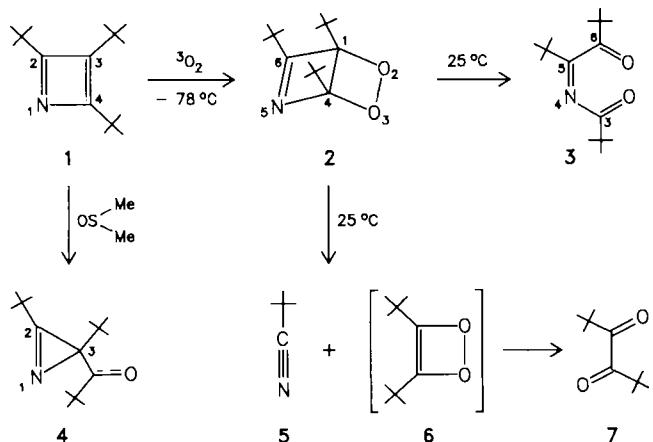


Reaktivität von Tri-*tert*-butylazet**

Von Uwe Josef Vogelbacher, Martin Ledermann, Thomas Schach, Gisbert Michels, Udo Hees und Manfred Regitz*

Von dem kürzlich synthetisierten Tri-*tert*-butylazet **1**, dem ersten kinetisch stabilisierten Azacyclobutadien, sind bisher nur spektroskopische Eigenschaften bekannt^[1]. Wir haben punktuell die Reaktivität untersucht und berichten über das Oxidations- und Hydrolyseverhalten sowie das Additionspotential des elektronisch unverfälschten Antiarens^[2].

Triplet-Sauerstoff wird von **1** in *n*-Butan bei -78°C spezifisch an der CC-Doppelbindung zum Dioxetan **2** (95%) addiert. Sowohl im kristallinen Zustand als auch im gleichen Solvens (25°C , Halbwertszeit $\approx 4\text{ h}$) öffnet sich der Bicyclus wie erwartet zur Dicarbonylverbindung **3** (40%), die isoliert wird.



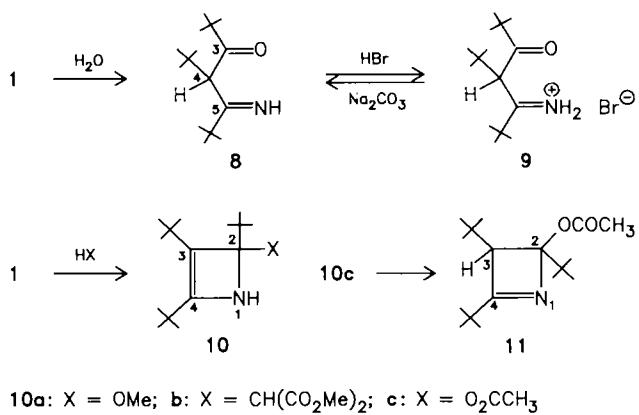
Über diese Ringöffnung dominiert aber die Cycloreversion von **2** zum Nitril **5** und zum Dioxet **6**, das sofort zum α -Diketon **7** isomerisiert; beide Produkte werden im Hochvakuum abdestilliert und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch durch Peakerhöhung mit authentischen Präparaten identifiziert. Daß **1** auch von Dimethylsulfoxid glatt bei 25°C unter Ringverengung zum Azirin **4**^[3] oxidiert wird, überrascht schon. Auf die Reaktion wurden wir aufmerksam, als sich eine Probe des Azetes bei NMR-Messungen im gleichen Solvens veränderte^[4].

Bei der Hydrolyse von **1** mit wassergesättigtem Tetrahydrofuran (25°C , katalytische Mengen Salzsäure) wird die Azomethin-Bindung glatt gespalten; es entsteht das β -Iminoketon **8** (68%). Mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure im gleichen Solvens bildet sich aus **8** das Iminiumbromid **9** (36%), das sich mit Natriumcarbonat zu **8** dehydrobromieren läßt.

Protische Nucleophile wie Methanol, Malonsäuredimethylester und Essigsäure gehen ausschließlich 1,4-Addition an N-1 und C-4 von **1** (25°C , *n*-Pentan oder Chloroform) zu den 1,2-Dihydroazeten **10a-c** (81-100%) ein^[5]; vermutlich wird die Reaktion durch *N*-Protonierung eingeleitet.

[*] Prof. Dr. M. Regitz, Dr. U. J. Vogelbacher,
Dipl.-Chem. M. Ledermann, Dipl.-Chem. T. Schach, Dr. G. Michels,
Dipl.-Chem. U. Hees
Fachbereich Chemie der Universität
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

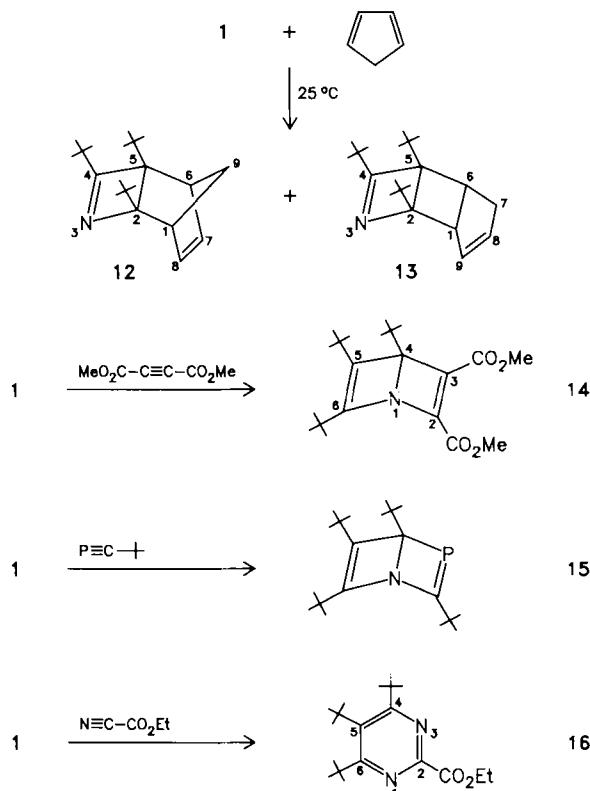
[**] Synthesen mit Cyclobutadienen, 21. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. 20. Mitteilung: G. Michels, R. Mynott, M. Regitz, *Chem. Ber.*, im Druck.



10a: X = OMe; b: X = CH(CO2Me)2; c: X = O2CCH3

In Chloroform läßt sich **10c** Essigsäure-katalysiert in das thermodynamisch offenbar stabilere 2,3-Dihydroazet **11** umlagern. Man darf davon ausgehen, daß die *tBu*-Gruppen in Position 2 und 3 in *trans*-Stellung stehen.

In der Reaktion mit Cyclopentadien (25°C , *n*-Pentan) kommt sowohl der 1,3-Dien- als auch der Olefincharakter von **1** zum Ausdruck. Sie spielt sich ausschließlich an zwei *tBu*-substituierten Kohlenstoffatomen ab und liefert ein 4:1-Gemisch aus **12** und **13**, das durch Mitteldruckchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ether, 4:1) getrennt wird.

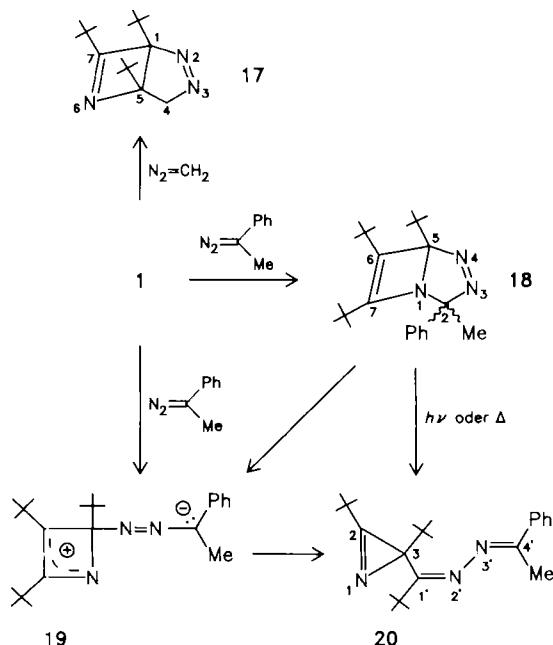


In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren weisen beide Tricyclen insoweit grundsätzliche Unterschiede auf, als die Gerüstgebundenen Protonen von **12** ein AA'MM'XX'-, die von **13** aber ein ABMNXY-Spinsystem bilden (Tabelle 1)^[6].

Im Gegensatz zur Umsetzung von **1** mit Cyclopentadien spielt sich die Diels-Alder-Reaktion mit Acetylendicarbonäure-dimethylester (Pentan, 25°C) ausschließlich am Stickstoff- und einem Nachbarkohlenstoffatom ab; sie liefert das 1-Dewar-Pyridin **14** (93%)^[7]. (2,2-Dimethylpropyl-

lidin)phosphan^[8], eine Verbindung mit PC-Dreifachbindung, reagiert entsprechend mit **1** zum 1-Dewar-1,3-azaphosphinin **15** (92%). Die Orientierung des Phosphaalkins ergibt sich eindeutig aus einem ¹³C-NMR-Vergleich von **15** mit bekannten 2-Dewar-Phosphininen^[9]. Auch Verbindungen mit elektronenärmer CN-Dreifachbindung wie Cyanameisensäureethylester („Ethoxycarbonylnitril“) addieren sich bereitwillig an **1** (Dichlormethan, 25°C): Anstelle eines bicyclischen Primärproduktes gemäß **14** oder **15** erhält man aber in diesem Fall das durch nachfolgende elektrocyclische Ringöffnung gebildete Pyrimidin **16** (83%).

Bei 1,3-dipolaren Cycloadditionen mit Diazoverbindungen wird je nach Größe der Substituenten die CC- oder die CN-Doppelbindung von **1** angegriffen: Diazomethan (Ether) liefert regiospezifisch das Dihydropyrazol **17** (81%)^[10], 1-Diazo-1-phenylethan die *endo/exo*-isomeren Dihydrotriazole **18** (57%, Verhältnis 2:3)^[11]; im *endo*-Phenylderivat ist der 7-*t*Bu-Rest mit $\delta = 0.53$ aufgrund eines Anisotropieeffektes markant hochfeldverschoben.



Neben beiden Cycloaddukten **18** entsteht noch das Azirin **20** (43%); es wird auch bei der Bestrahlung (Philips HPK 125 W) von *endo*- und *exo*-**18** in Chloroform oder bei deren Erwärmen auf 80°C (ohne Solvens) gebildet. Von **20** liegt eine Kristallstrukturanalyse vor^[12], die indirekt auch die Konstitution von **18** beweist. Sowohl für die Azirinbildung bei der Cycloaddition als auch für die Isomerisierung nehmen wir **19** als Zwischenstufe an.

Für alle Reaktionsprodukte liegen korrekte Elementaranalysen vor. Für die Festlegung der Reaktionszentren von **1** ist das Vorhandensein oder die Abwesenheit des C=C- bzw. C=N-Inkrementes vor allem in den ¹³C-NMR-Spektren von besonderer Bedeutung (Tabelle 1).

Zu einem Reaktivitätsvergleich von **1** mit anderen Antiaränen bieten sich in erster Linie Tri-*tert*-butylcyclobutadiencarbonsäureester (**1**, C-CO₂R anstelle von N) an. Diese Ester gehen 1,4-Addition und Cycloaddition weitestgehend an benachbarten Kohlenstoffatomen mit Ester- und *t*Bu-Substituenten ein^[13]. Entsprechend verhält sich das Azet **1** nur gegenüber protischen Nucleophilen (\rightarrow **10**). Cycloadditionen finden an C-2/C-3 statt (\rightarrow **2**, **12**, **13**, **17**), bis die sterische Hinderung unüberwindbar wird und eine Reaktion an N-1/C-2 (oder C-4) erzwingt (\rightarrow **14**, **15**, **16**, **18**).

Tabelle 1. Einige physikalische Daten der Verbindungen **2–4**, **8**, **10a–c**, **11**, **12–18** und **20** [a].

2: Farblose Kristalle [b]; IR (CCl ₄): $\tilde{\nu} = 1570 \text{ cm}^{-1}$ (C=N); ¹³ C-NMR (CD ₂ Cl ₂ , -55°C): $\delta = 109.7, 113.2$ (C-1/C-4), 200.8 (C-6)
3: Farblose Kristalle, Fp = 52°C; IR: $\tilde{\nu} = 1675 \text{ cm}^{-1}$ (breit, C=O/C=N); ¹³ C-NMR: $\delta = 174.9$ (C-5), 190.7 (C-3), 214.5 (C-6)
4: Farblose Flüssigkeit, Kp = 60°C/0.01 mbar; IR (Film): $\tilde{\nu} = 1750$ (C=N), 1690 (C=O); ¹³ C-NMR: $\delta = 33.7$ (C-3), 44.1 [(H ₃ C) ₃ CCO], 178.3 (C-2), 214.1 (CO)
8: Farblose Kristalle, Fp = 67°C; IR: $\tilde{\nu} = 3270$ (NH), 1690 (C=O), 1610 (C=N); ¹³ C-NMR: $\delta = 55.4$ (d, $^1J_{\text{H},\text{C}} = 131$ Hz, C-4), 185.3 (C-5), 215.0 (C-3)
10a: Farbloses Öl, Kp = 60°C/5·10 ⁻² mbar; IR (Film): $\tilde{\nu} = 1620 \text{ cm}^{-1}$ (C=C); ¹ H-NMR: $\delta = 1.07, 1.19, 1.22$ (3s, 9H, <i>t</i> Bu), 2.7 (s, 1H, NH), 3.28 (3H, OMe); ¹³ C-NMR: $\delta = 98.9$ (C-2), 125.6 (C-3), 156.0 (C-4)
10b: Farblose Kristalle, Fp = 61°C; IR: $\tilde{\nu} = 3310$ (NH), 1760, 1730 (C=O); ¹³ C-NMR: $\delta = 51.8, 52.2$ (q, $^1J_{\text{C},\text{H}} = 150$ Hz, OCH ₃), 55.0 (d, $^1J_{\text{C},\text{H}} = 134$ Hz, CH-Malonester), 75.2 (C-2), 130.9 (C-3), 159.8 (C-4), 167.6, 168.8 (CO)
10c: Zähes Öl (nicht destilliert); IR: $\tilde{\nu} = 1750 \text{ cm}^{-1}$ (CO); ¹³ C-NMR: $\delta = 22.8$ (q, $^1J_{\text{C},\text{H}} = 127$ Hz, COCH ₃), 97.7 (C-2), 128.2 (C-3), 154.4 (C-4), 169.5 (CO)
11: Farblose Kristalle, Fp = 48°C; IR: $\tilde{\nu} = 1760$ (C=O), 1590 (C=N); ¹³ C-NMR: $\delta = 22.4$ (q, $^1J_{\text{C},\text{H}} = 127$ Hz, COCH ₃), 62.2 (d, $^1J_{\text{C},\text{H}} = 131$ Hz, C-3), 101.3 (C-2), 200.4 (C-4)
12: Farbloses Öl, Kp = 100°C/0.01 mbar; IR (Film): $\tilde{\nu} = 1590 \text{ cm}^{-1}$ (C=N); ¹ H-NMR: $\delta = 1.14, 1.20, 1.25$ (3s, 9H, <i>t</i> Bu), 1.6–1.7 (m, 1H, H-9 _{endo}), 1.9–2.0 (m, 1H, H-9 _{exo}), 2.7–2.8 (m, 2H, H-1/H-6), 6.1–6.2 (m, 2H, H-7/H-8); ¹³ C-NMR: $\delta = 47.3, 49.0$ (C-1/C-6), 57.0 (C-9), 82.0 (C-5), 86.6 (C-2), 138.6, 139.1 (C-7/C-8), 197.6 (C-4)
13: Farbloses Öl, Kp = 80°C/0.01 mbar; IR (Film): $\tilde{\nu} = 1585 \text{ cm}^{-1}$ (C=N); ¹ H-NMR: $\delta = 1.02, 1.08, 1.16$ (3s, 9H, <i>t</i> Bu), 2.1–2.4 (m, 2H, H-7), 2.9–3.1, 3.2–3.4 (m, 1H, H-1/H-6), 5.4–5.8 (m, 2H, H-8/H-9); ¹³ C-NMR: $\delta = 32.9, 35.9$ (C-1/C-6), 47.8 (C-7), 74.5, 80.4 (C-2/C-5), 131.1, 136.4 (C-8/C-9), 197.2 (C-4)
14: Farblose Kristalle, Fp = 83°C; IR: $\tilde{\nu} = 1710 \text{ cm}^{-1}$ (CO); ¹³ C-NMR: $\delta = 85.5$ (C-4), 132.5, 138.9 (C-2/C-3), 160.7, 163.1 (C-5/C-6)
15: Farblose Kristalle, Fp = 76°C; ¹³ C-NMR: $\delta = 82.6$ (d, $^3J_{\text{P},\text{C}} = 19.5$ Hz, C-4), 139.5 (C-5), 161.10 (d, $^3J_{\text{P},\text{C}} = 19.6$ Hz, C-6), 242.8 (d, $^1J_{\text{P},\text{C}} = 38.3$ Hz, C-2); ³¹ P-NMR (CDCl ₃): $\delta = 202.2$
16: Farblose Kristalle, Fp = 52°C; ¹³ C-NMR: $\delta = 139.6$ (C-5), 146.1 (C-2), 174.8 (C-4/C-6)
17: Farbloses Öl, Kp = 75°C/0.01 mbar; IR (Film): $\tilde{\nu} = 1597, 1559 \text{ cm}^{-1}$ (C=N/N=N); ¹ H-NMR: $\delta = 1.10$ (s, 9H, <i>t</i> Bu), 1.25 (s, 18H, <i>t</i> Bu), 4.38, 4.49 (AB-System, $^2J_{\text{H},\text{H}} = 19.4$ Hz, CH ₂); ¹³ C-NMR: $\delta = 77.5$ (C-4), 79.1 (C-5), 115.0 (C-1), 199.7 (C-7)
18: (<i>exo</i> -Phenylderivat): Blaßgelbe Kristalle, Fp = 139°C; ¹ H-NMR: $\delta = 0.98, 1.20, 1.23$ (3s, 9H, <i>t</i> Bu); ¹³ C-NMR: $\delta = 101.7$ (C-2), 128.7 (C-5), 152.2 (C-6), 160.8 (C-7)
18: (<i>endo</i> -Phenylderivat): Blaßgelbe Kristalle, Fp = 129°C; ¹ H-NMR: $\delta = 0.53, 1.25, 1.33$ (3s, 9H, <i>t</i> Bu); ¹³ C-NMR: $\delta = 100.7$ (C-2), 151.7 (C-6), 161.3 (C-7), C-5 liegt im Bereich von Phenyl-C
20: Blaßgelbe Kristalle, Fp = 140°C; IR: $\tilde{\nu} = 1600$ (C=N-Azirin), 1730 (C=N-Azirin); ¹³ C-NMR: $\delta = 49.7$ (C-3), 161.6/173.6 (C-1'/C-4'), 180.0 (C-2)

[a] IR-Spektren in KBr, ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren in CDCl₃, [TMS (int.)], falls nichts anderes angegeben. Die Kp-Angaben ergeben sich aus der Kugelrohrdestillation. [b] Fp nicht bestimmt, da explosiv.

Eingegangen am 31. August 1987 | Z 2419

CAS-Registry Nummern:

- 1: 103794-87-2 / 2: 112423-73-1 / 3: 112423-74-2 / 4: 112438-20-7 / 7: 4388-88-9 / 8: 112423-78-6 / 9: 112423-79-7 / 10: (H₃CCO statt H, X = Cl): 112423-89-9 / 10a: 112423-80-0 / 10b: 112423-75-3 / 10c: 112423-76-4 / 11: 112423-77-5 / 12: 112423-21-8 / 13: 112423-81-1 / 14: 112423-85-2 / 15: 112423-83-3 / 16: 112423-84-4 / 17: 112423-85-5 / 18 (Isomer 1): 112423-86-6 / 18 (Isomer 2): 112423-87-7 / 20: 112423-88-8 / MeO₂CC≡CCO₂Me: 762-42-5 / *t*BuLi₂P: 18129-68-7 / N≡CCO₂Ft: 623-49-4 / N₂=CH₂: 334-88-3 / N₂=C(Me)Ph: 22293-10-3 / Cyclopentadien: 542-92-7.

[1] U. J. Vogelbacher, M. Regitz, R. Mynott, *Angew. Chem.* 98 (1986) 835; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 842.

[2] Zur Reaktivität des thermodynamisch stabilisierten 2-Phenylbenzazetes siehe B. M. Adger, C. W. Rees, R. C. Storr, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1975, 45.

[3] Der Dreiring zeigt ähnliche ¹³C-Resonanzen wie das durch Kristallstrukturanalyse abgesicherte **20**. Ferner gibt sich die Pivaloylgruppe durch das typische Tieffeldsignal, das auch bei **8** auftritt (Tabelle 1), zu erkennen.

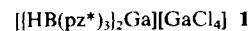
- [4] Aus der Fortgeschrittenenarbeit S. Haber, Universität Kaiserslautern 1987.
- [5] Essigsäurechlorid reagiert analog mit **1** (25°C , Pentan) zu **10** (H_3CCO statt $\text{H}_3\text{C}\text{Cl}$); 66%, farblose Kristalle vom $\text{Fp} = 65^\circ\text{C}$.
- [6] Aus den NMR-Daten kann die *endo*-Anordnung von **12** nicht definitiv abgeleitet werden, doch dürfte sie aufgrund von Sekundärorbitalwechselwirkungen im Übergangszustand bevorzugt sein.
- [7] Über Verbindungen dieses Strukturtyps ist nur wenig bekannt. Zusammenfassung: Y. Kobayashi, I. Kumadaki, *Top. Curr. Chem.* **123** (1984) 103.
- [8] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* **36** (1981) 16; verbesserte Vorschrift: W. Rösch, U. Hees, M. Regitz, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1645.
- [9] J. Fink, W. Rösch, U. J. Vogelbacher, M. Regitz, *Angew. Chem.* **98** (1986) 265; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 280.
- [10] Die Festlegung der Dipolorientierung ergibt sich aus einem Vergleich der ^{13}C -NMR-Daten mit denen des entsprechenden Adduktes von Diazomethan an Tri-*tert*-butylcyclobutadienkarbonsäure-*tert*-butylester: U. J. Vogelbacher, P. Eisenbarth, M. Regitz, *Angew. Chem.* **96** (1984) 691; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 708. Diazoethan und Diazo(*phe*n yli)methan reagieren entsprechend.
- [11] Vergleichbare Cycloadditionen mit 1-Diazo-2,2-dimethylpropan und Diazo(diphenyl)methan.
- [12] Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: N1-C3 1.554(5), N1-C2 1.249(5), C2-C3 1.470(5), C1'-N2' 1.272(4), N2'-N3' 1.402(4), N3'-C4' 1.281(4); C3-N1-C2 62.2(3), N1-C3-C2 48.7(2), N1-C2-C3 69.2(3), C3-C1'-N2' 122.4(3), C1'-N2'-N3' 115.7(3), N2'-N3'-C4' 114.5(3), C1'-N2'-N3'-C4' 139.8.
- [13] Siehe die vorhergehenden Arbeiten dieser Serie sowie S. Masamune, N. Nakamura, M. Suda, H. Ona, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 8481.

Neue Al^{III}- und Ga^{III}-Komplexkationen**

Von Alan H. Cowley*, Carl J. Carrano, Rolf L. Geerts,
Richard A. Jones* und Christine M. Nunn

Kürzlich sind $[\text{MX}_4]^\ominus$ -Salze von Kationen des Typs $[(\eta^6\text{-Aren})_2\text{M}]^\oplus$ ($\text{M} = \text{Ga}^1, \text{In}^1; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) isoliert und strukturell charakterisiert worden^[1]. Die Synthese cyclopentadienylkoordinierter Kationen der Elemente der 13. Gruppe vom Typ $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)_2\text{M}]^\oplus$ ($\text{M} = \text{Al}^{\text{III}}, \text{Ga}^{\text{III}}, \text{In}^{\text{III}}; \text{R} = \text{H}, \text{Me}$) dagegen ist bisher noch nicht gelungen^[2]. Angesichts der formalen Analogie zwischen Cyclopentadienyl- und Tris(pyrazolyl)borato-Liganden^[3] haben wir die Synthese der entsprechenden $[\text{HB}(\text{pz}^*)_3]$ -substituierten Kationen versucht ($[\text{HB}(\text{pz}^*)_3]^\ominus = \text{Tris}(3,5\text{-dimethyl-1-pyrazolyl})\text{hydridoborat}$). Pyrazolylborato-Liganden wurden in der Hauptgruppenchemie bisher kaum verwendet.

Behandelt man GaCl_3 mit äquimolaren Mengen $\text{K}[\text{HB}(\text{pz}^*)_3]$ in THF, so erhält man das Salz **1**. Das ^{71}Ga -



NMR-Spektrum von **1** (THF, 91.54 MHz, 25°C) besteht aus zwei scharfen Singulets gleicher Intensität bei $\delta = 2.8$ ($w_{1/2} = 60$ Hz) und $\delta = 239.2$ ($w_{1/2} = 60$ Hz). Das hochfrequente Signal ist $[\text{GaCl}_4]^\ominus$ zuzuordnen^[1a,4], das niedrfrequente demnach dem Kation $[(\text{HB}(\text{pz}^*)_3)_2\text{Ga}]^\oplus$. Dies wurde durch das Ergebnis einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt^[5]. **1** besteht im festen Zustand aus diskreten $[(\text{HB}(\text{pz}^*)_3)_2\text{Ga}]^\oplus$ - und $[\text{GaCl}_4]^\ominus$ -Ionen ohne kurze

zwischenionische Abstände. Alle Ga–N-Bindungen im Kation sind innerhalb der experimentellen Fehlergrenze gleich lang, und die GaN_6 -Einheit ist nahezu oktaedrisch (Abb. 1). Die Ebenen N11-N21-N31 und N41-N51-N61 sind daher parallel. Unter der Annahme, daß die Hydridotris(pyrazolyl)borato- und die Cyclopentadienyl-Liganden chemisch ähnlich sind, sollte $[(\text{HB}(\text{pz}^*)_3)\text{Ga}]^\oplus$ ein Analogon der bisher unbekannten „Gallocen“-Kationen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)_2\text{Ga}]^\oplus$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) sein. Die Ga^1 -Ionen $[(\text{Aren})_2\text{Ga}]^\oplus$ haben gewinkelte Sandwichstrukturen^[1]. Da in den $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)_2\text{Ga}]^\oplus$ -Ionen jedoch ein um zwei Elektronen ärmeres Zentralatom vorliegt, sollten sie eine Sandwichstruktur mit parallelen Ringen aufweisen. Dies ist in Einklang damit, daß die Struktur von **1** durch zwei parallele N_3 -Ebenen gekennzeichnet ist.

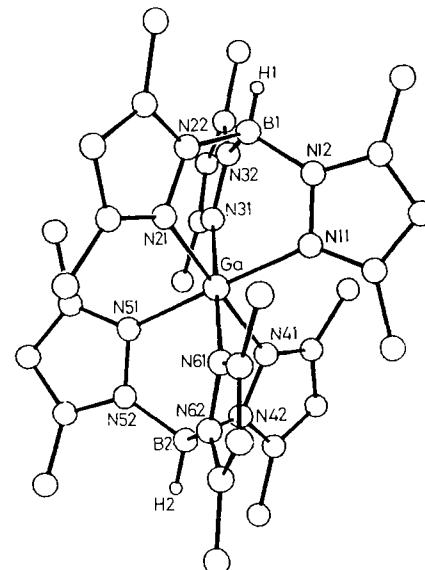
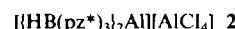


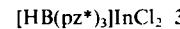
Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [\AA]: Ga-N11 2.070(7), Ga-N21 2.066(6), Ga-N31 2.057(7), Ga-N41 2.060(6), Ga-N51 2.066(7), Ga-N61 2.064(7).

Die Reaktion von $\text{K}[\text{HB}(\text{pz}^*)_3]$ mit AlCl_3 in CH_2Cl_2 verläuft analog, und es entsteht **2**, von dem allerdings



keine für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle erhalten werden konnten. ^{27}Al -NMR-spektroskopisch (CH_2Cl_2 , 78.21 MHz, 25°C) konnte aber in Lösung $[\text{AlCl}_4]^\ominus$ nachgewiesen werden: scharfes Singulett bei $\delta = 98.5$ ($w_{1/2} = 6$ Hz)^[6]. Ein zweites scharfes Singulett gleicher Intensität bei $\delta = 6.2$ ($w_{1/2} = 12$ Hz) wird dem Kation $[\text{HB}(\text{pz}^*)_3]_2\text{Al}]^\oplus$ zugeordnet.

Die Reaktion von $\text{K}[\text{HB}(\text{pz}^*)_3]$ mit InCl_3 dagegen nahm einen anderen Verlauf und führte zum kovalenten Dichlorid **3**. Die Röntgenstrukturanalyse von $\mathbf{3} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ^[5]



zeigte ein Indiumatom, das an zwei Chlor- und vier Stickstoffatome gebunden ist (Abb. 2). Drei der Stickstoffatome stammen vom Pyrazolylborato-Liganden, das vierte gehört zu einem koordinierten CH_3CN -Molekül. Die $(\text{CH}_3\text{CN})\text{InCl}_2$ -Einheit ist nicht symmetrisch an den Pyrazolylborato-Liganden gebunden, was dadurch angezeigt wird, daß der In-N21-Abstand etwas kürzer ist als die beiden anderen In-N_{pyrazolyl}-Abstände.

* Prof. Dr. A. H. Cowley, Prof. Dr. R. A. Jones,
Dr. R. L. Geerts, Dr. C. M. Nunn

- Department of Chemistry, The University of Texas at Austin
Austin, TX 78712 (USA)

Prof. Dr. C. J. Carrano
Department of Chemistry, The University of Vermont
Burlington, VT 05405 (USA)

** Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation, der Robert A. Welch Foundation und dem Texas Advanced Technology Research Program gefördert.