

# Diaza-*nido*-hexaborane, eine neue Klasse von Azaboranen

Roland Boese<sup>a</sup>, Bernd Kröckert<sup>b</sup> und Peter Paetzold<sup>\*b</sup>

Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen — Gesamthochschule<sup>a</sup>,  
Universitätsstr. 5–7, D-4300 Essen

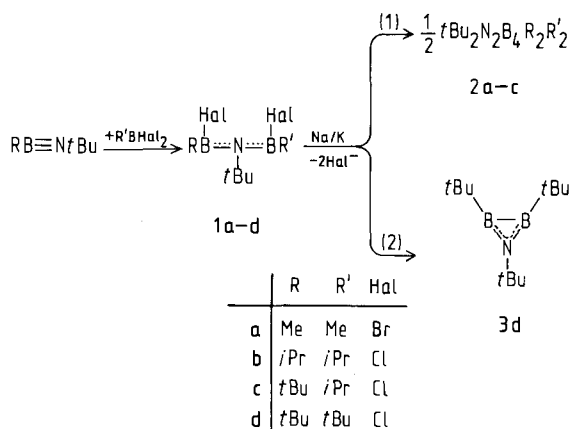
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen<sup>b</sup>,  
Templergraben 55, D-5100 Aachen

Eingegangen am 18. Mai 1987

## Diaza-*nido*-hexaboranes, a Novel Class of Azaboranes

Iminoboranes  $RB \equiv NtBu$  ( $R = Me, iPr, tBu$ ) are haloborated by  $R'BHal_2$  to give diborylamines  $Hal-(R)B \equiv N(tBu) \equiv B-(R')-Hal$  (**1a–d**), the dehalogenation of which by Na/K-alloy yields either the novel diaza-*nido*-hexaboranes  $tBu_2N_2B_4R_2R'_2$  (**2a–c**,  $R/R' = Me/Me, iPr/iPr, tBu/tBu$ ) or the azadiboriridine  $B_2NtBu_3$  (**3d**), respectively. Product **2a** crystallizes in the space group  $Cmcm$ ,  $Z = 4$ . The  $N_2B_4$  skeleton of **2a** represents the *nido*-fragment of a pentagonal bipyramid with a missing vertex at the base.

Die Iminoborane  $RB \equiv NtBu$  ( $R = Me, iPr, tBu$ ) lassen sich mit den Alkyldihalogenboranen  $MeBBr_2$ ,  $iPrBCl_2$  bzw.  $tBuBCl_2$  zu den Diborylaminen **1a–d** haloborieren. Die Enthalo-genierung von **1a–c** mit Natrium-Kalium-Legierung in Hexan liefert anstelle der erwarteten Azadiboriridine die Hexaalkyldiaza-*nido*-hexaborane(**6**) **2a–c** [Gl. (1)]. Lediglich das sterisch besonders überladene **1d** wird zum Azadiboriridin **3d** enthalogeniert [Gl. (2)].



Die Struktur von **2a** wurde röntgenographisch bestimmt. Es handelt sich um ein Diaza-*nido*-hexaboran, dessen Molekülstruktur sich von der zugehörigen *closo*-Heptaboran-Struktur durch die Herausnahme eines äquatorialen B-Atoms ableitet. Die kristallographisch bedingte  $C_{2v}$ -Symmetrie der Moleküle resultiert aus ihrer Punktlage in *mm*. In Lösung ergibt sich die  $C_{2v}$ -Struktur aus den jeweils einfachen Signalsätzen für die Gruppierungen  $MeB_{ax}$ ,  $MeB_{eq}$  und  $tBuN$  in den  $^1H$ -,  $^{11}B$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektren. — Die kristallinen Verbindungen **2b, c** liefern beim Versuch der röntgenographischen Strukturbestimmung Reflexe, die auf eine innenzentrierte Packung durch Fehlordnung wie diffuse Kugeln erscheinender Moleküle hindeuten; das Strukturproblem konnte insoweit nicht gelöst werden. Aufgrund der Ähnlichkeit der NMR-Verschie-

bungen von **2a–c** besteht allerdings kein Zweifel daran, daß den Produkten **2b, c** dasselbe  $N_2B_4$ -Clustergerüst zugrundeliegt wie **2a**. — Im Falle von **2c** kommt es größtenteils zu einer Verdoppelung der NMR-Signale, die auf eine Nichtäquivalenz der beiden axialen und der beiden äquatorialen Boratome hinweisen und auf die daraus folgenden Diastereotopie-Effekte. Offenbar liegt von den drei denkbaren Verteilungen der beiden  $tBu$ -Gruppen in **2c** diejenige vor, bei der diese Gruppen an  $B_{ax}B_{eq}$  (Punktgruppe  $C_1$ ) gebunden sind, und nicht an  $B_{ax}B_{ax}$  ( $C_{2v}$ ) oder  $B_{eq}B_{eq}$  ( $C_{2v}$ ). Unter Zugrundelegung der Strukturparameter von **2a** haben wir maßstabgetreue Modelle von **2c** angefertigt, die veranschaulichen, daß sich die Wirkungssphären benachbarter  $tBu$ -Gruppen beim  $C_1$ -Modell am wenigsten überlappen.

Die Verbindung **3d** gehört als erstes Trialkyl-Derivat zur Familie der Azadiboriridine, in der ein 2,3-Diamino-Derivat wohl bekannt ist<sup>1)</sup>. Ebenso wie diejenigen offenkettigen Diboran(4)-Derivate, die an jedem B-Atom eine Alkyl- und eine Aminogruppe tragen, ist auch **3d** oxidationsempfindlich; mit milden Oxidationsmitteln wie  $SnCl_4$  oder  $TiCl_4$  erhält man das Diborylamin **1d** zurück. Die röntgenographische Strukturbestimmung von **3d** konnten wir wegen einer Fehlordnung der Atome im Dreiring nicht verfeinern. Sowohl die erhaltenen groben Strukturdaten als auch die NMR- und MS-Daten lassen an der Dreiring-Konstitution von **3d** keinen Zweifel. Wir vermuten, daß auch im Zuge der Reaktion (1) die hypothetischen Azadiboriridine **3a–c** auftreten, um sich rasch zu **2a–c** zu dimerisieren. Daß sich **3d** nicht zum Cluster **2d** assoziieren kann, überrascht nicht, da die sperrigen  $tBu$ -Gruppen bei koplanarer Anordnung in der Dreiringebene von **3d** den Raum optimal beanspruchen können, während sie sich bei der Clusterbildung relativ zu den trigonalen Cluster-Begrenzungsflächen aufrichten müßten und damit näher aneinanderrücken. Vier  $tBu$ -Gruppen am CCCC- oder BBNB-Vierringgerüst sind ebenfalls möglich<sup>2,3)</sup>, nicht aber fünf  $tBu$ -Gruppen an Fünf- oder sechs solcher Gruppen an Sechsringgerüsten; im hypothetischen **2d** wären vier  $tBu$ -Gruppen an ein trapezartiges Fünfringfragment gebunden.

Tab. 1. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope  $U$  von **2a**, berechnet als ein Drittel des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors

Atom	x/a	y/b	z/c	U
N1	0	2037(3)	3141(2)	49(1)
B1	0	360(5)	2970(2)	53(1)
B2	940(4)	1821(5)	2500	51(1)
C1	0	-1023(6)	3528(3)	79(2)
C2	2313(4)	2125(7)	2500	79(2)
C3	0	2874(5)	3875(2)	70(2)
C4	0	4544(6)	3661(4)	114(3)
C5	-1102(3)	2490(5)	4330(2)	110(2)

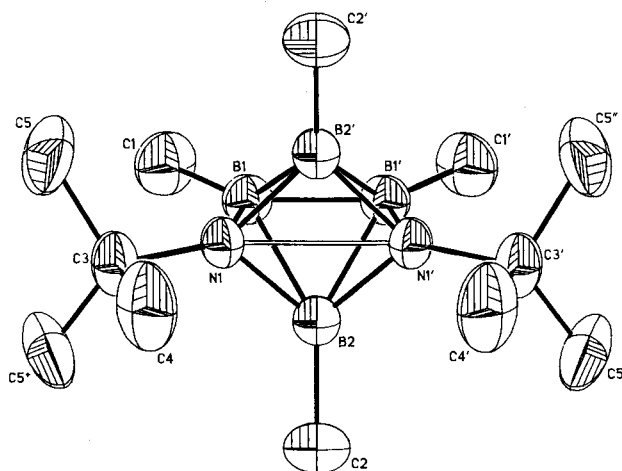


Abb. 1. Darstellung der Struktur von **2a**. Die Ellipsoide umfassen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen, die Wasserstoffatome wurden der Übersicht halber weggelassen

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ( $^{\circ}$ ) von **2a**

B1(B1') - N1(N1')	152.3(5)
B1 - B1'	164.3(8)
B1(B1') - B2(B2')	186.4(5)
N1(N1') - B2(B2')	154.9(3)
N1 - N1'	224.4(4)
B1 - C1 (B1' - C1')	157.1(7)
B2 - C2 (B2' - C2')	156.0(6)
N1 - C3 (N1' - C3')	148.2(5)
N1-B1-B1' (N1'-B1'-B1)	101.3(2)
B1-N1-N1' (B1'-N1'-N1)	78.6(2)
B1-N1-B2 (B2') (B1'-N1'-B2(B2'))	74.7(2)
B1-B2(B2')-N1 (B1'-B2(B2')-N1')	52.0(2)
B1-B2(B2')-B1'	52.3(3)
N1-B2(B2')-N1'	92.7(3)
B2(B2')-N1-N1' (B2(B2')-N1'-N1)	43.6(3)
B2-B1(B1')-B2'	68.7(3)
B2-N1(N1')-B2'	74.7(2)
N1-B1-C1 (N1'-B1'-C1')	130.3(4)
B1-B1'-C1 (B1'-B1'-C1')	145.2(1)
B1-N1-C3 (B1'-N1'-C3')	131.5(3)
N1-N1'-C3' (N1'-N1'-C3')	149.8(3)
B1(B1')-B2-C2 (B1(B1')-B2'-C2')	132.6(3)
N1(N1')-B2-C2 (N1(N1')-B2'-C2')	130.3(2)
B2(B2')-B1-C1 (B2(B2')-B1'-C1')	145.2(1)
B2(B2')-N1-C3 (B2(B2')-N1'-C3')	135.5(2)

Die Molekülstruktur von **2a** findet man in Abb. 1, die Lageparameter der Atome in Tab. 1 und ausgewählte Abstände und Winkel in Tab. 2. Die Gerüststruktur weicht vom *nido*-Fragment einer pentagonalen Bipyramide deutlich ab. Die Winkel im Basistrapez von  $101.3^{\circ}$  und  $78.7^{\circ}$  (ideal  $108^{\circ}$  und  $72^{\circ}$ ) bewegen sich auf Rechteckswinkel zu, und dementsprechend nahe kommen sich die N-Atome, so daß der NN-Abstand von 224.4 pm zwar nicht für eine volle chemische Bindung, aber doch für gewisse Wechselwirkungen zwischen den N-Atomen spricht. Von den beiden BB-Abständen liegt  $d(B_{eq}B_{eq})$  mit 164.3 pm im untersten,  $d(B_{ax}B_{eq})$  mit 186.4 pm

mehr im oberen Bereich der für Borhydrid-Cluster gefundenen Werte<sup>4)</sup>. Die beiden BN-Abstände liegen mit 154.9 und 152.3 pm für  $d(NB_{ax})$  bzw.  $d(NB_{eq})$  in demselben Bereich wie in den beiden bisher strukturell charakterisierten Azaboranen, *arachno*-NB<sub>8</sub>H<sub>13</sub><sup>5)</sup> und *arachno*-NB<sub>9</sub>H<sub>12</sub>[CN(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)]<sup>6)</sup>. In diesen beiden Molekülen und in **2a** sind die N-Atome im Gegensatz zu den B-Atomen vierfach koordiniert, widersprechen also vom Standpunkt der Koordinationszahl aus nicht den klassischen Zweielektronen-Zweizentren-Bindungen. Dasselbe ist übrigens auch der Fall für die strukturell wohlcharakterisierten Azametallaboran-Cluster vom Typ (OC)<sub>4</sub>CrB<sub>2</sub>N<sub>2</sub>R<sub>4</sub> etc.<sup>7)</sup>.

Die für **2a** gefundene Struktur erfüllt die Clusterelektronen-Regeln für den *nido*-Typ<sup>8)</sup>. Daß bezüglich der zugehörigen *closo*-Struktur eine äquatoriale und nicht eine axiale Ecke fehlt, ist ungewöhnlich. Bedenkt man die oben erwähnten NN-Wechselwirkungen, so könnte man das Gerüst von **2a** auch als stark verzerrtes Oktaeder, als *closo*-Gerüst also, beschreiben.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

NMR-Spektren: in CDCl<sub>3</sub>, Bruker WP 80 (<sup>1</sup>H), Jeol JNM PS 100 (<sup>11</sup>B), Bruker WH 270 (<sup>13</sup>C).

*Bis(brommethylboryl)-tert-butylamin (1a)*: Aus 4.1 g (19.9 mmol) Cl(Me)BN(*t*Bu)SiMe<sub>3</sub> gewinnt man auf bekanntem Wege das Iminoboran MeB≡N*t*Bu<sup>9)</sup>, das man ohne Entfernung von ClSiMe<sub>3</sub> in 10 ml Hexan löst. Hierzu gibt man bei  $-70^{\circ}\text{C}$  im Verlauf von 30 min 3.9 g (21.0 mmol) MeBBBr<sub>2</sub>, rührt 1 h bei Raumtemp. und destilliert bei  $40^{\circ}\text{C}/0.002$  Torr 4.3 g (76%) **1a**. — <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 1.20 (s, 6H, Me), 1.47 (s, 9H, *t*Bu). — <sup>11</sup>B-NMR:  $\delta$  = 47.1. — MS:  $m/z$  (%) = 281 (7, M<sup>+</sup>), 266 (29, M - Me), 224 (60, M - C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 202 (100, M - Br) u.a.

C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>N (282.6) Ber. C 25.50 H 5.35 N 4.96  
Gef. C 25.45 H 5.48 N 4.45

*tert-Butylbis(chlorisopropylboryl)amin (1b)*: Zu 4.8 g (38.4 mmol) des Iminoborans *i*PrB≡N*t*Bu<sup>10)</sup> in 10 ml Hexan von  $-70^{\circ}\text{C}$  gibt man 5.0 g (40.1 mmol) *i*PrBCl<sub>2</sub><sup>11)</sup>, rührt 1 h bei Raumtemp. und destilliert bei  $53^{\circ}\text{C}/0.003$  Torr 4.2 g (44%) **1b**. — <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 1.07 (d,  $J$  = 7.1 Hz, Me von *i*Pr), 1.43 (s, 9H, *t*Bu). — <sup>11</sup>B-NMR:  $\delta$  = 50.4. — MS:  $m/z$  (%) = 234 (17, M - Me), 206 (100, M - C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 150 (75, M - C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> - C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) u.a.

C<sub>10</sub>H<sub>23</sub>B<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>N (249.8) Ber. C 48.08 H 9.38 N 5.61  
Gef. C 47.83 H 9.49 N 5.83

*tert-Butyl(tert-butylchlorboryl)(chlorisopropylboryl)amin (1c)*: Ebenso erhält man aus 6.0 g (43.2 mmol) des Iminoborans *t*BuB≡N*t*Bu<sup>3)</sup> und 5.6 g (44.9 mmol) *i*PrBCl<sub>2</sub> bei  $53^{\circ}\text{C}/0.005$  Torr 7.8 g (68%) **1c**. — <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 0.84 (d,  $J$  = 7.6 Hz, 6H, Me von *i*Pr), 1.13 (s, 9H, *t*Bu), 1.47 (s, 9H, *t*Bu). — <sup>11</sup>B-NMR:  $\delta$  = 41.2, 64.9. — MS:  $m/z$  (%) = 263 (11, M<sup>+</sup>), 248 (17, M - Me), 206 (100, M - C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) u.a.

C<sub>11</sub>H<sub>25</sub>B<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>N (263.9) Ber. C 50.07 H 9.55 N 5.31  
Gef. C 49.71 H 9.75 N 5.06

*tert-Butylbis(tert-butylchlorboryl)amin (1d)*: Ebenso gewinnt man aus 1.35 g (9.7 mmol) des Iminoborans *t*BuB≡N*t*Bu und 1.4 g (10.1 mmol) *t*BuBCl<sub>2</sub><sup>11)</sup> bei  $56^{\circ}\text{C}/0.002$  Torr 2.5 g (33%) **1d**. — <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 1.13 (s, 18H, *t*Bu), 1.46 (s, 9H, *t*Bu). — <sup>11</sup>B-NMR:  $\delta$  = 46.0. — MS:  $m/z$  = 262 (5, M - Me), 220 (76, M - C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 164 (100, M - C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> - C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) u.a.

C<sub>12</sub>H<sub>27</sub>B<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>N (277.9) Ber. C 51.87 H 9.79 N 5.04  
Gef. C 51.63 H 9.94 N 5.07

**2,4-Di-tert-butyl-1,5,6,7-tetramethyl-2,4-diaza-3-debor-closo-heptaboran(6) (2a):** 1.0 g (3.5 mmol) **1a** und 6.0 g einer Natrium-Kalium-Mischung (1:2) werden in 50 ml Hexan 1.5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Filtrieren und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. destilliert man bei 150°C (Badtemp.)/0.002 Torr 0.30 g (70%) **2a** als farbloses Öl; bei -70°C erhält man aus wenig Ether farblos kristallines **2a**. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.17 (breit, 6H, BMe I), 0.45 (breit, 6H, BMe II), 1.22 (s, 18H, tBu). — <sup>11</sup>B-NMR: δ = -17.4, 1.2. — <sup>13</sup>C-NMR (-40°C): δ = 6 (breit, BMe I), 12 (breit, BMe II), 32.7 (q, NCMe<sub>3</sub>), 52.3 (s, NCMe<sub>3</sub>). — MS: m/z (%) = 246 (55, M<sup>+</sup>), 220 (73, M - BMe), 205 (64, M - BMe - Me), 189 (100, M - C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) u.a. C<sub>12</sub>H<sub>30</sub>B<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (245.6) Ber. C 58.68 H 12.31 N 11.40 Gef. C 58.65 H 12.46 N 10.83

**2,4-Di-tert-butyl-1,5,6,7-tetraisopropyl-2,4-diaza-3-debor-closo-heptaboran(6) (2b):** Aus 2.4 g (9.6 mmol) **1b** und 10.0 g Na/K-Legierung in 60 ml Hexan gewinnt man nach Filtrieren und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. bei 100–150°C (Badtemp.)/0.002 Torr 0.70 g (41%) **2b** zunächst als farbloses Öl und aus Ether in kristalliner Form (Zers. >240°C). — <sup>1</sup>H-NMR (Bruker WH 270): δ = 1.07 (s, 14H, iPr I), 1.16 (d, J = 7.3 Hz, 12H, Me von iPr II), 1.63 (sept, J = 7.3 Hz, 2H, CH von iPr II), 1.31 (s, 18H, tBu). — <sup>11</sup>B-NMR: δ = -15.1, 4.0. — <sup>13</sup>C-NMR: δ = 12 (breit, C-1 von iPr), 22.7 (q, C-2 von iPr), 31.0 (q, C-2 von tBu), 53.6 (s, C-1 von tBu). — MS: m/z (%) = 358 (36, M<sup>+</sup>), 315 (100 - C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 258 (43, M - C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> - C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) u.a.

C<sub>20</sub>H<sub>46</sub>B<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (357.8) Ber. C 67.13 H 12.96 N 7.83  
Gef. C 66.67 H 13.05 N 7.86

**1,2,4,5-Tetra-tert-butyl-6,7-diisopropyl-2,4-diaza-3-debor-closo-heptaboran(6) (2c):** Ebenso erhält man durch Reduktion von 3.2 g (12.1 mmol) **1c** mit 10.0 g Na/K-Legierung 0.90 g (39%) öliges Produkt **2c**, das aus Ether kristallisiert; Schmp. 230–232°C. — <sup>1</sup>H-NMR (Bruker WH 270): δ = 1.02 (s, 9H, tBu I), 1.05–1.17 (12H, C-2 von iPr I und II), 1.19 (s, 9H, tBu II), 2.06 (mc, 2H, C-1 von iPr I und II). — <sup>11</sup>B-NMR: δ = -16.9 (1B), -15.5 (1B), 6.2 (2B). — <sup>13</sup>C-NMR: δ = 12 (breit, BC), 19 (breit, BC), 22.4, 22.7, 23.9, 24.3 (4 q, diastereotope C-2-Atome von iPr I und II), 32.3 (q, C-2 von tBu I und II), 32.8 und 33.9 (2 q, C-2 von tBu I und II), 54.0 und 54.5 (2 s, C-1 von tBu I und II). — MS: m/z (%) = 386 (25, M<sup>+</sup>), 343 (34, M - C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 329 (100, M - C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) u.a.

C<sub>22</sub>H<sub>50</sub>B<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (385.9) Ber. C 68.47 H 13.06 N 7.26  
Gef. C 68.35 H 13.05 N 7.26

**Tri-tert-butylazadiboriridin (3d):** 2.8 g (10.1 mmol) **1d** und 10.0 g Na/K-Legierung werden in 60 ml Hexan 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Filtrieren wird bei Raumtemp. zunächst bei 15 Torr das Lösungsmittel entfernt, dann bei 0.002 Torr **3d** destilliert; in der gekühlten Vorlage sammeln sich 0.70 g (33%), Schmp. -7°C. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.07 (s, 18H, tBu), 1.36 (s, 9H, tBu). — <sup>11</sup>B-NMR: δ = 51.9. — <sup>13</sup>C-NMR: δ = 18.7 (s, C-1 von tBu), 29.2 (q, C-2 von tBu), 32.0 (q, C-2 von tBu), 56.0 (s, C-1 von tBu). — MS: m/z (%) = 207 (14, M<sup>+</sup>), 150 (98, M - C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 108 (100, M - C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> - C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) u.a.

C<sub>12</sub>H<sub>27</sub>B<sub>2</sub>N (207.9) Ber. C 69.64 H 13.15 N 6.77  
Gef. C 69.60 H 13.32 N 6.32

**Röntgenstrukturanalyse von 2a:** Von einem größeren Kristall konnte ein Bruchstück mit den ungefähren Dimensionen 0.08 × 0.05 × 0.05 mm<sup>3</sup> isoliert werden, das nicht wie andere Bruchstücke in der 010-Ebene verzwillingt war. Es wurde in einer Glaskapillare unter Inertgas eingeschmolzen und auf einem R3-Nicolet Vierkreisdiffraktometer mit Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung und Graphitmonochromator bei Raumtemperatur vermessen. Die Zelldimensionen ergaben sich aus den verfeinerten Diffraktometerwinkeln von 25 zentrierten Reflexen im Bereich von 10–20° in 2Θ: a = 1118.9(2), b = 890.7(1), c = 1747.2(2) pm, α = β = γ = 90°, V = 1.7414(4) · 10<sup>9</sup> pm<sup>3</sup>, Z = 4, D<sub>x</sub> = 1.3651 g/cm<sup>-3</sup>, μ = 0.48 cm<sup>-1</sup>, Raumgruppe Cmcn (Nr. 63), ω-scan Datensammlung (2Θ<sub>max</sub> = 45°) von 1499 Intensitäten, die zu 708 gemittelt wurden, von denen 488 als beobachtet galten [F<sub>o</sub> ≥ 3.5σ(F)]. Die Strukturlösung mit direkten Methoden, die Strukturverfeinerung mit der Block-Kaskaden-Methode und die Darstellung erfolgte mit dem SHELXTL-Programm<sup>12)</sup> auf NOVA 3/12-Rechnern. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden aus einer Differenz-Fourier-Synthese ermittelt und frei verfeinert, mit Ausnahme der Methylgruppe in allgemeiner Lage (C5), die als starre Gruppe (C–H-Abstand 96 pm, H–C-Winkel 109.5°, isotroper Temperaturfaktor als 1.2-faches des orthogonalisierten äquivalenten U<sub>j</sub>-Wertes des C5-Atoms) in die Verfeinerung einbezogen wurde. R = 0.058, R<sub>w</sub> = 0.060, w<sup>-1</sup> = σ<sup>2</sup>(F) + 7 · 10<sup>-4</sup> · F<sup>2</sup>, maximale Restelektronendichte 0.147 e/pm<sup>-3</sup> · 10<sup>6</sup><sup>13)</sup>.

#### CAS-Registry-Nummern

**1a:** 101518-96-1 / **1b:** 101518-94-9 / **1c:** 109996-11-4 / **1d:** 109975-99-7 / **2a:** 109976-01-4 / **2b:** 109976-02-5 / **2c:** 109996-12-5 / **3d:** 109976-00-3 / MeB≡NtBu: 96609-48-2 / iPrB≡NtBu: 93109-71-8 / tBuB≡NtBu: 89786-99-2 / MeBBr<sub>2</sub>: 17933-16-3 / iPrBCl<sub>2</sub>: 7680-99-1 / tBuBCl<sub>2</sub>: 76873-78-4

- <sup>1)</sup> F. Dirschl, H. Nöth, W. Wagner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1533.
- <sup>2)</sup> G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer, R. Matusch, *Angew. Chem.* **90** (1978) 552, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17** (1978) 520.
- <sup>3)</sup> P. Paetzold, C. von Plötho, G. Schmid, R. Boese, B. Schrader, D. Bougeard, U. Pfeiffer, R. Gleiter, W. Schäfer, *Chem. Ber.* **117** (1984) 1089.
- <sup>4)</sup> L. Barton, *Top. Curr. Chem.* **100** (1982) 169.
- <sup>5)</sup> K. Baše, J. Plešek, S. Heřmánek, J. Huffman, P. Ragatz, R. Schaeffer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 934.
- <sup>6)</sup> A. Arafat, J. Baer, J. C. Huffman, L. J. Todd, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 3757.
- <sup>7)</sup> P. Paetzold, *Adv. Inorg. Chem.* **31** (1987) 123.
- <sup>8)</sup> K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **18** (1976) 1.
- <sup>9)</sup> K. Delpy, H.-U. Meier, P. Paetzold, C. von Plötho, *Z. Naturforsch., Teil B*, **39** (1984) 1696.
- <sup>10)</sup> P. Paetzold, C. von Plötho, G. Schmid, R. Boese, *Z. Naturforsch., Teil B*, **39** (1984) 1069.
- <sup>11)</sup> P. A. Mc Cusker, E. C. Ashby, H. S. Makowski, *J. Am. Chem. Soc.* **79** (1957) 5182.
- <sup>12)</sup> G. M. Sheldrick, *SHELXTL*, ein komplettes Programmsystem zum Lösen, Verfeinern und Darstellen von Kristallstrukturen aus Beugungsdaten (Rev. 4.1) (1983).
- <sup>13)</sup> Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52449, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[155/87]