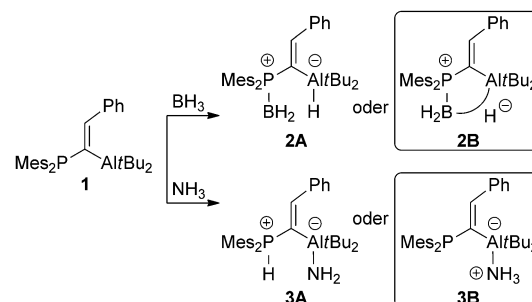


Die Reaktionen eines P/Al-basierten frustrierten Lewis-Paars mit Ammoniak, Boran und Aminboranen: Adduktbildung und katalytische Wasserstoffeliminierung**

Christian Appelt, J. Chris Slootweg,* Koop Lammertsma und Werner Uhl*

Die Aktivierung von Einfachbindungen an Übergangsmetallatomen führte zu einer Vielzahl von katalytischen Stoffumwandlungen, die das enorme Potenzial der metallorganischen Chemie eindrucksvoll bestätigten. Erst kürzlich wurde über ähnliche Reaktionen auch für Verbindungen der Hauptgruppenelemente berichtet.^[1] Hervorzuheben sind dabei B/P-basierte frustrierte Lewis-Paare (FLPs)^[2] oder Singulettcarbene,^[3] die jeweils über Lewis-saure und -basische Funktionen verfügen. Trotz enormer Fortschritte stellt der Transfer eines aktivierten Fragments auf ein Substrat noch immer eine große Herausforderung dar, wobei die Rückgewinnung der aktiven Spezies für den Ablauf katalytischer Prozesse von essenzieller Bedeutung ist. Katalytische Anwendungen von FLPs wurden für die Aktivierung von H-H^[4] und Si-H-Bindungen^[5,6] oder von Natriumhydrid berichtet.^[7] Wir versuchen, diese besonderen Eigenschaften von FLPs auch für andere Reaktionen zu nutzen.^[8]

Die heterolytische Spaltung von B-H^[9] oder N-H-Bindungen^[10] in Boranen bzw. Aminen durch FLPs fand bisher nur wenig Beachtung. Wir setzten daher das einfach zugängliche FLP **1**,^[11] das über eine geminale Anordnung von Aluminium- und Phosphoratomen verfügt, mit BH₃·THF, NH₃ und Aminboranen (H₃B·NR₂H;^[12] R = H und Me) um. Alternative Reaktionswege sollten entweder zu den aktivierten Spezies **2,3A** oder den Addukten **2,3B** führen (Schema 1). B/N-Verbindungen fanden in jüngster Zeit als effiziente Speicher von Diwasserstoff große Beachtung, wobei die Wasserstofffreisetzung meistens durch Übergangsmetallatome katalysiert wurde.^[13] Bisher wurden zwei stöchiometrische Reaktionen mit FLPs beschrieben.^[14,15] Da das FLP **1** nicht mit Diwasserstoff unter Adduktbildung reagiert,^[11] könnte es die Wasserstoffeliminierung aus Aminboranen mit hydridischen H-Atomen in den B-H- und protischen H-Atomen in den N-H-Gruppen begünstigen.^[16,17]



Schema 1. Reaktion des FLPs **1** mit BH₃ und NH₃.

Die Reaktion von **1** mit äquimolaren Mengen an BH₃·THF in Toluol bei Raumtemperatur ergab das kristalline BH₃-Addukt **2B** (80 % Ausbeute, δ(³¹P) = 3.0, δ(¹¹B{¹H}) = -24.5 ppm; Schema 1). In den ¹H-NMR-Spektren zeigte die BH₃-Gruppe bei Normaltemperatur nur eine breite Resonanz, die auf ein dynamisches Verhalten mit einem raschen Austausch von terminalen und verbrückenden Wasserstoffatomen hinwies. Bei 330 K spaltete das Signal zu einem Dublett (δ(¹H{¹¹B}) = 2.26 ppm, ²J(H,P) = 7.2 Hz) auf, das die Wechselwirkung zwischen den Phosphor- und Boratomen belegt. Die Molekülstruktur von **2B** im festen Zustand (Abbildung 1, links)^[18] zeigt eine BH₃-Gruppe (B1-P1 196.7(2) pm) mit einer verlängerten B-H-Bindung, die an einer B-H-Al-3c-2e-Bindung^[19] beteiligt ist (B1-H11 124(2), Al1-H11 192(2) pm). Diese Wechselwirkung und die Erhöhung der Koordinationszahl am Aluminiumatom führen zu der charakteristischen Verlängerung der Al-C-Bindungen

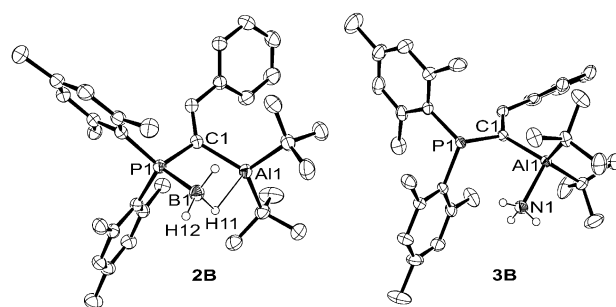


Abbildung 1. Molekülstrukturen von **2B** und **3B**. Ellipsoide mit 30 % Wahrscheinlichkeit; Wasserstoffatome mit Ausnahme derjenigen an B1 (**2B**) und N1 (**3B**) sind nicht eingezeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [pm] für **2B**: P1-C1 180.7(2), C1-Al1 204.3(2), Al1-H11 192(2), H11-B1 124(2), B1-P1 196.7(2), B1-H12 110(2). **3B**: P1-C1 182.21(12), C1-Al1 203.68(13), Al1-N1 201.75(13).

[*] Dr. C. Appelt, Prof. Dr. W. Uhl
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster
Corrensstraße 30, 48149 Münster (Deutschland)
E-Mail: uhlw@uni-muenster.de

Dr. J. C. Slootweg, Prof. Dr. K. Lammertsma
Department of Chemistry and Pharmaceutical Sciences
VU University Amsterdam
De Boelelaan 1083, 1081 HV Amsterdam (Niederlande)
E-Mail: j.c.slootweg@vu.nl

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

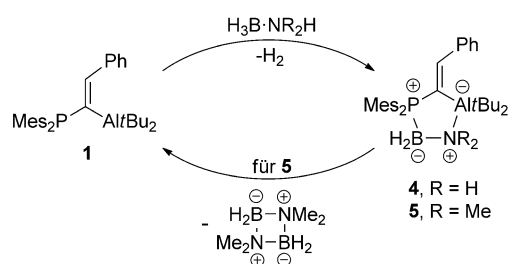
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201208746> zu finden.

von 199.1 in **1** auf 202.4 pm in **2B** (202.6 pm im NH_3 -Addukt **3B**) und zu einer im Vergleich zum FLP **1** größeren Auslenkung des Aluminiumatoms aus der Ebene der umgebenden Kohlenstoffatome (28.2 pm; 12.5 pm in **1**; 35.0 pm in **3B**). Die Spitze der entstehenden Pyramide in **2B** deutet auf das verbrückende Wasserstoffatom hin. Das koordinativ ungesättigte Aluminiumatom in **1** zeigt nur eine schwache Wechselwirkung zu einer C-H-Bindung der vinylischen Phenylgruppe. Der relativ kleine B...Al-Abstand von **2B** liegt mit 253.0(2) pm im oberen Bereich von vergleichbaren Verbindungen mit Al-H-B-Brücke.^[19] Zum besseren Verständnis wurden quantenchemische Rechnungen (M06-2X/6-31G(d)^[20]) durchgeführt. In Übereinstimmung mit der experimentell bestimmten Molekülstruktur ist die verbrückende Situation in **2B** gegenüber der unverbrückten Anordnung begünstigt ($\Delta G = -16.0 \text{ kcal mol}^{-1}$). Die Struktur **2A** mit der geöffneten B-H-Bindung ergibt kein stabiles Minimum auf der Energiehyperfläche, sodass das FLP **1** nicht zur Spaltung der B-H-Bindung befähigt ist. Die Barriere für die Rotation der BH_3 -Gruppe in Lösung ($[\text{D}_{14}]n\text{-Hexan}$) ist offensichtlich sehr niedrig. Wir beobachteten keine Aufspaltung der BH-Resonanz im $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum selbst bei -90°C .

Anschließend leiteten wir Ammoniakgas für 15 Sekunden bei Raumtemperatur durch eine Lösung von **1** in Toluol und isolierten die Verbindung **3B** in 70 % Ausbeute ($\delta(^{31}\text{P}) = -6.6 \text{ ppm}$; Schema 1). Eine Kristallstrukturbestimmung bestätigte die Bildung eines seltenen Adduktes von NH_3 mit einer aluminiumorganischen Verbindung (Al1-N1 201.75(13) pm; Abbildung 1, rechts).^[18,21] **3B** zeigt keine $\text{NH}\cdots\text{P}$ -Wechselwirkung und ist gegenüber dem Produkt der N-H-Aktivierung (**3A**) begünstigt ($\Delta G = -19.9 \text{ kcal mol}^{-1}$).^[20] Die leicht zu erhöhende Lewis-Basizität des Phosphoratoms sollte zur NH_3 -Spaltung führen,^[10,11] entsprechende Untersuchungen werden zurzeit durchgeführt.

Die Zugabe eines Äquivalents $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ zum NH_3 -Addukt **3B** führte bei Raumtemperatur unter Freisetzung von Ammoniak zum BH_3 -Addukt **2B** (65 % Ausbeute). Daneben wurde eine geringe Menge Aminboran $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NH}_3$ nachgewiesen. Die umgekehrte Reaktion des BH_3 -Addukts **2B** mit Ammoniak ergab ein kompliziertes Produktgemisch, in dem sich das Ammoniak-Addukt **3B** und $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NH}_3$ in geringen Konzentrationen nachweisen ließen. Interessanterweise reagierte das FLP **1** mit äquimolaren Mengen $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NH}_3$ in Toluol bei Raumtemperatur nicht unter Bildung des zweifachen Addukts ($\Delta G = -14.5 \text{ kcal mol}^{-1}$),^[20] sondern unter spontaner Wasserstoffentwicklung zu Verbindung **4** (80 % Ausbeute, $\delta(^{31}\text{P}) = 15.2 \text{ ppm}$, $\delta(^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}) = -12.0 \text{ ppm}$; Schema 2). **4** zeigte im ^1H -NMR-Spektrum die typischen Resonanzen von BH- und NH-Protonen ($\delta(^1\text{H}) = 3.17$ bzw. 1.31 ppm). Die Kristallstrukturanalyse bestätigte die Bildung eines Addukts von **1** mit dem durch Dehydrokupplung entstandenen Aminoboran $\text{H}_2\text{B}=\text{NH}_2$ (Abbildung 2, links).^[18,22] **4** verfügt über einen einzigartigen fünfgliedrigen Heterocyclus mit einer leicht verzerrten Briefumschlag-Konformation und einer synklinalen Anordnung der B-H- und N-H-Bindungen (Torsionswinkel HBNH: 31 und 45°).

Quantenchemische Rechnungen am vollständigen System ergaben wichtige Einblicke in den Mechanismus der FLP-initiierten Wasserstoffeliminierung aus $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NH}_3$ (M06-2X/6-



Schema 2. Dehydrokupplung von Aminboran-Addukten ($\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NH}_3$ und $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_2\text{H}$) mit dem FLP **1**.

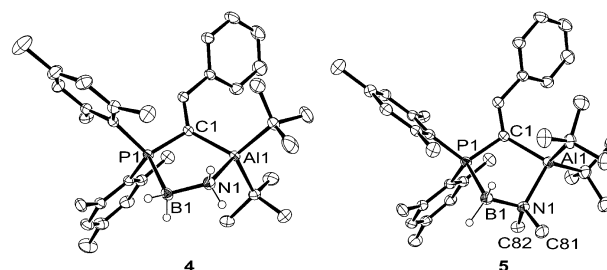


Abbildung 2. Molekülstrukturen von **4** und **5**. Ellipsoide mit 30 % Wahrscheinlichkeit; Wasserstoffatome mit Ausnahme derjenigen an B1 und N1 wurden nicht eingezeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [pm] für **4**: P1-C1 181.17(11), C1-Al1 204.74(12), Al1-N1 197.95(11), N1-B1 157.01(17), B1-P1 199.84(14). **5**: P1-C1 182.51(11), C1-Al1 208.23(11), Al1-N1 202.16(11), N1-C81 149.06(16), N1-C82 148.85(17), N1-B1 158.83(17), B1-P1 198.81(14).

31G(d)).^[20] Während übergangsmetallkatalysierte Dehydrierungen von Aminboranen über eine B-H-Aktivierung verlaufen,^[13] begünstigt das FLP **1** die heterolytische Spaltung der N-H-Bindung mit der Bildung des Phosphonium-Aluminats **6** im ersten Schritt ($\Delta G^\ddagger = 20.6$; $\Delta G = -7.7 \text{ kcal mol}^{-1}$; Abbildung 3).^[23] **6** verfügt über kurze intramolekulare $\text{P-H}^{\delta+}\cdots\delta^-\text{H-B}$ -Kontakte (H1-H2 197.5 pm)^[24] und ist stabiler als die entsprechende B-H-aktivierte Spezies ($\Delta\Delta G = 16.2 \text{ kcal mol}^{-1}$). Danach erfolgt Protonentransfer (H1) auf das hydridische Wasserstoffatom H2,^[25] wobei der Komplex **7** mit schwach gebundenem $\eta^2\text{-H}_2$ entsteht^[24a,26] ($\Delta\Delta G^\ddagger = 20.6$; $\Delta\Delta G = 3.6 \text{ kcal mol}^{-1}$). **7** verliert leicht Diwasserstoff und geht in das Aminoboran-Addukt **8** über ($\Delta\Delta G^\ddagger = 0.2$; $\Delta\Delta G = -7.0 \text{ kcal mol}^{-1}$). P-B-Bindungsbildung und Cyclisierung ergeben schließlich den experimentell erhaltenen Heterocyclus **4** ($\Delta\Delta G^\ddagger = 4.6$; $\Delta\Delta G = -22.1 \text{ kcal mol}^{-1}$).

Während **4** in Lösung haltbar ist und selbst in Gegenwart eines Überschusses an **1** keinen weiteren Wasserstoff eliminiert, ergibt die Umsetzung des FLPs **1** mit äquimolaren Mengen $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_2\text{H}$ das thermisch nicht beständige $\text{H}_2\text{B}=\text{NMe}_2$ -Addukt **5** (59 % Ausbeute, $\delta(^{31}\text{P}) = 12.5$, $\delta(^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}) = -5.4 \text{ ppm}$; Schema 2). **5** lässt sich in reiner Form isolieren, wenn die Reaktionslösung nicht über -30°C erwärmt wird.^[27] Einkristalle wurden bei -45°C erzeugt. Die Kristallstrukturbestimmung belegt eine zu **4** analoge Konstitution, allerdings ist der Al1-N1-Abstand verlängert (**5**: 202.16(11), **4**: 197.95(11) pm; Abbildung 2).^[18] Diese lange Bindung begünstigt möglicherweise den exergonischen Zerfall bei Raumtemperatur unter Bildung der dimeren Verbindung

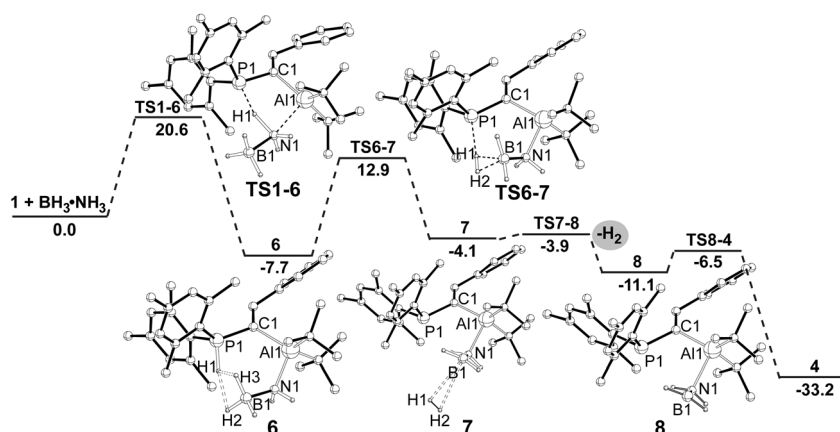


Abbildung 3. Relative Freie Gibbs-Energien (M06-2X/6-31G(d), kcal mol⁻¹) für die Dehydrierung von H₃B-NH₃ durch das FLP **1** und Bildung des Aminoboran-Addukts **4**. Wasserstoffatome mit Ausnahme derjenigen an B1 und N1 wurden nicht eingezeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [pm] für **TS1-6**: P1-H1 167.3, H1-N1 133.7, B1-N1 170.0, N1-Al1 233.3; **6**: P1-H1 139.2, H2-B1 123.0, H3-B1 122.1, H1-H2 197.5, H1-H3 216.2, B1-N1 163.3, N1-Al1 197.9; **TS6-7**: P1-H1 218.7, H1-B1 157.6, H2-B1 143.4, H1-H2 82.4, B1-N1 154.9; **7**: H1-B1 280.2, H2-B1 296.4, H1-H2 73.9, B1-N1 144.6; **8**: B1-N1 144.4.

[(H₂B-NMe₂)₂] (über H₂B=NMe₂)^[28] und **1** ($\Delta G = -20.3$ kcal mol⁻¹).^[20] Dagegen ist die Bildung des Cyclodiborazans [(H₂B-NH₂)₂] aus **4** endergonisch ($\Delta G = 15.0$ kcal mol⁻¹).^[20,29] Die bemerkenswerte quantitative Rückbildung des FLPs **1** legt eine Anwendung in katalytischen Reaktionen nahe. Tatsächlich beobachteten wir heftige Gasentwicklung, wenn reines Dimethylaminboran mit 9.3 Mol-% **1** auf 45 °C erwärmt wurde. [(H₂B-NMe₂)₂] sublimierte gleichzeitig an einen Kühlfinger (Schema 2). Erwärmen auf 90 °C vervollständigte die Reaktion und ergab das Cyclodiborazan [(H₂B-NMe₂)₂] in 71 % Ausbeute nach lediglich 45 min (TON = 7.6, TOF = 10.2 h⁻¹, bezogen auf die isolierte Verbindung). Auch niedrigere Katalysatorkonzentrationen sind anwendbar, beispielsweise führte die Behandlung von H₃B-NMe₂H mit nur 0.4 Mol-% **1** nach 44 h in 77 % Ausbeute zum Cyclodiborazan (TON = 198.3, TOF = 4.5 h⁻¹).^[30] Wird H₃B-NMe₂H ohne den Katalysator **1** für 24 h auf 90 °C erwärmt, bilden sich nur geringe Mengen (5 %) von [(H₂B-NMe₂)₂], daneben lassen sich das lineare Dimer Me₂NH-BH₂-NMe₂-BH₃ (10 %)^[28] und unverändertes Dimethylaminboran (85 %) nachweisen. Dies unterstreicht nachdrücklich die Effizienz unserer FLPs **1** in der katalytischen Dehydrierung.

Unsere Ergebnisse bestätigen die eindrucksvolle Befähigung unserer FLPs **1** beständige Addukte sowohl mit Donoren als auch Akzeptoren zu bilden. Aminoboran-Addukte ergeben über die Komplexbildung hinaus unter einzigartiger N-H-Aktivierung unter milden Bedingungen spontane Wasserstoffeliminierung. Mit dem sterisch relativ stark abgeschirmten Dimethylaminboran H₃B-NMe₂H lässt sich dies zu einem effizienten katalytischen Prozess umsetzen, wobei neben Wasserstoff das dimere Cyclodiborazan [(H₂B-NMe₂)₂] entsteht.

Eingegangen am 31. Oktober 2012,
veränderte Fassung am 7. Februar 2013
Online veröffentlicht am 7. März 2013

Stichwörter: Aminborane · Dehydrierungen · Dichtefunktionalrechnungen · Frustrierte Lewis-Paare · Homogene Katalyse

- [1] a) A. L. Kenward, W. E. Piers, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 38–42; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 38–41; b) P. P. Power, *Nature* **2010**, *463*, 171–177.
- [2] a) D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 50–81; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 46–76; b) F. Bertini, V. Lyaskovskyy, B. J. J. Timmer, F. J. J. de Kanter, M. Lutz, A. W. Ehlers, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 201–204.
- [3] a) D. Martin, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 389–399; b) G. D. Frey, J. D. Masuda, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9634–9637; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9444–9447; c) G. D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadieu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2007**, *316*, 439–441; zu Silylenen: d) M. Driess, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 525–526.
- [4] a) D. W. Stephan, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 5740; b) L. Greb, P. Oña-Burgos, B. Schirmer, S. Grimme, D. W. Stephan, J. Paradies, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10311–10315; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10164–10168; c) D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 8526–8533; d) D. W. Stephan, S. Greenberg, T. W. Graham, P. Chase, J. J. Hastie, S. J. Geier, J. M. Farrell, C. C. Brown, Z. M. Heiden, G. C. Welch, M. Ullrich, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12338–12348.
- [5] a) W. E. Piers, A. J. V. Marwitz, L. G. Mercier, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12252–12262; zur katalytischen Tandemreaktion aus Hydridtransfer und Deoxygenierung durch Hydrosilylierung von CO₂ zu CH₄: b) A. Berkefeld, W. E. Piers, M. Parvez, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10660–10661.
- [6] D. Chen, V. Leich, F. Pan, J. Klankermayer, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 5184–5187.
- [7] C. Appelt, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, W. Uhl, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6013–6016; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5911–5914.
- [8] FLP-katalysierte Michael-Addition: O. Baslé, S. Porcel, S. Ladeira, G. Bouhadir, D. Bourissou, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4495–4497.
- [9] a) M. A. Dureen, A. Lough, T. M. Gilbert, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2008**, 4303–4305; b) J. M. Farrell, J. A. Hattnean, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15728–15731; c) P. Eisenberger, A. M. Bailey, C. M. Crudden, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17384–17387.
- [10] a) P. A. Chase, D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7543–7547; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7433–7437; Rechnungen zur FLP-katalysierten Hydroaminierung: b) H. Li, M. Wen, G. Lu, Z.-X. Wang, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9091–9100; Übersicht zur Aktivierung von NH₃ in der homogenen Katalyse: c) J. I. van der Vlugt, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2302–2322.
- [11] C. Appelt, H. Westenberg, F. Bertini, A. W. Ehlers, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, W. Uhl, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 4011–4014; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3925–3928.
- [12] a) A. Staubitz, A. P. M. Robertson, I. Mannes, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4079–4124; b) A. Staubitz, A. P. M. Robertson, M. E. Sloan, I. Mannes, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4023–4078.
- [13] Einige Beispiele: a) L. J. Sewell, G. C. Lloyd-Jones, A. S. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3598–3610, zit. Lit.; b) H. Helten, A. P. M. Robertson, A. Staubitz, J. R. Vance, M. F. Haddow, I. Mannes, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 4665–4680; c) G. Alcaraz, S.

- Sabo-Etienne, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7326–7335; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7170–7179.
- [14] a) A. J. M. Miller, J. E. Bercaw, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 1709–1711; b) G. R. Whittell, E. I. Balmond, A. P. M. Robertson, S. K. Patra, M. F. Haddow, I. Manners, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 3967–3975; Rechnungen: c) Y. Guo, X. He, Z. Li, Z. Zou, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 3419–3423; d) $B(C_6F_5)_3$ in recht hoher Konzentration (25 %) wurde zur Dehydrierung von $H_3N \cdot BH_3$ bei erhöhter Temperatur eingesetzt (60 °C, 24 h): F. H. Stephens, R. T. Baker, M. H. Matus, D. J. Grant, D. A. Dixon, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 760–763; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 746–749.
- [15] Selbstdehydrierung eines FLPs: a) D. Holschumacher, C. Taouss, T. Bannenber, C. G. Hrib, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *Dalton Trans.* **2009**, 6927–6929; Rechnungen zur FLP-initiierten Dehydrierung von Alkoholen: b) T. Privalov, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 1825–1829; Dehydrierung eines Dihydrogermans: c) A. Jana, G. Tavčar, H. W. Roesky, C. Schulzke, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 6217–6220.
- [16] Ein Hinweis auf die katalytische Hydrierung von sterisch abgeschirmten Iminen mit $NH_3 \cdot BH_3$ als Wasserstoffquelle findet sich in Lit. [2a]; Übergangsmetallatom-basierte FLPs für die katalytische Dehydrokupplung von Aminboran-Addukten: a) A. M. Chapman, M. F. Haddow, D. F. Wass, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8826–8829; b) A. M. Chapman, D. F. Wass, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 9067–9072.
- [17] Weitere Hauptgruppenverbindungen in der Katalyse der Dehydrokupplung von N/B-Verbindungen: a) R. J. Less, R. L. Melen, D. S. Wright, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 2191–2199; b) D. J. Liptrot, M. S. Hill, M. F. Mahon, D. J. MacDougall, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 8508–8515; c) H. J. Cowley, M. S. Holt, R. L. Melen, J. M. Rawson, D. S. Wright, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 2682–2684; d) M. M. Hansmann, R. L. Melen, D. S. Wright, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 1554–1559; e) J. Spielmann, M. Bolte, S. Harder, *Chem. Commun.* **2009**, 6934–6936.
- [18] CCDC-886160 (**2B**), -886161 (**3B**), -886162 (**4**) und -886163 (**5**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [19] Der B...Al-Abstand hängt stark von der Zahl der verbrückenden Wasserstoffatome ab: a) P. Bissinger, P. Mikulcik, J. Riede, A. Schier, H. Schmidbaur, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *446*, 37–43; b) S. Aldridge, A. J. Blake, A. J. Downs, R. O. Gould, S. Parsons, C. R. Pulham, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 1007–1012; c) S. Schneider, T. Hawkins, Y. Ahmed, M. Rosander, L. Hudgens, J. Mills, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6008–6010; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5886–5888; d) A. V. Korolev, E. Ihara, I. A. Guzei, V. G. Young, Jr., R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8291–8309.
- [20] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Chem. Phys. Lett.* **2011**, *502*, 1–13. DFT-Rechnungen wurden mit Gaussian09 (Revision A.02) durchgeführt; siehe die Hintergrundinformationen.
- [21] a) J. Müller, U. Ruschewitz, O. Indris, H. Hartwig, W. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4647–4652; M. D. Healy, J. T. Leman, A. R. Barron, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2776–2777.
- [22] Ein seltenes Beispiel für einen Übergangsmetallkomplex mit $H_2B=NH_2$: G. Alcaraz, L. Vendier, E. Clot, S. Sabo-Etienne, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 930–932; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 918–920.
- [23] Ein Van-der-Waals-Komplex von FLP **1** und $H_3B \cdot NH_3$ mit einer schwachen $NH \cdots P$ -Wechselwirkung (H...P 252.8 pm) wurde mit $\Delta G = 2.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ beobachtet.
- [24] a) T. A. Rokob, A. Hamza, I. Papai, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10701–10710, zit. Lit.; b) D. Hugas, S. Simon, M. Duran, C. Fonseca Guerra, F. M. Bickelhaupt, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 5814–5822; c) S. Aldridge, A. J. Downs, C. Y. Tang, S. Parsons, M. C. Clarke, R. D. L. Johnstone, H. E. Robertson, D. W. H. Rankin, D. A. Wann, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2231–2243.
- [25] a) J.-L. M. Abboud, B. Németh, J.-C. Guillemin, P. Burk, A. Adamson, E. R. Nerut, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 3981–3991; b) P. R. Schreiner, H. F. Schaefer III, P. von R. Schleyer, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 7625–7632.
- [26] a) G. N. Patwari, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 2035–2038; b) L. Könczöl, E. Makkos, D. Bourissou, D. Szieberth, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 9659–9662; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9521–9524.
- [27] Die Reaktion des FLPs **1** mit dem sterisch stark abgeschirmten $H_3B \cdot NHtPr_2$ ergab lediglich das Boranaddukt **2B** unter Eliminierung von $HNtPr_2$.
- [28] a) C. A. Jaska, K. Temple, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9424–9434; b) H. Nöth, S. Thomas, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1373–1379; c) E. M. Leitao, N. E. Stubbs, A. P. M. Robertson, H. Helten, R. J. Cox, G. C. Lloyd-Jones, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16805–16816.
- [29] Die Bildung des Trimers $[(H_2B \cdot NH_2)_3]$ (Lit. [28]) ist ebenfalls endergonisch ($\Delta G = 11.8 \text{ kcal mol}^{-1}$).
- [30] Nach Analyse des Sublimationsrückstandes; der vollständige Grad der Dehydrierung wurde zu 98 % (9.3 Mol-% **1**) bzw. 89 % (0.4 Mol-%) abgeschätzt.