

# BN-Phenanthrin: Cyclotetramerisierung eines 1,2-Azaborinderivats\*\*

Matthias Müller, Cécilia Maichle-Mössmer und Holger F. Bettinger\*

**Abstract:** Die Thermolyse des 9-Azido-9-borafluorens in Heptanlösung bildet das Tetramer des BN-Phenanthrins. Die Isolierung des Selbstabfangprodukts liefert den Hinweis für die Beteiligung des BN-Arins bei der Thermolyse. Dessen Bildung kann durch Stickstoffabspaltung und Ringerweiterung erklärt werden.

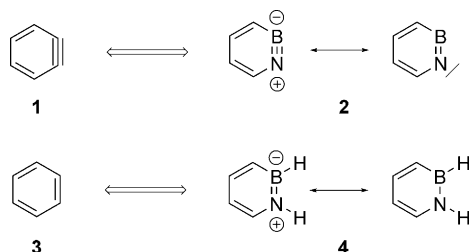
Nachdem nachgewiesen worden war, dass ein symmetrisches Intermediat, das 1,2-Didehydrobenzol **1**, an der nukleophilen aromatischen Substitution beteiligt ist,<sup>[1]</sup> konnten Wittig und Pohmer,<sup>[2]</sup> inzwischen in Tübingen, **1** durch eine Diels-Alder-Reaktion mit Furan abfangen. Dazu erzeugten sie **1** aus Fluorbenzol und Butyllithium.<sup>[2]</sup> Seitdem hat sich **1** zu einer gut verstandenen reaktiven Zwischenstufe entwickelt, die ihren Wert in der organischen Synthese schon vielfach unter Beweis gestellt hat.<sup>[3]</sup>

Die isoelektronische Substitution zweier Didehydro-Kohlenstoffatome durch eine BN-Einheit verknüpft **1** mit dem 1,2-Azaborin **2**, auf dieselbe Weise wie Benzol **3** mit 1,2-Dihydro-1,2-azaborin **4** (Schema 1). Im Jahr 2009 wurde die letztgenannte Verbindung erstmals von Liu et al. synthetisiert.<sup>[4]</sup> Im Vergleich zu **1** wurde dem BN-Arin **2** aber weniger Bedeutung beigemessen. Eine Ab-initio-Untersuchung von **2** durch Fazen und Burke ergibt eine verzerrte planare Struktur

für den Singulettgrundzustand und eine Singulett-Triplett-Energieaufspaltung von ungefähr 50 kcal mol<sup>-1</sup> zugunsten des Singulettzustands.<sup>[5]</sup> Experimentelle Untersuchungen von **2** oder einem seiner Derivate sind nach unserem Kenntnisstand bisher nicht bekannt.

1,2-Dihydrobenzole zeigen eine Reaktivität, die mit der gespannten Alkine vergleichbar ist.<sup>[3]</sup> Die BN-Analoga der Alkine, die Iminoborane, kommen durch die Polarität der B-N-Bindung im Gegensatz zu den Alkinen nicht in den Genuss kinetischer Stabilität.<sup>[6]</sup> Trotz kinetischer Stabilisierung durch voluminöse Substituenten reagieren Iminoborane nämlich unter Oligomerisierung, meist unter Bildung von Borazolen.<sup>[6]</sup> Cyclische Iminoborane sind ebenfalls sehr instabil und cyclotrimerisieren.<sup>[7]</sup> Der Vergleich mit der Chemie der cyclischen und acyclischen Iminoborane lässt den Schluss zu, dass 1,2-Azaborine äußerst reaktive Zwischenstufen sind.<sup>[6,7]</sup>

Wie kann ein experimenteller Zugang zum 1,2-Azaborinmotiv realisiert werden? Wir kamen zu dem Schluss, dass 1,2-Azaborine durch N<sub>2</sub>-Abspaltung und Ringerweiterung von Azidoborolen erzeugt werden könnten, da frühere Arbeiten von Paetzold nahelegen, dass sich acyclische Azido-diorganylborane R<sub>2</sub>BN<sub>3</sub> thermisch ohne intermediäre Bildung der Borylnitrene R<sub>2</sub>BN zu Iminoboranen RBNR umlagern.<sup>[8,9]</sup> Da Azidoborole nicht bekannt und vermutlich hochgradig instabil sind,<sup>[10]</sup> untersuchten wir die thermische Zersetzung des Dibenzoderivats 9-Azido-9-borafluorens **5**. Diese Verbindung wurde schon zuvor in unserer Gruppe synthetisiert und als ziemlich labil eingestuft.<sup>[11]</sup> Die thermische Zersetzung von **5** sollte zur N<sub>2</sub>-Eliminierung führen und könnte das Dibenzoderivat (**6**) von **2** liefern (Schema 2). Verbindung **6** ist ein BN-Analogon des 9,10-Phenanthrins.<sup>[12]</sup> Die bekannte Chemie der acyclischen und cyclischen Iminoborane spricht dafür, dass **6** Cyclooligomerisierungen zum Borazol **7**<sup>[13,14]</sup> oder Tetraazaborocin **8**,<sup>[14]</sup> Polymerisation oder Abfang mit nicht abreagiertem Azid<sup>[15]</sup> eingeht. Bei Zersetzungsexperimenten von Azidoborolen in der Hitze werden jedoch oft komplexe Mischungen nicht identifizierbarer Reaktionsprodukte erhalten.<sup>[8]</sup> Da sich **5** leicht zersetzt,<sup>[11]</sup> synthetisierten wir es in situ aus dem entsprechenden Chlorboran und Azidotrimethylsilan und erhitzten die entstehenden Mischungen aus **5** und Trimethylchlorosilan in einigen



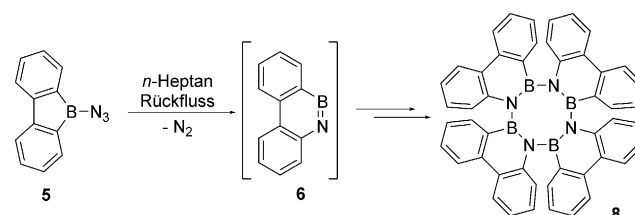
**Schema 1.** Isoelektronische Beziehung zwischen 1,2-Didehydrobenzol **1** und 1,2-Azaborin **2**.

[\*] Dipl.-Chem. M. Müller, Prof. Dr. H. F. Bettinger  
Institut für Organische Chemie, Universität Tübingen  
Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen (Deutschland)  
Fax: (+) +49 7071 29 5244  
E-Mail: holger.bettinger@uni-tuebingen.de  
Homepage: <http://www.poc.uni-tuebingen.de>

Dr. C. Maichle-Mössmer  
Institut für Anorganische Chemie, Universität Tübingen  
Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen (Deutschland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der DFG und dem Fonds der Chemischen Industrie (Stipendium für M.M.) unterstützt. Wir möchten danken dem bwGRID-Projekt (<http://www.bw-grid.de>) für die Bereitstellung der Computerressourcen.

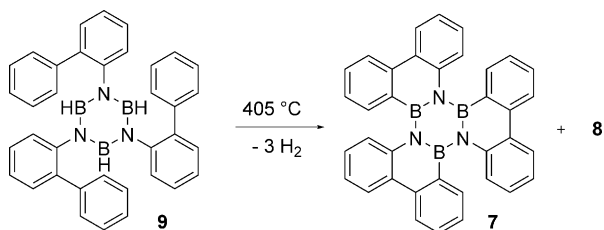
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201403213> zu finden.



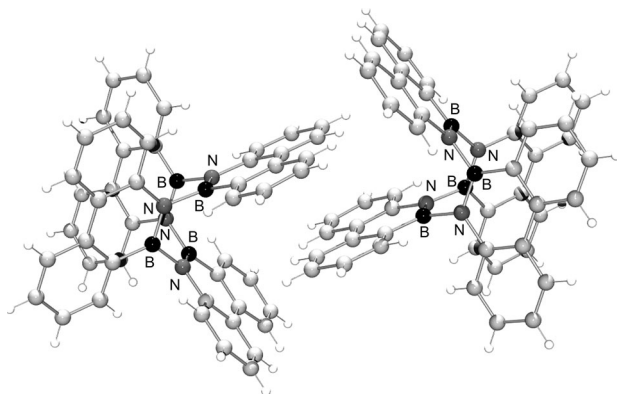
**Schema 2.** Bildung von Tetramer **8** aus BN-Arin **6**, das aus der thermischen Zersetzung von Azid **5** erhalten wird.

Lösungsmitteln, einschließlich Heptan, unter Rückfluss. Durch diese Prozedur wird das unlösliche, farblose Tetramer **8** erhalten, das durch Zentrifugation aus der dunkelbraunen Lösung der Reaktionsprodukte in einer Ausbeute von 8–10 % isoliert werden konnte. Die unlösliche Verbindung **8** kann mittels hochaufgelöster Massenspektrometrie und IR-Spektroskopie identifiziert werden.

Einer Synthesevorschrift von Köster et al. folgend, haben wir **8** das erste Mal als Nebenprodukt bei der Hochtemperatursynthese (405 °C) von **7** aus *N,N',N''*-Tri(biphenyl)-borazol **9** beobachtet (Schema 3).<sup>[14]</sup> Auf Grundlage von <sup>11</sup>B-Festkörper-NMR, IR und Rechnungen schlugen wir eine Tetraazatetraborocin-Struktur vor.<sup>[14]</sup> Dieser Vorschlag kann nun durch Einkristall-Röntgendiffraktometrie bestätigt werden (Abbildung 1), da aus der Schmelze von **9** geeignete Kristalle von **8** erhalten werden konnten.



**Schema 3.** Synthese von **8** aus **9**, um Kristalle für Röntgeneinkristallmessungen von **8** zu erhalten.

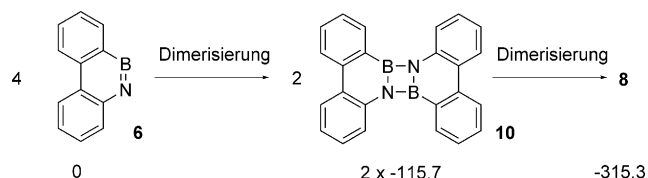


**Abbildung 1.** Zwei Moleküle **8** im Festkörper.

Verbindung **8** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *C2/c* mit vier Molekülen pro Elementarzelle.<sup>[16]</sup> Die Moleküle weisen den erwarteten B<sub>4</sub>N<sub>4</sub>-Ring in Wannenkonformation auf, BN-Atompositionen können aber wegen der Fehlordnung der Bor- und Stickstoffpositionen nicht eindeutig zugeordnet werden. Die Biphenylgruppe ist praktisch planar und so orientiert, dass die sterische Hinderung minimal ist. Die Molekülpackung zeigt sowohl  $\pi$ - $\pi$ -Stapel- und CH- $\pi$ -Wechselwirkungen.

Die Bildung des formalen Tetramers **8** ist ein starker Hinweis für die Beteiligung von monomerem **6** als reaktiver Zwischenstufe. Eine computerchemische Untersuchung (LPNO-CEPA/cc-pVTZ//B3LYP/6-311 + G\*\* + ZPVE)<sup>[17]</sup>

ergab eine Energiebarriere von 29.4 kcal mol<sup>-1</sup> für den exothermen (–21.7 kcal mol<sup>-1</sup>) Verlust von N<sub>2</sub> aus **5**. Die N<sub>2</sub>-Eliminierung und Ringerweiterung zu **6** verläuft auf diesem Theorieniveau in konzertierter Weise. Berechnungen weisen darauf hin, dass die Dimerisierung von **6** zum Diazadiboretidin (**10**) sehr günstig ist (2 **6** → **10**, –115.7 kcal mol<sup>-1</sup>). Das Tetramer wird vermutlich durch die Dimerisierung von **10** gebildet, ein aus der Chemie der acyclischen Iminoborane bekannter Prozess (Schema 4).<sup>[7,18,19]</sup> Die Dimerisierung von



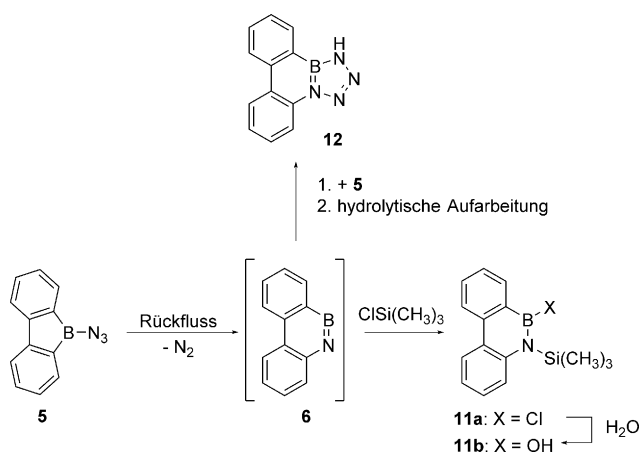
**Schema 4.** Möglicher Bildungsweg von **8** aus **6**. Relative Energien (in kcal mol<sup>-1</sup>, LPNO-CEPA/cc-pVTZ//B3LYP/6-311 + G\*\* + ZPVE) sind auf vier Moleküle **6** bezogen.

**10** ist mit –83.9 kcal mol<sup>-1</sup> exotherm, weshalb die Cyclotetramerisierung (4 **6** → **8**) ein sehr stark exothermer Prozess (–315.3 kcal mol<sup>-1</sup>) ist, der den hohen Energieinhalt von **6** widerspiegelt. Das Trimer **7** des BN-Arins **6** konnte zwar mittels Massenspektrometrie in der Reaktionsmischung nachgewiesen werden, wird aber in so geringen Mengen gebildet, dass es neben **8** nicht isoliert werden konnte.<sup>[20]</sup> Kontrollexperimente zeigten, dass **7** in siedendem Heptan nur in nicht nachweisbaren Mengen zu **8** zerfällt.

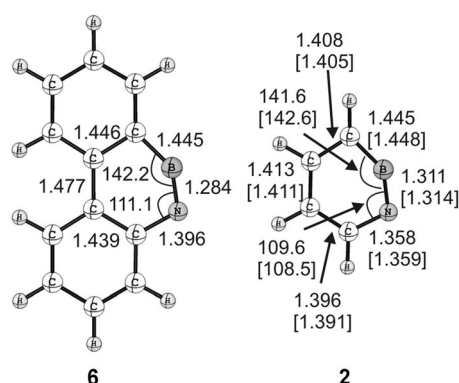
Im Anschluss an die Hydrolyse oder Methanolyse der dunklen Lösungen, die aus der Thermolyse von **5** erhalten wurden, wurde eine GC-MS-Analyse durchgeführt, die die Bildung eines komplexen Produktgemischs mit mehr als 20 Produkten offenbarte. Diese Beobachtung ist bei der Thermolyse sowohl von Azidoboranen,<sup>[8]</sup> als auch von einigen organischen Aziden wie Phenylazid<sup>[21]</sup> nicht ungewöhnlich.

Aus den Massenspektren und Derivatisierungsexperimenten mit Trifluoressigsäure (TFAA) und *N,O*-Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamid (BSTFA) konnten nur wenige Verbindungen, die mittels GC getrennt werden konnten, vorläufig zugeordnet werden. Darunter sind Biphenyl, Silylderivat **11b** und Tetraazaborolin **12**. Während **11b** auf den Abfang von **6** mit Trimethylsilylchlorid hinweist, kann **12** durch einen Abfang von **6** mit nicht abreagiertem Azid **5** und anschließender Hydrolyse vernünftig erklärt werden (Schema 5). Außerdem konnten Verbindungen mit den Massen Biphenyl + **6** und Biphenyl + 2 × **6** nachgewiesen werden, wobei das Fragmentierungsmuster aber keine Rückschlüsse auf die Konstitution zulässt. Weiterhin wurden Produkte aus der Hydrolyse von **5** beobachtet, die durch unabhängige Analyse der Hydrolyseprodukte von **5** bestätigt werden konnten.

Wie ähnlich sind sich das Dibenzoderivat **6** und das Stammsystem 1,2-Azaborin **2**? Die berechneten Geometrien für **6** und **2** sind qualitativ ähnlich, zeigen aber signifikante Unterschiede (Abbildung 2). Die starke Verzerrung des C<sub>4</sub>BN-Rings<sup>[4]</sup> von der hexagonalen Struktur bleibt auch nach der Dibenzanellierung erhalten, da sich die NBC- und BNC-



**Schema 5.** Abfang von aus **5** erzeugtem **6** durch Trichlormethylsilan und **5** bei anschließender hydrolytischer Aufarbeitung.



**Abbildung 2.** Vergleich der auf dem B3LYP/6-311 + G\*\*<sup>+</sup>-Theorieniveau berechneten Strukturen von **6** und **2**. Die B3LYP-Werte stimmen gut mit den Ergebnissen der genaueren CCSD(T)/cc-pVTZ-Rechnung (Daten in Klammern) überein. Bindungslängen sind in Å, Bindungswinkel in Grad angegeben.

Winkel in **6** (142.2° und 111.1°) und **2** (141.6° und 109.6°) sehr ähnlich sind. Wie erwartet führt die Dibenzoanellierung zu signifikanten Unterschieden in den C-C-Bindungslängen des C<sub>4</sub>BN-Rings von **6**, während die entsprechenden Bindungen in **2** sehr ähnliche Längen aufweisen. Als Konsequenz der Bindungslökalisierung werden die C-B- und C-N-Abstände größer, während der B-N-Abstand von **6** im Vergleich zu **2** kleiner wird. Der Charakter der Molekülorbitale bleibt erhalten: Das HOMO ist ein  $\pi$ -Orbital und das LUMO ein leeres, in der Ebene liegendes Orbital am Boratom (siehe Hintergrundinformation, Abbildung S25). Die Hydrierwärme von **6** und **2** bei der Bildung von BN-Phenanthren oder BN-Benzol **4** sind ähnlich: –64.7 bzw. –59.7 kcal mol<sup>–1</sup>. Zieht man in Betracht, dass sich 1,2-Didehydrobenzol **1** mehr oder weniger wie ein gespanntes Alkin verhält<sup>[3]</sup> und dass das  $\pi$ -System orthogonal zu den Orbitalen angeordnet ist, die die Arinreaktivität bestimmen, so wird klar, dass der Grad der Aromatizität des zentralen sechsgliedrigen Rings nicht entscheidend ist und deshalb 9,10-Phenanthrin und **1** ähnliches chemisches Verhalten aufweisen. Sehr ähnliches chemisches Verhalten wird daher auch von BN-Phenanthrin **6** und dem bisher unbekannten **2** erwartet.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass sich aus der Thermolyse des 9-Azido-9-boraphenanthrens **5** das Tetramer (**8**) des BN-Arins **6** erhalten lässt. Nach Rechnung verlaufen der Verlust von Stickstoff und die Ringerweiterung konzertiert, außerdem ist die Cyclotetramerisierung von **6** ein außerordentlich exothermer Prozess. Da **6** eine Hochenergiespezies ist, wird zusätzlich zu Tetramer **8** eine Fülle weiterer Produkte gebildet. Die Bildung einiger dieser Produkte und des Tetramers kann leicht durch (Selbst)Abfang von **6** erklärt werden.

Eingegangen am 11. März 2014,  
veränderte Fassung am 9. Mai 2014  
Online veröffentlicht am 15. Juli 2014

**Stichwörter:** Arine · Azaborine · Azide ·  
Reaktive Zwischenstufen · Thermolyse

- [1] a) G. Wittig, *Naturwissenschaften* **1942**, *30*, 696; b) J. D. Roberts, H. E. Simmons, L. A. Carlsmith, C. W. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 3290; c) R. Huisgen, H. Rist, *Naturwissenschaften* **1954**, *41*, 358; d) R. Huisgen, H. Rist, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1955**, 594, 137; e) J. D. Roberts, D. A. Semenow, H. E. Simmons, L. A. Carlsmith, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 601.
- [2] a) G. Wittig, L. Pohmer, *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 348; b) G. Wittig, L. Pohmer, *Chem. Ber.* **1956**, *89*, 1334.
- [3] Ausgewählte Übersichtsartikel über Arine: a) P. M. Tadross, B. M. Stoltz, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 3550; b) C. M. Gampe, E. M. Carreira, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3766; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3829; c) A. Bhunia, S. R. Yetra, A. T. Biju, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3140; d) C. Wentrup, *Aust. J. Chem.* **2010**, *63*, 979; e) T. Kitamura, *Aust. J. Chem.* **2010**, *63*, 987; f) M. Winkler, W. Sander, *Aust. J. Chem.* **2010**, *63*, 1013; g) H. H. Wenk, M. Winkler, W. Sander, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 502; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 518; h) H. Pellissier, M. Santelli, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 701.
- [4] a) A. J. V. Marwitz, M. H. Matus, L. N. Zakharov, D. A. Dixon, S.-Y. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 973; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 991; b) A. M. Daly, C. Tanjaro, A. J. V. Marwitz, S.-Y. Liu, S. G. Kukolich, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5501; c) P. G. Campbell, A. J. V. Marwitz, S.-Y. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6074; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6178; d) A. N. Lamm, E. B. Garner, D. A. Dixon, S.-Y. Liu, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8307; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8157. In der Hantzsch-Widman-Nomenklatur wird die Endung -in in verwendet.
- [5] P. J. Fazen, L. A. Burke, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2494.
- [6] Übersichtsartikel: a) P. Paetzold, *Adv. Inorg. Chem.* **1987**, *31*, 123; b) P. Paetzold, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1994**, *93–94*, 39.
- [7] J. Münster, P. Paetzold, E. Schröder, H. Schwan, T. von Benningen-Mackiewicz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 2641.
- [8] a) P. I. Paetzold, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, *326*, 53; b) P. I. Paetzold, P. P. Haberer, R. Müllbauer, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *7*, 51; c) P. Paetzold, R. Truppat, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 1531; d) P. Paetzold, E. Eleftheriadis, R. Minkwitz, V. Wölfel, R. Gleiter, P. Bischof, G. Friedrich, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 61.
- [9] Borafluorene sind dafür bekannt, dass sie leicht Ringerweiterungsreaktionen eingehen, z.B.: a) A. Hübner, Z.-W. Qu, U. Englert, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. C. Holthausen, M. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4596; b) A. Hübner, M. Diefenbach, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. C. Holthausen, M. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12514; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 12682; c) S. Biswas, C. Maichle-Mössmer, H. F. Bettinger, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4564.

- [10] Übersichtsartikel über Borole: a) H. Braunschweig, T. Kupfer, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 10903; b) K. Nozaki, *Nature* **2010**, 464, 1136; c) A. Steffen, R. M. Ward, W. D. Jones, T. B. Marder, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, 1950.
- [11] S. Biswas, I. M. Opper, H. F. Bettinger, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 4499.
- [12] a) R. Huisgen, W. Mack, L. Möbius, *Tetrahedron* **1960**, 9, 29; b) G. Wittig, W. Uhlenbrock, P. Weinhold, *Chem. Ber.* **1962**, 95, 1692; c) H.-F. Grützmaier, U. Strabtmans, *Tetrahedron* **1980**, 36, 807; d) H. Tomioka, A. Okuno, T. Sugiyama, S. Murata, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 2344; e) R. Zahradník, P. Hobza, R. Burcl, B. A. Hess, Jr., J. G. Radziszewski, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **1994**, 313, 335; f) J. Cioslowski, P. Piskorz, D. Moncrieff, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 1695; g) J. Poater, F. M. Bickelhaupt, M. Sola, *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 5063.
- [13] a) R. Köster, G. Benedikt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, 2, 323; *Angew. Chem.* **1963**, 75, 419; b) R. Köster, K. Iwasaki, S. Hattori, Y. Morita, *Liebigs Ann. Chem.* **1968**, 720, 23.
- [14] a) S. Biswas, M. Müller, C. Tönshoff, K. Eichele, C. Maichle-Mössmer, A. Ruff, B. Speiser, H. F. Bettinger, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 4634; b) M. Müller, C. Maichle-Mössmer, P. Sirsch, H. F. Bettinger, *ChemPlusChem* **2013**, 78, 988.
- [15] Reaktion von isolierten und transienten Iminoboranen mit Aziden: a) J. B. Leach, J. H. Morris, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 13, 313; b) P. I. Paetzold, G. Stohr, *Chem. Ber.* **1968**, 101, 2874; c) P. Paetzold, C. von Plotho, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 2819; d) P. Paetzold, C. von Plotho, G. Schmid, R. Boese, B. Schrader, D. Bougeard, U. Pfeiffer, R. Gleiter, W. Schäfer, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 1089; e) H.-U. Meier, P. Paetzold, E. Schröder, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 1954; f) F. Truchet, B. Carboni, M. Vaultier, R. Carrié, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 327, 1.
- [16] Kristallographische Details für **8**:  $C_{48}H_{32}B_4N_4$ ,  $M_r = 708.02$ , Kristallgröße  $0.45 \times 0.20 \times 0.15 \text{ mm}^3$ , monoklin,  $C2/c$ ,  $a = 13.9427(8) \text{ Å}$ ,  $b = 13.8894(9) \text{ Å}$ ,  $c = 17.7368(12) \text{ Å}$ ,  $\beta = 96.134(2)^\circ$ ,  $V = 3415.2(4) \text{ Å}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.377 \text{ mg m}^{-3}$ ,  $\mu = 0.608 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 1472$ ,  $Cu_{\text{Ka}} \lambda = 1.54178 \text{ Å}$ ,  $T = 100(2) \text{ K}$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 133.248$ , 29619 gemessene Reflexe, 2835 erhaltene Reflexe, 254 verfeinerte Parameter,  $R_1 = 0.0340$ ,  $wR_2 = 0.0951$ , und  $GOF = 1.051$  für kompletten Datensatz,  $R_1 = 0.0333$ ,  $wR_2 = 0.0943$  und  $GOF = 1.051$  für Reflexe  $I > 2\sigma(I)$ , max/min Rest-elektronendichte  $+0.189/-0.179 \text{ e Å}^{-3}$ . CCDC 990433 (**8**) enthält 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](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.
- [17] Strukturen wurden mit dem Hybridrichtefunktional B3LYP [a] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648; b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785; c) P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 11623] und dem 6-311+G\*\*-Basissatz [d] P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta* **1973**, 28, 213] berechnet. Energiepunkte wurden anschließend mit der „localized pair natural orbitals coupled electron pair“-Näherung LPNO-CEPA/1 [e] A. Hansen, D. G. Liakos, F. Neese, *J. Chem. Phys.* **2011**, 135, 214102; f) D. G. Liakos, A. Hansen, F. Neese, *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, 7, 76; g) F. Neese, F. Wennmohs, A. Hansen, *J. Chem. Phys.* **2009**, 130, 114108; h) F. Neese, A. Hansen, F. Wennmohs, S. Grimme, *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 641] und Dunning [i] T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 1007] korrelationskonsistentem Triple- $\zeta$ -Basissatz, cc-pVTZ, erhalten. Im Text angegebene Energiewerte wurden mit der Nullpunktschwingungsenergie (ZPVE) korrigiert. Die Struktur von **2** wurde auch mithilfe der Coupled-Cluster-Theorie, CCSD(T)/cc-pVTZ [j] K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 157, 479; k) G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **1991**, 94, 442] berechnet. Weitere Details und Referenzen finden sich in den Hintergrundinformationen.
- [18] a) K. Delpy, H.-U. Meier, P. Paetzold, C. von Plotho, *Z. Naturforsch. B* **1984**, 39, 1696; b) T. Franz, E. Hanecker, H. Nöth, W. Stöcker, W. Storch, G. Winter, *Chem. Ber.* **1986**, 119, 900; c) P. Paetzold, K. Delpy, R. Boese, *Z. Naturforsch. B* **1988**, 43, 839.
- [19] Theoretische Untersuchungen von Iminoboranen und der 1,3-Diaza-2,4-diboretidin-Dimerisierung: a) T. M. Gilbert, *Organometallics* **2003**, 22, 2298; b) T. M. Gilbert, B. D. Gailbreath, *Organometallics* **2001**, 20, 4727.
- [20] Trimer **7** ist das Hauptprodukt der baseninduzierten Dehydrochlorierung von 10-Chlor-10,9-borazarophenanthren, siehe Lit. [14a].
- [21] P. A. S. Smith in *Azides and Nitrenes* (Hrsg.: E. F. V. Scriven), Academic Press, Orlando, **1984**, S. 95.