



# Stabilisierung von anorganischem Acetylen, HBNH, mithilfe flankierender koordinativer Wechselwirkungen

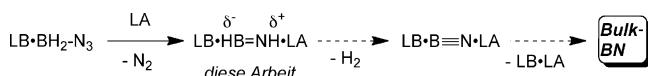
Anindya K. Swarnakar, Christian Hering-Junghans, Koichi Nagata, Michael J. Ferguson, Robert McDonald, Norihiro Tokitoh und Eric Rivard\*

**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  $N_2$ -Eliminierung/1,2-H-Migration generiert, ausgehend von einem Hydrido(azido)boran-Addukt  $NHC\cdot BH_2N_3$  ( $NHC = N$ -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 ( $RB\equiv NR$ ) sind isoelektronisch zu den Alkinen, zeigen jedoch eine wesentlich größere Reaktivität aufgrund der höheren Polarität der B-N-Bindung<sup>[1,2]</sup> und unterliegen demzufolge einer Selbstoligomerisierung im Fall kleinerer R-Gruppen.<sup>[3]</sup> 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).<sup>[4]</sup> Trotz dieser Herausforderungen, ist monomeres HBNH von besonderem fundamentalem Interesse und wurde bisher nur durch Matrixisolation unterhalb 40 K isoliert.<sup>[5,6]</sup> Des Weiteren ist HBNH sehr wahrscheinlich ein Schlüsselintermediat in der laserinduzierten Synthese von nanodimensionalem Bornitrid (BN) durch die Dehydrierung von  $H_3N\cdot BH_3$ ,<sup>[7]</sup> aufgrund seiner Isolationseigenschaften und der Fähigkeit, harschen äußeren Einflüssen zu widerstehen, ist Bornitrid von großem Wert für die Materialwissenschaften.<sup>[8]</sup> 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  $CIBNSiMe_3$  und  $tBuBNtBu$  in 1:1-Addukten  $LB\cdot RB=NR'$  ( $LB$  = Lewis-Base) binden können.<sup>[9]</sup>

Hier verwenden wir eine Donor-Akzeptor-Methode,<sup>[10]</sup> 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  $LB\cdot HB=NH\cdot LA$  zu erhalten, der ebenso als formales frustriertes Lewis-Paar (FLP) angesehen werden kann,<sup>[11]</sup> 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  $LB\cdot HB=NH\cdot LA$  und der anschließenden Freisetzung von BN (Schema 1);<sup>[12]</sup> typischer-



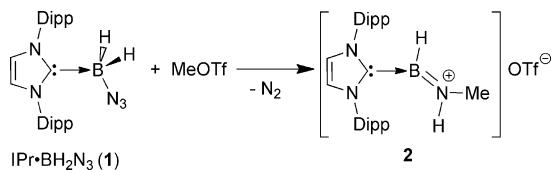
**Schema 1.** Potentielle Route zu Bulk-Bornitrid mithilfe eines HBNH-Addukts; LA = Lewis-Säure, LB = Lewis-Base.

weise wird BN bei Temperaturen oberhalb 900 °C hergestellt.<sup>[8]</sup> 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  $N_2$  ausgehend von einer anorganischen Hydridoazid-Vorstufe nutzt.<sup>[13]</sup> Schlüsselintermediate „auf dem Weg“ zu unserem  $LB\cdot HB=NH\cdot LA$ -Komplex wurden isoliert und strukturell charakterisiert, und der Mechanismus der Iminoboran-Adduktbildung wurde mit Berechnungen und Isotopenmarkierungsstudien untersucht.

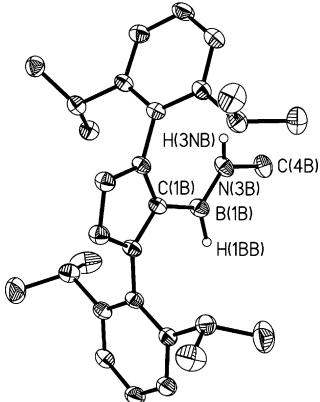
Das zentrale Element dieser Studie, der  $N_2$ -Eliminierungsprozess, wurde bei einem Versuch, das elektrophile Azidoboran-Addukt  $IPr\cdot B(OTf)_2N_3$  herzustellen, entdeckt. Dabei wurden zwei Äquivalente MeOTf<sup>[14]</sup> zum bekannten Azidoboran  $IPr\cdot BH_2N_3$  (**1**) hinzugefügt ( $IPr = [(HCNDipp)_2C_3]$ , Dipp = 2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>; OTf<sup>-</sup> = OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).<sup>[15]</sup> Es wurde antizipiert, dass die Reduktion von  $IPr\cdot B(OTf)_2N_3$  in einer instabilen Bor(I)-Spezies resultieren würde, die dann nach der Eliminierung von  $N_2$  oligomere Addukte von  $[IPr\cdot BN]_x$  geben würde.<sup>[16]</sup> Allerdings, wurde bei der Reaktion von  $IPr\cdot BH_2N_3$  (**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  $[IPr\cdot HB=NH(Me)]OTf$  (**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.

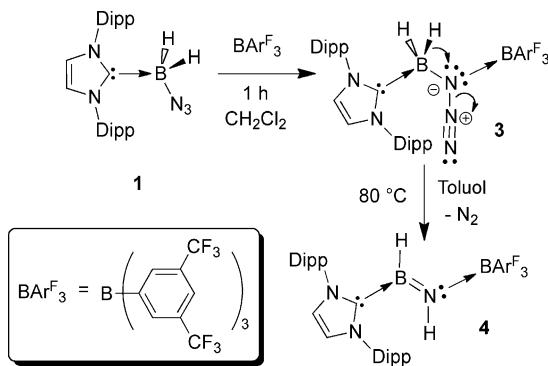


**Abbildung 1.** Molekülstruktur von  $[\text{IPr}\cdot\text{BH}=\text{NH}(\text{Me})]\text{OTf}$  (**2**), Schwingungsellipsoide bei 30%; alle Kohlenstoff-gebundenen Wasserstoffatome und das  $\text{OTf}^-$ -Anion sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ], 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)].

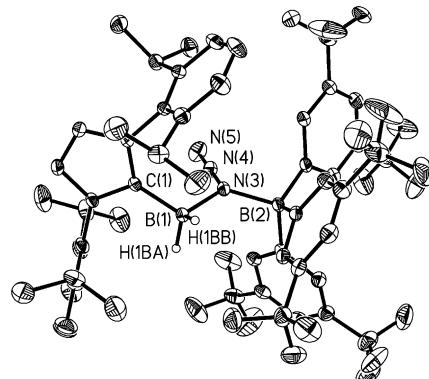
Doppelbindungen in den zuvor erwähnten CAAC- und NHC-Iminoboran-Addukten  $\text{LB}\cdot\text{RBNR}'$  [1.300(3)–1.340(5)  $\text{\AA}$ .<sup>[9]</sup> Die  $\text{C}_{\text{IPr}}\text{-B}$ -Wechselwirkung in **2** [1.571(7)  $\text{\AA}$ ] zeigt annähernd den gleichen Wert (innerhalb des experimentellen Fehlers ( $3\sigma$ )) wie die verwandte koordinative Bindung in CAAC· $\text{BrB}=\text{NSiMe}_3$  [1.606(4)  $\text{\AA}$ ],<sup>[9b]</sup> 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  $\text{N}_2$ -Eliminierung/1,2-H-Migrationsprotokoll, wie in Schema 1 dargestellt, auf weitere Lewis-saure Einheiten ausgeweitet werden können.<sup>[17]</sup> Aufgrund unserer bisherigen Erfolge bei der Anwendung von  $\text{W}(\text{CO})_5$  als Lewis-Säure<sup>[10c,d,h]</sup> wurde  $\text{IPr}\cdot\text{BH}_2\text{N}_3$  (**1**) mit  $\text{THF}\cdot\text{W}(\text{CO})_5$  kombiniert, es lief jedoch keine Reaktion ab. Glücklicherweise bindet das sterisch anspruchsvolle fluorierte Boran  $\text{BAr}^{\text{F}}$  ( $\text{Ar}^{\text{F}}=3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$ )<sup>[18]</sup> an die Azid-Einheit in **1** und bringt  $\text{IPr}\cdot\text{BH}_2\text{N}_3\cdot\text{BAr}^{\text{F}}$  (**3**) als einen farblosen Feststoff hervor (Schema 3, Abbildung 2).

Das auffälligste Strukturmerkmal von  $\text{IPr}\cdot\text{BH}_2\text{N}_3\cdot\text{BAr}^{\text{F}}$  (**3**) ist die substantielle Verkürzung der terminalen N(4)–N(5)-Bindung [1.134(2)  $\text{\AA}$ ] im Vergleich mit der internen N(3)–N(4)-Verknüpfung [1.253(2)  $\text{\AA}$ ], was mit einer Akkumulierung von Dreifachbindungscharakter übereinstimmt. Interessanterweise bleiben die Bindungslängen und die Gesamtgeometrie der  $\text{H}_2\text{B-N}_3$ -Einheit in **3** im Vergleich mit der Vorstufe  $\text{IPr}\cdot\text{BH}_2\text{N}_3$  (**1**) unverändert.<sup>[15]</sup> Zusätzlich zu der B-



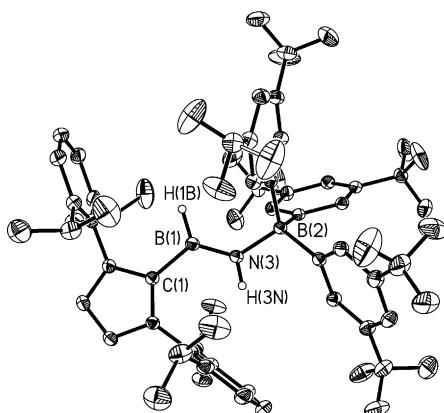
**Schema 3.** Herstellung des Azidoborans **3** und dessen Umwandlung in den Iminoboran-Komplex **4**; für dazugehörige  $^{15}\text{N}$ - und  $^2\text{H}$ -Markierungsstudien, siehe die Hintergrundinformationen.



**Abbildung 2.** Molekülstruktur von  $\text{IPr}\cdot\text{BH}_2\text{N}_3\cdot\text{BAr}^{\text{F}}$  (**3**), Schwingungsellipsoide bei 30%; alle Kohlenstoff-gebundenen Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ]: 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  $\text{cm}^{-1}$ , wurde eine diagnostische Azid-IR-Bande  $\nu(\text{N}_3)$  bei 2134  $\text{cm}^{-1}$  für **3** festgestellt, was gut mit den verwandten Schwingungen von 2189 und 2175  $\text{cm}^{-1}$  im bis-silylierten Azid  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNN}]\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$  übereinstimmt.<sup>[19]</sup>  $\text{IPr}\cdot\text{BH}_2\text{N}_3\cdot\text{BAr}^{\text{F}}$  (**3**) zerstetzt 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  $\text{IPr}\cdot\text{BH}_2\text{N}_3\cdot\text{BAr}^{\text{F}}$  (**3**) zu einem neuen Carben-haltigen Produkt wurde durch das Erhitzen einer Toluol-Lösung von **3** auf 80 °C für 12 h erreicht.<sup>[20]</sup> Der resultierende hoch lipophile farblose Feststoff lieferte ein IR-Spektrum ohne eine Azidbande, was darauf schließen ließ, dass eine  $\text{N}_2$ -Eliminierung stattgefunden hat. Des Weiteren zeigten sich schwache  $\nu(\text{N-H})$ - und  $\nu(\text{B-H})$ -Schwingungen bei jeweils 3370 und 2511  $\text{cm}^{-1}$ , während die entsprechenden N-H- und B-H-Resonanzen des finalen Produkts im  $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -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  $^3J_{\text{HH}}$ -Kupplung mit der benachbarten B-H-Gruppe, was die Bildung eines Iminoborans mit der Formulierung HBNH stützt.



**Abbildung 3.** Molekülstruktur von  $\text{IPr}\cdot\text{HB}=\text{NH}\cdot\text{BAr}_3$  (**4**); Schwingungsellipsoide bei 30%; alle Kohlenstoff-gebundenen Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungs-längen [Å] und Winkel [ $^\circ$ ]: 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).

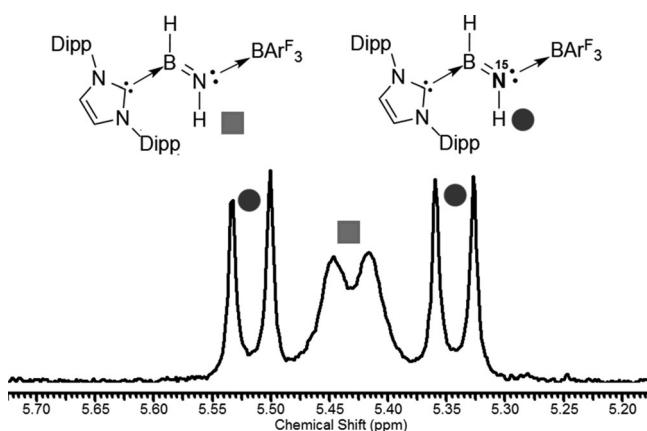
Röntgenkristallographie identifizierte das Produkt eindeutig als den Donor-Akzeptor-Iminoborankomplex  $\text{IPr}\cdot\text{HB}=\text{NH}\cdot\text{BAr}_3$  (**4**) (Schema 3, Abbildung 3). Der zentrale B-N-Abstand im Iminoboran **4** ist 1.364(2) Å und stimmt mit der Gegenwart einer Doppelbindung überein ( $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{B}=\text{N}) = 1.38$  Å).<sup>[21]</sup> Die abschließenden IPr- und  $\text{BAr}_3$ -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) $^\circ$ ], was die intramolekularen IPr- $\cdot\text{BAr}_3$ -Abstoßungen minimiert. Der C<sub>IPr</sub>-B-Abstand in **4** von 1.596(2) Å ist kürzer als die dative C-B-Wechselwirkung in  $\text{ImiPr}_2\cdot\text{iBuB}=\text{NtBu}$  [1.648(2) Å;  $\text{ImiPr}_2 = (\text{HCN}i\text{Pr})_2\text{C}$ ].<sup>[9c]</sup> Dies verdeutlicht den geringeren sterischen Anspruch der HBNH-Einheit in **4**. Die terminale N-BAr<sub>3</sub>-Bindung in **4** ist 1.5708(18) Å und liegt im Bereich der B-N-Einfachbindungen in  $\text{IPr}\cdot\text{BH}_2\text{NH}_2\text{BH}_3$  [1.540(3)–1.605(2) Å].<sup>[22]</sup> Interessanterweise ist die abschließende N-BAr<sub>3</sub>-Wechselwirkung in  $\text{IPr}\cdot\text{BH}_2\text{N}_3\cdot\text{BAr}_3$  (**3**) 1.599(2) Å.<sup>[23]</sup>

Wie in Schema 3 dargestellt, wird angenommen, dass sich die Bildung von **4** über eine N<sub>2</sub>-Eliminierung ausgehend von **3** und eine anschließende 1,2-Hydridverschiebung von Bor zu Stickstoff vollzieht (siehe unten). Ein verwandter Prozess wurde von Paetzold beobachtet,<sup>[1a]</sup> der Iminoborane mithilfe einer Alkylgruppenmigration ( $\text{R}_2\text{N}-\text{B}(\text{R}')-\text{N} \rightarrow \text{R}_2\text{N}-\text{B}=\text{N}-\text{R}'$ ) herstellte, was transiente Boranitrene involviert.<sup>[24]</sup> Cummins und Fox beobachteten ebenso eine Stickstoff-Freisetzung aus dem Azidoboratsalz  $n\text{Bu}_4\text{N}[(\text{N}_3)\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  in der Gegenwart eines (THF)U[N(iBu)Ar]<sub>3</sub>-Komplexes (Ar = 3,5-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) wobei das Uran(V)-nitrid  $n\text{Bu}_4\text{N}[(\text{F}_5\text{C}_6)_3\text{B}\cdot\text{N}=\text{U}(\text{N}(i\text{Bu})\text{Ar})_3]$  erhalten wurde.<sup>[25]</sup>

Um einen Einblick in den Mechanismus der Bildung von  $\text{IPr}\cdot\text{HB}=\text{NH}\cdot\text{BAr}_3$  (**4**) zu gewinnen, wurde das Deuterium-markierte Analog  $\text{IPr}\cdot\text{BD}_2\text{N}_3\cdot\text{BAr}_3$  (**3-d**) hergestellt (Schema 3). Die anschließende Thermolyse von **3-d** bei 80°C ergab das Isotopomer  $\text{IPr}\cdot\text{DB}=\text{ND}\cdot\text{BAr}_3$  (**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, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) und offenbarte eine Konzentrationsabhängigkeit von  $\text{IPr}\cdot\text{BH}_2\text{N}_3\cdot\text{BAr}_3$  (**3**) erster Ordnung. Bemerkenswerterweise ergab die Thermolyse des Deuteriumanalogs **3-d** keinen wahrnehmbaren kinetischen H/D-Isotopeneffekt (Abbildung S4 in den Hintergrundinformationen),<sup>[26]</sup> was darauf hindeutet, dass die Freisetzung von N<sub>2</sub> und die Bildung eines transienten Nitrens der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.

Um die Aufnahme eines  $^{15}\text{N}^{1}\text{H}$ -NMR-Spektrums zu erleichtern, wurde das  $^{15}\text{N}$ -markierte Addukt  $\text{IPr}\cdot\text{HB}=\text{NH}\cdot\text{BAr}_3$  als eine 1:1-Mischung mit nichtmarkiertem **4** (Schema S2) hergestellt. Interessanterweise lieferte die  $^{15}\text{N}$ -H-Gruppe in  $\text{IPr}\cdot\text{HB}=\text{NH}\cdot\text{BAr}_3$  eine Resonanz als Dublett von Doublets im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Abbildung 4) mit



**Abbildung 4.**  $^{1}\text{H}^{1}\text{B}$ -NMR-N-H-Resonanz einer 1:1-Mischung von  $\text{IPr}\cdot\text{HB}=\text{NH}\cdot\text{BAr}_3$  und **4**.

einem  $^{1}J_{\text{H},15\text{N}}$ -Wert von 69.6 Hz; zum Vergleich, die NH<sub>2</sub>-Gruppe in 4-Nitroanilin zeigt einen  $^{1}J_{\text{H},15\text{N}}$ -Wert von 86.3 Hz.<sup>[27]</sup> Die  $^{15}\text{N}^{1}\text{H}$ -NMR-Resonanz für **4-N15** wurde bei 155.4 ppm lokalisiert und ist im Vergleich zu der  $^{15}\text{N}$ -NMR-Resonanz im Borazin [HBNH]<sub>3</sub> (–278 ppm) zu tiefem Feld verschoben.<sup>[28]</sup>

Um die Bindungssituation und die Trends in der Reaktivität besser zu verstehen, wurden Berechnungen durchgeführt (pbe0/cc-pVDZ-Niveau).<sup>[26]</sup> Eine NBO-Analyse (natural bond orbital) von  $\text{IPr}\cdot\text{BH}_2\text{N}_3$  (**1**) zeigt eine hohe negative Partialladung von –0.54 des internen N<sub>Azid</sub>-Atoms, was den elektrophilen Angriff an dieser Stelle durch MeOTf und  $\text{BAr}_3$  erklärt. Innerhalb  $\text{IPr}\cdot\text{BH}_2\text{N}_3\cdot\text{BAr}_3$  (**3**) zeigt der Boran-gebundene Stickstoff (N(3) in Abbildung 2) signifikante 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  $\text{IPr}\cdot\text{HB}=\text{NH}\cdot\text{BAr}_3$  (**4**) sind  $-64.5 \text{ kcal mol}^{-1}$  ( $\Delta_r\text{H}^\circ(298 \text{ K})$ ) und  $-75.6 \text{ kcal mol}^{-1}$  ( $\Delta_r\text{G}^\circ(298 \text{ K})$ ), während die Energiebarriere für die Eliminierung von N<sub>2</sub> ausgehend von **3** auf 31.3 kcal mol<sup>-1</sup> abgeschätzt wurde.<sup>[26,29]</sup> 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  $\sigma$ - und  $\pi$ -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- $\pi^*$ -Charakter, während Anteile der BN-Doppelbindung im HOMO-7 erscheinen (Abbildung S6).<sup>[26]</sup>

Angesichts der Gegenwart einer hydridischen (B-H) und einer protischen (N-H) Einheit innerhalb des Iminoboran-Addukts  $\text{IPr}\text{-HB}=\text{NH}\cdot\text{BAr}_3^F$ , (**4**) versuchten wir diese Spezies zu dehydrieren, um das erste molekulare Addukt des Typs  $\text{IPr}\text{-B}\equiv\text{N}\cdot\text{BAr}_3^F$  zu erhalten.<sup>[12]</sup> Jedoch führte die Behandlung von **4** mit 2 Mol-% des aktiven Aminoboran-Dehydrierungskatalysators  $[(\text{cod})\text{RhCl}]_2$  (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  $\text{BAr}_3^F$ -Gruppen um die  $\text{HB}=\text{NH}$ -Einheit (Abbildung S10)<sup>[26]</sup> zurückgeführt werden; tatsächlich kann **4** an Luft gehandhabt werden (es zerersetzt sich jedoch in Wasser) und verbleibt unverändert in der Gegenwart von  $n\text{BuLi}$ ,  $\text{K}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ ,  $\text{Ph}_3\text{C}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ , MeOTf und sogar elementarem  $\text{I}_2$ .

Zusammengefasst haben wir einen neuartigen Lewis-Säure-induzierten Prozess aus  $\text{N}_2$ -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  $\text{LB}\text{-HB}=\text{NH}\text{-LA}$ -Komplexes hoffen wir die  $\text{H}_2$ -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 Materialen Anwendung finden können.<sup>[30]</sup>

## 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. Ploho, *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. Solovyev, 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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) 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  $\text{NHC}(+)-\text{HB}=\text{NH}-\text{B}(-)\text{Ar}_3^{\text{F}}$  dargestellt werden; in diesem Fall sind die polaren 2-Zentren-2-Elektronen-Bindungen  $\text{C}_{\text{NHC}}-\text{B}$  und  $\text{N}-\text{B}_{\text{Ar}_3^{\text{F}}}$  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  $\text{N}_2$  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. Heggemann, E. Rivard, J. G. C. Veinot, *Nanoscale* **2015**, *7*, 2241.

Eingegangen am 28. Mai 2015

Online veröffentlicht am 17. Juli 2015