



Verschiedene Reaktivitäten von Iminoboranen gegenüber Carbenen: BN-Isostere von Carben-Alkin-Addukten**

Holger Braunschweig,* William C. Ewing, K. Geetharani und Marius Schäfer

Abstract: Die ersten Addukte von Iminoboranen mit cyclischen Alkyl(amino)carbenen (CAACs) oder N-heterocyclischen Carbenen (NHCs) wurden bei tiefer Temperatur (-45°C) synthetisiert und isoliert. Mit kurzen $B=N$ -Bindungen und planaren Boratomen gleicht die Struktur dieser Addukte derjenigen isoelektronischer Imine. Bei der Reaktion von Di-*tert*-butyliminoboran mit 1,3-Bis(isopropyl)imidazol-2-yliden (IPr) lagerte sich das anfänglich kurz gebildete Lewis-Säure-Base-Addukt schnell zu einem Carben mit einem Aminoboransubstituenten in 4-Position um. Erwärmen des Iminoboran-CAAC-Adduktes auf Raumtemperatur ergab unter intramolekularem Ringschluss ein bicyclisches 1,2-Azaborolidin.

Arduengo et al. beschrieben 1991 die Synthese und Isolierung von 1,3-Bis(adamantyl)imidazol-2-yliden (**I**),^[1] und seitdem gelten N-heterocyclische Carbene (NHCs) als nützliche und oft essenzielle Hilfsmittel der modernen Synthese.^[2] Eine breite Palette stabiler Carbene mit leicht unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften und Reaktivitätsmustern steht mittlerweile zur Verfügung. So zeigen z.B. Diamino-NHCs mit Stickstoffatomen in 1- und 3-Position (wie **I**) keine Reaktivität gegenüber CO, während cyclische Alkyl(amino)carbene **II**^[3] dieses rasch unter Bildung des Ketens **III** anlagern.^[4] Auch wenn sie unreaktiv gegenüber $\text{C}\equiv\text{O}$ -Bindungen sind, addieren sich Diamino-NHCs doch an die terminale C-H-Einheit polarer Alkine wie $\text{HC}\equiv\text{C-B}(\text{Mes})_2$ unter Bildung des zwitterionischen Produkts **IV** (Abbildung 1).^[5]

Seit einiger Zeit sind wir an Iminoboranen ($\text{RB}\equiv\text{NR}$) interessiert,^[6,7] die ähnlich wie CO und $\text{HC}\equiv\text{C-B}(\text{Mes})_2$ eine polare Dreifachbindung aufweisen. Trotz der häufigen Verwendung von NHCs in Verbindung mit ungesättigten Diborverbindungen ist nichts über Reaktionen von Iminoboranen mit Carbenen bekannt.^[8] Hier berichten wir über Reaktionen von Di-*tert*-butyliminoboran (**1**) mit drei Singulettcarbenen.

Die Reaktionen von **1** mit äquimolaren Mengen von Alkyl(amino)carben (CAAC) bzw. Me_2IPr in Pentan bei -45°C

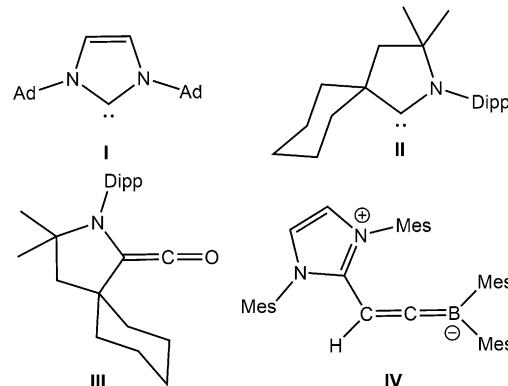
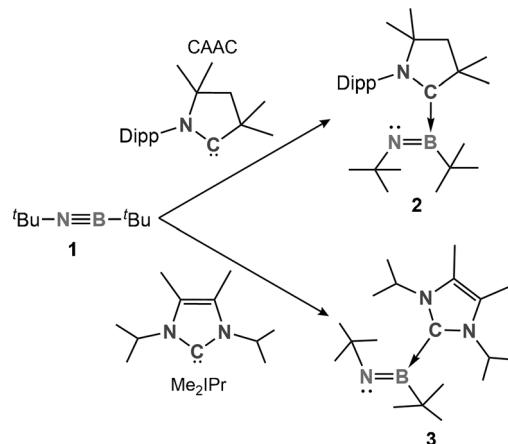


Abbildung 1. Stabile NHCs und ihre Reaktionen mit Dreifachbindungen. Ad = Adamantyl, Dipp = 2,6-Diisopropylphenyl, Mes = 2,4,6-Tri-methylphenyl.

lieferten die Addukte **2** bzw. **3** in hohen Ausbeuten (95 %; Schema 1). Vergleichbar zur Bildung von **III** und **IV**, führte auch hier der Angriff des Carbens am elektropositiven Ende der Dreifachbindung zu einer Verschiebung eines π -Elektronenpaares aus seinem ursprünglichen Orbital zum anderen Ende des Moleküls. Beide Verbindungen erwiesen sich als überaus empfindlich gegen Luft und Feuchtigkeit, können aber über mehrere Wochen unter Argon bei -45°C ohne Zersetzung aufbewahrt werden.



Schema 1. Synthese von **2** und **3** bei -45°C in *n*-Pentan.

Die $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektren von **2** und **3** zeigen Signale bei $\delta = 22$ bzw. 24 ppm, die gegenüber dem von **1** ($\delta = 5$ ppm) deutlich zu tiefem Feld verschoben sind. In beiden Fällen belegen die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren das Verschwinden des Carbensignals zugunsten einer neuen Resonanz bei $\delta = 194.1$ (**2**) bzw. $\delta =$

[*] Prof. Dr. H. Braunschweig, Dr. W. C. Ewing, Dr. K. Geetharani, M. Schäfer
Institut für Anorganische Chemie
Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
E-Mail: h.braunschweig@mail.uni-wuerzburg.de
Homepage: <http://www-anorganik.chemie.uni-wuerzburg.de/Braunschweig/index.html>

[**] K.G. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Postdoktorandenstipendium. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für großzügige finanzielle Unterstützung sowie Heidi Schneider für die Überlassung von NHC-Liganden.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201409699> zu finden.

164.8 ppm (**3**). Gleiches zeigen die IR-Spektren von **2** und **3** nicht mehr die $\text{B}\equiv\text{N}$ -Streckschwingungsbande^[9] bei $\tilde{\nu}=2018 \text{ cm}^{-1}$, sondern eine neue $\text{B}=\text{N}$ -Schwingung bei $\tilde{\nu}=1666$ (**2**) bzw. 1556 cm^{-1} (**3**). Sowohl die ^{11}B -NMR-Verschiebung als auch die $\text{B}=\text{N}$ -Streckschwingung stimmen qualitativ mit denen der DFT-Analyse (Tabelle S1, S: Hintergrundinformationen) überein.

Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse wurden von kalten, konzentrierten Lösungen von **2** und **3** erhalten.^[21] Die Ergebnisse belegen die Koordination des CAAC bzw. NHC an das Boratom des Iminoborans (Abbildung 2). Der wohl

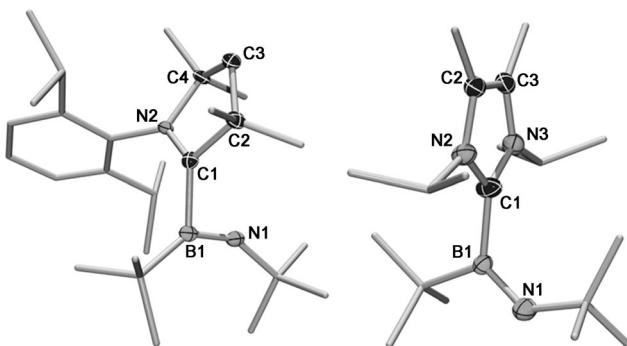


Abbildung 2. Molekülstrukturen von **2** (links) und **3** (rechts). Thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome und einige Ellipsoide wurden weggelassen. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: **2**: B1–N1 1.330(2), B1–C1 1.660(3), N2–C1 1.336(2), N2–C4 1.5257(19), C4–C3 1.529(2), C3–C2 1.547(3), C1–C2 1.549(2); N1–B1–C1 93.9(1), N2–C1–C2 107.51(14), N2–C4–C3 99.36(13), C4–C3–C2 106.56(13). **3**: B1–N1 1.340(5), B1–C1 1.648(4); N1–B1–C1 123.7(3), N2–C1–B1 126.1(2).

auffälligste Unterschied zwischen beiden Strukturen beruht auf der konformativen Stellung der beiden großen *tert*-Butylgruppen in Bezug auf die $\text{B}=\text{N}$ -Bindung. In **3** zeigen beide Gruppen die erwartete *trans*-Konfiguration, während sie sich in **2** auf derselben Seite der $\text{B}=\text{N}$ -Bindung befinden. Außerdem misst der N1–B1–C1-Winkel in **3** 123.7(3) $^\circ$ und liegt somit im erwarteten Bereich für dreifach koordiniertes Bor, ist aber in **2** mit 93.9(1) $^\circ$ viel spitzer. Diese scheinbar merkwürdige Geometrie von **2** wird durch DFT-Rechnungen erklärt, die eine deutliche Wechselwirkung zwischen dem freien Elektronenpaar am Stickstoffatom der $\text{B}=\text{N}$ -Einheit und dem leeren p-Orbital am Carbenzentrum des CAAC (Abbildung S1) anzeigen. Der C1–N1-Abstand beträgt 2.196 \AA , und die Natural-Bond-Orbital(NBO)-Analyse von **2** deutet eine schwache Bindung mit einem Wiberg-Bindungsindex von 0.29 an. Der B–N-Abstand in **2** (1.330(2) \AA) und **3** (1.340(5) \AA) ist wegen der verringerten Bindungsordnung etwas größer als in **1** (1.258(4) \AA).^[9] Die trigonal-planare Geometrie des Boratoms in beiden Komplexen wird durch die Bindungswinkelsumme von je 360 $^\circ$ belegt.

Die Reaktion von **1** mit 1,3-Bis(isopropyl)imidazol-2-yliden (IPr) bei -45°C zeigte zunächst ein Signal bei $\delta=23$ ppm im ^{11}B -NMR-Spektrum, das langsam einer neuen Resonanz bei $\delta=42$ ppm wich. Schließlich wurde ein weißer Feststoff isoliert, der ein Singulett für ein Proton bei $\delta=$

4.61 ppm im ^1H -NMR-Spektrum (N–H) sowie ein Signal für freies Carben (C2) bei $\delta=210.2$ ppm im ^{13}C -NMR-Spektrum zeigte. Diese Daten lassen darauf schließen, dass nicht das erwartete Addukt, sondern ein freies Carben gebildet wurde, an dessen Rückgrat sich **1** in eine C–H-Bindung insertiert hat. Eine Röntgenstrukturanalyse belegt dies und zeigt das durch Insertion an der 4-Position von IPr gebildete Aminoboran **5** (Abbildung 3 b).^[21] DFT/GIAO-Berechnungen des vermute-

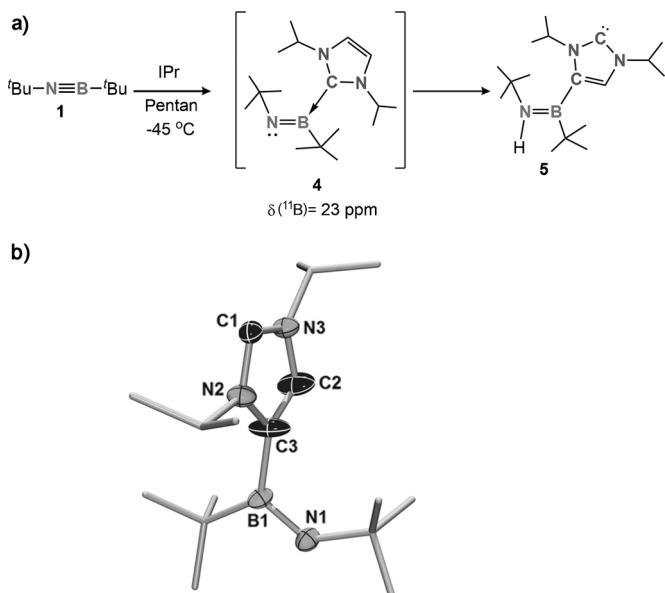
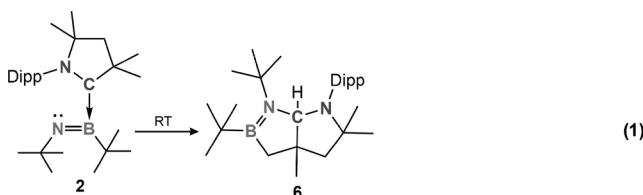


Abbildung 3. a) Synthese von **5**. b) Molekülstruktur von **5**. Thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome und einige Ellipsoide wurden weggelassen. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: B1–N1 1.397(1), B1–C3 1.621(7); N1–B1–C3 119.1(4), N2–C3–B1 126.1(4).

ten Intermediates (**4**) sagen in guter Übereinstimmung mit dem zunächst beobachteten ^{11}B -NMR-Signal bei $\delta=23$ ppm eine Resonanz bei $\delta=24$ ppm voraus, was den in Abbildung 3a gezeigten Reaktionsverlauf stützt (siehe Abbildung S2 mit Rechnungen zur Umlagerung). Die Rechnungen ergaben, dass **5** energetisch um 4.1 kcal mol $^{-1}$ günstiger als ein normales Carben-BN-Addukt (wie **2** und **3**) ist. **5** ist luft- und feuchtigkeitsempfindlich und dissoziiert im Festkörper bei -35°C innerhalb weniger Tage unter spontaner Bildung von dimerisiertem 1,3-Diaza-2,4-diboretidin^[10] und freiem Carben ($\Delta G=-5.8 \text{ kcal mol}^{-1}$; Tabelle S2).

Die Funktionalisierung metallfreier NHCs durch Wanderung von Gruppen, die vermutlich zunächst am Carbenzentrum koordiniert waren, zum Rückgrat ist bekannt. Gates et al. berichteten 2009 über eine solche Umlagerung bei der Reaktion eines Phosphaalkens mit einem NHC unter Bildung eines 4-Phosphanylcarbens.^[11] Silylierung an C4 wurde ebenfalls nach Wanderung eines Silylsubstituenten zum NHC-Rückgrat beobachtet,^[12] und ähnliche Vorgänge wurden von Arduengo et al. für die Chlorierung des Rückgrats mit CCl_4 verantwortlich gemacht.^[13] **5** ist das erste Beispiel für ein NHC mit einem Aminoboransubstituenten in 4-Position, und wir untersuchen zurzeit seine Reaktivität.

Wie erwähnt sind die Addukte **2** und **3** oberhalb von -45°C nicht stabil.^[14] Im Fall von **3** wurde die Dissoziation des Carbens unter nachfolgender Cyclodimerisierung von **1** in Übereinstimmung mit Rechnungen zu diesem spontanen Prozess ($\Delta G = -16.0 \text{ kcal mol}^{-1}$; Tabelle S2) beobachtet. Bei Raumtemperatur erfuhr **2** eine intramolekulare Cyclisierung zum Azaborolidin **6** [Gl. (1)]. Das $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum von **6** zeigt ein breites Signal bei $\delta = 51 \text{ ppm}$, das im erwarteten Bereich für ähnliche cyclische Borane liegt^[15] und dem mit DFT/GIAO berechneten $^{11}\text{B-NMR}$ -Signal der optimierten Struktur von **6** entspricht ($\delta = 54 \text{ ppm}$; Tabelle S1). In Übereinstimmung mit dieser Struktur zeigen die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **6** eine Aufspaltung der Methylresonanzen in drei Singulets bei $\delta = 1.57, 1.28$ und 0.84 ppm , ein Methylenproton bei $\delta = 1.99 \text{ ppm}$ sowie eine einzelne $\text{C}_{\text{Carben}}\text{-H}$ -Resonanz bei $\delta = 5.19 \text{ ppm}$. Abbildung S3 zeigt einen Vorschlag für den Mechanismus dieser Umwandlung.



Farblose Kristalle von **6** wurden aus einer gesättigten *n*-Pentanlösung bei -30°C erhalten und röntgenstrukturanalytisch untersucht (Abbildung 4).^[21] Der B1-N2-Abstand von **6** ($1.418(2) \text{ \AA}$) liegt im typischen Bereich für B=N-Bindungen, und der B1-C26-Abstand von $1.588(2) \text{ \AA}$ ist deutlich kleiner als die Carben-Bor-Bindung in **2** ($1.660(3) \text{ \AA}$), was auf den formalen Übergang der dativen in eine konventionelle kovalente Bindung schließen lässt. Während intramolekulare Umlagerungen dieses Typs in der Chemie von NHCs relativ gängig sind, wurde erst von einem Beispiel für ein CAAC berichtet.^[16]

Die Literatur über fünfgliedrige Azaboracycloalkane ist recht dürrig und weist nur wenige Beispiele für deren Syn-

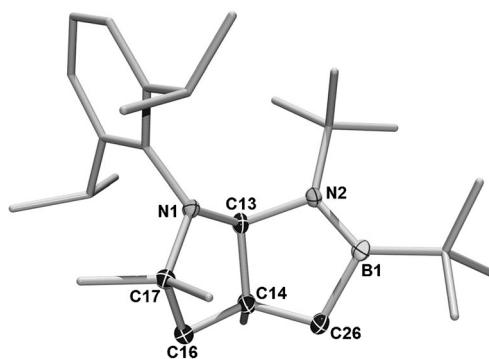
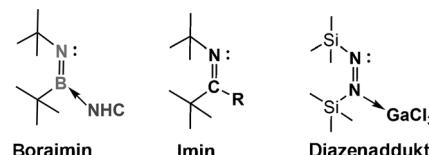


Abbildung 4. Molekülstruktur von **6**. Thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome und einige Ellipsoide wurden weggelassen. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^{\circ}$]: B1–N2 1.418(2), C13–C14 1.552(2), B1–C26 1.588(2), C13–N1 1.477(2), C17–N1 1.500(2), C14–C26 1.542(2), C14–C16 1.528(2); N1–C13–N2 115.8(1), C13–N2–B1 111.6(1), N2–B1–C26 106.9(1).

these auf.^[17] In diesem Zusammenhang stellt die oben genannte intramolekulare Umlagerung eines CAAC-Iminoboran-Addukts einen eleganten Weg zu 1,2-Azaborolidinen dar.

Wir haben hier die ersten Beispiele zuvor unbekannter Iminoboran-Carben-Addukte^[18] sowie eines neuen BN-funktionalisierten Carbens vorgestellt. Die Addukte **2** und **3** sind Mitglieder einer neuen Gruppe von Verbindungen, in denen Bor und ein Zwei-Elektronen-Donor (wie NHC) Kohlenstoff und einen Ein-Elektronen-Donor ersetzen und die so anorganische Analoga konventioneller ungesättigter organischer Funktionalitäten bilden. Die Strukturähnlichkeiten zwischen diesen organischen Gruppen und ihren Boranaloga scheinen sich nicht auf entsprechende Verbindungen der schweren Gruppe-14-Elemente zu erstrecken, die zu schwachen π -Bindungen und der Bildung freier Elektronenpaare am schwereren Element neigen.^[19]

Die kürzliche Charakterisierung des Lewis-Säure-Addukts eines Diazens^[20] stützt dieses Konzept der Konstruktion



isoelektronischer Verbindungen aus leichteren p-Blockelementen. Es scheint nicht zu weit hergeholt, **2** und **3** als Boraimine und somit als strukturelle und isoelektronische Gegenstücke der konventionellen Iminfunktion zu beschreiben. Die Umlagerungen bei Raumtemperatur, die zu **5** und **6** führen, erweitern den Bestand funktionalisierter Carbene für weitere Umsetzungen und Synthesen (im Fall von **5**) und ebnen einen neuen Weg zu 1,2-Azaborolidinen (so wie **6**).

Eingegangen am 2. Oktober 2014
Online veröffentlicht am 4. Dezember 2014

Stichwörter: Bor · Carbene · Iminoboranaddukte · Umlagerungen

- [1] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. J. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363.
- [2] Übersichtsartikel zur Verwendung stabiler Carbene: a) C. D. Martin, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 3020–3030; b) Y. Wang, G. H. Robinson, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 337–345; c) H. D. Velazquez, F. Verpoort, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7032–7060; d) D. Martin, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 389–399; e) D. Martin, M. Melaimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Organometallics* **2011**, *30*, 5304–5313; f) M. Melaimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8810–8849; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8992–9032; g) W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290–1309; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1342–1363; h) D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39–91.
- [3] V. Lavallo, Y. Canac, C. Präsang, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5705–5709; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5851–5855.

- [4] G. D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadieu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2007**, *316*, 439–441.
- [5] R. Bertermann, H. Braunschweig, C. K. L. Brown, A. Damme, R. D. Dewhurst, C. Hörl, T. Kramer, I. Krummenacher, B. Pfaffinger, K. Radacki, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 97–99.
- [6] Hintergrundinformation zu Iminoboranen: a) P. Paetzold, *Adv. Inorg. Chem.* **1987**, *31*, 123–170; b) H. Nöth, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1603–1623; *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1664–1684.
- [7] Speziellere Beispiele zur Reaktivität von Iminoboranen: a) P. Paetzold, *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 345–350; b) P. Paetzold, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1994**, *93–94*, 39–50; c) U. Braun, B. Böck, H. Nöth, I. Schwab, M. Schwartz, S. Weber, U. Wietelmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3612–3628; d) D. Männig, H. Nöth, I. Schwab, M. Schwartz, S. Weber, U. Wietelmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 998–999; *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 979–980; e) E. Bulak, G. E. Herberich, I. Manners, H. Mayer, P. Paetzold, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 958–959; *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 964–965; f) E. Bulak, P. Paetzold, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1277–1278; g) P. Paetzold, D. Hahnfeld, U. Englert, W. Wojnowski, B. Drechezewski, Z. Pawelec, L. Walz, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1073–1078; h) P. Paetzold, D. Hahnfeld, U. Englert, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1079–1081; i) P. Paetzold, K. Delpy, R. P. Hughes, W. A. Herrmann, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 1724–1725; j) H. Braunschweig, A. Damme, J. O. C. Jimenez-Halla, B. Pfaffinger, K. Radacki, J. Wolf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10034–10037; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10177–10180; k) H. Braunschweig, K. Geetharani, J. O. C. Jimenez-Halla, M. Schäfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3500–3504; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 3568–3572.
- [8] a) J. Böhnke, H. Braunschweig, W. C. Ewing, C. Hörl, T. Kramer, I. Krummenacher, J. Mies, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9082–9085; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 9228–9231; b) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, *336*, 1420–1422; c) P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9931–9934; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10069–10073; d) 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.
- [9] P. Paetzold, C. von Plothoa, G. Schmid, R. Boese, B. Schrader, D. Bougeard, U. Pfeiffer, R. Gleiter, W. Schäfer, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1089–1102.
- [10] a) U. Höbel, H. Nöth, H. Prigge, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 325–337; b) W. Beck, W. Becker, H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 2883–2897.
- [11] a) J. I. Bates, P. Kennepohl, D. P. Gates, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9844–9847; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 10028–10031; b) J. I. Bates, D. P. Gates, *Organometallics* **2012**, *31*, 4529–4536.
- [12] a) H. Y. Cui, Y. J. Shao, X. F. Li, L. B. Kong, C. M. Cui, *Organometallics* **2009**, *28*, 5191–5195; b) R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, M. Granitzka, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10018–10020.
- [13] A. J. Arduengo, F. Davidson, H. V. R. Dias, J. R. Goerlich, D. Khasnis, W. J. Marshall, T. K. Praasha, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12742–12749.
- [14] Die Carben-Iminoboran-Bindungen in **2–4** sind alle relativ schwach. Die Berechnung der ΔG_{298} -Werte für die Dissoziation von **2–4** belegt die Instabilität der Addukte bei Raumtemperatur. Die berechneten Dissoziationsenergien finden sich in Tabelle S1.
- [15] J. Münster, P. Paetzold, E. Schröder, H. Schwan, T. von Benignes-Mackiewicz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 2641–2651.
- [16] K. C. Mondal, P. P. Samuel, H. W. Roesky, R. R. Aysin, L. A. Leites, S. Neudeck, J. Lübben, B. Dittrich, N. Holzmann, M. Hermann, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8919–8922.
- [17] a) G. B. Butler, G. L. Statton, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 518; b) G. B. Butler, G. L. Statton, W. Brey, Jr., *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 4194–4198; c) C. L. McCormick, G. B. Butler, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 2803–2808; d) R. M. Adams, F. D. Poholsky, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 640–641; e) E. P. Mayer, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1551–1557.
- [18] Während der Erstellung dieses Manuskripts berichteten Bertrand und Stephan über ein Molekül mit Borainminstruktur, das jedoch auf anderem Weg hergestellt wurde: F. Dahchek, D. Martin, D. W. Stephan, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13159–13163; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 13375–13379.
- [19] a) P. P. Power, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3463–3503; b) R. C. Fischer, P. P. Power, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3877–3923.
- [20] W. Baumann, D. Michalik, F. Reiß, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3250–3253; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 3314–3318.
- [21] CCDC 1024624 (**2**), 1024641 (**3**), 1024639 (**5**) und 1024628 (**6**) 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.