

Hexahalogenidborat-Dianionen: Eine neue Klasse binärer Borhalogenide

Guillaume Bélanger-Chabot und Holger Braunschweig*

Abstract: Die elektronenpräzisen binären Borsubhalogenide $[B_2X_6]^{2-}$ ($X = F, Br, I$) wurden synthetisiert und strukturell im Festkörper untersucht. Zudem konnte die vermutete Existenz von $[B_2Cl_6]^{2-}$ mittels Röntgendiffraktometrie nachgewiesen werden. Diese Dianionen sind isoelektronisch zu den Hexahalogeniden des Ethans und können als Homologe des Tetrahalogenborat-Anions BX_4^- betrachtet werden. Darüber hinaus gehören sie zu den seltenen Beispielen von elektronenpräzisen binären Borverbindungen (B_2X_4 , BX_3 , $[BX_4]^-$).

Binäre Verbindungen tragen maßgeblich zum fundamentalen Verständnis von Elementen und deren Chemie bei. Aufgrund ihrer hohen Elektronegativität bilden Halogene entsprechend binäre Verbindungen mit den meisten Elementen des Periodensystems aus.^[1] Somit sind diese von besonderer Bedeutung. Die binären Elementhalogenide sind entweder überaus reaktiv (ClF_3 , $SbCl_5$, NCl_3 etc.) oder besonders stabil ($[PF_6]^-$, $[BF_4]^-$ etc.). Borhalogenide sind neben den Wasserstoffverbindungen des Bors die wohl wichtigste Klasse der binären Borverbindungen und schließen auch die Klasse der Cluster wie z. B. B_4Cl_4 , B_9X_9 , $[B_9X_9]^{2-}$ etc. mit ein.^[1] Beispiele für elektronenpräzise Borhalogenide, d. h. Spezies mit ausschließlich klassischen Zweielektronen-Zweizentrenbindungen, sind jedoch auf Halogenborane (BX_3), Tetrahalogenborate ($[BX_4]^-$), die vier Subhalogenide B_2X_4 ,^[2] die transiente Spezies BX und das postulierte Subhalogenid $[B_2Cl_6]^{2-}$ ^[3] beschränkt (Abbildung 1). Das Dianion $[B_2F_6]^{2-}$ wird zudem einmalig in einem Patent erwähnt.^[4]

Wegen der grundlegenden Bedeutung der tetrakoordinierten Boratanionen $[BX_4]^-$, die den Lewis-sauren Charakter der korrespondierenden Borane BX_3 demonstrieren, haben wir uns gefragt, ob auch die analogen Subhalogenide

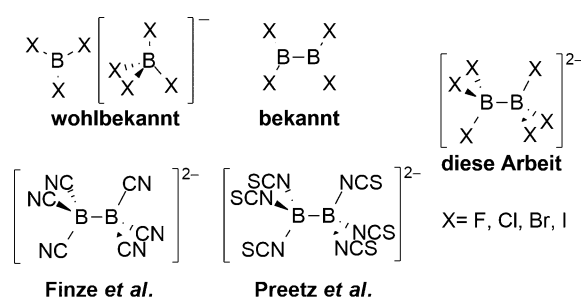


Abbildung 1. $[B_2X_6]^{2-}$ im Kontext der bereits bekannten elektronenpräzisen Verbindungen (oben links) und elektronenpräzisen homoleptischen Diborat(6)-Pseudohalogeniden (unten links).

$[B_2X_6]^{2-}$ zugänglich sind.^[3a,c] Deren Lewis-sauren Gegenstücke B_2X_4 selbst sind hochreaktiv, labil und zersetzen sich bereits bei Raumtemperatur unselektiv zu BX_3 und höheren Subhalogeniden des Bors. Im Gegensatz zu den eng verwandten Pseudohalogenid-Derivaten $[B_2(CN)_6]^{2-}$ und $[B_2(NCS)_6]^{2-}$ ^[5] sind die zwei Ladungen in $[B_2X_6]^{2-}$ lediglich über acht Atome delokalisiert, weshalb diese Verbindungen extrem instabil sein könnten. In der vorliegenden Arbeit berichten wir erstmalig über die erfolgreiche Isolierung und vollständige Charakterisierung der vier Hexahalogenidborat-Dianionen in Form ihrer Organophosphonium- und/oder -ammonium-Salze.

Vor kurzem wurden von unserer Arbeitsgruppe für alle Subhalogenide B_2X_4 reproduzierbare nasschemische Syntheserouten entwickelt,^[6] weshalb wir die direkte nukleophile Addition von X^- an B_2X_4 untersuchten. So führt die Umsetzung von B_2Cl_4 und B_2Br_4 mit Tetraphenylphosphoniumchlorid bzw.-bromid in Dichlormethan bei Raumtemperatur binnen Minuten zur Bildung eines farblosen, kristallinen Feststoffes. Röntgenkristallographische Experimente zeigten, dass es sich hierbei um $[PPh_4]_2[B_2Cl_6] \cdot 2CH_2Cl_2$ ($[PPh_4]_2[2] \cdot 2CH_2Cl_2$) bzw. $[PPh_4]_2[B_2Br_6] \cdot 2CH_2Cl_2$ ($[PPh_4]_2[3] \cdot 2CH_2Cl_2$) handelt (Schema 1). Beide Verbindungen sind in Dichlormethan schlecht bis gar nicht löslich, was deren Charakterisierung in Lösung mittels ^{11}B -NMR-Spektroskopie (siehe unten) deutlich erschwerte.

Die Isolierung der verbleibenden $[B_2F_6]^{2-}$ -**(1)** und $[B_2I_6]^{2-}$ -Salze (**4**) erwies sich als deutlich anspruchsvoller. Durch die beschränkte Zugänglichkeit an wasserfreien, löslichen Fluoridsalzen (hohe Reaktivität und geringe Stabilität), fiel die Wahl auf Tetrabutylammonium-Triphenyldifluorosilikat (TBAT) als milde, wasserfreie Fluoridquelle. Umsetzung von B_2F_4 mit zwei Äquivalenten TBAT in Dichlormethan bei $-196^\circ C$ und anschließendes Erwärmen auf Raumtemperatur führt zur Bildung einer neuen Spezies mit

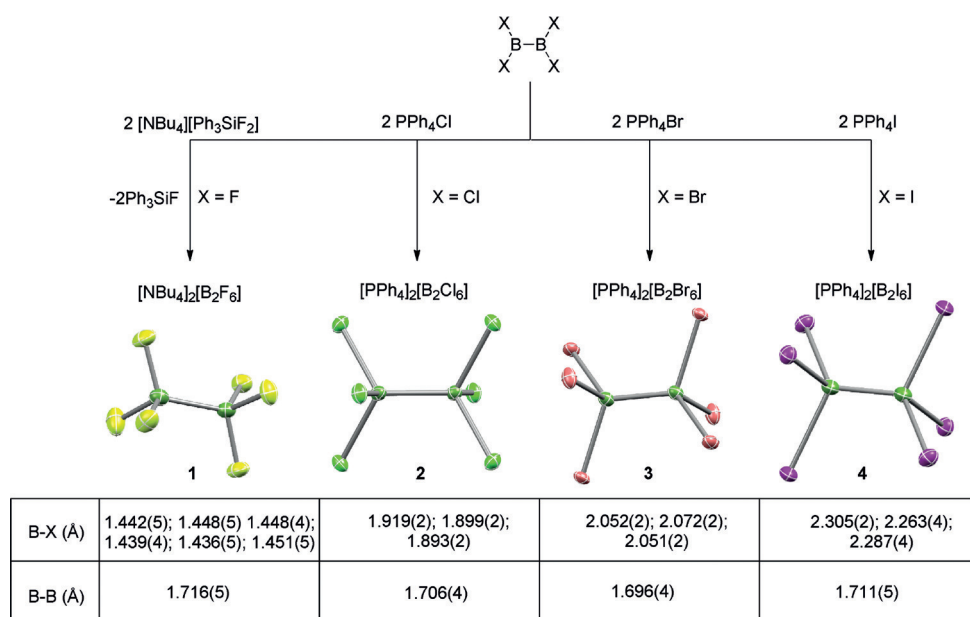
*] Dr. G. Bélanger-Chabot, Prof. Dr. H. Braunschweig

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

Institute for Sustainable Chemistry & Catalysis with Boron
Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Am Hubland 97074 Würzburg (Deutschland)
E-Mail: h.braunschweig@uni-wuerzburg.de
Homepage: <http://www.braunschweiggroup.de>

Hintergrundinformationen (experimentelle Details, weiterführende Diskussionen, Dateien zur Röntgenstrukturanalyse und -charakterisierung) und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter <https://doi.org/10.1002/ange.201906666> zu finden.

© 2019 The Authors. Published by Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.



Schema 1. Synthese der Hexahalogendiborate $[B_2X_6]^{2-}$ **1–4** in Dichlormethan (oben) und deren Struktur im Festkörper mit ausgewählten Bindungslängen (unten). **1** wurde strukturell als $[PPh_4]_2[B_2F_6] \cdot [PPh_4]Br \cdot CH_3CN$, **2** und **3** als $[PPh_4]_2[B_2X_6] \cdot 2CH_2Cl_2$ und **4** als $[PPh_4]_2[B_2I_6]$ charakterisiert.

einer ^{11}B -NMR-Resonanz bei 5.8 ppm und einer ^{19}F -NMR-Verschiebung von -129.3 ppm. Darüber hinaus wird ebenfalls das erwartete Ph_3SiF gebildet, das mit einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus Diethylether und Pentan von dem wachsartigen Reaktionsprodukt abgetrennt werden kann.

Alle Versuche, diese Verbindung in kristalliner Form zu isolieren, scheiterten. Es wurde lediglich ein weiches, prismatisch-geformtes, glasartiges Material erhalten. Der Nachweis für die Gegenwart des hexakoordinierten $[B_2F_6]^{2-}$ -Dianions konnte durch Zugabe von $[PPh_4]Br$ zu einer Acetonitril-Lösung von **1** erbracht werden. Aus dieser Lösung konnten Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden, welche eine Zusammensetzung $[PPh_4]_2[1] \cdot [PPh_4]Br \cdot CH_3CN$ aufwies (Schema 1).

Die Umsetzung von B_2I_4 mit TBAI in Dichlormethan führte in Abhängigkeit der Iodid-Konzentration zur Bildung neuartiger Verbindungen mit Hochfeld-verschobenen ^{11}B -NMR-Signalen. Dieser Befund lässt die Bildung von komplexen Gleichgewichten in Lösung vermuten, was ebenfalls für das $I^-/BI_3/[BI_4]^-$ -System beschrieben wurde.^[7] Bei Zugabe von zehn Äquivalenten TBAI wird im ^{11}B -NMR-Spektrum ein Hauptsignal bei $\delta(^{11}B) = -29$ ppm beobachtet, das **4** zugeordnet wurde. Wir hofften nun, dass **4** aufgrund der vermutlich geringeren Löslichkeit des Dianions $[B_2I_6]^{2-}$ im Vergleich zu der intermediär gebildeten Spezies $[B_2I_5]^-$ als erstes kristallisiert und so das Gleichgewicht auf die Seite von **4** verschiebt. Tatsächlich konnte $[PPh_4]_2[4]$ aus einer Toluol/Dichlormethan Lösung von $2[PPh_4]I/B_2I_4$ bei $-30^\circ C$ in Form von Einkristallen erhalten werden (Schema 1). In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen wurden ebenfalls Einkristalle von $[PPh_4]_2[4] \cdot 2CH_2Cl_2$ erhalten (siehe Hintergrundinformationen). Die vermeintliche $[B_2X_5]^-$ -Zwischenstufe konnte bislang nicht abgetrennt und eindeutig nachge-

wiesen werden, sondern lediglich die $[BX_4]^-$ -Zersetzungsprodukte (siehe Hintergrundinformationen für die Festkörperstrukturen von $[PPh_4][BBr_4]$ und $[PPh_4][BI_4]$).

Die Einkristallstrukturen der Salze **1–4** (Schema 1) zeigen, dass die B-B-Bindung in dieser Substanzklasse erhalten bleibt und die $[B_2X_6]^{2-}$ -Dianionen eine gestaffelte Konformation von annähernd D_{3d} -Symmetrie einnehmen. Hierbei weisen die Salze **2–4** ein kristallographisches Inversionszentrum auf. Die B-B-Bindungslängen sind nahezu unabhängig von der Natur der Halogensubstituenten und können im Rahmen der Standardabweichungen im Bereich von 1.7 \AA als nahezu identisch betrachtet werden (Schema 1), was sich auch mit den berechneten Werten deckt (Tabelle 1). Im Gegensatz dazu

Tabelle 1: Ausgewählte strukturelle Parameter der Verbindungen **1–4** und verwandter Borhalogenide (in Å).

X	$B_2X_4^{[a]}$		$[B_2X_6]^{2-[b]}$		$[BX_4]^-$
	B–B	B–X	B–B	B–X	B–X
F	1.725	1.330	1.743	1.461	1.383 ^[3]
Cl	1.688	1.756	1.737	1.916	1.844(2), 1.852(2), 1.866(2), 1.864(2) ^[10]
Br	1.678	1.922	1.743	2.083	2.0179(4) ^[c]
I	1.654	2.137	1.734	2.316	2.2336(3) ^[d]

[a] Berechnete Werte für D_{2d} -Geometrie.^[8] Siehe auch ref. [14]. [b] Berechnete Werte (diese Arbeit) auf $\omega b97xd/6-311 + g(d,p)$ -SMD/PCM-Niveau. [c] Diese Arbeit (siehe Hintergrundinformationen), siehe auch ref. [11]. [d] Diese Arbeit (siehe Hintergrundinformationen), siehe auch ref. [12].

wird für die berechneten B-B-Bindungslängen der B_2X_4 -Vorstufen eine stetige Abnahme von 1.725 \AA ($X = F$) bis 1.654 \AA ($X = I$) beobachtet (Tabelle 1).^[8]

Die B-B-Bindungslängen von **1–4** unterscheiden sich zudem stark von den berechneten Werten für die noch schwächer gebundenen, hypothetischen $[B_2X_6]^-$ -Radikalanionen ($> 2.11 \text{ \AA}$).^[9] Die B–X-Abstände in **1–4** (Schema 1) sind erwartungsgemäß deutlich länger als die für B_2X_4 berechneten Werte (Tabelle 1). Wenngleich sich die Trends ähneln, sind die B–X-Bindungslängen in **1–4** signifikant länger als in den entsprechenden $[BX_4]^-$ -Anionen. Innerhalb der BX_3 -Gruppierungen der asymmetrischen Einheiten von **1–4** variieren die B–X-Abstände geringfügig, was die unterschiedlichen Wechselwirkungen der einzelnen Halogensubstituenten mit den Kationen bzw. den co-kristallisierten

Lösungsmittelmolekülen im Festkörper widerspiegelt (Schema 1). Ähnliche Beobachtungen konnten auch für die Tetrahalogenborate ($[\text{BX}_4]^-$) gemacht werden (Tabelle 1).^[10–12]

Zur ^{11}B -NMR-spektroskopischen Charakterisierung wurden die Salze **2–4** im Festkörper sowie $[\text{TBA}]_2[\mathbf{1}]$, in-situ-generiertes $[\text{PPN}][\mathbf{2}]$ (PPN = Bis(triphenylphosphoranyli-den)ammonium), in-situ-generiertes $[\text{TBA}]_2[\mathbf{3}]$ und das $[\text{TBA}]/\text{B}_2\text{I}_4$ -System in Lösung untersucht. Die experimentell ermittelten ^{11}B -NMR-Verschiebungen sind in Tabelle 2 zu-

Tabelle 2: Vergleich der ^{11}B -NMR-Verschiebungen (in ppm) für die Verbindungen **1–4** und deren verwandten Borhalogeniden.

X	B_2X_4 ^[2c,6]	$[\text{B}_2\text{X}_6]^{2-}$ (berechnet) ^[a] [Festkörper]	$\text{B}_2\text{X}_4 \cdot 2\text{SMe}_2$ ^[6]
F	24	5.9 (4.7)	–
Cl	62	11.7 (8.0) [12.3]	7
Br	70	1.5 [–4.5]	0
I	70	–29.9 [–34.8]	–20

[a] Berechnete Werte auf $\omega\text{b97xd}/6\text{-}311 + \text{g(d,p)}\text{-SMD/PCM}$ (GIAO) Niveau (siehe Hintergrundinformationen).

sammengestellt und stimmen gut mit den berechneten Werten überein (siehe Hintergrundinformationen). Zudem sind die Ergebnisse der Festkörperuntersuchungen mit denen in Lösung zu vereinbaren. Erwartungsgemäß sind die ^{11}B -NMR-Resonanzen für **1–4** zu deutlich höherem Feld verschoben als die der neutralen B_2X_4 -Vorstufen. Auch das ^{19}F -NMR-Signal von **1** ($\delta(^{19}\text{F}) = -129.3$) ist gegenüber der Resonanz von B_2F_4 ($\delta(^{19}\text{F}) = -55$ ppm) deutlich Hochfeld-verschoben.^[6] Im Gegensatz dazu befinden sich die ^{11}B -NMR-Signale von **2–4** in einem ähnlichen Bereich wie die der hexakoordinierten Verbindungen $\text{B}_2\text{X}_4 \cdot 2\text{SMe}_2$. Zudem tritt bei **3** und **4** der starke Abschirmungseffekt von Br^- und I^- in $[\text{BBr}_4]^-$ ($\delta(^{11}\text{B}) = -24$)^[6] und $[\text{BI}_4]^-$ ($\delta(^{11}\text{B}) = -127$)^[14] nicht in Erscheinung.

Die Schwingungsspektren (Raman und IR) der $[\text{B}_2\text{X}_6]^{2-}$ -Salze werden vor allem durch die Vielzahl an intensiven Banden der organischen Kationen dominiert. Nichtsdestotrotz zeigen die experimentellen Schwingungsspektren eine gute Übereinstimmung mit den berechneten Spektren (siehe Hintergrundinformationen). Zudem belegt der Vergleich der erhaltenen Spektren mit denen bekannter^[15] B_nX_n Derivate und $[\text{BX}_4]^-$ die Gegenwart von $[\text{B}_2\text{X}_6]^{2-}$ -Dianionen. Hierdurch konnte ausgeschlossen werden, dass es sich bei den isolierten Verbindungen um Zersetzungsprodukte handelt.

Tabelle 3: Ausgewählte B-X-Streckschwingungen für Verbindungen **1–4** und verwandte Borhalogenide (cm^{-1}). r = Lediglich im Raman Spektrum detektiert. Alle übrigen Schwingungsbanden von $[\text{B}_2\text{X}_6]^{2-}$ sind ausschließlich den entsprechenden IR-Spektren zu entnehmen.

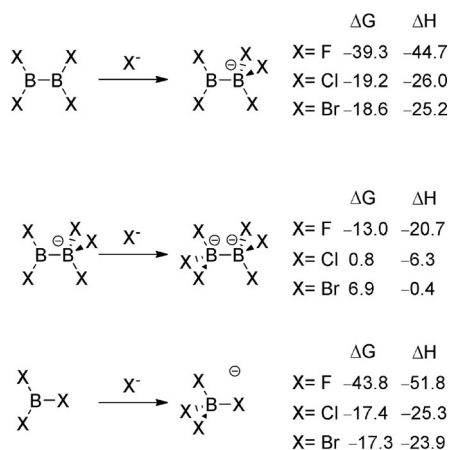
	B_2X_4	$[\text{B}_2\text{X}_6]^{2-}$	$[\text{BX}_4]^-$
X	$\nu(\text{BX}_2)$ sym	$\nu(\text{BX}_2)$ asym	$\nu(\text{BX}_3)$ sym
F	1151 ^[16] ; 673r ^[17]	1375 ^[16] ; 1368r ^[17]	886; 626r
Cl	728; 401r ^[19]	917 ^[19]	843, (850r) ^[a]
Br	592 ^[20] ; 245r	777 ^[20]	591/601; 641r
I	493 ^[2c] ; –	710/680 ^[2c]	498 ^[b] ; 211r
			464 ^[b] ; (486/517/534)r
			–
			ca. 780r ^[18]
			ca. 1100 ^[18]
			405r ^[15b]
			670 ^[15b]
			243r ^[15b]
			605 ^[15b]
			517 ^[15a]

[a] Nicht beobachtet, stattdessen berechneter Wert ($\omega\text{b97xd}/6\text{-}311 + \text{g(d,p)}\text{-SMD/PCM}$). [b] Die breite Schwingungsbande im IR-Spektrum ist wahrscheinlich eine Überlagerung von $\nu(\text{BX}_3)$ sym und $\nu(\text{BX}_3)$ asym.

Auch konnten relevante Schwingungen zweifelsfrei ausgemacht werden und mithilfe von quantenchemischen Rechnungen zugeordnet werden. (siehe Hintergrundinformationen für eine detaillierte Diskussion). Die B-X-Streckschwingungen sind hierbei die charakteristischsten für diese Verbindungsklasse (Tabelle 3).

Die im Rahmen dieser Studie bestimmte IR-Schwingungsbande von **2** (komplexe Schwingungsbande zentriert bei 588 cm^{-1}) befindet sich qualitativ in einem ähnlichen Bereich wie die in der Literatur für $[\text{B}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ beschriebenen^[3a] IR-Schwingungsbanden bei 694, 665 und 600 cm^{-1} . Es ist hierbei jedoch fraglich, ob die Schwingungsbanden bei 665 und 694 cm^{-1} tatsächlich Verbindung **2** zuzuordnen sind, da diese eher auf die Gegenwart von $[\text{BCl}_4]^-$ hindeuten,^[3a,15b] welches ein häufig beobachtetes Nebenprodukt bei der Synthese von **2** ist. Jedoch sind diese Schwingungsbanden energetisch auch sehr nahe an den Raman-erlaubten, gleichphasigen asymmetrischen B-Cl-Streckschwingungen, welche als Festkörpereffekt aufgrund niedrigerer Punktsymmetrie im Festkörper-IR auftreten könnten. Die B-B-Streckschwingung konnte hingegen in keinem der Fälle detektiert werden, da diese vermutlich von den kationischen Banden im Bereich von $1000\text{--}1200 \text{ cm}^{-1}$ überlagert werden. Erwartungsgemäß nehmen die Frequenzen der B-X-Streckschwingungen mit der zunehmenden Größe des Halogens ab, ein Trend, der auch für $[\text{BX}_4]^-$ -Spezies beschrieben wurde. Des Weiteren verschieben sich diese Frequenzen im Vergleich zu den analogen Streckschwingungen der B_2X_4 -Vorstufen jeweils zu niedrigeren Werten (Tabelle 3).

Im Zuge dieser Arbeit wurden auch quanten-thermochemische Rechnungen angefertigt, um die Stabilität der $[\text{B}_2\text{X}_5]^-$ und $[\text{B}_2\text{X}_6]^{2-}$ -Anionen in Bezug auf die Dissoziation eines Halogenidligandens zu untersuchen. Dazu wurde die Änderung der freien Gibbs-Energie für die Addition eines freien Ions X^- an B_2X_4 bzw. an $[\text{B}_2\text{X}_5]^-$ in Dichlormethan berechnet (Schema 2). Die Rechnungen waren aufgrund der spezifischen Solvatisierung der geladenen Teilchen mit Schwierigkeiten behaftet. Trotzdem lassen unsere theoretischen Betrachtungen einige wichtige qualitative Trends erkennen. Interessanterweise ist die Änderung der freien Gibbs-Energie für die erste Halogenaddition (Schema 2, oben) unter Bildung von $[\text{B}_2\text{X}_5]^-$ vergleichbar mit der der Halogenaddition an BX_3 unter Bildung von $[\text{BX}_4]^-$ (Schema 2, unten).^[21] Die zweite Halogenaddition zu $[\text{B}_2\text{X}_6]^{2-}$ ist, wie zu erwarten war, im Vergleich zum ersten Schritt energetisch deutlich weniger begünstigt. So muss der zweite Schritt, die Addition von $[\text{X}]^-$ an $[\text{B}_2\text{X}_5]^-$ zu $[\text{B}_2\text{X}_6]^{2-}$ für $\text{X} =$



Schema 2. ωb97xd/6-311 + g(d,p)-SMD/PCM-Rechnungen: Änderungen der freien Gibbs-Energie und -Enthalpie bei der Bildung von Pentahalogendiborat-Monoanionen $[B_2X_5]^-$ (oben), Hexahalogendiborat-Dianionen $[B_2X_6]^{2-}$ (Mitte) und Tetrahalogenboraten $[BX_4]^-$ (unten) in Dichlormethan (kcal mol^{-1}).

Cl, Br und I (nach Extrapolation) sogar als endergonisch betrachten werden (Schema 2, Mitte). Qualitativ legen diese Ergebnisse nahe, dass die erfolgreiche Isolierung der Salze **2** und insbesondere **3** und **4** sehr stark von Solvatisierungs- und Kristallgittereffekten begünstigt wurde. Dies wird vor allem bei der Synthese von **4** deutlich, das aufgrund der deutlich schlechteren Löslichkeit im Vergleich zu $[B_2I_6]^{2-}$ zuerst aus der Lösung ausgefallen ist. Im Gegensatz dazu scheint es sich bei **2** und **3** um Grenzfälle zu handeln, da diese sich als in Lösung stabil erwiesen haben, was konduktometrische Messungen an **2** untermauern konnten (siehe Hintergrundinformationen).^[3a]

Erwartungsgemäß zeigen die Dianionen **2–4** bei Raumtemperatur eine höhere kinetische Stabilität als die entsprechenden Vorstufen B_2X_4 , für welche BX_3 die am häufigsten beobachteten und mittels ^{11}B -NMR-Spektroskopie am einfachsten nachzuweisenden Zersetzungsprodukte darstellen. Für $[B_2X_6]^{2-}$ konnten wir $[BX_4]^-$ als Hauptzersetzungsprodukte ausmachen, die wir auch mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisieren konnten (siehe Hintergrundinformationen). Als besonders stabil erwiesen sich Einkristalle von $[PPh_4]_2[\mathbf{2}]$ und $[PPh_4]_2[\mathbf{3}]$, die sogar nach Lagerung bei Raumtemperatur über Monate hinweg immer noch für Röntgenstrukturanalysen geeignet waren. Im Gegensatz dazu zeigen die Ausgangssubstanzen B_2X_4 lediglich Halbwertszeiten von Tagen bzw. Wochen. In Lösung zersetzen sich **1** und **4** nachweisbar nach einigen Tagen bei Raumtemperatur. Insbesondere in Dichlormethan sind die Salze von **4** nicht stabil und zersetzen sich bei Raumtemperatur in erheblichem Maße zu $[BI_4]^-$ und weiteren bisher unbekanntem Spezies. Bei -30°C sind alle Halogenidsalze **1–4** im Festkörper unbegrenzt haltbar. Es sollte zudem erwähnt werden, dass das sonst eher unreaktive Fluoridsalz **1** im Gegensatz zu dessen $[BF_4]^-$ -Analogon spürbar empfindlich gegenüber Feuchtigkeit reagiert.

Die hier vorgestellten $[B_2X_6]^{2-}$ -Dianionen sind somit neue Vertreter der übersichtlichen Klasse negativgeladener Diboran-Verbindungen^[5,22] sowie sehr seltene Beispiele für homoleptische dianionische Diborane.^[3a, 5, 22n–p, 23] Obwohl

konduktometrische Messungen, IR-spektroskopische Daten und Elementaranalyse für das Salz **2** bereits in der Literatur Erwähnung finden,^[3a,b] konnten keine weiteren Details zu dieser Verbindung gefunden werden. Darüber hinaus wurden diese Ergebnisse von einer späteren Studie in Frage gestellt (siehe Hintergrundinformationen für weitere Diskussionen).^[3c] Die Literaturrecherche hat zudem ergeben, dass die homoleptischen Systeme $[B_2(CN)_6]^{2-}$ ^[5a] und $[B_2(NCS)_6]^{2-}$ ^[5b] den hier beschriebenen $[B_2X_6]^{2-}$ -Systemen am nächsten kommen, wobei diese jedoch nicht durch einfache Additionsreaktionen ($2X^- + B_2X_4$) zugänglich sind.

Abschließend kann festgehalten werden, dass im Zuge dieser Arbeit drei neue elektronenpräzise, binäre Borhalogenide isoliert und vollständig charakterisiert werden konnten. Darüber hinaus konnte die Existenz des bereits postulierten und nur teilweise untersuchten $[B_2Cl_6]^{2-}$ mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse, NMR- und Raman-Spektroskopie bestätigt werden. Die Verbindungen **1–4** sind isoelektronisch zu den binären Kohlenstoffhalogeniden C_2X_6 und könnten demnach potentiell ähnlich interessante photodissoziative bzw. halogenierende Eigenschaften zeigen.^[24] Im Zusammenhang mit dem wiedererwachten Interesse an der Chemie elektronenpräziser Diborane^[25] und der Beteiligung von Diboran-basierten Anionen in metallfreien Borylierungsreaktionen^[22c,d,i,26] steuern die Verbindungen **1–4** fundamentales Verständnis zu katalytisch-relevanten Systemen in einem schnell fortschreitendem Feld bei.^[27]

CCDC 1916763, 1916764, 1916765, 1916766, 1916767, 1916768, 1916769, 1916770, 1916771 und 1916772 beinhalten die Hintergrundinformationen zu diesem Manuskript. Diese Dateien stehen kostenfrei zur Verfügung unter: The Cambridge Crystallographic Data Centre.

Danksagung

Diese Arbeit wurde finanziell von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. G.B-C dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Postdoktorandenstipendium. Die Autoren danken Dr. Rüdiger Bertermann für das Anfertigen der Festkörper-NMR-Spektren sowie Florian Hirsch und Prof. Dr. Ingo Fischer für die Nutzung des Raman-Spektrometers. Die Autoren danken ebenfalls Prof. Dr. Maik Finze, Dr. Theresa Dellermann und Dr. William Ewing für fruchtbare Diskussionen.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: Binäre Verbindungen · Bor · Elektronenpräzise Diborate · Halogene

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 14270–14274
Angew. Chem. **2019**, *131*, 14408–14412

- [1] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2. Aufl., Elsevier, Burlington, **2003**.
- [2] a) A. Finch, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3573–3574; b) A. Stock, A. Brandt, H. Fischer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1925**, *58*, 643–657; c) W. Haubold, P. Jacob, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *507*, 231–234; d) G. Urry, T. Wartik, R. E. Moore, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 5293–5298; e) T. Wartik, R. Moore, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 3265–3266; f) W. C. Schumb, E. L. Gamble, M. D. Banus, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 3225–3229; g) H. Nöth, H. Pommerening, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 398–399.
- [3] a) M. E. Peach, T. C. Waddington, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 180–182; b) H. Nöth, W. Meister, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1962**, *17*, 714–718; c) W. Haubold, U. Kraatz, W. Einholz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *592*, 35–41.
- [4] Y. Leng, J. Li, S. Guo, 2015, New method for the synthesis of potassium aryl trifluoroborate, CN 104945426.
- [5] a) J. Landmann, J. A. P. Sprenger, M. Hailmann, V. Bernhardt-Pitchougina, H. Willner, N. Ignat'ev, E. Bernhardt, M. Finze, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 11259–11264; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 11411–11416; b) W. Preetz, B. Steuer, *Z. Naturforsch. B* **1996**, *51*, 551.
- [6] M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, A. Deißberger, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, C. Hörl, J. Mies, J. H. Muessig, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 8265–8267.
- [7] R. J. Thompson, J. C. Davis, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 1464–1467.
- [8] A. Szabó, A. Kovács, G. Frenking, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1803–1809.
- [9] E. Kusevska, M. M. Montero-Campillo, O. Mó, M. Yáñez, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 13697–13704.
- [10] J. M. Burke, J. A. K. Howard, T. B. Marder, C. Wilson, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2000**, *56*, 1354–1355.
- [11] N. Arnold, H. Braunschweig, P. Brenner, J. O. C. Jimenez-Halla, T. Kupfer, K. Radacki, *Organometallics* **2012**, *31*, 1897–1907.
- [12] W. Petz, F. Öxler, K. Aicher, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 1751–1759.
- [13] M. Szafranski, *CrystEngComm* **2014**, *16*, 6250–6256.
- [14] a) L. Trefonas, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1958**, *28*, 54–55; b) M. Atoji, P. J. Wheatley, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1957**, *27*, 196–199.
- [15] a) T. C. Waddington, J. A. White, *Proc. Chem. Soc.* **1960**, 315; b) J. A. Creighton, *J. Chem. Soc.* **1965**, 6589–6591; c) G. A. Olah, W. S. Tolgyesi, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 2319–2323; d) H. Binder, R. Kellner, K. Vaas, M. Hein, F. Baumann, M. Wanner, R. Winter, W. Kaim, W. Hönle, Y. Grin, U. Wedig, M. Schultheiss, R. K. Kremer, H. G. v. Schnering, O. Groeger, G. Engelhardt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1059–1072; e) W. Hönle, Y. Grin, A. Burkhardt, U. Wedig, M. Schultheiss, H. G. von Schnering, R. Kellner, H. Binder, *J. Solid State Chem.* **1997**, *133*, 59–67; f) E. H. Wong, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1300–1302; g) W. H. Knoth, H. C. Miller, J. C. Sauer, J. H. Balthis, Y. T. Chia, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 159–167.
- [16] J. N. Gayles, J. Self, *J. Chem. Phys.* **1964**, *40*, 3530–3539.
- [17] J. R. Durig, J. W. Thompson, J. D. Witt, J. D. Odom, *J. Chem. Phys.* **1973**, *58*, 5339–5343.
- [18] H. Bonadeo, E. Silberman, *J. Mol. Spectrosc.* **1969**, *32*, 214–221.
- [19] J. R. Durig, J. E. Saunders, J. D. Odom, *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 5285–5295.
- [20] J. D. Odom, J. E. Saunders, J. R. Durig, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 1643–1651.
- [21] Die berechnete Halogenidionenaffinität in der Gasphase beträgt 82.1, 45.4, 41.1 und 36.2 kcal mol⁻¹, D. J. Grant, D. A. Dixon, D. Camaioni, R. G. Potter, K. O. Christe, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 8811–8821.
- [22] a) T. Kaese, H. Budy, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 7546–7550; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 7654–7658; b) T. Kaese, A. Hübner, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6224–6233; c) N. Arnold, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, F. Hupp, K. Radacki, A. Trumpp, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 13927–13934; d) S. Pietsch, E. C. Neeve, D. C. Apperley, R. Bertermann, F. Mo, D. Qiu, M. S. Cheung, L. Dang, J. Wang, U. Radius, Z. Lin, C. Kleeborg, T. B. Marder, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 7082–7098; e) 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; f) Y. Shoji, S. Kaneda, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, D. Hashizume, T. Matsuo, *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 1587–1589; g) 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; h) A. Bonet, C. Pubill-Ulldemolins, C. Bo, H. Gulyás, E. Fernández, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7158–7161; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7296–7299; i) C. Kleeborg, L. Dang, Z. Lin, T. B. Marder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5350–5354; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5454–5458; j) H. Nöth, J. Knizek, W. Ponikvar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1931–1937; k) N. C. Harden, J. C. Jeffery, J. A. McCleverty, L. H. Rees, M. D. Ward, *New J. Chem.* **1998**, *22*, 661–663; l) W. J. Grigsby, P. Power, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 368–375; m) W. J. Grigsby, P. P. Power, *Chem. Commun.* **1996**, 2235–2236; n) P. P. Power, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *198–200*, 443–447; o) A. Moezzi, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2715–2717; p) C. P. Brock, M. K. Das, R. P. Minton, K. Niedenzu, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 817–822; q) H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 870–871; *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 903–904; r) R. A. Bowie, O. C. Musgrave, H. R. Goldschmid, *J. Chem. Soc. C* **1970**, 2228–2229; s) A. K. Holliday, F. J. Marsden, A. G. Massey, *J. Chem. Soc.* **1961**, 3348–3352; t) Y. Shoji, T. Matsuo, D. Hashizume, M. J. Gutmann, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11058–11061.
- [23] N. C. Norman, A. G. Orpen, M. J. Quayle, C. R. Rice, *New J. Chem.* **2000**, *24*, 837–839.
- [24] a) P. Negrier, J. L. Tamarit, M. Barrio, D. Mondieig, *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 782–791; b) R. O. Fuller, C. S. Griffith, G. A. Koutsantonis, K. M. Lapere, B. W. Skelton, M. A. Spackman, A. H. White, D. A. Wild, *CrystEngComm* **2012**, *14*, 804–811; c) J. L. Atwood, L. J. Barbour, A. Jerga, *Science* **2002**, *296*, 2367; d) M. Hargittai, G. Schultz, P. Schwerdtfeger, M. Seth, *Struct. Chem.* **2001**, *12*, 377–391; e) G. Heublein, R. Kühmstedt, P. Kadura, H. Dawczynski, *Tetrahedron* **1970**, *26*, 81–90; f) G. Glockler, *J. Phys. Chem.* **1959**, *63*, 828–832.
- [25] M. Arrowsmith, H. Braunschweig, T. E. Stennett, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 96–115; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 100–120.
- [26] a) N. Miralles, R. Alam, K. J. Szabó, E. Fernández, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 4303–4307; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 4375–4379; b) J. Cid, J. J. Carbó, E. Fernández, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 12794–12802.
- [27] a) E. C. Neeve, S. J. Geier, I. A. I. Mkhallid, S. A. Westcott, T. B. Marder, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 9091–9161; b) R. D. Dewhurst, E. C. Neeve, H. Braunschweig, T. B. Marder, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 9594–9607; c) L. Englert, A. Stoy, M. Arrowsmith, J. H. Muessig, M. Thaler, A. Deißberger, A. Häfner, J. Böhnke, F. Hupp, J. Seufert, J. Mies, A. Damme, T. Dellermann, K. Hammond, T. Kupfer, K. Radacki, T. Thiess, H. Braunschweig, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 8612–8622.

Manuskript erhalten: 29. Mai 2019

Akzeptierte Fassung online: 30. Juni 2019

Endgültige Fassung online: 23. August 2019