

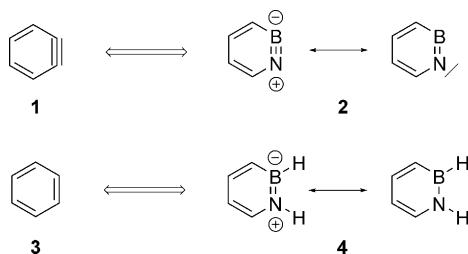
BN-Phenanthrin: Cyclotetramerisierung eines 1,2-Azaborinderivats**

Matthias Müller, Cäcilia 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 nucleophilen aromatischen Substitution beteiligt ist,^[1] konnten Wittig und Pohmer,^[2] inzwischen in Tübingen, **1** durch eine Diels-Alder-Reaktion mit Furan abfangen. Dazu erzeugten sie **1** aus Fluorbenzol und Butyllithium.^[2] Seitdem hat sich **1** zu einer gut verstandenen reaktiven Zwischenstufe entwickelt, die ihren Wert in der organischen Synthese schon vielfach unter Beweis gestellt hat.^[3]

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.^[4] 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

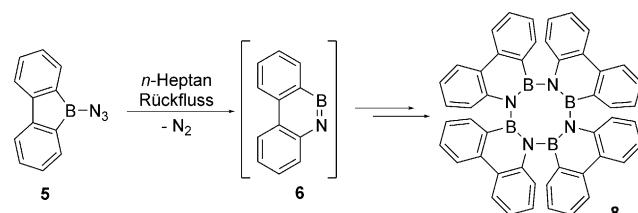


Schema 1. Isoelektronische Beziehung zwischen 1,2-Didehydrobenzol **1** und 1,2-Azaborin **2**.

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

1,2-Dihydrobenzole zeigen eine Reaktivität, die mit der gespannter Alkine vergleichbar ist.^[3] 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.^[6] Trotz kinetischer Stabilisierung durch voluminöse Substituenten reagieren Iminoborane nämlich unter Oligomerisierung, meist unter Bildung von Borazolen.^[6] Cyclische Iminoborane sind ebenfalls sehr instabil und cyclotrimerisieren.^[7] Der Vergleich mit der Chemie der cyclischen und acyclischen Iminoborane lässt den Schluss zu, dass 1,2-Azaborine äußerst reaktive Zwischenstufen sind.^[6,7]

Wie kann ein experimenteller Zugang zum 1,2-Azaborinmotiv realisiert werden? Wir kamen zu dem Schluss, dass 1,2-Azaborine durch N₂-Abspaltung und Ringerweiterung von Azidoborolen erzeugt werden könnten, da frühere Arbeiten von Paetzold nahelegen, dass sich acyclische Azido-diorganylborane R₂BN₃ thermisch ohne intermediäre Bildung der Borylnitrene R₂BN zu Iminoboranen RBNR umlagern.^[8,9] Da Azidoborole nicht bekannt und vermutlich hochgradig instabil sind,^[10] untersuchten wir die thermische Zersetzung des Dibenzoderivats 9-Azido-9-borafluoren **5**. Diese Verbindung wurde schon zuvor in unserer Gruppe synthetisiert und als ziemlich labil eingestuft.^[11] Die thermische Zersetzung von **5** sollte zur N₂-Eliminierung führen und könnte das Dibenzoderivat (**6**) von **2** liefern (Schema 2). Verbindung **6** ist ein BN-Analogon des 9,10-Phenanthrins.^[12] Die bekannte Chemie der acyclischen und cyclischen Iminoborane spricht dafür, dass **6** Cyclooligomerisierungen zum Borazol **7**^[13,14] oder Tetraazaborocin **8**,^[14] Polymerisation oder Abfang mit nicht abreaktiertem Azid^[15] eingeht. Bei Zersetzungsexperimenten von Azidoboranen in der Hitze werden jedoch oft komplexe Mischungen nicht identifizierbarer Reaktionsprodukte erhalten.^[8] Da sich **5** leicht zersetzt,^[11] synthetisierten wird es *in situ* aus dem entsprechenden Chlorboran und Azidotrimethylsilan und erhitzten die entstehenden Mischungen aus **5** und Trimethylchlorsilan in einigen



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

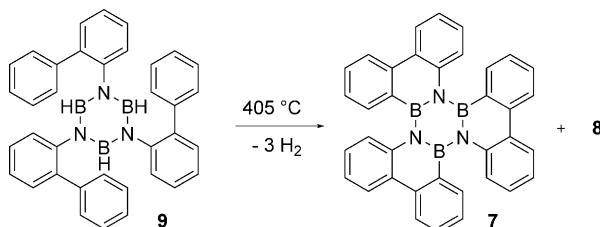
[*] Dipl.-Chem. M. Müller, Prof. Dr. H. F. Bettinger
Institut für Organische Chemie, Universität Tübingen
Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen (Deutschland)
Fax: (+) +49 7071 29 5244
E-Mail: holger.bettinger@uni-tuebingen.de
Homepage: <http://www.poc.uni-tuebingen.de>
Dr. C. Maichle-Mössmer
Institut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

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 hochauflöster 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).^[14] Auf Grundlage von ¹¹B-Festkörper-NMR, IR und Rechnungen schlugen wir eine Tetraazatetraborocin-Struktur vor.^[14] 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 Röntgendiffraktometrie von **8** zu erhalten.

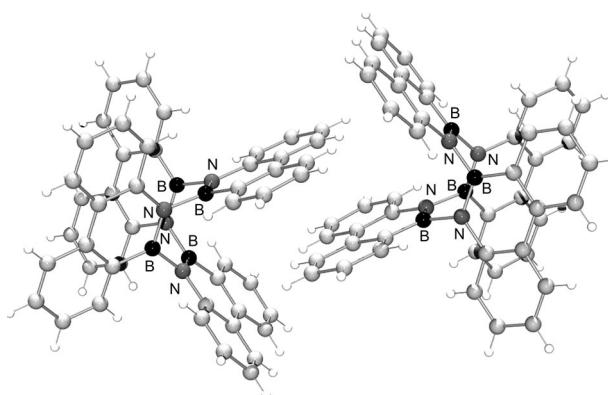
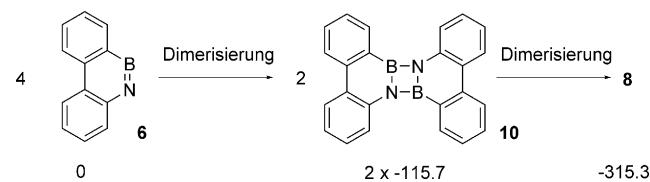


Abbildung 1. Zwei Moleküle **8** im Festkörper.

Verbindung **8** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *C2/c* mit vier Molekülen pro Elementarzelle.^[16] Die Moleküle weisen den erwarteten B_4N_4 -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 π - π -Stapel- und CH- π -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)^[17]

ergab eine Energiebarriere von 29.4 kcal mol⁻¹ für den exothermen (−21.7 kcal mol⁻¹) Verlust von N_2 aus **5**. Die N_2 -Eliminierung und Ringerweiterung zu **6** verläuft auf diesem Theorieniveau in konzertierter Weise. Berechnungen weisen darauf hin, dass die Dimerisierung von **6** zum Diazaboretidin (**10**) sehr günstig ist (2 **6** → **10**, −115.7 kcal mol⁻¹). Das Tetramer wird vermutlich durch die Dimerisierung von **10** gebildet, ein aus der Chemie der acyclischen Iminoborane bekannter Prozess (Schema 4).^[7,18,19] Die Dimerisierung von



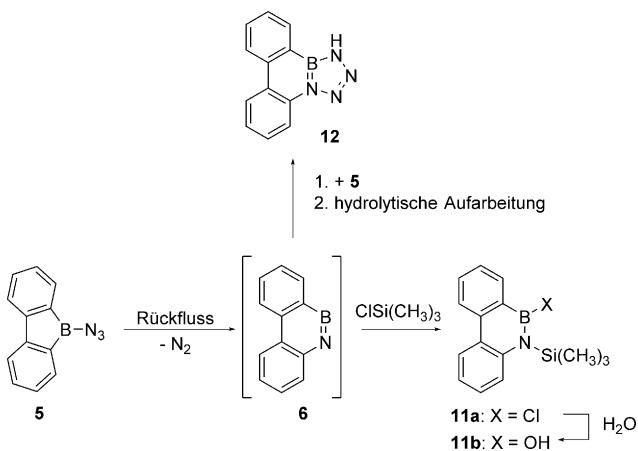
Schema 4. Möglicher Bildungsweg von **8** aus **6**. Relative Energien (in kcal mol⁻¹, LPNO-CEPA/cc-pVTZ//B3LYP/6-311 + G** + ZPVE) sind auf vier Moleküle **6** bezogen.

10 ist mit −83.9 kcal mol⁻¹ exotherm, weshalb die Cyclotetramerisierung (4 **6** → **8**) ein sehr stark exothermer Prozess (−315.3 kcal mol⁻¹) 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.^[20] 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 Produktgemisches mit mehr als 20 Produkten offenbarte. Diese Beobachtung ist bei der Thermolyse sowohl von Azidoboranen^[8] als auch von einigen organischen Aziden wie Phenylazid^[21] nicht ungewöhnlich.

Aus den Massenspektren und Derivatisierungsexperimenten mit Trifluoracetanhydrid (TFAA) und *N,O*-Bis(trimethylsilyl)trifluoracetamid (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 abgereichertem 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_4BN -Rings^[4] von der hexagonalen Struktur bleibt auch nach der Dibenzooanellierung erhalten, da sich die NBC- und BNC-



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

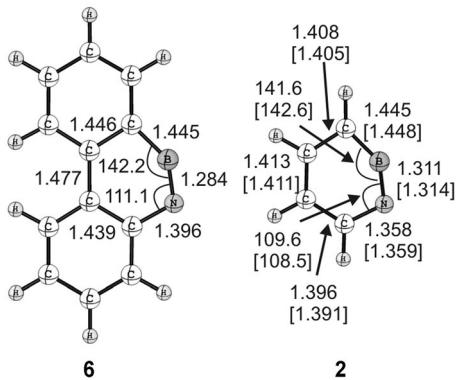


Abbildung 2. Vergleich der auf dem B3LYP/6-311+G**-Theorie niveau berechneten Strukturen von **6** und **2**. Die B3LYP-Werte stimmen gut mit den Ergebnissen der genaueren CCSD(T)/cc-pVTZ-Rechnung (Daten in Klammern) überein. Bindungslängen sind in Å, Bindungswinkel in Grad angegeben.

Winkel in **6** (142.2° and 111.1°) und **2** (141.6° and 109.6°) sehr ähnlich sind. Wie erwartet führt die Dibenzoanellierung zu signifikanten Unterschieden in den C-C-Bindungslängen des C₄BN-Rings von **6**, während die entsprechenden Bindungen in **2** sehr ähnliche Längen aufweisen. Als Konsequenz der Bindungskalisierung 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 π -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⁻¹. Zieht man in Betracht, dass sich 1,2-Didehydrobenzol **1** mehr oder weniger wie ein gespanntes Alkin verhält^[3] und dass das π -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-borafluorens **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. Tanjaroon, 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 -inin 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 Benignis-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. Habereder, 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. Oppel, 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. Grützmacher, 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. Ciosowski, 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 transzienten 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, $C2/c$, $a = 13.9427(8) \text{ \AA}$, $b = 13.8894(9) \text{ \AA}$, $c = 17.7368(12) \text{ \AA}$, $\beta = 96.134(2)^\circ$, $V = 3415.2(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.377 \text{ mg m}^{-3}$, $\mu = 0.608 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1472$, $Cu_K\alpha \lambda = 1.54178 \text{ \AA}$, $T = 100(2) \text{ K}$, $2\Theta_{\text{max}} = 133.248^\circ$, 29619 gemessene Reflexe, 2835 erhaltene Reflexe, 254 verfeinerte Parameter, $R_1 = 0.0340$, $wR_2 = 0.0951$, und $\text{GOF} = 1.051$ für kompletten Datensatz, $R_1 = 0.0333$, $wR_2 = 0.0943$ und $\text{GOF} = 1.051$ für Reflexe $I > 2\sigma(I)$, max/min Restelektronendichte $+0.189/-0.179 \text{ e \AA}^{-3}$. 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 erhältlich.

[17] Strukturen wurden mit dem Hybriddichtefunktional 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 Dunnings [i) T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 1007] korrelationskonsistentem Triple- ζ -Basissatz, cc-pVTZ, erhalten. Im Text angegebene Energiewerte wurden mit der Nullpunktorschwingungsenergie (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.