



Stabilisierung von anorganischem Acetylen, HBNH, mithilfe flankierender koordinativer Wechselwirkungen

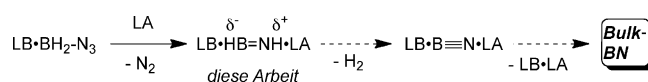
Anindya K. Swarnakar, Christian Hering-Junghans, Koichi Nagata, Michael J. Ferguson, Robert McDonald, Norihiro Tokitoh und Eric Rivard*

Abstract: Ein stabiler Donor-Akzeptor-Koordinationskomplex des schwer greifbaren Stamm-Iminoborans HBNH (ein strukturelles Analog von Acetylen) wird beschrieben. Diese Spezies wurde durch eine thermisch induzierte N₂-Eliminierung/1,2-H-Migration generiert, ausgehend von einem Hydrido(azido)boran-Addukt NHC·BH₂N₃ (NHC = N-heterocyclisches Carben) in der Gegenwart eines fluorierten Triarylborans. Der Mechanismus dieses Prozesses wurde mithilfe von Berechnungen und Isotopenmarkierungsstudien untersucht. Diese Umwandlung stellt eine neue und potentiell modulare Route zu ungesättigten anorganischen Baueinheiten für fortgeschrittene Materialien dar.

Iminoborane (RB≡NR) sind isoelektronisch zu den Alkinen, zeigen jedoch eine wesentlich größere Reaktivität aufgrund der höheren Polarität der B-N-Bindung^[1,2] und unterliegen demzufolge einer Selbstoligomerisierung im Fall kleinerer R-Gruppen.^[3] Dies wird am Beispiel des Stamm-Iminoborans HBNH deutlich, welches nur in kondensierter Phase als sein ikonisches Trimer Borazin, [BHNH]₃, existiert (auch als „anorganisches Benzol“ bezeichnet).^[4] Trotz dieser Herausforderungen, ist monomeres HBNH von besonderem fundamentalem Interesse und wurde bisher nur durch Matrixisolation unterhalb 40 K isoliert.^[5,6] Des Weiteren ist HBNH sehr wahrscheinlich ein Schlüsselintermediat in der laserinduzierten Synthese von nanodimensionalem Bornitrid (BN) durch die Dehydrierung von H₃N·BH₃,^[7] aufgrund seiner Isolationseigenschaften und der Fähigkeit, harschen äußeren Einflüssen zu widerstehen, ist Bornitrid von großem Wert für die Materialwissenschaften.^[8] Aktuelle Durchbrüche in den Laboratorien von Bertrand, Braunschweig und Stephan haben gezeigt, dass N-heterocyclische Carbene (NHCs) und cyclische Alkylaminocarbene (CAACs) an funktionalisierte Iminoborane wie ClBNSiMe₃ und tBuBNtBu in 1:1-Addukten LB·RB≡NR' (LB = Lewis-Base) binden können.^[9]

Hier verwenden wir eine Donor-Akzeptor-Methode,^[10] um das erste stabile molekulare Addukt von HBNH zu iso-

lieren. Im Besonderen ist das Stamm-Iminoboran zwischen einer Lewis-basischen (LB) und Lewis-sauren (LA) Einheit „eingefangen“, um einen stabilen Komplex der Form LB·HB≡NH·LA zu erhalten, der ebenso als formales frustriertes Lewis-Paar (FLP) angesehen werden kann,^[11] welches mit HBNH interagiert. Es wird erwartet, dass mithilfe überlegter Modifizierung der LB- und LA-Endgruppen eine Route zu Bornitrid in der flüssigen Phase eröffnet wird, durch die milde Dehydrierung von LB·HB≡NH·LA und der anschließenden Freisetzung von BN (Schema 1),^[12] typischer-



Schema 1. Potentielle Route zu Bulk-Bornitrid mithilfe eines HBNH-Addukts; LA = Lewis-Säure, LB = Lewis-Base.

weise wird BN bei Temperaturen oberhalb 900 °C hergestellt.^[8] Hier führen wir ebenso eine allgemeine Methode zur Knüpfung von B-N-Mehrfachbindungen (und möglicherweise anderer Element-Stickstoff-Bindungen) ein, welche den energetisch bevorzugten Verlust von N₂ ausgehend von einer anorganischen Hydridoazid-Vorstufe nutzt.^[13] Schlüsselintermediate „auf dem Weg“ zu unserem LB·HB≡NH·LA-Komplex wurden isoliert und strukturell charakterisiert, und der Mechanismus der Iminoboran-Adduktbildung wurde mit Berechnungen und Isotopenmarkierungsstudien untersucht.

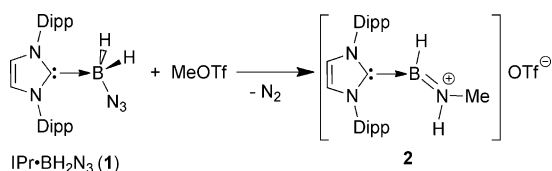
Das zentrale Element dieser Studie, der N₂-Eliminierungsprozess, wurde bei einem Versuch, das elektrophile Azidoboran-Addukt IPr·B(OTf)₂N₃ herzustellen, entdeckt. Dabei wurden zwei Äquivalente MeOTf^[14] zum bekannten Azidoboran IPr·BH₂N₃ (**1**) hinzugefügt (IPr = [(HCNDipp)₂C], Dipp = 2,6-iPr₂C₆H₃; OTf⁻ = OSO₂CF₃).^[15] Es wurde antizipiert, dass die Reduktion von IPr·B(OTf)₂N₃ in einer instabilen Bor(I)-Spezies resultieren würde, die dann nach der Eliminierung von N₂ oligomere Addukte von [IPr·(BN)]_x geben würde.^[16] Allerdings, wurde bei der Reaktion von IPr·BH₂N₃ (**1**) mit MeOTf eine Gasentwicklung beobachtet und ein neues Produkt gebildet, das eine Stickstoff-gebundene Methylgruppe enthält. Dieses Produkt ist in Lösung bei Raumtemperatur nicht stabil. Jedoch konnten bei -35 °C farblose Kristalle für Röntgenbeugungsexperimente erhalten werden, welche die Bildung des formalen Boraiminium-Adduktes [IPr·HB≡NH(Me)]OTf (**2**) offenlegten (Schema 2; Abbildung 1).

In der Festphase nimmt Verbindung **2** eine trans-HBNH-Konfiguration mit einem B-N-Abstand von 1.361(5) Å an. Dieser Wert ist leicht verlängert verglichen mit den B=N-

[*] A. K. Swarnakar, Dr. C. Hering-Junghans, Dr. M. J. Ferguson, Dr. R. McDonald, Prof. Dr. E. Rivard
Department of Chemistry, University of Alberta
11227 Saskatchewan Drive, Edmonton, Alberta, T6G 2G2 (Canada)
E-Mail: erivard@ualberta.ca
Homepage: <http://www.chem.ualberta.ca/~erivard/>
K. Nagata, Prof. Dr. N. Tokitoh
Institute for Chemical Research, Kyoto University
Uji, Kyoto, 611-0011 (Japan)



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201504867> zu finden.



Schema 2. Synthese von **2** ausgehend von **1** und MeOTf; das Hinzufügen von weiteren Äquivalenten MeOTf zu **1** lieferte das gleiche Produkt.

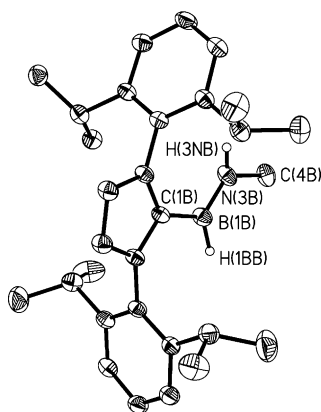
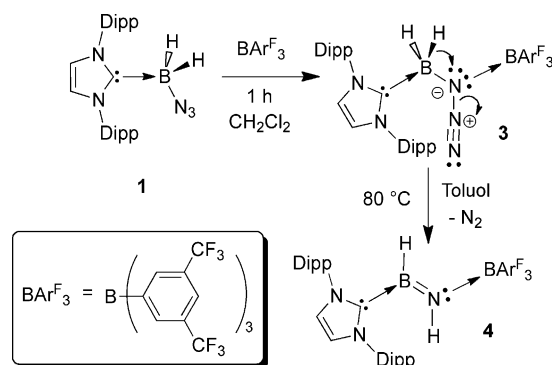


Abbildung 1. Molekülstruktur von [IPr-BH=N(Me)]OTf (**2**), Schwingungsellipsoide bei 30%; alle Kohlenstoff-gebundenen Wasserstoffatome und das OTf[−]-Anion sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°], Parameter eines zweiten Moleküls in der asymmetrischen Einheit in eckigen Klammern: C(1B)–B(1B) 1.574(5) [1.568(5)], B(1B)–N(3B) 1.366(5) [1.361(5)], N(3B)–C(4B) 1.478(5) [1.460(5)]; C(1B)–B(1B)–N(3B) 121.3(4) [122.1(4)].

Doppelbindungen in den zuvor erwähnten CAAC- und NHC-Iminoboran-Addukten LB-RBNR' [1.300(3)–1.340(5) Å].^[9] Die C_{IPr}-B-Wechselwirkung in **2** [1.571(7) Å] zeigt annähernd den gleichen Wert (innerhalb des experimentellen Fehlers (3σ)) wie die verwandte koordinative Bindung in CAAC·BrB=NSiMe₃ [1.606(4) Å],^[9b] was auf eine ähnliche C-B-Bindungsumgebung in beiden Spezies hindeutet.

Verbindung **2** kann als NHC-Addukt von methyliertem HBNH angesehen werden, und demzufolge sollte dieses N₂-Eliminierung/1,2-H-Migrationsprotokoll, wie in Schema 1 dargestellt, auf weitere Lewis-saure Einheiten ausgeweitet werden können.^[17] Aufgrund unserer bisherigen Erfolge bei der Anwendung von W(CO)₅ als Lewis-Säure^[10c,d,h] wurde IPr-BH₂N₃ (**1**) mit THF·W(CO)₅ kombiniert, es lief jedoch keine Reaktion ab. Glücklicherweise bindet das sterisch anspruchsvolle fluoridierte Boran BAR^F₃ (Ar^F=3,5-C₆H₃-(CF₃)₂)^[18] an die Azid-Einheit in **1** und bringt IPr-BH₂N₃·BAR^F₃ (**3**) als einen farblosen Feststoff hervor (Schema 3, Abbildung 2).

Das auffälligste Strukturmerkmal von IPr-BH₂N₃·BAR^F₃ (**3**) ist die substantielle Verkürzung der terminalen N(4)–N(5)-Bindung [1.134(2) Å] im Vergleich mit der internen N(3)–N(4)-Verknüpfung [1.253(2) Å], was mit einer Akkumulierung von Dreifachbindungscharakter übereinstimmt. Interessanterweise bleiben die Bindungslängen und die Gesamtgeometrie der H₂B–N₃-Einheit in **3** im Vergleich mit der Vorstufe IPr-BH₂N₃ (**1**) unverändert.^[15] Zusätzlich zu der B-



Schema 3. Herstellung des Azidoborans **3** und dessen Umwandlung in den Iminoboran-Komplex **4**; für dazugehörige ¹⁵N- und ²H-Markierungsstudien, siehe die Hintergrundinformationen.

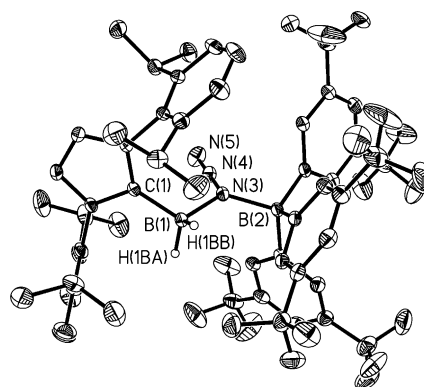


Abbildung 2. Molekülstruktur von IPr-BH₂N₃·BAR^F₃ (**3**), Schwingungsellipsoide bei 30%; alle Kohlenstoff-gebundenen Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: C(1)–B(1) 1.610(2), B(1)–N(3) 1.599(2), N(3)–N(4) 1.253(2), N(4)–N(5) 1.134(2), N(3)–B(2) 1.656(2); N(5)–N(4)–N(3) 177.68(18).

H-Schwingungsbande bei 2467 cm^{−1}, wurde eine diagnostische Azid-IR-Bande ν(N₃) bei 2134 cm^{−1} für **3** festgestellt, was gut mit den verwandten Schwingungen von 2189 und 2175 cm^{−1} im bis-silylierten Azid [(Me₃Si)₂NNN]B(C₆F₅)₄ übereinstimmt.^[19] IPr-BH₂N₃·BAR^F₃ (**3**) zersetzt sich bei Raumtemperatur langsam, sowohl in Lösung (innerhalb 24 h) als auch im Festkörper (4 Tage). Daraus resultierend beschlossen wir die Thermolyse von **3** genauer zu untersuchen.

Die vollständige Umsetzung von IPr-BH₂N₃·BAR^F₃ (**3**) zu einem neuen Carben-haltigen Produkt wurde durch das Erhitzen einer Toluol-Lösung von **3** auf 80 °C für 12 h erreicht.^[20] Der resultierende hoch lipophile farblose Feststoff lieferte ein IR-Spektrum ohne eine Azidbande, was darauf schließen ließ, dass eine N₂-Eliminierung stattgefunden hat. Des Weiteren zeigten sich schwache ν(N–H)- und ν(B–H)-Schwingungen bei jeweils 3370 und 2511 cm^{−1}, während die entsprechenden N–H- und B–H-Resonanzen des finalen Produkts im ¹H{¹¹B}-NMR-Spektrum bei 5.44 und 4.00 ppm im Integrationsverhältnis von 1:1 lokalisiert wurden. Die N–H-Einheit erscheint als Dublett-Resonanz aufgrund einer ³J_{HHT}-Kupplung mit der benachbarten B–H-Gruppe, was die Bildung eines Iminoborans mit der Formulierung HBNH stützt.

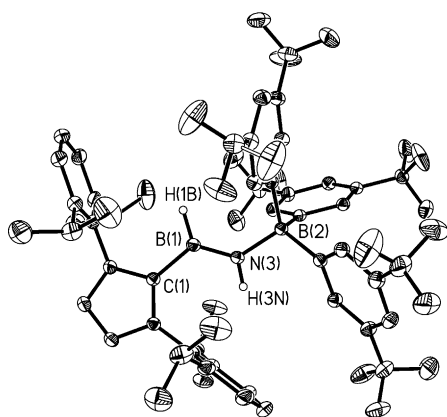


Abbildung 3. Molekülstruktur von IPr·HB=NH·BARF₃ (**4**); Schwingungsellipsoide bei 30%; alle Kohlenstoff-gebundenen Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: C(1)–B(1) 1.596(2), B(1)–N(3) 1.364(2), N(3)–B(2) 1.5708(18); C(1)–B(1)–N(3) 123.45(13), B(1)–N(3)–B(2) 130.72(12), N(3)–B(1)–H(1B) 122.3(10), B(1)–N(3)–H(3N) 117.3(12).

Röntgenkristallographie identifizierte das Produkt eindeutig als den Donor-Akzeptor-Iminoborankomplex IPr·HB=NH·BARF₃ (**4**) (Schema 3, Abbildung 3). Der zentrale B–N-Abstand im Iminoboran **4** ist 1.364(2) Å und stimmt mit der Gegenwart einer Doppelbindung überein ($\Sigma r_{\text{kov}}(\text{B}=\text{N}) = 1.38 \text{ Å}$).^[21] Die abschließenden IPr- und BARF₃-Einheiten in **4** bilden einen sterischen Mantel um das zentrale HB=NH-Element und helfen, eine *trans*-Geometrie des Kerns zu erzwingen [C(1)–B(1)–N(3)–B(2) Torsionswinkel = 179.26(12)°], was die intramolekularen IPr...BARF₃-Abstoßungen minimiert. Der C_{IPr}–B-Abstand in **4** von 1.596(2) Å ist kürzer als die dative C–B-Wechselwirkung in ImiPr₂·*t*BuB=N*t*Bu [1.648(2) Å; ImiPr₂=(HCN*i*Pr)₂C].^[9c] Dies verdeutlicht den geringeren sterischen Anspruch der HBNH-Einheit in **4**. Die terminale N–BARF₃-Bindung in **4** ist 1.5708(18) Å und liegt im Bereich der B–N-Einfachbindungen in IPr·BH₂NH₂BH₃ [1.540(3)–1.605(2) Å],^[22] interessanterweise ist die abschließende N–BARF₃-Wechselwirkung in IPr·BH₂N₃·BARF₃ (**3**) 1.599(2) Å.^[23]

Wie in Schema 3 dargestellt, wird angenommen, dass sich die Bildung von **4** über eine N₂-Eliminierung ausgehend von **3** und eine anschließende 1,2-Hydridverschiebung von Bor zu Stickstoff vollzieht (siehe unten). Ein verwandter Prozess wurde von Paetzold beobachtet,^[1a] der Iminoborane mithilfe einer Alkylgruppenmigration (R₂N–B(R')–N → R₂N–B≡N–R') herstellte, was transiente Boranitrene involviert.^[24] Cummins und Fox beobachteten ebenso eine Stickstoff-Freisetzung aus dem Azidoboratsalz *n*Bu₄N[(N₃)B(C₆F₅)₃] in der Gegenwart eines (THF)U[N(*t*Bu)Ar]₃-Komplexes (Ar = 3,5-Me₂C₆H₃) wobei das Uran(V)-nitrid *n*Bu₄N[(F₅C₆)₃B·N=U[N(*t*Bu)Ar]₃] erhalten wurde.^[25]

Um einen Einblick in den Mechanismus der Bildung von IPr·HB=NH·BARF₃ (**4**) zu gewinnen, wurde das Deuterium-markierte Analog IPr·BD₂N₃·BARF₃ (**3-d**) hergestellt (Schema 3). Die anschließende Thermolyse von **3-d** bei 80 °C ergab das Isotopomer IPr·DB=ND·BARF₃ (**4-d**), welches mithilfe von NMR- und IR-Spektroskopie analysiert wurde und die Bildung in einem 1,2-H-Migrationsprozess stützt. Die

Geschwindigkeit der Umwandlung von **3** in **4** wurde mit NMR-Spektroskopie verfolgt (75 °C, C₆D₆) und offenbarte eine Konzentrationsabhängigkeit von IPr·BH₂N₃·BARF₃ (**3**) erster Ordnung. Bemerkenswerterweise ergab die Thermolyse des Deuteriumanalogs **3-d** keinen wahrnehmbaren kinetischen H/D-Isotopeneffekt (Abbildung S4 in den Hintergrundinformationen),^[26] was darauf hindeutet, dass die Freisetzung von N₂ und die Bildung eines transienten Nitrens der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.

Um die Aufnahme eines ¹⁵N{¹H}-NMR-Spektrums zu erleichtern, wurde das ¹⁵N-markierte Addukt IPr·HB=¹⁵NH·BARF₃ als eine 1:1-Mischung mit nichtmarkiertem **4** (Schema S2) hergestellt. Interessanterweise lieferte die ¹⁵N–H-Gruppe in IPr·HB=¹⁵NH·BARF₃ eine Resonanz als Dublett von Dubletts im ¹H-NMR-Spektrum (Abbildung 4) mit

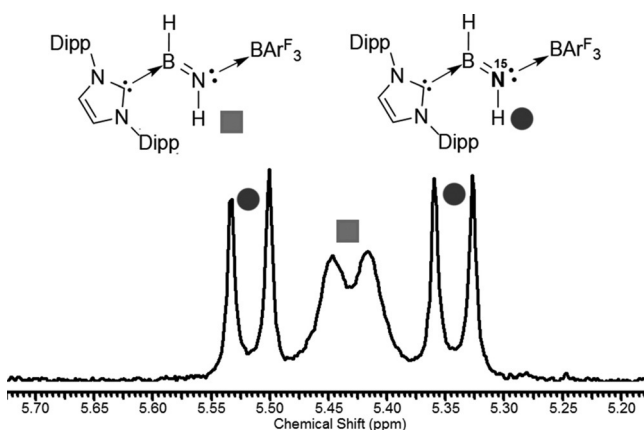


Abbildung 4. ¹H{¹⁵N}-NMR-N–H-Resonanz einer 1:1-Mischung von IPr·HB=¹⁵NH·BARF₃ und **4**.

einem ¹J_{H-¹⁵N}-Wert von 69.6 Hz; zum Vergleich, die NH₂-Gruppe in 4-Nitroanilin zeigt einen ¹J_{H-¹⁵N}-Wert von 86.3 Hz.^[27] Die ¹⁵N{¹H}-NMR-Resonanz für **4-N15** wurde bei 155.4 ppm lokalisiert und ist im Vergleich zu der ¹⁵N-NMR-Resonanz im Borazin [HBNH]₃ (–278 ppm) zu tiefem Feld verschoben.^[28]

Um die Bindungssituation und die Trends in der Reaktivität besser zu verstehen, wurden Berechnungen durchgeführt (pbe0/cc-pVDZ-Niveau).^[26] Eine NBO-Analyse (natural bond orbital) von IPr·BH₂N₃ (**1**) zeigt eine hohe negative Partialladung von –0.54 des internen N_{Azid}-Atoms, was den elektrophilen Angriff an dieser Stelle durch MeOTf und BARF₃ erklärt. Innerhalb IPr·BH₂N₃·BARF₃ (**3**) zeigt der Boran-gebundene Stickstoff (N(3) in Abbildung 2) signifikanten Charakter eines freien Elektronenpaares. Dies stimmt mit einer mesoionischen Form überein, wie sie in Schema 3 gezeichnet ist. Die berechneten Energien für die Umwandlung von **3** in IPr·HB=NH·BARF₃ (**4**) sind –64.5 kcal mol^{–1} (Δ*H*^o(298 K)) und –75.6 kcal mol^{–1} (Δ*G*^o(298 K)), während die Energiebarriere für die Eliminierung von N₂ ausgehend von **3** auf 31.3 kcal mol^{–1} abgeschätzt wurde.^[26,29] Eine NBO-Analyse zeigt, dass das zentrale HB=NH-Fragment in **4** eine Ladung von –0.13 besitzt. Die B–N-Verknüpfung in **4** kann als Doppelbindung formuliert werden, die eine signifikante

Polarisierung der σ - und π -Komponente hin zu N (jeweils 78 %) aufweist. Darüber hinaus stützt der Wiberg-Bindungsindex (WBI) für diese Bindung (1.32) die Gegenwart von Mehrfachbindungscharakter; entsprechend offenbaren die Kohn-Sham-Orbitale ein LUMO von B-N- π^* -Charakter, während Anteile der BN-Doppelbindung im HOMO-7 erscheinen (Abbildung S6).^[26]

Angesichts der Gegenwart einer hydridischen (B-H) und einer protischen (N-H) Einheit innerhalb des Iminoboran-Addukts IPr·HB=NH·BAr^F₃ (**4**) versuchten wir diese Spezies zu dehydrieren, um das erste molekulare Addukt des Typs IPr·B≡N·BAr^F₃ zu erhalten.^[12] Jedoch führte die Behandlung von **4** mit 2 Mol-% des aktiven Aminoboran-Dehydrierungskatalysators [(cod)RhCl]₂ (cod = 1,5-Cyclooctadien) bei Raumtemperatur und später bei 90 °C nur zur Rückgewinnung des Ausgangsmaterials. Eine Erhöhung der Katalysatorbeladung auf 20 Mol-% und ausgiebiges Erhitzen bei 140 °C (für 96 h) führten zur Zersetzung von **4** in ein nicht zu identifizierendes Produktgemisch. Die geringere Reaktivität von **4** im Vergleich zu anderen ungesättigten B-N-Systemen kann auf das hohe Maß an sterischem Schutz durch die flankierenden IPr- und BAr^F₃-Gruppen um die HB=NH-Einheit (Abbildung S10)^[26] zurückgeführt werden; tatsächlich kann **4** an Luft gehandhabt werden (es zersetzt sich jedoch in Wasser) und verbleibt unverändert in der Gegenwart von *n*BuLi, K[N(SiMe₃)₂], Ph₃C[B(C₆F₅)₄], MeOTf und sogar elementarem I₂.

Zusammengefasst haben wir einen neuartigen Lewis-Säure-induzierten Prozess aus N₂-Eliminierung und Hydrid-Migration aufgedeckt und das erste stabile Addukt des Stamm-Iminoborans HBNH erhalten. Durch das Herabsetzen des sterischen Anspruchs der Endgruppen innerhalb des LB-HB=NH-LA-Komplexes hoffen wir die H₂-Eliminierung zu ermöglichen und so die anschließende Bildung von Bulk-Bornitrid in einer lösungsbasierten Herangehensweise zu ermöglichen. Die Allgemeingültigkeit dieser Methode wird innerhalb der Hauptgruppenelemente weiter untersucht werden, um neue ungesättigte Spezies zu erhalten, die potentiell in der kontrollierten Tieftemperatursynthese von fortgeschrittenen Materialien Anwendung finden können.^[30]

Danksagung

Diese Arbeit wurde durch die NSERC of Canada (Discovery Grant für E.R.) und die Canada Foundation for Innovation (CFI) unterstützt. C.H.-J. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Feodor Lynen-Postdoc-Stipendium, K.N. dankt der Japan Society for the Promotion of Science (JSPS) für ein Promotionsstipendium. Wir danken ebenso Dr. Tapas Purkait, Olena Shynkaruk und William Torres Delgado für experimentelle Assistenz, Compute Canada für die Bereitstellung von Rechenressourcen und Prof. Alex Brown und Dr. Urmi Bhusan Bhakta für hilfreiche Diskussionen.

Stichwörter: Bor · Carbene · Donor-Akzeptor-Systeme · Mehrfachbindungen · Stickstoff

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10666–10669
Angew. Chem. **2015**, *127*, 10812–10816

- [1] a) P. Paetzold, *Adv. Inorg. Chem.* **1987**, *31*, 123; b) H. Nöth, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1603; *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1664; c) P. Paetzold, *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 345; d) R. C. Fischer, P. P. Power, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3877; Für ähnliche M-B≡NR-Chemie, siehe: e) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, A. Schneider, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3924.
- [2] P. Paetzold, C. V. Plöth, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 2819.
- [3] P. Paetzold, A. Richter, T. Thijssen, S. Würtenberg, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 3811.
- [4] A. Stock, E. Pohland, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1926**, *59*, 2210.
- [5] a) R. Sundaram, S. Scheiner, A. K. Roy, T. Kar, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 3253; b) M. H. Matus, D. J. Grant, M. T. Nguyen, D. A. Dixon, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 16553.
- [6] a) E. R. Lory, R. F. Porter, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 1766; b) C. A. Thompson, L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10125; c) F. Zhang, P. Maksyutenko, R. I. Kaiser, A. M. Mebel, A. Gregusova, S. A. Perera, R. J. Bartlett, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 12148.
- [7] H. Liu, P. Jin, Y.-M. Xue, C. Dong, X. Li, C.-C. Tang, X.-W. Du, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7051; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 7157.
- [8] a) R. T. Paine, C. K. Narula, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 73; b) A. K. Geim, I. V. Grigorieva, *Nature* **2013**, *499*, 419; c) L. Liu, J. Park, D. A. Siegel, K. F. McCarty, K. W. Clark, W. Deng, L. Basile, J. C. Idrobo, A.-P. Li, G. Gu, *Science* **2014**, *343*, 163.
- [9] a) F. Dahcheh, D. Martin, D. W. Stephan, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13159; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 13375; b) F. Dahcheh, D. W. Stephan, G. Bertrand, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 199; c) H. Braunschweig, W. C. Ewing, K. Geetharani, M. Schäfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1662; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 1682.
- [10] a) U. Vogel, A. Y. Timonshkin, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4409; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4541; b) P. A. Rupar, M. C. Jennings, P. J. Ragogna, K. M. Baines, *Organometallics* **2007**, *26*, 4109; c) S. M. I. Al-Rafia, A. C. Malcolm, S. K. Liew, M. J. Ferguson, E. Rivard, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 777; d) S. M. I. Al-Rafia, A. C. Malcolm, R. McDonald, M. J. Ferguson, E. Rivard, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8354; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8504; e) T. Yamaguchi, A. Sekiguchi, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14061; f) R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 444; g) A. C. Filippou, B. Baars, O. Chernov, Y. N. Lebedev, G. Schnakenburg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 565; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 576; h) E. Rivard, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 8577.
- [11] D. W. Stephan, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 306.
- [12] a) C. W. Hamilton, R. T. Baker, A. Staubitz, I. Manners, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 279; b) E. M. Leitao, J. Titel, I. Manners, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 817; c) M. Krieg, F. Reicherter, P. Haiss, M. Ströbele, K. Eichele, M.-J. Treanor, R. Schaub, H. F. Bettinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 8284; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 8402.
- [13] Für verwandte Umlagerungen organischer Azide, siehe: a) B. V. Rokade, K. R. Prabhu, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 5364; b) G. Albertin, S. Antoniutti, D. Baldan, J. Castro, S. García-Fontán, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 742.
- [14] Ein ähnlicher H/OTf-Austauschprozess ist in der Chemie von Zink(II)-hydriden bekannt: P. A. Lummis, M. R. Momeni, M. W. Lui, R. McDonald, M. J. Ferguson, M. Miskolzie, A. Brown, E. Rivard, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9347; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 9501.
- [15] A. Solov'yev, Q. Chu, S. J. Geib, L. Fensterbank, M. Malacria, E. Lacôte, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15072.

- [16] Eine aktuelle Computerstudie, siehe: M. R. Momeni, L. Shulman, E. Rivard, A. Brown, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 16525.
- [17] a) S. M. I. Al-Rafia, R. McDonald, M. J. Ferguson, E. Rivard, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 13810; b) N. E. Stubbs, T. Jurca, E. M. Leitao, C. H. Woodall, I. Manners, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9098.
- [18] E. L. Kolychev, T. Bannenberg, M. Freytag, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 16938.
- [19] A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 7276.
- [20] Photolyse von **3** (Hg-Lampe, 200 W, 3 h in Toluol oder CH₂Cl₂) ergab das neue Produkt, **4**, zusammen mit unbekannten Nebenprodukten.
- [21] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12770.
- [22] A. C. Malcolm, K. J. Sabourin, R. McDonald, M. J. Ferguson, E. Rivard, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 12905.
- [23] Die Bindungssituation in **4** kann auch als Zwitterion NHC(+)-HB=NH-B(-)Ar^F₃ dargestellt werden; in diesem Fall sind die polaren 2-Zentren-2-Elektronen-Bindungen C_{NHC}-B und N-B_{Ar^F₃} noch gegenwärtig.
- [24] Für eine verwandte Studie über Boranitrene, siehe: M. Filthaus, L. Schwertmann, P. Neuhaus, R. W. Seidel, I. M. Oppel, H. F. Bettinger, *Organometallics* **2012**, *31*, 3894.
- [25] A. R. Fox, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5716.
- [26] Siehe die Hintergrundinformationen für mehr Details. CCDC 1403519 (**2**), 1403520 (**3**) und 1403521 (**4**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre erhältlich.
- [27] T. Axenrod, P. S. Pregosin, M. J. Wieder, E. D. Becker, R. B. Bradley, G. W. A. Milne, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 6536.
- [28] B. Wrackmeyer, O. L. Tok, *Z. Naturforsch. B* **2007**, *62*, 220.
- [29] Um die Aktivierungsbarriere zu bestimmen, wurde die N(3)-N(4)-Bindungslänge in **3** gescannt. Der Verlust von N₂ wird von einer 1,2-H-Verschiebung und der Bildung von **4** begleitet (siehe Hintergrundinformationen).
- [30] T. K. Purkait, A. K. Swarnakar, G. B. De Los Reyes, F. A. Hegmann, E. Rivard, J. G. C. Veinot, *Nanoscale* **2015**, *7*, 2241.

Eingegangen am 28. Mai 2015

Online veröffentlicht am 17. Juli 2015