

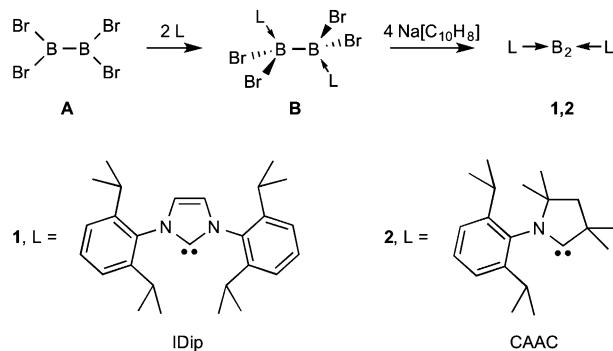


## Diborabutatrien: ein elektronenarmes Cumulen\*\*

Julian Böhnke, Holger Braunschweig,\* William C. Ewing, Christian Hörl, Thomas Kramer,  
Ivo Krummenacher, Jan Mies und Alfredo Vargas

**Abstract:** Die Komplexierung von zwei Äquivalenten eines cyclischen (Alkyl)(amino)carbens (CAAC) an Tetrabromdiboran führte unter nachfolgender Reduktion mit vier Äquivalenten Natriumnaphthalid zur Bildung des CAAC-stabilisierten Diboracumulens ( $(\text{CAAC})_2\text{B}_2$ ). Gegenüber dem bereits bekannten Komplex, der eine von cyclischen Di(amino)carbenen stabilisierte  $\text{B}=\text{B}$ -Bindung aufweist, führt das Vermögen des CAAC-Liganden,  $\pi$ -Elektronendichte aufzunehmen ( $\text{B}_2 \rightarrow \text{CAAC}$ ), zu signifikanten Unterschieden, wie etwa einer längeren  $\text{B}-\text{B}$ - und kürzeren  $\text{B}-\text{C}$ -Bindungen. Die Analyse der Grenzorbitale lässt auf eine Verteilung der Valenzelektronen entlang der gesamten linearen  $\text{C}-\text{B}-\text{B}-\text{C}$  Einheit in  $(\text{CAAC})_2\text{B}_2$  schließen, was durch natürliche Populationsanalyse und Cyclovoltammetrie weiter bestätigt wird.

Stabile Carbene weisen bekanntermaßen eine beeindruckende Bilanz bei der Verwirklichung neuer chemischer Moleküle auf, was beinahe wöchentlich zu bedeutenden Entdeckungen führt. Wir verwendeten ein solches Carben (1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden, IDip) bei der Synthese und Isolierung der ersten bei Raumtemperatur beständigen Verbindung mit einer Dreifachbindung zwischen zwei Boratomen (Schema 1).<sup>[1]</sup> Die Bedeutung des Carbenliganden ergibt sich aus der Tatsache, dass frühere Versuche, Komplexe mit  $\text{B}=\text{B}$ -Bindungen unter Verwendung von CO oder  $\text{BO}^-$  als stabilisierende Liganden zu isolieren, nur zu spektroskopisch beobachteten Produkten führten, die außerhalb gefrorener Matrices instabil waren.<sup>[2]</sup> Im Unterschied dazu ist  $\text{IDip}_2\text{B}_2$  (**1**) thermisch überaus stabil und weist eine linear koordinierte  $\text{B}_2$ -Einheit mit sehr kurzer  $\text{B}-\text{B}$ -Bindung auf. Die bedeutende Rolle von IDip für die Bildung und Stabilität von **1** legt nahe, dass die zentrale  $\text{B}_2$ -Einheit empfindlich auf die elektronische Struktur des stabilisierenden Liganden reagiert und somit als Sonde für die Eigenschaften des Carbens fungieren kann. Deshalb haben wir begonnen, andere Carbene für die Bildung von Diborinen zu untersuchen, und haben, wie bereits von Frenking und Holzmann



Schema 1. Synthese von **1** und **2**.

vorgeschlagen,<sup>[3]</sup> cyclische (Alkyl)(amino)carbene eingesetzt. Das Resultat ist ein bislang unbekanntes Beispiel für ein organisch/anorganisches Analogon von Butatrien.

Seit ihrer ersten Synthese im Jahr 2005<sup>[4]</sup> wurden cyclische (Alkyl)(amino)carbene vielfach eingesetzt, um neues und interessantes chemisches Verhalten zu erzielen.<sup>[5-7]</sup> Die Kombination starker  $\sigma$ -Donoreigenschaften mit einem gegenüber dem von cyclischen Di(amino)carbenen erhöhten  $\pi$ -Akzeptorvermögen führt zu Reaktivitätsmustern, die bei Verwendung N-heterocyclischer Carbene (NHCs) nicht zu beobachten sind.<sup>[8]</sup> Die Reaktion von zwei Äquivalenten 1-(2,6-Diisopropylphenyl)-3,3,5,5-tetramethylpyrrolidin-2-yliden (CAAC) mit  $\text{B}_2\text{Br}_4$  bei  $-78^\circ\text{C}$  in Pentan liefert das Bis-CAAC-Addukt (Schema 1, **B**), das aus der Lösung ausfällt. Dieser weiße Feststoff wurde durch Filtration abgetrennt und mehrmals mit Pentan gewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde über ein breites Signal bei  $\delta = 2$  ppm im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum identifiziert, das in einem ähnlichen Bereich liegt wie jenes von 1,2-(IDip)<sub>2</sub> $\text{B}_2\text{Br}_4$  ( $\delta = -5$  ppm).<sup>[1]</sup> Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Bis-CAAC-Addukts (Abbildung S1 (S = Hintergrundinformationen)) stimmt ebenfalls gut mit einer Beschreibung dieser Spezies als 1,2-(CAAC)<sub>2</sub> $\text{B}_2\text{Br}_4$  überein, was mithilfe einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zweifelsfrei belegt werden konnte (Abbildung S2).

Umsetzung dieses Adduks mit vier Äquivalenten Natriumnaphthalid bei  $-78^\circ\text{C}$  führte zu einer dunkelrot gefärbten Lösung, deren Farbe beim Erwärmen auf Raumtemperatur und Röhren eine weitere Stunde lang erhalten blieb. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, das verbliebene Material in *n*-Pentan wieder aufgenommen und filtriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Sublimation des verbliebenen Naphthalins bei  $60^\circ\text{C}$  unter reduziertem Druck ( $1 \times 10^{-3}$  mbar) blieb ein rotblauer Feststoff (**2**) zurück. Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Resonanz für **2** wurde bei  $\delta = 80$  ppm beobachtet; sie liegt damit bei deutlich tieferem Feld als diejenige für **1** ( $\delta = 39$  ppm) und befindet sich folglich in guter Übereinstimmung

[\*] J. Böhnke, Prof. Dr. H. Braunschweig, Dr. W. C. Ewing, Dr. C. Hörl, T. Kramer, Dr. I. Krummenacher, Dr. J. Mies  
Institut für Anorganische Chemie  
Julius-Maximilians-Universität Würzburg  
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)  
E-Mail: h.braunschweig@uni-wuerzburg.de

Dr. A. Vargas  
Department of Chemistry, School of Life Sciences  
University of Sussex, Brighton (Großbritannien)

[\*\*] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung und Shun Sugawara für seine wertvolle Hilfe bei der Synthese der CAAC-Liganden.

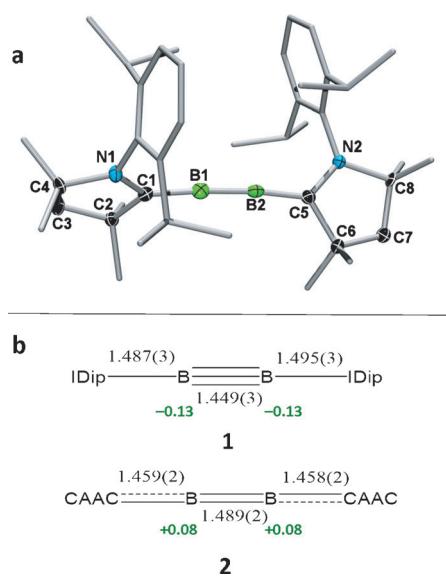
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201403888> zu finden.

mit einem anhand von DFT-Rechnungen auf Basis der optimierten Struktur von **2** als linearem  $(\text{CAAC})_2\text{B}_2$  (Abbildung S3) vorhergesagten Signal. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **2** (Abbildung S4) war konsistent mit einer  $D_2$ -Symmetrie in Lösung, worauf die DFT-optimierte Geometrie bereits hingedeutet hatte. Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) zeigte, dass sich **2** ohne zu schmelzen bei  $229^\circ\text{C}$  zersetzt, was nur knapp unterhalb der beobachteten Zersetzungstemperatur von **1** liegt ( $234^\circ\text{C}$ ).<sup>[1]</sup>

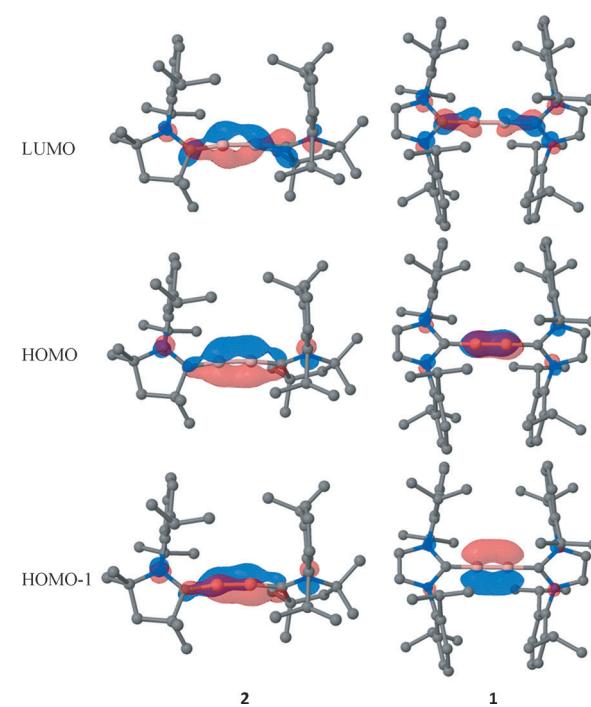
Geeignete Einkristalle von **2** für eine Röntgenstrukturanalyse konnten aus einer gesättigten *n*-Pentanlösung bei  $-35^\circ\text{C}$  (Abbildung 1) erhalten werden. Wie schon für **1** beobachtet, ist auch im Fall von **2** die zentrale C1-B1-B2-C5-Einheit mit B-B-C-Winkel von  $174.6(1)^\circ$  und  $174.3(1)^\circ$  im Wesentlichen linear. Die sehr geringen Abweichungen davon sind auf sterische Abstoßung zwischen den Diisopropylphenoxyeinheiten der CAAC-Liganden zurückzuführen. Die zentrale B-B-Bindung ( $1.489(2)$  Å) ist deutlich kürzer als der entsprechende Abstand von  $1.754(5)$  Å in  $1,2-(\text{CAAC})_2\text{B}_2\text{Br}_4$  (Abbildung S2), jedoch merklich länger als die entsprechende Bindung in **1** ( $1.449(3)$  Å).<sup>[1]</sup> Sie fällt damit zwischen diesen Wert und die für B=B-Bindungen beobachteten ( $1.56$ – $1.71$  Å).<sup>[9]</sup> Außerdem sind die C-B-Bindungen zwischen der zentralen  $\text{B}_2$ -Einheit und den stabilisierenden Liganden in **2** ( $1.459(2)$ ,  $1.458(2)$  Å) deutlich kürzer als in **1** ( $1.487(3)$ ,  $1.495(3)$  Å).<sup>[1]</sup> Insgesamt weisen diese Strukturdaten auf beträchtliche elektronische Unterschiede hin, die durch die entsprechenden stabilisierenden Liganden verursacht werden und die am besten durch die beiden Lewis-Formeln in Abbildung 1b veranschaulicht werden können. Während die

sehr kurze B-B-Bindung und die größeren B-C-Abstände in **1** am besten als eine Dreifachbindung zwischen den Boratomen, die von Ligand-Bor Einfachbindungen flankiert wird, beschrieben werden können, weisen die längere B-B-Bindung und die kleineren B-C-Abstände in **2** auf eine gleichmäßige Verteilung der Elektronendichte über alle drei Bindungen der C-B-B-C-Einheit hin, was eine Cumulenstruktur zur Folge hat.

Wie schon gezeigt wurde, ist der CAAC-Ligand ein stärkerer Elektronenakzeptor als Di(amino)carbenliganden wie IDip, was oft in Reaktivitätsunterschieden zwischen beiden Ligandtypen zum Ausdruck kommt.<sup>[10]</sup> Die Grenzorbitale von **1** und **2** sind in Abbildung 2 dargestellt. Wie bereits für **1** beschrieben, sind auch HOMO und HOMO-1 von **2** entlang der zentralen  $\text{B}_2$ -Einheit stark  $\pi$ -bindend.<sup>[1]</sup> Anders als bei **1**, wo die  $\pi$ -Elektronendichte zwischen den beiden zentralen Boratomen lokalisiert ist, erstreckt sich in **2** das  $\pi$ -System jedoch von Carben zu Carben und ist dabei leicht verdreht, um eine orthogonale Ausrichtung der beiden CAAC Liganden zu ermöglichen. Die räumliche Ausrichtung dieser Orbitale belegt das Vermögen der CAAC-Liganden,  $\pi$ -Elektronendichte aufzunehmen und die Bindung über die gesamte C-B-B-C-Einheit zu delokalisieren. Sowohl HOMO als auch HOMO-1 von **2** weisen Orbitalbereiche am Stickstoffatom der CAAC-Liganden auf, die in Gegenphase zum zentralen Anteil des Orbitals sind, was dem Orbital antibindenden Charakter entlang der C1-N1- und C5-N2-Bindungen verleiht. Dieser  $\pi^*$ -Charakter kommt im Fall von **2** in größeren C-N-Abständen ( $1.366(2)$ ,  $1.365(2)$  Å) zum Ausdruck als in einem kürzlich beschriebenen CAAC-GaCl<sub>3</sub>-Addukt, in dem die  $\pi$ -Rückbindung des tetraedrischen Lewis-Säurefragments vernachlässigbar ist ( $1.303(3)$  Å).<sup>[11]</sup> Die genannten Abstände



**Abbildung 1.** a) Molekülstruktur von **2**. Thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, wobei diejenigen der exocyclischen CAAC-Substituenten weggelassen wurden. Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): B1-B2  $1.489(2)$ , C1-B1  $1.459(2)$ , C5-B2  $1.458(2)$ , C1-N1  $1.366(2)$ , C5-N2  $1.365(2)$ ; C1-B1-B2  $174.6(1)$ , B1-B2-C5  $174.3(1)$ , N1-C1-B1  $127.4(1)$ , B2-C5-N2  $127.4(1)$ , C2-C1-N1  $108.4$  (durchschn.), C6-C5-N2  $108.4(1)$ . b) Vergleich der experimentell bestimmten Bindungslängen (schwarz, Å) und berechneten NPA-Ladungen (grün, B3LYP/6-311G(d)) der zentralen  $\text{B}_2$ -Einheiten von **1** und **2**.



**Abbildung 2.** Vergleich der Grenzorbitale von **1** und **2**. Rechnungen = B3LYP/6-311G(d), Isowert = 0.07.

sind ebenfalls größer als die C–N-Bindungslängen in 1,2-(CAAC)<sub>2</sub>·B<sub>2</sub>Br<sub>4</sub> (1.323(4), 1.320(4) Å; Abbildung S2).

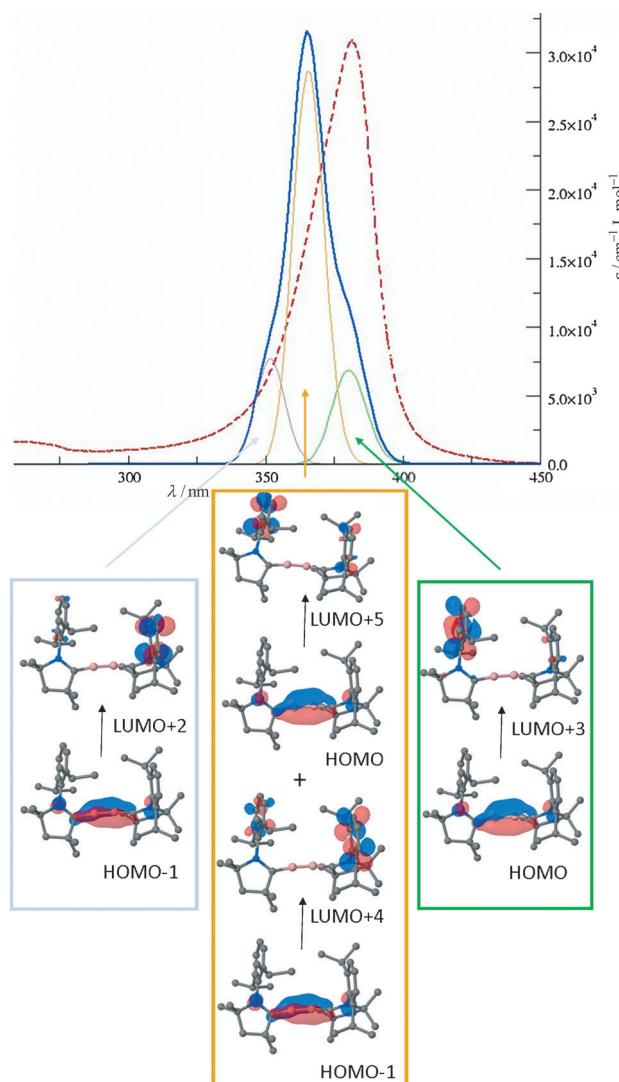
Die zentrale B<sub>2</sub>-Einheit in **1** ist besonders elektronenreich. Die negativen NPA-Ladungen (−0.13; Abbildung 1b; NPA = natürliche Populationsanalyse) der Boratome in **1** sind ungewöhnlich, wenn Bor an elektronegativere Elemente wie Kohlenstoff gebunden ist. Eine NPA-Analyse von **2** weist jedem Boratom eine Ladung von +0.08 zu, was in Übereinstimmung mit der in Abbildung 1b vorgeschlagenen Lewis-Struktur und der Orbitalanalyse in Abbildung 2 auf eine geringere Elektronendichte der B<sub>2</sub>-Einheit schließen lässt. Das Reduktionsvermögen von **1** wurde mithilfe cyclovoltammetrischer (CV)-Messungen belegt, die eine reversible Ein-Elektronen-Oxidation bei −1.28 V (gegenüber Ferrocen/Ferrocenium) und eine zweite irreversible Oxidation bei +0.11 V zeigen.<sup>[12]</sup> Tatsächlich geht die zentrale B<sub>2</sub>-Einheit von **1** im Fall der Reaktion mit überschüssigem CO eine Sechs-Elektronen-Oxidation ein, was zur Kupplung von vier CO-Molekülen unter Bildung eines Bisboralactons führt.<sup>[12]</sup> Das Cyclovoltammogramm von **2** mit seinem weniger elektronenreichen B<sub>2</sub>-Gerüst zeigt eine Oxidationswelle bei −0.55 V (gegenüber Ferrocen/Ferrocenium; Abbildung S5) auf, was in Übereinstimmung mit der gleichmäßigeren Verteilung der Valenzelektronen das geringere Reduktionsvermögen von **2** belegt.

Im Cyclovoltammogramm von **2** kann weiterhin eine irreversible Reduktion bei −3.15 V beobachtet werden, welche die Möglichkeit eröffnet, die B<sub>2</sub>-Einheit weiter mit Elektronendichte zu populieren. Obwohl die Bindungslängen und die Elektronenverteilung in **2** zu einem Vergleich mit Cumulen vom Butatrientyp ( $R_2C=(C_2)=CR_2$ ) einladen, widerspricht die nahezu orthogonale Ausrichtung der Ringebenen der CAAC-Liganden ( $80.4(4)^\circ$ ; mithilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt) der typischen Struktur neutraler Butatriene, bei denen die Bindungsebenen der terminalen sp<sup>2</sup>-hybridisierten Kohlenstoffatome parallel (eklipptisch) angeordnet sind.<sup>[13]</sup> Dieser Unterschied kann durch den Austausch von zwei Kohlenstoffatomen durch zwei Boratome erklärt werden, was das entsprechende Diboracumulen um ein Elektronenpaar ärmer macht. Rechnungen haben gezeigt, dass neutrale Butatriene eine ekliptische Geometrie aufweisen. In den entsprechenden Dikationen, die isoelektronisch zu **2** sind, nehmen die terminalen =CR<sub>2</sub>-Einheiten jedoch eine orthogonale (gestaffelte) Konformation im Grundzustand ein.<sup>[14]</sup> Erwartungsgemäß weist die DFT-optimierte Struktur des dianionischen **2**<sup>2−</sup> (Abbildung S6) zwei Minima (*cis* und *trans*) auf, bei denen die CAAC-Liganden parallel (eklipptisch) angeordnet sind. Somit bietet die chemische Reduktion von **2** die Möglichkeit, das dianionische CB<sub>2</sub>C-Analogon eines neutralen Butatriens zu liefern.

Vor kurzem wurde ein C<sub>4</sub>-Cumulen mit zwei CAAC-Liganden ((CAAC)=C<sub>2</sub>=(CAAC), **3**) beschrieben.<sup>[15]</sup> Während die CAAC-Liganden in dieser Neutralverbindung erwartungsgemäß koplanar angeordnet sind, zeigt das zweifach oxidierte und zu **2** isoelektronische Dikation **3**<sup>2+</sup> ebenfalls eine ekliptische Konformation der Liganden anstelle einer gestaffelten. Wahrscheinlich sind sterische Gründe für diese unerwartete Rigidität verantwortlich: Die ekliptische Konformation ermöglicht nämlich den großen Diisopropylphe-

nylgruppen der CAAC-Liganden, durch Einnahme einer *trans*-Orientierung sterische Abstoßung zu vermindern. Wegen des größeren Atomradius von Bor und des größeren Abstandes der Carbene (**2**: C-B-B-C, ca. 4.41 Å; **3**<sup>2+</sup>: C-C-C-C, ca. 4.07 Å) ist die sterische Abstoßung in **2** geringer.<sup>[15]</sup>

Das UV/Vis-Spektrum von **2** zeigt eine intensive Bande bei 382 nm (Abbildung 3). Eine zeitabhängige (TD-)DFT-Analyse sagt ein solches Spektrum als Überlagerung von drei Übergängen bei  $\lambda = 353$ , 366 und 380 nm voraus. Jede dieser Absorptionen geht auf Anregung von Elektronen aus den auf der C-B-B-C-Einheit lokalisierten HOMO- und HOMO-1-Orbitalen in Orbitale der Phenyleinheiten der CAAC-Liganden zurück. Eine Addition dieser drei Übergänge liefert ein berechnetes Gesamtspektrum (durchgezogene blaue Linie, Abbildung 3) mit einem Maximum bei 364 nm, das sehr gut mit dem gemessenen Spektrum übereinstimmt. Der stärkste Beitrag im UV/Vis-Spektrum von **1** entspricht einer Anregung aus dem HOMO und HOMO-1 (B≡B- $\pi$ -Bin-



**Abbildung 3.** UV/Vis-Spektrum von **2** (rote, gestrichelte Linie) im Vergleich zum berechneten Spektrum (TD-DFT, B3LYP/6-311G(d)). Die blaue Linie repräsentiert das gesamte berechnete Spektrum als Überlagerung der drei berechneten Übergänge.

dung) in eine Kombination von Orbitalen (im Wesentlichen das LUMO) mit antibindendem Charakter bezüglich der Boratome.<sup>[1]</sup> Eine solche Absorption fehlt in **2**, das keine Banden bei niedrigerer Energie als 382 nm zeigt, und dessen LUMO (Abbildung 2) keinen  $\pi^*$ -Charakter bezüglich der Boratome aufweist.

Die Verwendung  $\pi$ -acider CAAC-Liganden hat hier die Synthese eines neuen Typs von Cumulen ermöglicht, was zeigt, wie ähnlich sich die Elemente der ersten Reihe des p-Blocks verhalten, wenn sie die gleiche Zahl von Elektronen aufweisen. Die deutlichen Unterschiede zwischen **1** und **2** belegen weiterhin die Nützlichkeit der  $B_2$ -Einheit beim Vergleich der elektronischen Eigenschaften stabilisierender Liganden. Die zurzeit durchgeführten Reaktivitätsstudien werden diese Unterschiede zweifellos weiter untermauern und wertvolle Informationen über die Verwendung neuer stabilisierender Liganden liefern.

## Experimentelles

$B_2(CAAC)_2$  (**2**): 19.7 mL (6.8 mmol) einer frisch hergestellten 0.34 M Natriumnaphthalidlösung in THF wurden bei  $-78^\circ\text{C}$  tropfenweise zu einer Suspension von 1,2-(CAAC)<sub>2</sub>- $B_2\text{Br}_4$  (1.50 g, 1.6 mmol) in 10 mL THF gegeben und 1 h gerührt. Die tiefrote Lösung wurde weiterhin 1 h bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Der verbliebene Rückstand wurde in *n*-Pentan aufgenommen und filtriert. Das *n*-Pentan wurde unter reduziertem Druck entfernt, und das verbliebene Naphthalin wurde nachfolgend unter reduziertem Druck bei  $60^\circ\text{C}$  absublimiert. **2**: Blauroter Feststoff, Ausbeute: 718 mg (1.2 mmol, 74%), Zers.:  $229^\circ\text{C}$ . Angaben zur vollständigen Charakterisierung finden sich in den Hintergrundinformationen.

Eingegangen am 1. April 2014

Online veröffentlicht am 23. Mai 2014

**Stichwörter:** Bor · Carbene · Cumulene ·

Hauptgruppenelemente · Mehrfachbindungen

- [1] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, *336*, 1420–1422.
- [2] a) M. Zhou, N. Tsumori, Z. Li, K. Fan, L. Andrews, Q. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12936–12937; b) S.-D. Li, H.-J. Zhai, L.-S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2573–2579.
- [3] G. Frenking, N. Holzmann, *Science* **2012**, *336*, 1394–1395.
- [4] V. Lavallo, Y. Canac, C. Präsang, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5851–5855; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5705–5709.
- [5] Ein kurzer Übersichtsartikel zu Arbeiten über CAAC-Liganden von der Bertrand-Gruppe bis 2011: D. Martin, M. Melaimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Organometallics* **2011**, *30*, 5304–5313.
- [6] Arbeiten von Bertrand seit 2011: a) J. K. Mahoney, D. Martin, C. E. Moore, A. L. Rheingold, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18766–18769; b) G. Ung, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 11599–11602; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11388–11391; c) D. S. Weinberger, M. Melaimi, C. E. Moore, A. L. Rheingold, G. Frenking, P. Jerabek, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 9134–9137; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8964–8967; d) D. A. Ruiz, G. Ung, M. Melaimi, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 7739–7742; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7590–7592; e) C. D. Martin, C. M. Weinstein, C. E. Moore, A. L. Rheingold, G. Bertrand, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 4486–4488.
- [7] Beispiele für präparative Arbeiten zu CAAC-Verbindungen anderer Gruppen: a) Y. Li, K. C. Mondal, J. Luebben, H. Zhu, B. Dittrich, I. Purushothaman, P. Parameswaran, H. W. Roesky, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2986–2989; b) B. Niepötter, R. Herbst-Irmer, D. Kratzert, P. P. Samuel, K. C. Mondal, H. W. Roesky, P. Jerabek, G. Frenking, D. Stalke, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 2806–2811; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2766–2770; c) S. Pelties, R. Wolf, Z. Anorg. Allg. Chem. **2013**, *639*, 2581–2585; d) K. C. Mondal, H. W. Roesky, B. Dittrich, N. Holzmann, M. Hermann, G. Frenking, A. Meents, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15990–15993; e) P. P. Samuel, K. C. Mondal, H. W. Roesky, M. Hermann, G. Frenking, S. Demeshko, F. Meyer, A. C. Stueckl, J. H. Christian, N. S. Dalal, L. Ungur, L. F. Chibotaru, K. Pröpper, A. Meents, B. Dittrich, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 12033–12037; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11817–11821; f) K. C. Mondal, H. W. Roesky, A. C. Stueckl, F. Ehret, W. Kaim, B. Dittrich, B. Maity, D. Koley, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 12020–12023; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11804–11807; g) Y. Li, K. C. Mondal, H. W. Roesky, H. Zhu, P. Stollberg, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, D. M. Andrade, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12422–12428; h) A. P. Singh, P. P. Samuel, H. W. Roesky, M. C. Schwarzer, G. Frenking, N. S. Sidhu, B. Dittrich, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 7324–7329; i) A. P. Singh, P. P. Samuel, K. C. Mondal, H. W. Roesky, N. S. Sidhu, B. Dittrich, *Organometallics* **2013**, *32*, 354–357; j) M. Z. Kassaee, M. R. Momeni, F. A. Shakib, M. Ghambaryan, S. M. Musavi, *Struct. Chem.* **2010**, *21*, 593–598.
- [8] a) G. D. Frey, J. D. Masuda, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9634–9637; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9444–9447; b) G. D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadieu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2007**, *316*, 439–441; c) V. Lavallo, Y. Canac, B. Donnadieu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3568–3571; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3488–3491.
- [9] Übersichtsartikel mit Strukturdaten zu B=B-Bindungen: a) P. P. Power, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3463–3503; b) R. C. Fischer, P. P. Power, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3877–3923.
- [10] a) O. Black, M. Henry-Ellinger, C. D. Martin, D. Martin, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3011–3015; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2939–2943; b) A. A. Tukov, A. T. Normand, M. S. Nechaev, *Dalton Trans.* **2009**, 7015–7028. Siehe auch Lit. [8].
- [11] A. El-Hellani, J. Monot, S. Tang, R. Guillot, C. Bour, V. Gandon, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 11493–11502.
- [12] H. Braunschweig, T. Dellermann, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, K. Hammond, J. O. C. Jimenez-Halla, T. Kramer, I. Krummenacher, J. Mies, A. K. Phukan, A. Vargas, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 1025–1028.
- [13] Ein neuerer Übersichtsartikel über Butatriene: L. Leroyer, V. Maraval, R. Chauvin, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1310–1343.
- [14] a) O. Y. Podkopaeva, Y. V. Chizhov, *J. Struct. Chem.* **2006**, *47*, 420–426; b) J. Chandrasekhar, P. v. R. Schleyer, K. Krogh-Jespersen, *J. Comput. Chem.* **1981**, *2*, 356–360; c) R. Hoffmann, *Tetrahedron* **1966**, *22*, 521–538.
- [15] Y. Li, K. C. Mondal, P. P. Samuel, H. Zhu, C. M. Orben, S. Panneerselvam, B. Dittrich, B. Schwederski, W. Kaim, T. Mondal, D. Koley, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 4252–4256; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4168–4172.