

Hydroborierung

Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201911645

Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201911645

Trans-selektive Dihydroborierung eines *cis*-Diborens durch Insertion: Synthese eines linearen sp^3 - sp^2 - sp^3 -Triborans und anschließende Kationisierung

Uwe Schmidt, Luis Werner, Merle Arrowsmith, Andrea Deissenberger, Alexander Hermann, Alexander Hofmann, Stefan Ullrich, James D. Mattock, Alfredo Vargas und Holger Braunschweig*

Abstract: Die Reaktion zwischen Aryl- und Amino(dihydro)boranen und Dibora[2]ferrocenophan **1** führt zur Bildung von 1,3-*trans*-Dihydrotriboranen durch formale Hydrierung und Insertion eines Borylens in die B=B Doppelbindung. Die Aryltriboran-Derivate unterliegen einer reversiblen Photoisomerisierung zugunsten eines *cis*-1,2- μ -H-3-Hydrotriborans, während eine Hydridabstraktion zu kationischen Triboranen führt, welche die ersten doppelt basenstabilisierten $B_3H_4^+$ -Analoge darstellen.

Im Gegensatz zu Kohlenstoff, dessen Vorliebe zur Bildung langer und stabiler homonuklearer Ketten die Grundlage der organischen Polymerchemie darstellt, zeigt das Element Bor aufgrund seines Elektronenmangels die Tendenz zur Oligomerisierung in Form nicht-klassischer Cluster. Insbesondere im Fall der Oligoborhydride herrscht hierbei das Motiv der Drei-Zentren-Zwei-Elektronen-Bindung vor.^[1] Im Gegensatz dazu unterliegen klassische Oligoborane der Form B_nR_{n+2} mit sp^2 -hybridisierten Boratomen häufig Ligandenaustauschreaktionen und der Hydrolyse, sofern sie nicht durch elektronenschiebende Amino- oder Alkoxygruppen stabilisiert sind.^[2] Beispiele hierfür sind die kommerziell erhältlichen Diborane(4) $B_2(NMe_2)_4$, B_2Pin_2 (Pin = Pinakolato), B_2Cat_2 (Cat = Catecholato) und B_2Neop_2 (Neop = *Neo*-Pentylglykolato). Um elektronenpräzise B-B-Bindungen in Oligoboranen zu erzwingen, kommen Lewis-Basen üblicher-

weise zur elektronischen Absättigung der Borzentren zum Einsatz.^[3]

Die Allgegenwärtigkeit von Hydroboranen und Diboranen als Reagenzien in der organischen Synthese^[4,5] befeuert noch immer die Suche nach neuen synthetischen Zugängen zu einer größeren Bandbreite an elektronenpräzisen Di- und Oligoborhydriden. So ermöglichte beispielsweise die reduktive Kupplung von N-heterocyclischen Carben (NHC)-stabilisierten (NHC)BX₂R (R = Br, Ph)-Vorstufen den Zugang zu neutralen Di- und Tetrahydrodiboranen der Form [(NHC)R'HB-BHR'(NHC)] (R' = H, Ph),^[6] während $[ArBH_2]_2$ Diboran(6)-Spezies zu Dianionen $[ArH_2B-BH_2Ar]^{2-}$ reduziert wurden, welche wiederum durch doppelte Hydridabstraktion in neutrale Dihydrodiborane(4) überführt wurden.^[7] Mildere Reaktionsbedingungen für die Bildung von Diboranen mit terminalen B-H-Bindungen beinhalten die Dehydrokupplung von Boranen,^[8] den selektiven Dimethylamino-Hydrid-Austausch an $B_2N_2C_2$ Heterocyclen,^[9] die spontane Transferhydrierung von Diboranen mit $Me_2NH \cdot BH_3$ ^[10] oder die Insertion eines Borylens in eine B-H-Bindung eines Borclusters.^[11]

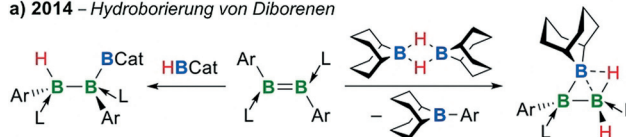
Elektronenpräzise 1-Hydrotriborane wurden durch unkatalysierte Hydroborierung eines 1,2-Diheteroaryldiborens mit HBCat erhalten (Schema 1a).^[12] Der Einsatz von 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (9-BBN) anstelle von HBCat führt zur Bildung eines B_3 -*arachno*-Clusters, vermutlich aufgrund des

[*] U. Schmidt, L. Werner, Dr. M. Arrowsmith, Dr. A. Deissenberger, A. Hermann, Dr. A. Hofmann, Dr. S. Ullrich, Prof. Dr. H. Braunschweig
Institut für Anorganische Chemie und Institut für nachhaltige Chemie und Katalyse mit Bor
Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
E-Mail: h.braunschweig@uni-wuerzburg.de
Dr. J. D. Mattock, Dr. A. Vargas
Department of Chemistry, School of Life Sciences
University of Sussex
Brighton BN1 9QJ, Sussex (Großbritannien)

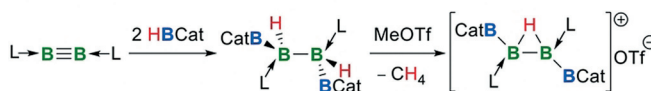
Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter <https://doi.org/10.1002/ange.201911645> zu finden.

© 2019 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution License, die jede Nutzung des Beitrages in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert wird.

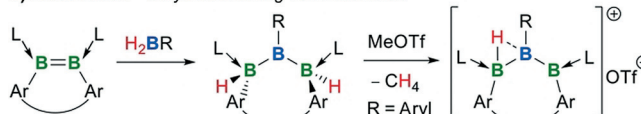
a) 2014 – Hydroborierung von Diborenen



b) 2019 – Bis(hydroborierung) von Diborenen



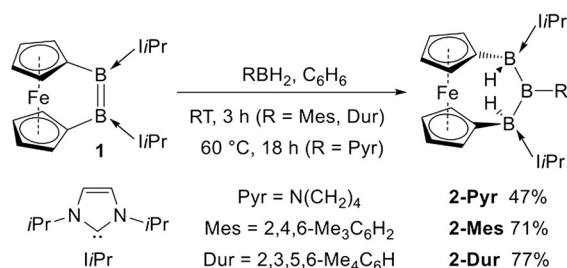
c) Diese Arbeit – Dihydroborierung von Diborenen



Schema 1. Atomeffiziente Syntheserouten zur Darstellung von elektronenpräzisen Oligo-Borhydriden.

höheren Elektronenmangels des Boratoms in 9-BBN.^[13] Vor kurzem gelang die Synthese des ersten kationischen 2,3- μ -Hydrotetraborans durch doppelte Hydroborierung eines Diborins zum 2,3-Dihydrotetraboran und anschließender Hydridabstraktion (Schema 1b).^[14] Hierin berichten wir über eine neue Strategie zur gezielten Synthese von doppelt basenstabilisierten *trans*-1,3-Dihydrotriboranen durch Dihydroborierung eines gespannten *cis*-Diborens unter formaler Hydrierung, sowie Insertion einer Boryleneinheit in die B=B-Bindung. Außerdem behandeln wir die Photoisomerisierung und Kationisierung der dargestellten Spezies (Schema 1c).

Während unserer Studien bezüglich der stöchiometrischen Transferhydrogenierung des Ferrocen-verbrückten Diborens **1**^[15] mit $\text{Me}_2\text{NH}\cdot\text{BH}_3$ erhielten wir neben dem erwarteten 1,2-Dihydrodiboran ($\delta_{11\text{B}} = -18.0$ ppm) ein zweites Produkt ($\delta_{11\text{B}} = 88.6, -29.6$ ppm, Verhältnis 1:2), das wir der Reaktion zwischen **1** und dem Nebenprodukt der Dehydrierung, $\text{Me}_2\text{N}=\text{BH}_2$, zuordneten.^[10] Ähnlich führt die Reaktion von **1** mit einem Äquivalent Pyrrolidinboran (PyrBH_2) in C_6D_6 bei 60 °C über Nacht zur quantitativen Bildung des Triborans **2-Pyr** (Schema 2), das zwei breite ^{11}B -NMR-Resonanzen bei $\delta_{11\text{B}} = 87.8$ ($\text{sp}^2\text{-B}$) und -28.8 ($\text{sp}^3\text{-B}$) ppm in einem Verhältnis 1:2 und eine $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-BH-Resonanz (2H) bei $\delta_{1\text{H}} = 2.23$ ppm zeigt.



Schema 2. Addition von Dihydroboranen an Dibora[2]ferrocenophan **1**.

Die analoge Reaktion von **1** mit MesBH_2 und DurBH_2 ($\text{Mes} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$; $\text{Dur} = 2,3,5,6\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}$) lieferte die Triborane **2-Mes** und **2-Dur** nach 3 h bei Raumtemperatur (Schema 2).^[16] **2-Mes** zeigt zwei ^{11}B -NMR-Signale in einem Verhältnis 1:2 bei $\delta_{11\text{B}} = 100.6$ und -13.6 ppm, ähnlich wie **2-Dur**, welches Resonanzen bei $\delta_{11\text{B}} = 107.6$ und -14.7 ppm zeigt. Die signifikante Tieffeldverschiebung der Signale im Vergleich zu **2-Pyr** ist auf die elektronenziehenden Eigenschaften der Arylreste zurückzuführen, während die Aminogruppe einen elektronenschiebenden Effekt ausübt. Durch den Vergleich mit anderen literaturbekannten Amino- und Aryl(diboryl)boranen $\delta(\text{R}_2\text{NB}(\text{BX}_2)_2) \approx 50\text{--}62$ ppm,^[2,17] und $\delta(\text{ArB}(\text{BX}_2)_2) \approx 70\text{--}80$ ppm^[18] wird deutlich, dass die zentralen Borkerne in **2-R** eine ungewöhnlich starke Entschirmung erfahren, also besonders elektronenarm sind. Dieser Befund wurde durch Dichtefunktionaltheorie-(DFT)-Rechnungen auf dem OLYP/TZ2P-Niveau anhand von **2-Mes** in der Gasphase bestätigt, wobei negative Hirshfeld-Ladungen von -0.093 für B1 und B3 und eine positive Ladung von 0.050 für B2 erhalten wurden (siehe Abbildung 3).

Röntgenstrukturanalysen von **2-R** belegen das Strukturmotiv eines 1,3-*trans*-Dihydro-2-R-tribora[3]ferrocenophans

(Abbildung 1a, Abbildung S31 in den Hintergrundinformationen).^[19] Da laut NMR-Spektren nur eines der möglichen Diastereomere gebildet wird, gehen wir davon aus, dass die Addition von RBH_2 an **1** in Bezug auf die 1,3-*trans*-Dihyd-

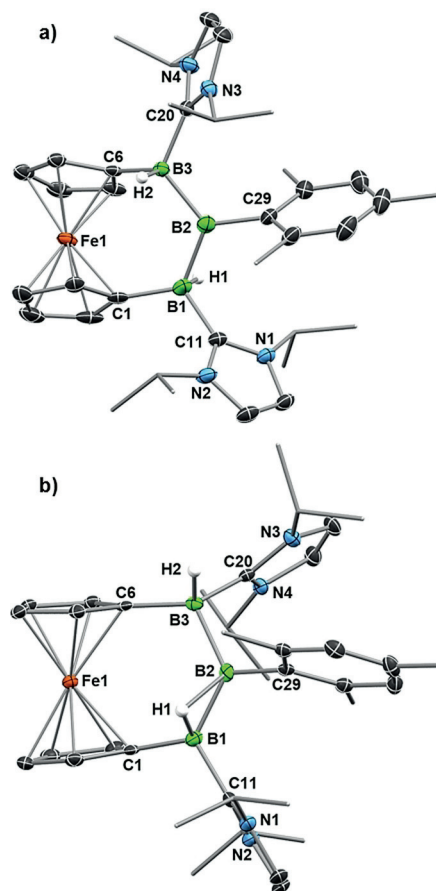


Abbildung 1. Festkörperstrukturen von a) **2-Mes** und b) **2'-Mes** mit ausgewählten Schwingungsellipsoiden bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Die Ellipsoide der Me- und *iPr*-Gruppen und der Wasserstoffatome, außer der borgebundenen Hydride, sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.^[19,30]

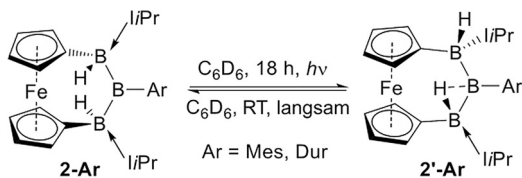
rottriborane zu 100 % diastereoselektiv verläuft. Die Existenz zweier borgebunderer Wasserstoffatome wurde mittels IR-Banden in einem Bereich von 2160 bis 2200 cm^{-1} bestätigt, die terminalen B-H-Schwingungen zugeordnet werden können. Hierbei handelt es sich um die ersten $\text{sp}^3\text{-sp}^2\text{-sp}^3$ -hybridisierten Triborane, während frühere Beispiele auf $\text{sp}^2\text{-sp}^2\text{-sp}^2$ -^[2,17,18] oder $\text{sp}^3\text{-sp}^3\text{-sp}^2$ -Hybridisierung beschränkt sind.^[11,13]

Im Gegensatz zu Nöths Tris(aminoboryl)[3]ferrocenophan in dem das zentrale Boratom aus der B1B3Fe-Ebene herausgedreht ist,^[20] liegen das Eisen- und alle drei Boratome von **2-R** in einer Ebene. Die Verminderung der Ringspannung, die durch die Insertion des dritten Boratoms erreicht wird, führt zu einem deutlich geringeren Kippwinkel zwischen den beiden Cp-Liganden ($\alpha = 2.3^\circ$ (**2-Pyr**); 7.7° (**2-Mes**); 7.3° (**2-Dur**)) als in Diboren **1** ($\alpha = 16.1^\circ$).^[15] In **2-Pyr** bedingt der elektronenschiebende Pyrrolidinsubstituent eine Verlängerung der B1-B2-Bindung ($1.756(4)$ Å) und eine

Aufweitung des B1-B2-B1'-Bindungswinkels (127.0(3)°) im Vergleich zu **2-Mes** (Mittelwert(e) (B1-B2/3) 1.729(3) Å; B1-B2-B3 118.72(17)°) und **2-Dur** (B1-B2 1.724(2) Å; B1-B2-B1' 119.78(17)°).

Formal beinhaltet die Bildung von **2-R** die Hydrierung der, sowie Insertion der RB-Boryleneinheit in die, B=B-Doppelbindung von **1**. Demgegenüber verläuft die Hydroborierung der Diborene mit HBCat über eine *end-on*-Addition der B-Cat-Einheit an das Diboren (Schema 1 a).^[11] Somit stellen die hierin gezeigten Reaktionen eine komplementäre Möglichkeit für Bor-Kettenwachstum dar. Die literaturbekannten Daten legen die Vermutung nahe, dass der Reaktionsmechanismus über die *syn*-Hydroborierung des Diborens initiiert wird.^[12,14] Anschließend insertiert das RB-Fragment in die verbleibende B-B-Bindung und das zweite Hydrid wird auf das terminale Boratom übertragen. Laut DFT-Rechnungen ist das resultierende *trans*-1,3-Dihydrotriboran **2-Mes** im Vergleich zu seinem *cis*-Isomer **2'-Mes**^[21] um 2.35 kcal mol⁻¹ bevorzugt, was die *trans*-Selektivität der Reaktion erklärt.

Lösungen von **2-Ar** in C₆D₆ sind bei 60 °C für 24 h stabil, Bestrahlung bei Raumtemperatur für 18 Stunden führt indes zur Bildung zweier neuer ¹¹B-Resonanzen bei 78.9 und -11.3 ppm (Ar = Mes), bzw. 88.8 und -12.5 ppm (Ar = Dur) (Schema 3). Die maximale Ausbeute von 75 % kann auch durch längere Bestrahlungszeit nicht gesteigert werden. Über einen Zeitraum von einigen Tagen bei Raumtemperatur oder über Nacht bei 60 °C unter Lichtausschluss wird die Mischung quantitativ wieder in **2-Mes** bzw. **2-Dur** überführt.^[22] Im Gegensatz dazu verbleibt **2-Pyr**, das eine elektronisch stabilisierende Aminogruppe trägt, unter Bestrahlung unverändert.



Schema 3. Reversible Photoisomerisierung von **2-Mes** und **2-Dur**.

Röntgenstrukturanalysen an Einkristallen, die aus einer Lösung von **2-Mes** (Abbildung 1b)^[23] direkt nach der Bestrahlung erhalten wurden, bestätigen die Struktur des *cis*-Isomers **2'-Mes**, in dem H1 den Wechsel von einer terminalen Position *trans* zu H2 zu einer verbrückenden Position *cis* zum terminalen H2 vollzogen hat.^[19] Dies geht mit einer Verkürzung der B1-B2-Bindung von 1.720(3) auf 1.650(3) Å, sowie einer Verlängerung der B2-B3 Bindung von 1.738(3) auf 1.774(3) Å und einer leichten Aufweitung des B1-B2-B3-Winkels von 118.72(17) auf 122.69(16)° einher. Außerdem befindet sich das Fe-Atom nun nicht mehr in der B₃-Ebene.

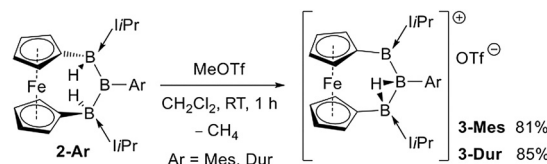
Trotz der unsymmetrischen Struktur im Festkörper werden in Lösung für **2'-Mes** und **2'-Dur** jeweils nur eine ¹¹B-NMR-Resonanz und eine ¹H{¹¹B}-NMR-BH-Resonanz, mit einer Integration von 2H im Bereich von 2.6 ppm detektiert. Da quantenchemische Rechnungen ein *cis*-Isomer mit zwei terminalen B-H-Bindungen ausschließen, postulieren wir den schnellen Austausch zwischen verbrückender und terminaler

Position für H1 und H2 in Lösung, was zu der scheinbaren Symmetrie führt.

Die Optimierung eines niedrigliegenden angeregten Zustands von **2-Mes** erlaubt einen Einblick in einen möglichen Mechanismus der Tautomerisierung. Anfänglich noch in *trans*-Geometrie nimmt das System tatsächlich schrittweise die strukturellen Eigenschaften von **2'-Mes** an, also ein verbrückendes und ein terminales Hydrid, allerdings in *trans* Konfiguration. Die Wanderung des verbrückenden Hydrids auf die *cis*-Position erfolgt anschließend unter vorübergehendem Bruch und Rückbildung der B1-B2-Bindung (siehe Hintergrundinformationen für Details).

DFT-Rechnungen für **2'-Mes** lieferten Hirshfeld-Ladungen von -0.059 für B1, -0.018 für B2 und -0.090 für B3 (siehe Abbildung 3), was den durch die Verbrückung von H1 ausgelösten Ladungsfluss zwischen B1 und B2 wiedergibt. Der hydridische Charakter von H1 erscheint verringert (-0.005), während der des terminalen H2 erhöht wird (-0.074).

Die gesteigerte hydridische Natur von H2 eröffnet die Möglichkeit der selektiven Abstraktion. Wie erwartet, resultierte die Reaktion von Methyltriflat (MeOTf) mit **2-Ar** in der Abstraktion des Hydrids unter quantitativer Bildung der kationischen Triborane **3-Ar** (Schema 4).^[24] Die ¹¹B-NMR-



Schema 4. Kationisierung von **2-Mes** und **2-Dur** durch Hydridabstraktion.

Spektren von **3-Mes** und **3-Dur** zeigen drei charakteristische, breite Resonanzen im Verhältnis 1:1:1 um 80, 46 und 20 ppm. Die komplexen ¹H-NMR-Spektren deuten auf höchst unsymmetrische und/oder geometrisch gehinderte Verbindungen hin. Die breiten ¹H{¹¹B}-NMR-BH-Signale bei 0.63 (**3-Mes**) und 0.81 ppm (**3-Dur**) erfahren verglichen mit **2-Ar** (ca. 2.9 ppm) und **2'-Ar** (ca. 2.6 ppm) eine deutliche Verschiebung zu hohem Feld. Anders als **2-Ar** zeigen die IR-Spektren von **3-Ar** nicht die charakteristischen Schwingungsbanden terminaler B-H Spezies, sondern Banden im Bereich von 1560–1570 cm⁻¹, die verbrückenden Hydriden zuzuordnen sind.^[25] Im Gegensatz zu **2'-Ar** ist bei den Verbindungen **3-Ar** keine Fluktuation in Lösung bis zu 80 °C zu beobachten und sie zeigen sich unter UV-Bestrahlung inert.

Röntgenstrukturanalysen geeigneter Einkristalle von **3-Mes** (Abbildung 2) und **3-Dur** (siehe Abbildung S33 in den Hintergrundinformationen) bestätigten die kationischen 1,2-μ-Hydro-2-Aryltribora[3]ferrocenophan-Strukturen.^[19] Während kürzlich von linearen B₃H₆⁻-Anionen,^[26] sowie von cyclischen, doppelt basenstabilisierten B₃H₆⁺-Kationen berichtet wurde,^[25] handelt es sich bei den von uns präsentierten Verbindungen um die ersten Beispiele linearer Triborankationen. Als doppelt basenstabilisierte Analoga des B₃H₄⁺-Kations liegt außerdem eine strukturelle Verwandtschaft mit dem B₃H₆⁻-Anion vor, für welches ab initio Studien eine

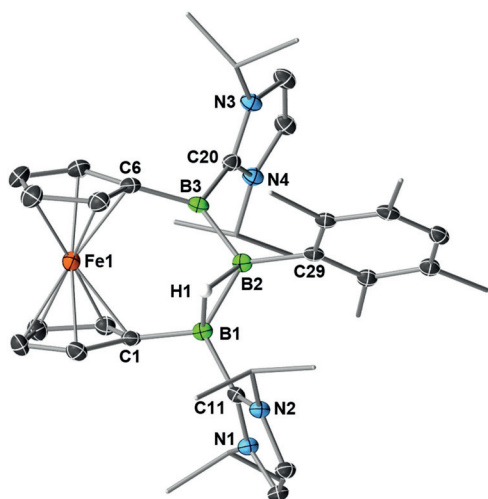


Abbildung 2. Festkörperstruktur des **3-Dur**-Kations mit ausgewählten Schwingungsellipsoiden bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Die Ellipsoide der Me- und *i*Pr-Gruppen sowie des OTf⁻-Gegenions und Wasserstoffatome außer den borgebundenen Hydriden sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.^[19,30]

vergleichbare C_1 -Symmetrie vorhersagen, dessen strukturelles Minimum aus einer linearen B_3 -Einheit mit μ -verbrückendem Hydrid besteht.^[27] Interessanterweise sind die internen B-B-Bindungen in **3-Ar** alle annähernd gleich lang (1.658(2)–1.667(4) Å) und, wie aufgrund der kationischen Natur erwartet, deutlich kürzer als in **2-Ar** (1.720(3)–1.738(3) Å). Der B1-B2-B3-Winkel verringert sich deutlich von 122.69(16)° in **2-Mes** auf ca. 111° in **3-Ar**. Der Kippwinkel des B3-Atoms (ca. 17°) ist außerdem signifikant größer als der von B1 (ca. 7°). Folglich sind die B3...Fe-Abstände (**3-Mes** 2.910(2), **3-Dur** 2.920(2) Å) deutlich kürzer als die B1...Fe-Abstände (**3-Mes** 3.163(3), **3-Dur** 3.149(2) Å) was auf eine transversale Wechselwirkung zwischen dem kationischen B3 und den elektronenreichen Fe^{II}-Zentren hinweist.^[28]

DFT-Rechnungen bezüglich **3-Mes** lieferten Hirshfeld-Ladungen von –0.008 für B1, –0.050 für B2 und 0.073 für B3 (Abbildung 3). Dies ermöglicht die Zuordnung der ¹¹B-NMR-Resonanzen wie folgt: $\delta(B1) = 46$, $\delta(B2) = 20$ und $\delta(B3) = 80$ ppm. Durch den Vergleich mit den für **2-Mes** berechneten partiellen Ladungen wird eine merkliche Änderung der Ladungsdichteverteilung als Folge der Abstraktion des terminalen Hydrids am B3 deutlich. Außerdem verfügt das verbrückende H1 nun über eine sehr geringe positive Ladung (+0.005), was auf einen leicht aciden Charakter hindeutet.

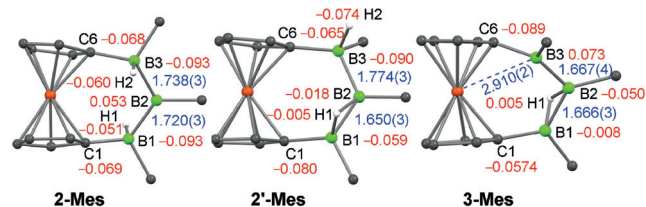


Abbildung 3. Festkörperstrukturen von **2-Mes**, **2'-Mes** und **3-Mes** (liPr- und Mes-Liganden sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt). Experimentelle Bindungslängen [Å] sind in blau, berechnete Hirshfeld-Ladungen in rot dargestellt.

Neben der Addition von Monohydroboranen an Diborene konnte mit dieser Arbeit die Addition von Dihydroboranen an gespannte *cis*-Diborene als weitere Syntheseroute zu elektronenpräzisen Triboranen etabliert werden. Die *trans*-1,3-Dihydro-2-aryltriborane unterliegen einer vollständig reversiblen Photoisomerisierung und mittels Hydridabstraktion konnten die ersten stabilen, doppelt basenstabilisierten Analoga des $B_3H_4^+$ -Kations isoliert werden. Anhand von Festkörperstrukturanalysen und DFT-Rechnungen wurden signifikante Unterschiede in der Geometrie und Ladungsdichte zwischen den verschiedenen B_3 -Spezies herausgearbeitet. Die Bereitschaft der zentralen Ferrocendium-verbrückten B_3 -Einheit zur Aufnahme (oder Abgabe) zusätzlicher Ladungsträger sollte zukünftig diverse Folgeaktivitäten ermöglichen.^[29]

Danksagung

Dieses Projekt wurde durch den Europäischen Forschungsrat (ERC) im Zuge des EU Rahmenprogramms für Forschung und Innovation (Horizont 2020, Nr.: 669054) finanziert. A.V. dankt der Universität Sussex für die Finanzierung und Dr. C. Pubill-Ulldemolins für hilfreiche Diskussionen.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: Diboren · Hydroborierung · Kation · Photoisomerisierung · Triboran

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 325–329
Angew. Chem. **2020**, *132*, 333–337

- [1] a) T. Jian, X. Chen, S.-D. Li, A. I. Boldyrev, J. Li, L.-S. Wang, *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 3550–3591; b) *Boron—the Fifth Element*, (Hrsg.: D. Hnyk, M. L. McKee), Springer International Publishing, Cham, **2015**; c) A. P. Sergeeva, I. A. Popov, Z. A. Piazza, W.-L. Li, C. Romanescu, L.-S. Wang, A. I. Boldyrev, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1349–1358; d) *Boron Hydride Chemistry* (Hrsg.: E. L. Muetterties), Elsevier, Amsterdam, **1975**; e) *Boron Hydrides*, W. N. Lipscomb, W. A. Benjamin, New York, **1963**.
- [2] a) H. Nöth, H. Pommerening, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 482–483; *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 481–482; b) K. H. Hermannsdorfer, E. Matejčikova, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 516–527.
- [3] a) M. Arrowsmith, H. Braunschweig, T. E. Stennett, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 96–115; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 100–120; b) E. C. Neeve, S. J. Geier, I. A. I. Mkhaliid, S. A. Westcott, T. B. Marder, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 9091–9161; c) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, S. Mozo, *ChemCatChem* **2015**, *7*, 1630–1638; d) R. D. Dewhurst, E. C. Neeve, H. Braunschweig, T. B. Marder, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 9594–9607.
- [4] a) M. L. Shegavi, S. K. Bose, *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9*, 3307–3336; b) J.-B. Chen, A. Whiting, *Synthesis* **2018**, *50*, 3843–3861; c) J. V. Obligacion, P. J. Chirik, *Nat. Rev. Chem.* **2018**, *2*, 15–34; d) *Hydroboration and Organic Synthesis -9-Borabicyclo [3.3.1] nonane (9-BBN)*, R. S. Dhillon, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, **2007**; e) A.-M. Carroll, T. P. O'Sullivan, P. J. Guiry,

- Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 609–631; f) C. M. Crudden, D. Edwards, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 4695–4712; g) „Hydroboration, Diboration, Silylboration, and Stannylation“: N. Miyaura in *Catalytic Heterofunctionalization* (Eds.: A. Togni, H. Grützmacher), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**; h) *Hydroboration*, H. C. Brown, W. A. Benjamin, New York, **1962**.
- [5] a) D. Hemming, R. Fritzemeier, S. A. Westcott, W. L. Santos, P. G. Steel, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 7477–7494; b) F. Zhao, X. W. Jia, P. Y. Li, J. W. Zhao, Y. Zhou, J. Wang, H. Liu, *Org. Chem. Front.* **2017**, *4*, 2235–2255; c) A. B. Cuenca, R. Shishido, H. Ito, E. Fernández, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 415–430; d) J. Yun, *Asian J. Org. Chem.* **2013**, *2*, 1016–1025; e) J. F. Hartwig, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 864–873; f) T. Ishiyama, N. Miyaura, *Chem. Rec.* **2004**, *3*, 271–280; g) T. B. Marder, N. C. Norman, *Top. Catal.* **1998**, *5*, 63–73; h) T. Ishiyama, N. Matsuda, N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11018–11019.
- [6] a) Y. Wang, G. H. Robinson, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12326–12337; b) Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, Y. Xie, C. S. Wannere, R. B. King, H. F. Schaefer III, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3298–3299; c) Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, C. S. Wannere, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer III, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12412–12413.
- [7] a) Y. Shoji, S. Kaneda, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, D. Hashizume, T. Matsuo, *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 1587–1589; b) Y. Shoji, T. Matsuo, D. Hashizume, M. J. Gutmann, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11058–11061.
- [8] a) J. Elias, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 6553–6561; b) P. Rochette, N. Bouchard, J. L. Lavergne, C. F. Matta, F.-G. Fontaine, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 12722–12726; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 12914–12918; c) A. Wagner, S. Litters, J. Elias, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 12514–12527; d) H. C. Johnson, C. L. McMullin, S. D. Pike, S. A. Macgregor, A. S. Weller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9776–9780; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 9958–9962; e) N. Schulenberg, O. Ciobanu, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 5201–5210.
- [9] M. Arrowsmith, H. Braunschweig, K. Radacki, T. Thiess, A. Turkin, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 2179–2184.
- [10] M. Dömling, M. Arrowsmith, U. Schmidt, L. Werner, A. C. Castro, J. O. C. Jiménez-Halla, R. Bertermann, J. H. Müssig, D. Prieschl, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 9782–9786; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 9884–9889.
- [11] H. Wang, J. Zhang, H. K. Lee, Z. Xie, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 3888–3891.
- [12] a) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, C. Hörl, A. K. Phukan, F. Pinzner, S. Ullrich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3241–3244; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 3305–3308.
- [13] H. Braunschweig, C. Hörl, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 10983–10985.
- [14] T. Brückner, T. E. Stennett, M. Heß, H. Braunschweig, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 14898–14903.
- [15] H. Braunschweig, I. Krummenacher, C. Lichtenberg, J. D. Mattock, M. Schaefer, U. Schmidt, C. Schneider, T. Steffenhagen, S. Ullrich, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 889–892; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 907–911.
- [16] Reaktionen von **1** mit Me₂S·BH₃ und THF·BH₃ lieferten statt der gewünschten Trihydrotriboran-Analoga komplizierte Produktgemische.
- [17] a) Y. Nie, J. Miao, H. Wadepohl, H. Pritzkow, T. Oeser, W. Siebert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 1188–1193; b) B. Kaufmann, R. Jetzfellner, E. Leissring, K. Issleib, H. Nöth, M. Schmidt, *Chem. Ber./Recueil* **1997**, *130*, 1677–1692; c) G. Linti, D. Loderer, H. Nöth, K. Polborn, W. Rattay, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1909–1922; d) H. Nöth, M. Wagner, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1963–1972; e) D. Bromm, U. Seebold, M. Noltmeyer, A. Meller, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2645–2649; f) A. Meller, D. Bromm, W. Maringgele, A. Heine, D. Stalke, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 93–294.
- [18] Y. Sahin, C. Präsang, P. Amseis, M. Hofmann, G. Geiseler, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 669–671; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 693–695.
- [19] Die Bor-gebundenen Hydride in den Festkörperstrukturen aller der hier dargestellten Verbindungen wurden auf der Differenz-Fourier-Karte gefunden und frei verfeinert.
- [20] A. Appel, H. Nöth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 2329–2342.
- [21] Für ein *cis*-Isomer von **2-Mes** mit zwei terminalen Hydriden konnte kein Energieminimum gefunden werden. Stattdessen konvergierten die Rechnungen zu **2'-Mes**, in dem H1 zwischen B1 und B2 verbrückend vorliegt, während H2 terminal verbleibt.
- [22] Die Isomerisierung von **2'-Mes** zurück zu **2-Mes** wurde ¹H-NMR-spektroskopisch über einen Zeitraum von 3 h bei 60 °C verfolgt. Die Daten konnten einer Ratengleichung 0.5-ter Ordnung zugeordnet werden, was auf einen komplexen, mehrstufigen Prozess hindeutet. Siehe Abbildung S22–S24 in den Hintergrundinformationen für kinetische NMR-Daten.
- [23] Obwohl eine Kristallstrukturanalyse von **2'-Dur** als Strukturbeis herangezogen werden kann, reicht die Güte der Daten für eine Diskussion der Bindungslängen und -winkel nicht aus (siehe Abbildung S32 in den Hintergrundinformationen).
- [24] NMR-Spektren der Reaktion von **2-Pyr** mit MeOTf zeigen auch die Bildung eines Triboran-Kations (**3-Pyr**, siehe NMR-Spektren in Abbildung S25 in den Hintergrundinformationen). Dennoch deutet die abgeschirmte ¹¹B-NMR-Resonanz bei –18.9 ppm für B1 auf ein terminales statt eines verbrückten H1 hin, wie durch die elektronische Stabilisierung von B2 durch den Amin substituent zu erwarten war. Anders als **3-Ar** zeigt **3-Pyr** in Lösung unter Argonatmosphäre Zersetzung und konnte nicht analysenrein isoliert werden.
- [25] a) A. Widera, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 1209–1216; b) N. Schulenberg, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10444–10447; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10628–10631.
- [26] a) A.-F. Pécharman, M. S. Hill, M. F. Mahon, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 7300–7305; b) A.-F. Pécharman, A. L. Colebatch, M. S. Hill, C. L. McMullin, M. F. Mahon, C. Weetman, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 15022.
- [27] a) E. Osorio, J. K. Olson, W. Tiznado, A. I. Boldyrev, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 9677–9681; b) A. A. Korkin, P. v. R. Schleyer, M. L. McKee, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 961–997; c) A. Skancke, J. F. Liebman, *J. Mol. Struct.* **1993**, *280*, 75–82.
- [28] a) H. Braunschweig, I. Fernández, G. Frenking, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1951–1954; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1977–1980; b) K. Venkatasubbaiah, I. Nowik, R. H. Herber, F. Jäkle, *Chem. Commun.* **2007**, 2154–2156; c) M. Scheibitz, M. Bolte, J. W. Bats, H.-W. Lerner, I. Nowik, R. H. Herber, A. Krapp, M. Lein, M. C. Holthausen, M. Wagner, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 584–603; d) A. Appel, F. Jäkle, T. Priermeier, R. Schmid, M. Wagner, *Organometallics* **1996**, *15*, 1188–1194.
- [29] Versuche zur Umsetzung von Alkenen, Alkinen und Ketonen mit **2-Mes** zeigten bis zu einer Temperatur von 80 °C keine Reaktion. Weitere Reaktivitätsstudien werden an anderer Stelle publiziert.
- [30] CCDC 1947884 (**2-Pyr**), 1947885 (**2'-Dur**), 1947886 (**2-Dur**), 1947887 (**3-Dur**), 1947888 (**3-Mes**), 1947889 (**2-Mes**) und 1947890 (**2'-Mes**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre erhältlich.

Manuskript erhalten: 11. September 2019
Veränderte Fassung erhalten: 17. Oktober 2019
Akzeptierte Fassung online: 17. Oktober 2019
Endgültige Fassung online: 12. November 2019