

Dodeca(benzyloxy)dodecaboran B₁₂(OCH₂Ph)₁₂: ein stabiles hypercloso-B₁₂H₁₂-Derivat**

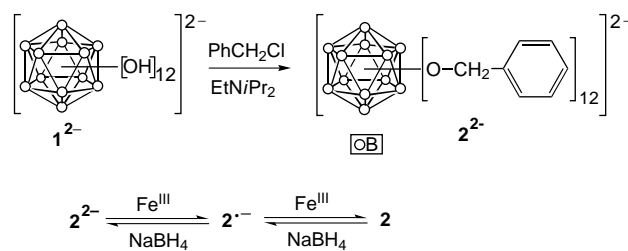
Toralf Peymann, Carolyn B. Knobler, Saeed I. Khan
und M. Frederick Hawthorne*

Nach den Wade-Regeln benötigt ein polyedrisches Boran zur Ausbildung eines *closo*-Käfigs $2n+2$ Gerüstelektronen (n =Zahl der Ecken).^[1] Diese Regeln sind erfolgreich zur Klassifizierung und zum Verständnis polyedrischer Boranstrukturen angewendet worden.^[2] Als Ausnahmen von den Wade-Regeln sind Cluster mit scheinbarer *closo*-Struktur beschrieben worden, bei denen die Zahl der Gerüstelektronen weniger als die verlangten $2n+2$ beträgt. Solche Elektronenmangelkäfige werden als *hypercloso*-Cluster bezeichnet.^[3] Zu den *hypercloso*-Verbindungen, deren Gerüst allein aus Boratom-Ecken aufgebaut ist, zählen paramagnetische Anionen mit $2n+1$ Elektronen wie [B_{*n*}H_{*n*}]^{•−}, [B_{*n*}X_{*n*}]^{•−} (X=Halogen)^[4] und [B₁₂Me₁₂]^{•−}^[5] sowie die neutralen Borhalogenide B_{*n*}X_{*n*} mit $2n$ Elektronen.^[6] Die Stabilität der persubstituierten *hypercloso*-Boranpolyeder wurde mit einer Kombination aus sterischer Abschirmung und Elektronenabgabe durch die Substituenten erklärt.^[3]

Wir berichten nun über die Per-O-benzylierung von [*closo*-B₁₂(OH)₁₂]^{2−} **1**^{2−} zu [*closo*-B₁₂(OCH₂Ph)₁₂]^{2−} **2**^{2−} und über die reversible Einelektronenoxidation von **2**^{2−} zu dem paramagnetischen [*hypercloso*-B₁₂(OCH₂Ph)₁₂]^{•−} **2**^{•−} und beschreiben die Synthese und Struktur einer neuartigen *hypercloso*-Elektronenmangelverbindung: des neutralen *hypercloso*-B₁₂(OCH₂Ph)₁₂ **2**, des ersten charakterisierten Derivats von *hypercloso*-B₁₂H₁₂.^[8] Letzteres Boran ist bisher nicht synthetisiert worden, war aber bereits Gegenstand zahlreicher Rechenstudien.^[3, 9]

Die Ausgangsverbindung für die Synthese von *hypercloso*-**2**, [*closo*-B₁₂(OH)₁₂]^{2−} **1**^{2−},^[7] ist wegen der zwölf Hydroxyfunktionen, die den Polyederkern gleichmäßig umgeben, als Synthesebaustein besonders reizvoll.^[7, 10] In der vorhergehenden Arbeit^[11] ist die Synthese von Verbindungen beschrieben, bei denen die zwölf Hydroxygruppen von **1**^{2−} in Carboxygruppen überführt wurden. Diese dodecafunktionalisierten Verbindungen, bei denen zwölf organische Substituenten von den Ecken des Ikosaeders strahlenförmig wegragen, sind gegenüber dendritischen Strukturen abgegrenzt und als Closomere bezeichnet worden.^[11]

Das Anion **1**^{2−} (PPN-Salz, PPN: Bis(triphenylphosphoryl)ammonium) wurde in Gegenwart von Ethyldiisopropylamin in Acetonitril unter Rückfluss mit Benzylchlorid per-O-benzyliert (Schema 1). Nach einer Reaktionszeit von sechs



Schema 1. Synthese von *hypercloso*-B₁₂(OCH₂Ph)₁₂ **2** durch Per-O-benzylierung von [*closo*-B₁₂(OH)₁₂]^{2−} **1**^{2−} und anschließende Oxidation mit zwei Äquivalenten Fe^{III}.

Tagen wurde das Salz Na[PPN][*closo*-B₁₂(OCH₂Ph)₁₂] Na[PPN]-**2** in 48 % Ausbeute erhalten. Um den Anteil an störenden, während der Reaktion gebildeten Radikalen **2**^{•−} zu reduzieren, wurde zur Aufarbeitung Natriumborhydrid zugegeben. Eine Verlängerung der Reaktionszeit führte zu einer niedrigeren Ausbeute an **2**^{2−}, vermutlich wegen der Zersetzung des bei der Oxidation von **2**^{2−} mit im Überschuss vorhandenen Benzylchlorid gebildeten paramagnetischen *hypercloso*-**2**^{•−}. Kürzere Reaktionszeiten wiederum hatten wegen der unvollständigen Umsetzung von **1**^{2−} zu **2**^{2−} niedrigere Ausbeuten zur Folge.

Im Elektrospray-Massenspektrum von **2**^{2−} wird ein Ion mit m/z 708.2 (100 %) beobachtet; im Positiv-Ionen-Modus treten den beiden Kationen Na⁺ und PPN⁺ zuzuschreibende Signale auf. Die ¹¹B-, ¹H- und ¹³C-NMR-Daten bestätigen die Ikosaedersymmetrie von **2**^{2−}. Das UV/Vis-Spektrum von K₂-**2**, erhalten durch Metathese von Na[PPN]-**2**, weist Absorptionsbanden bei 210, 233 und 260 nm auf. Abbildung 1 zeigt die durch Röntgenbeugung an Cs[PPN]-**2** ermittelte Festkörperstruktur von **2**^{2−}.^[12] Der Käfig des Dianions **2**^{2−} ist ikosaedersymmetrisch mit B-B-Bindungslängen in einem engen Bereich von 1.781(4) bis 1.824(4) Å und B-O-Bindungslängen von 1.434(3) bis 1.451(3) Å. Die Salze von **2**^{2−} oxidieren langsam an Luft und nehmen eine purpurne Farbe an, die der Bildung von **2**^{•−} zugeschrieben wird.

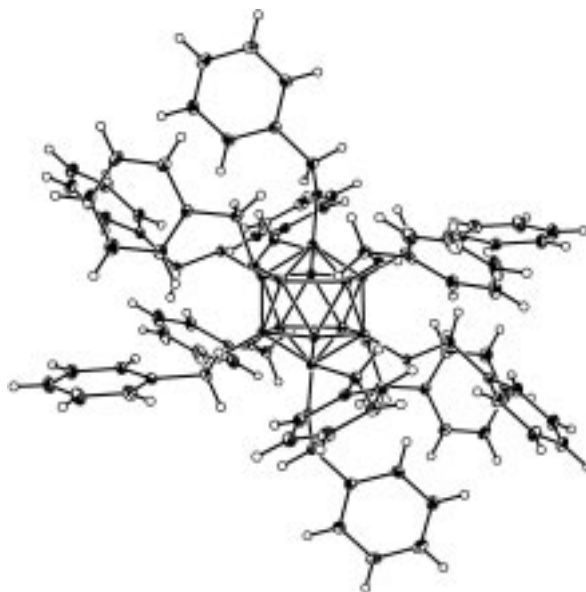


Abbildung 1. Struktur von [*closo*-B₁₂(OCH₂Ph)₁₂]^{2−} **2**^{2−} im Kristall (ORTEP-Diagramm, Schwingungsellipsoide für 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

[*] Prof. Dr. M. F. Hawthorne, Dr. T. Peymann, Dr. C. B. Knobler,
Dr. S. I. Khan
Department of Chemistry and Biochemistry
University of California
Los Angeles, CA 90095-1569 (USA)
Fax: (+1) 310-825-5490
E-mail: mfh@chem.ucla.edu

[**] Diese Arbeit wurde vom US Department of Energy (DE-FG02-95ER61975) und von der National Science Foundation (NSF CHE 9730006 und NSF CHE 9871332) gefördert.

Chemische Einelektronenoxidation von 2^{2-} mit Fe^{III} ergab das purpurne, paramagnetische Monoanion $2^{\cdot-}$ in Form des PPN⁺-Salzes in 90 % Ausbeute (Schema 1). Ein breites (200 G) EPR-Signal mit $g = 2.1997$ wurde für [PPN]-**2** beobachtet. Sein Negativ-Ionen-Elektrospray-Massenspektrum zeigt einen zur Formel [*hypercloso*- $\text{B}_{12}(\text{OCH}_2\text{Ph})_{12}$][−] passenden Peak bei m/z 1416.0 (100 %). Im UV/Vis-Spektrum in Acetonitril tritt eine intensive Bande im sichtbaren Bereich bei 537 nm und eine starke Absorption durch die Benzylgruppen im UV-Bereich auf. Die Kristallstrukturanalyse von [PPN]-**2** · C_6H_6 bestätigt die monoanionische Struktur von $2^{\cdot-}$.^[12b, 13] Der Borkäfig von Verbindung $2^{\cdot-}$ ist stärker verzerrt (B-B 1.768(4)–1.840(4) Å) als der von 2^{2-} , und die B-O-Abstände (1.398(3)–1.419(3) Å) sind etwa 0.03 Å kürzer.

Durch schrittweise Zweielektronenoxidation von 2^{2-} mit Fe^{III} in Ethanol erhält man **2** als dunkelorange-farbenen Feststoff (Schema 1). Das purpurne Radikalanion $2^{\cdot-}$ wird im Verlauf der Reaktion als Intermediat beobachtet. Im Fast-Atom-Bombardment-Massenspektrum von **2** tritt ein zur Formel [$\text{B}_{12}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_{12}$][−] passender Peak bei m/z 1415.8 (100 %) auf. Das ¹¹B-NMR-Spektrum von **2** zeigt ein Singulett bei $\delta = 43.3$, das gegenüber dem von 2^{2-} ($\delta = -14.8$) um 58 ppm tieffeldverschoben ist. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren enthalten breite Signale, was wahrscheinlich auf paramagnetische Verunreinigungen oder auf die störende Reduktion von **2** zu $2^{\cdot-}$ zurückzuführen ist. Die Redoxstabilität von **2** wird derzeit ausführlich untersucht und wird an anderer Stelle beschrieben werden. Das Vis-Spektrum der orangefarbenen Verbindung **2** in Acetonitril weist eine starke Absorption bei 467 nm auf.

Ein für die Röntgenstrukturanalyse brauchbarer Kristall von **2** wurde aus Acetonitril erhalten.^[12b, 14] Als wichtigster Befund ist festzuhalten, dass **2** nur näherungsweise als ikosaedrischer *hypercloso*-Borankäfig beschrieben werden kann (Punktgruppe D_{3d}). Eine sorgfältige Analyse der Bindungsparameter belegt diese Abweichung von der Ikosaedersymmetrie. Im Unterschied zu den eher gleichförmigen Abständen von 1.781(4)–1.824(4) Å in 2^{2-} und 1.768(4)–1.840(4) Å im paramagnetischen Anion $2^{\cdot-}$ liegen die B-B-Abstände in **2** in einem bemerkenswert weiten Bereich von 1.755(2) bis 1.918(2) Å. Ferner fällt auf, dass die B-O-Abstände in **2** gegenüber denen in 2^{2-} und $2^{\cdot-}$ um 0.06 Å bzw. 0.02 Å verkürzt sind (**2**: 1.369(2)–1.404(2) Å; 2^{2-} : 1.434(3)–1.451(3) Å; $2^{\cdot-}$: 1.398(3)–1.419(3) Å).

Bei einer genaueren Untersuchung der verzerrten Ikosaedergeometrie von **2** ergab sich, dass die sechs längsten B-B-Bindungen (B-B 1.910(2)–1.918(2) Å) in zwei Symmetrieverknüpfungen, sich gegenüberliegenden Dreiecken aus Boratomen (B4, B5, B2' und B4', B5', B2, siehe Abbildung 2) zu finden sind. Die verbleibenden, kürzeren B-B-Bindungen (1.755(2)–1.864(2) Å) ähneln den B-B-Bindungen in 2^{2-} und $2^{\cdot-}$. Die B-O-Bindungslängen in **2** lassen sich ebenfalls in zwei Gruppen aufteilen. Die sechs kürzeren B-O-Bindungen (1.369(2)–1.378(2) Å) treten an den Sauerstoffatomen auf, die an die Boratome der erwähnten Dreiecke gebunden sind, die sechs längeren B-O-Bindungen (1.398(2)–1.404(2) Å) an den übrigen Boratomen. Sämtliche B-O-C-Bindungswinkel weichen um mehr als 10° vom idealen sp^3 -Bindungswinkel ab.

Die Bindungswinkel an den kürzeren B-O-Bindungen (123.2(1)–123.4(1)°) sind dabei etwa 2° größer als die an den längeren B-O-Bindungen (121.5(1)–121.7(1)°).

Das von **2** gebildete verzerrte Ikosaeder (Abbildung 2) ist näherungsweise D_{3d} -symmetrisch, wobei die C_3 -Achse durch den Mittelpunkt der von B4, B5, B2' und B4', B5', B2 aufgespannten Dreiecke verläuft. Zum verzerrten Ikosaeder

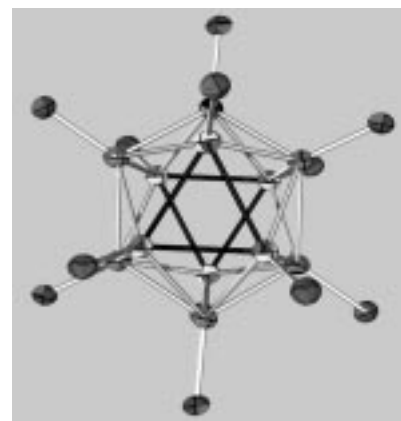


Abbildung 2. Das verzerrte Ikosaeder von *hypercloso*- $\text{B}_{12}(\text{OCH}_2\text{Ph})_{12}$ **2** (Punktgruppe D_{3d}) entlang der C_3 -Achse (ohne Benzylgruppen). Die Boratome (B4, B5, B2' (vorne) und B4', B5', B2 (hinten)) bilden zwei Dreiecke (dunkle Bindungen) mit größeren B-B-Abständen (siehe Text). Die B-O-Bindungen an diesen sechs Boratomen sind wegen der π -Rückbindung von Sauerstoff zu Bor kürzer als die übrigen B-O-Bindungen.

2 strukturell ähnliche neutrale B_{12} -Cluster sind bereits bei elementarem Bor beobachtet worden. Beim β -rhomboedrischen Bor findet man drei B_{12} -Clustertypen.^[15] Einer davon hat D_{3d} -Symmetrie und bildet als Struktureinheit ebenfalls zwei Dreiecksflächen mit längeren Kanten aus (lange B-B-Bindungen 1.801 Å, kurze B-B-Bindungen 1.751–1.767 Å). Rechnungen für [*hypercloso*- $\text{B}_{12}\text{H}_{12}$] auf dem HF/6-31G(d)-Niveau ergaben zudem ein Energieminimum für die verzerrte Ikosaederstruktur mit D_{3d} -Symmetrie.^[9] Eine unverzerrt ikosaedrische [*hypercloso*- $\text{B}_{12}\text{H}_{12}$]-Struktur hätte teilweise besetzte, vierfach entartete HOMOs. Eine Jahn-Teller-Verzerrung, die zur beobachteten D_{3d} -Symmetrie führt, hebt die Entartung auf.^[9]

Vergleicht man die Strukturen der Per(benzyloxy)borane [$\text{B}_{12}(\text{OCH}_2\text{Ph})_{12}$]^{*n*−} ($n = 0-2$), so stellt man fest, dass die Bandbreite der B-B-Bindungslängen mit Abnahme der Gerüstelektronenzahl größer wird. Parallel dazu werden die B-O-Bindungslängen kleiner, was auf einen beträchtlichen Doppelbindungscharakter bei **2** schließen lässt, der einer ausgeprägten π -Rückbindung von den exo-Sauerstoffatomen zu dem elektronenärmeren *hypercloso*-Ikosaeder zuzuschreiben ist. Tatsächlich findet man die kürzesten B-O-Abstände in **2** an den Sauerstoffatomen, die an die besonders elektronenarmen Dreieck-Boratome (B4, B5, B2' und B4', B5', B2) mit den längsten B-B-Bindungen geknüpft sind.

Die Redoxchemie von **2** wurde cyclovoltammetrisch untersucht. Das Cyclovoltammogramm von **2** (100 mM (*n*Bu)₄NPF₆, Ag/AgCl, Acetonitril) zeigt reversible Einelek-

tronenübergänge bei $E_{1/2} = 0.46$ und 0.0 V, die den Redoxpaaren $2/2^{+}$ bzw. $2^{-}/2^{2-}$ zugeschrieben werden.

Wir haben hier die Per-O-benzilylierung von 1^{2-} zu 2^{2-} , die Einelektronenoxidation von 2^{2-} zum paramagnetischen 2^{+} und dessen Weiteroxidation zu **2** beschrieben. Die bemerkenswerte Stabilität der neutralen *hypercloso*-Verbindung **2** wird der π -Rückbindung von den Sauerstoffatomen sowie der sterischen Abschirmung durch die zwölf Benzyloxy-Substituenten zugeschrieben. Die Kristallstrukturanalyse von **2** ergab eine Jahn-Teller-verzerrte Ikosaedergeometrie (Punktgruppe D_{3d}) mit verkürzten, für π -Rückbindungen charakteristischen B-O-Abständen, die Ähnlichkeit mit einem bei β -rhomboedrischem Bor auftretenden B_{12} -Cluster hat.

Experimentelles

Na[PPN]-2: Eine Lösung von $[PPN]_2 \cdot 1^{[7]}$ (0.60 g, 0.43 mmol), Ethyldiisopropylamin (0.89 mL, 5.1 mmol) und Benzylchlorid (2.9 mL, 26 mmol) in Acetonitril (15 mL) wurde unter Stickstoff sechs Tage zum Rückfluss erhitzt. Sämtliche flüchtigen Bestandteile in dem purpurnen, 2^{+} -haltigen Reaktionsgemisch wurden im Vakuum abgetrennt. Die nach Zugabe von Ethanol (20 mL) entstandene Suspension wurde bei -18°C ca. 12 h aufbewahrt, und ein graupurpurner Feststoff wurde nach dem Filtrieren abgetrennt. Der Feststoff wurde in warmem Ethanol gelöst und Natriumborhydrid (0.04 g, 1 mmol) zur Entfärbung der Suspension durch Reduktion von 2^{+} zu 2^{2-} zugegeben. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgetrennt und der Rückstand mit Acetonitril extrahiert. Die Extrakte wurden vereinigt, eingedampft und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert. Nach sieben Tagen bei -18°C wurden die gebildeten Kristalle von $[PPN]_2 \cdot 2$ abfiltriert (Schmp. $> 250^{\circ}\text{C}$; 0.40 g, 0.20 mmol, 48 %). Elektrospray-MS (MeCN): Negativ-Ionen-Modus: m/z (%): 708.2 (100, 2^{2-}); Positiv-Ionen-Modus: m/z (%): 22.7 (50, Na^{+}), 63.8 (95, $[\text{Na}+\text{MeCN}]^{+}$), 104.9 (70, $[\text{Na}+2\text{MeCN}]^{+}$), 539.0 (100, PPN^{+}); ^{11}B -NMR (160 MHz, Aceton): $\delta = -14.8$ (s); ^1H -NMR (400 MHz, $[\text{D}_8]\text{Aceton}$): $\delta = 7.60$ – 7.52 (m, 30H, Ph von PPN^{+}), 7.38 – 7.02 (m, 60H, CH_2Ph), 5.57 (s, 24H, CH_2Ph); ^{13}C -NMR (126 MHz, $[\text{D}_8]\text{Aceton}$): $\delta = 145.8$ (C1, CH_2Ph); 127.2 , 126.7 (2C2, 2C3, CH_2Ph), 125.0 (C4, CH_2Ph), 68.3 (CH_2Ph).

$\text{K}_2 \cdot 2$: Eine warme Lösung von $\text{Na}[PPN] \cdot 2$ (350 mg, 0.18 mmol) in Ethanol (10 mL) wurde mit einer Lösung von CH_3COOK (350 mg, 3.57 mmol) in Ethanol (5 mL) versetzt. Das Gemisch wurde bei -18°C eine Woche lang aufbewahrt. Die entstandenen Kristalle wurden abfiltriert und getrocknet (260 mg $\text{K}_2 \cdot 2$, 0.17 mmol, 94 %). Im ^1H -NMR-Spektrum waren keine PPN^{+} -Resonanzsignale nachweisbar. UV/Vis (MeCN): λ (ϵ) = 210 (6.8×10^4), 233 (2.1×10^4), 260 nm (6×10^3).

$[PPN] \cdot 2$: Eine Lösung von $\text{Na}[PPN] \cdot 2$ (100 mg, 0.050 mmol) in warmem Ethanol (10 mL) wurde mit einer Lösung von $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (14 mg, 0.050 mmol) in Ethanol (5 mL) versetzt. Die purpurne Reaktionslösung wurde 30 min bei 25°C gerührt und anschließend bei -18°C 3 h aufbewahrt. Der dunkelpurpurne, kristalline Niederschlag wurde abfiltriert, aus Ethanol umkristallisiert und getrocknet (Schmp. 197°C ; 90 mg $[PPN] \cdot 2$, 0.046 mmol, 90 %). Elektrospray-MS (MeCN), Negativ-Ionen-Modus: m/z (%): 1416.0 (100, 2^{-}); Vis (MeCN): λ (ϵ) = 537 nm (1.4×10^4); EPR (Feststoff, 273 K): $g = 2.1997$.

2: Eine Probe von $\text{K}_2 \cdot 2$ (100 mg, 0.067 mmol) wurde in Ethanol (10 mL) gelöst und mit einer Lösung von $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (45 mg, 0.166 mmol) in Ethanol (5 mL) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde zunächst purpurfarben und danach dunkelrot. Die Suspension wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt und der Niederschlag anschließend abfiltriert. Der orangebraune Feststoff wurde aus Ethanol umkristallisiert (Schmp. 155°C ; 80 mg **2**, 0.057 mmol, 84 %). FAB-MS (Aceton), Negativ-Ionen-Modus: m/z (%): 1324.7 (25, $[2 - \text{CH}_2\text{Ph}]^{-}$), 1415.8 (100, 2^{-}), 1506.7 (70, $[2 + \text{CH}_2\text{Ph}]^{-}$); ^{11}B -NMR (160 MHz, Aceton): $\delta = 43.3$ (s); Vis (MeCN): λ (ϵ) = 467 nm (1.7×10^4).

Eingegangen am 27. Oktober 2000,
veränderte Fassung am 29. Januar 2001 [Z16004/16005]

- [1] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry*, 4. Aufl., HarperCollins College Publishers, New York, **1993**, S. 798.
- [2] E. L. Muetterties, W. H. Knoth, *Polyhedral Boranes*, Dekker, New York, **1968**.
- [3] M. L. McKee, Z.-X. Wang, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4781–4793, zit. Lit.
- [4] Siehe Lit. [3], Zitat 19.
- [5] T. Peymann, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Chem. Commun.* **1999**, 2039–2040.
- [6] J. Morrison, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 35–48.
- [7] a) T. Peymann, A. Herzog, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1130–1132; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1062–1064; b) T. Peymann, C. B. Knobler, S. I. Khan, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2182.
- [8] In neutralen, zwitterionischen Verbindungen wie *closo*- $\text{B}_{12}\text{H}_{10}(\text{SMe}_2)_2$ enthält der B_{12} -Cluster 26 Gerüstelektronen; zwei negative Ladungen sind somit über das Ikosaeder delokalisiert.
- [9] M. Fujimori, K. Kimura, *J. Solid State Chem.* **1997**, *133*, 178–181.
- [10] C. E. Housecroft, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2883–2885; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2717–2719.
- [11] A. Maderna, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1710; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1661.
- [12] a) $\text{Cs}[PPN] \cdot 2$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 9.986(2)$, $b = 14.039(3)$, $c = 18.441(4)$ Å, $\alpha = 90.062(4)$, $\beta = 93.348(3)$, $\gamma = 90.238(4)^{\circ}$, $V = 2580.6(8)$ Å³, $Z = 1$, $2\theta_{\text{max}} = 56.6^{\circ}$, $\rho = 1.343$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71069$ Å, 100 K. Von 11868 gemessenen unabhängigen Reflexen wurden 7291 als beobachtet eingestuft ($I > 2\sigma(I)$). Lorentz- und Polarisations-, nicht aber Absorptionskorrektur wurden durchgeführt, $\mu = 0.455$ mm⁻¹. Die Struktur wurde mit statistischen Methoden gelöst. $R = 0.042$, $wR = 0.065$. b) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-148658 (**2**), -148659 ($\text{Cs}[PPN] \cdot 2$) und -148660 ($[PPN] \cdot 2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [13] $[PPN] \cdot 2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 17.761(8)$, $b = 18.786(8)$, $c = 20.588(9)$ Å, $\alpha = 65.156(7)$, $\beta = 65.725(8)$, $\gamma = 63.417(8)^{\circ}$, $V = 5360(4)$ Å³, $Z = 2$, $2\theta_{\text{max}} = 56.66^{\circ}$, $\rho = 1.259$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71069$ Å, 100 K. Von 24440 gemessenen unabhängigen Reflexen wurden 14575 als beobachtet eingestuft ($I > 2\sigma(I)$). Lorentz- und Polarisations-, nicht aber Absorptionskorrektur wurden durchgeführt, $\mu = 0.106$ mm⁻¹. Die Struktur wurde mit statistischen Methoden gelöst. $R = 0.073$, $wR = 0.186$.
- [14] **2**, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 10.107(3)$, $b = 15.014(4)$, $c = 15.033(4)$ Å, $\alpha = 114.893(4)$, $\beta = 103.118(5)$, $\gamma = 102.823(5)^{\circ}$, $V = 1880.8(9)$ Å³, $Z = 1$, $\rho = 1.25$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71069$ Å, 100 K. Von 11869 gemessenen unabhängigen Reflexen wurden 8403 als beobachtet eingestuft ($I > 2\sigma(I)$). Lorentz- und Polarisations- und Absorptionskorrektur wurden durchgeführt, $\mu = 0.079$ mm⁻¹. Die Struktur wurde mit statistischen Methoden gelöst. $R = 0.048$, $wR = 0.118$.
- [15] J. Donohue, *The Structures of the Elements*, Wiley, New York, **1974**, S. 48–82.