt, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1677–1692.
- [16] a) M. Baudler, C. Block, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *567*, 7–12; b) M. Baudler, C. Block, H. Budzikiewicz, H. Münster, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *569*, 7–15.
- [17] E. Mayer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, *10*, 416–417; *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 446–447.
- [18] a) F. Dornhaus, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 5138–5147; b) H. C. Miller, E. L. Muetterties, US 2999864, **1961**.
- [19] a) R. E. Hester, E. Mayer, *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc.* **1967**, *23*, 2218–2220; b) M. R. Anstey, M. T. Corbett, E. H. Majzoub, J. G. Cordaro, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 8197–8199; c) E. Mayer, A. W. Laubengayer, *Monatsh. Chem.* **1970**, *101*, 1138–1144; d) F. Dornhaus, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 1777–1785; e) K. X. Battacharyya, S. Dreyfuss, N. Saffon-Merceron, N. Mézaillies, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 5179–5182.
- [20] A. B. Burg, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 593–599.
- [21] L. D. Schwartz, P. C. Keller, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 947–949.
- [22] H.-G. von Schnerring, M. Somer, M. Hartweg, K. Peters, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 65–67; *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 63–65.
- [23] Dagegen erfordert die Reaktion von **1a** mit KAsH₂ längere Reaktionszeiten und ergibt eine Mischung aus unverbrauchtem **1a**, **2** und dem Produkt **3**.
- [24] Im ¹¹B-NMR-Spektrum sind lediglich Spuren des verwendeten Überschusses an **1b** zu finden.
- [25] Verbindung **4(thf)₂** ist im Festkörper stark fehlgeordnet. Vier unabhängige Moleküle sind in der Elementarzelle zu finden. Die Werte des am stärksten besetzten Anions (81 %) wurden zur Diskussion verwendet. Siehe auch die Hintergrundinformationen.
- [26] Die Rotationsfehlordnung entlang der E-B-Achse führt zu unterschiedlichen Konformationen. Stärker besetzte Konformationen werden hier gezeigt. Siehe auch die Hintergrundinformationen.
- [27] K.-C. Schwan, A. Adolf, C. Thoms, M. Zabel, A. Y. Timoshkin, M. Scheer, *Dalton Trans.* **2008**, 5054–5058.
- [28] Siehe auch die Hintergrundinformationen.
- [29] CIBH₂NMe₃ dient als Ausgangsstoff für H₂PBH₂NMe₃ (siehe Lit. [7]). Die Reaktion mit H₂PBH₂NMe₃, das ohne CIBH₂NMe₃ hergestellt wurde, ergibt kein **6**. Jedoch ist die Synthese von **6** mit unterschiedlichen Chargen an aus CIBH₂NMe₃ gewonnenem H₂PBH₂NMe₃ reproduzierbar.
- [30] H. A. Kalviri, F. Gärtner, G. Ye, I. Korobkova, R. T. Baker, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 618–624.

Eingegangen am 11. September 2016
Online veröffentlicht am 25. Oktober 2016