

Tris(diethylamino)cyclotriboran sowie Konstitutionsisomerie zwischen *cyclo*- und *closo*-Hexakis(diethylamino)hexaboran(6)

Marianne Baudler*, Konrad Rockstein und Wolfgang Oehlert

Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln,
Greinstraße 6, D-5000 Köln 41

Eingegangen am 20. Oktober 1990

Key Words: Cyclotriborane, diethylamino- / *cyclo*-Hexaborane(6), diethylamino- / *closo*-Hexaborane(6), diorganylamino- / Hexaboranes(6), constitutional isomerism, polyhedron ring rearrangement / Aminopolyboranes, cyclic

Tris(diethylamino)cyclotriborane and Constitutional Isomerism Between *cyclo*- and *closo*-Hexakis(diethylamino)hexaborane(6)

The reaction of Et_2NBCl_2 with potassium in boiling cyclohexane provides a mixture of aminopolyboranes, containing 20–25 mol-% $(\text{BNEt}_2)_3$ (1), $(\text{BNEt}_2)_4$ (2), and *cyclo*- $(\text{BNEt}_2)_6$ (3), respectively, as well as varying amounts of *closo*- $(\text{BNEt}_2)_6$ (4). Whereas 1 and 3 have been highly enriched by means of HPLC, 4 has been isolated by column chromatography and

crystallization. On standing in solution at room temperature, the *cyclo*-isomer 3 slowly rearranges to the *closo*-isomer 4, while at elevated temperatures the reverse conversion occurs. Hence 4, which is the first neutral B_6 compound with octahedral structure, has a relatively higher thermodynamic stability at normal conditions.

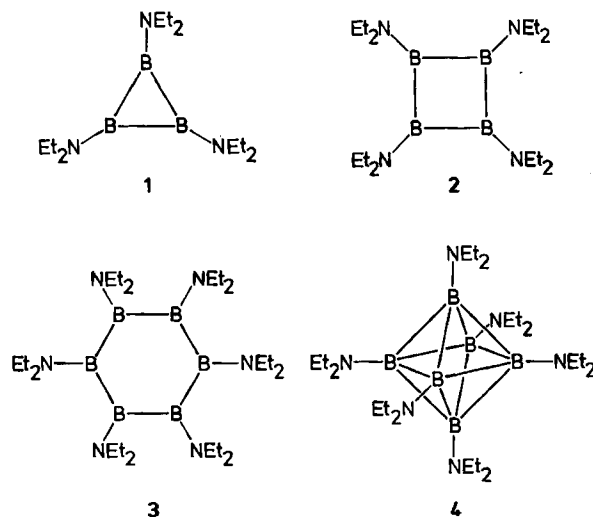
Seit Gewinnung der ersten heterocyclischen Bor-Dreiringverbindungen $(t\text{BuP})_2\text{BNR}_2$ ($\text{R} = i\text{Pr}, \text{Et}, \text{Ph}$) und $(t\text{BuP})_2\text{BNR}^1\text{R}^2$ ($\text{R}^1 = \text{Me}, \text{R}^2 = t\text{Bu}, n\text{Bu}, c\text{-Hex}, \text{Ph}$)^{1,2)} erscheint die Synthese eines Cyclotriborans als lösbares Problem. Wie die Untersuchungen an den Diphosphaborboranen zeigten, ist die elektronische Absättigung des Bor-Atoms durch eine exocyclische Aminogruppe entscheidend für die Existenzfähigkeit von borhaltigen Dreiring-Verbindungen. Allgemein werden aminosubstituierte Polyborane durch Enthalogenierung von (Dialkylamino)borhalogeniden mit Alkalimetallen hergestellt^{3–5)}. Auf diese Weise konnten schon vor längerer Zeit die kettenförmigen (Dimethylamino)borane $\text{B}_n(\text{NMe}_2)_{n+2}$ ($n = 2–8$)⁶⁾ und vor zehn Jahren mit *cyclo*- $\text{B}_6(\text{NMe}_2)_6$ das bisher einzige vollständig charakterisierte monocyclische Aminopolyboran erhalten werden⁷⁾.

Wir haben nun im Hinblick auf die Bildung eines Cyclotriborans die Enthalogenierung von Dichlor(diethylamino)boran untersucht, da die Et_2N -Gruppe das Borgerüst sterisch wirksamer abschirmt als der Me_2N -Rest, so daß die kinetische Stabilität einer *cyclo*- B_3 -Spezies erhöht werden sollte.

Präparative Ergebnisse

Bei der Reaktion von Dichlor(diethylamino)boran mit Kalium in siedendem Cyclohexan wird ein Gemisch von Cycloborane $\text{B}_n(\text{NEt}_2)_n$ ($n = 3–8$) gebildet; daneben entstehen $\text{B}(\text{NEt}_2)_3$, $\text{B}(\text{NEt}_2)_2\text{H}$, $\text{B}_2(\text{NEt}_2)_4$ und kleine Anteile von Polycycloborane, wie $\text{B}_6(\text{NEt}_2)_4$, $\text{B}_7(\text{NEt}_2)_5$, $\text{B}_7(\text{NEt}_2)_3$ und $\text{B}_8(\text{NEt}_2)_4$ (MS, ^{11}B -NMR). Andere Lösungsmittel verschieben das Produktspektrum entweder zugunsten der polycyclischen Verbindungen (Toluol) oder von Produkten der Etherspaltung (Diethylether, Tetrahydrofuran). Durch Zugabe von Bortrichlorid zum Reaktionsgemisch wird die Bil-

dung kleiner B_n -Ringe begünstigt, die im übrigen dem Verdünnungsprinzip gehorcht. Das Bortrichlorid dürfte dabei als Lewis-Säure bereits gebildete größere B_n -Ringe spalten, während es bei 81 °C erst in untergeordnetem Maße zu Polycycloborane reagiert. Entscheidend für einen hohen Produktanteil an monocyclischen Borane ist eine Überhitzung des Reaktionsgemisches zu Beginn der Umsetzung, da anderenfalls überwiegend $\text{B}(\text{NEt}_2)_3$ entsteht. Bei optimierter Reaktionsführung wird ein Aminopolyboran-Gemisch mit je 20–25 Mol-% Tris(diethylamino)cyclotriboran (1), Tetrakis(diethylamino)cyclotetraboran (2) und Hexakis(diethylamino)cyclohexaboran (3) (MS) erhalten. Die entsprechende Fünfring-Verbindung entsteht nur zu etwa 3 Mol-%, was auf sterische Ursachen zurückzuführen sein dürfte. Außerdem liegen wechselnde Anteile an *closo*-Hexakis(diethylamino)hexaboran(6) (4) (^{11}B -NMR) vor, das auch bei



Lagerung oder Erwärmen aus **3** gebildet wird (siehe unten). Das Rohprodukt ist dunkelolivgrün bis dunkelrotbraun und löslich in *n*-Pentan, Cyclohexan und Benzol.

Wird Bortrichlorid in Gegenwart von Diethylamin mit Kalium in einer Eintopfreaktion enthalogeniert, so entsteht ebenfalls ein Gemisch von (Diethylamino)polyboranen mit beträchtlichen Anteilen an *cyclo*-B_n(NEt₂)_n; doch ist das Produktspektrum relativ breit und enthält auch Verbindungen mit vielfach koordiniertem Bor.

Versuche zur destillativen Auftrennung des aus Dichlor-(diethylamino)boran erhaltenen Polyboran-Gemisches führten bei **1** stets zu teilweiser Zersetzung unter Ringumlagerung und Disproportionierung. Das dabei unter anderem gebildete Tetrakis(diethylamino)diboran(4) ähnelt zudem in seinem Siedepunkt (84 °C/0.1 Torr⁴⁾ dem Cyclotriboran **1**, so daß beide Verbindungen stets in der gleichen Fraktion zu finden sind. Dagegen kann **1** durch präparative Hochdruck-flüssigkeitschromatographie auf 57 Mol-% angereichert werden, läßt sich aber wegen gleichzeitiger Umlagerung in die Vierring-, Fünfring- und Sechsring-Verbindung nicht rein gewinnen. Auf gleichem Wege erhält man auch das Cyclohexaboran **3** in einer Anreicherung von 68 Mol-%; als einzige Verunreinigung liegt ein Bor-freies, auf der Säule gebildetes Zersetzungsprodukt (breite ¹H-NMR-Signale beiderseits des Methylprotonen-Tripletts von **3** bei δ = 1.17) vor. Das *closo*-Hexaboran **4** kann nach längerer Lagerung des Rohprodukt-Gemisches (siehe oben) und anschließender säulenchromatographischer Vortrennung an Aluminiumoxid durch Kristallisation aus Diethylether analysenrein isoliert werden.

Charakterisierung und Struktur der Verbindungen **1**, **3** und **4**

Das Cyclotriboran **1** (Reinheit 57%) ist eine farblose Flüssigkeit, die unter Schutzgas bei –25 °C mehrere Wochen unzersetzt aufbewahrt werden kann. Sie ist gut löslich in *n*-Pentan, Cyclohexan und Benzol. Bei thermischer Belastung erfolgt eine Oligomerisierung in die entsprechende Vierring-, Fünfring- und Sechsring-Verbindung. Durch Luftsauerstoff wird **1** rasch zu Tris(diethylamino)boroxin oxidiert. Im Massenspektrum von **1** (15 eV) tritt eine intensive Signalgruppe für das M⁺-Ion bei *m/z* = 249 (Hauptpeak) mit korrektem Isotopenmuster auf; daneben sind noch Signale für die Fragment-Ionen [M⁺ – Et], [M⁺ – NEt₂] und [M⁺ – BNEt₂] beobachtbar.

Strukturbeweisend für das Vorliegen eines *cyclo*-B₃-Gerüsts sind die Kernresonanzspektren. Das ¹¹B-NMR-Spektrum von **1** (in [D₆]Benzol) weist ein Signal bei δ = +48 mit einer Halbwertsbreite von 804 Hz auf. Die Hochfeldverschiebung gegenüber den ¹¹B-Resonanzen der Sechsring-Verbindungen *cyclo*-B₆(NMe₂)₆ (δ = +65⁷⁾) und **3** (siehe unten) ist ein Indiz für die erhöhte Spannung des Dreiringes und liegt in der gleichen Größenordnung wie der Unterschied der ¹³C-Resonanzen von Cyclopropan und Cyclohexan⁸⁾. Für die Ethyl-Gruppen von **1** beobachtet man im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum zwei Signale bei δ = +16.7 (CH₃) und +48.3 (CH₂), im ¹H-NMR-Spektrum ein Triplet bei δ = 1.07 (CH₃) und ein Quartett bei δ = 3.13 (CH₂); letz-

teres ist gegenüber **3** als Folge der Ringspannung um 0.13 ppm nach höherem Feld verschoben. Die Gesamtheit der spektroskopischen Befunde belegt die Cyclotriboran-Struktur **1**.

Das Cyclohexaboran **3** (Reinheit 68%) ist ein orangegelber Feststoff, der sich gut in Kohlenwasserstoffen und mäßig gut in Diethylether löst. Aus letzterem fällt **3** in dunkelorange bis bräunlich gefärbten, säulenförmigen Kristallen aus, die aber noch das bei der Trennung gebildete Bor-freie Zersetzungsprodukt (siehe oben) enthalten. In Lösung findet bei Raumtemperatur eine allmähliche Umwandlung in das konstitutionsisomere *closo*-Hexaboran **4** statt (siehe unten). Wie **1** ist auch **3** oxidations- und hydrolyseempfindlich. Im Massenspektrum von **3** (15 eV, 90 °C) erscheint ausschließlich die Signalgruppe für das M⁺-Ion bei *m/z* = 497 (Hauptpeak) in der berechneten Isotopenverteilung (Abb. 1a). Bei höherer Ionisierungsenergie findet eine stärkere Fragmentierung als bei der konstitutionsisomeren Verbindung **4** statt.

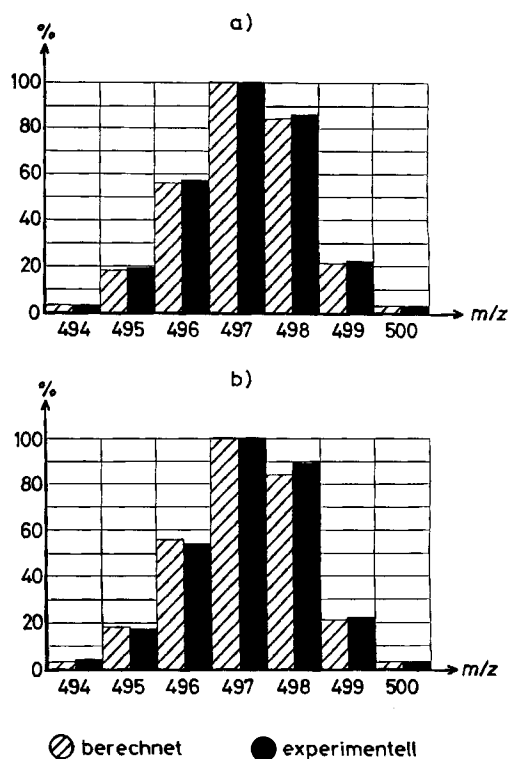


Abb. 1. Isotopenmuster der Signalgruppen für die M⁺-Ionen von a) *cyclo*-B₆(NEt₂)₆ (**3**) und b) *closo*-B₆(NEt₂)₆ (**4**), jeweils 15 eV, 90 °C

Das ¹¹B-NMR-Spektrum von **3** (in [D₆]Benzol) zeigt ein Signal bei δ = +64 mit einer Halbwertsbreite zwischen 898 und 1027 Hz. Die chemische Verschiebung stimmt weitgehend mit der des ¹¹B-Signals von *cyclo*-B₆(NMe₂)₆ (δ = +65⁷⁾) überein. Im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum treten zwei Singulets bei δ = +16.0 (CH₃) und +48.3 (CH₂) auf. Für die Ethylprotonen beobachtet man ein ABX₃-System (δ_A = 3.31, δ_B = 3.22, δ_X = 1.17, J_{AB} = 13.1, J_{AX} = J_{BX} = 7.0 Hz), da die Methylenprotonen als Folge der BN(pp)π-Bindungen diastereotop sind. Alle Befunde stehen in Ein-

klang mit dem Vorliegen des monocyclischen Hexaborans **3**.

Das *closo*-Hexaboran **4** bildet dunkelgrüne, kubische Kristalle, die stark fehlgeordnet sind, so daß eine Röntgen-Strukturanalyse noch keine voll befriedigenden Ergebnisse lieferte; doch konnte das oktaedrische B_6 -Gerüst zweifelsfrei identifiziert werden⁹⁾. Bei 85°C/10⁻⁴ Torr ist **4** unzersetzt sublimierbar. Beim Erwärmen unter Normaldruck findet oberhalb von 137°C eine irreversible Umwandlung in korallenrote, durchsichtige Kristalle von **3** statt, die sich ab 235°C unter Dunkelfärbung zersetzen. Verbindung **4** ist sehr gut löslich in *n*-Pentan, Cyclohexan und Benzol, mäßig in Diethylether; 5–10proz. Lösungen haben eine tiefdunkelgrüne Farbe. Gegenüber Luftsauerstoff und Feuchtigkeit ist **4** deutlich beständiger als **1** und **3**. Dies trifft auch für die Fragmentierung durch Elektronenstoßionisation im Massenspektrometer zu. Die als Basispeak erscheinende Signalgruppe für das M^+ -Ion von **4** (Abb. 1b) hat die korrekte Isotopenverteilung und stimmt mit derjenigen von **3** (Abb. 1a) praktisch überein.

Im ¹¹B-NMR-Spektrum (in [D₆]Benzol) ist **4** durch ein scharfes Singulett bei $\delta = +40.0$ mit einer Halbwertsbreite von 93 Hz charakterisiert, die auf die symmetrische Umgebung der einzelnen Boratome zurückzuführen ist. Die Tieffeld-Verschiebung im Vergleich zu dem ¹¹B-Signal von *closo*- $B_6H_6^{2-}$ ($\delta = -13.5^{10)}$ steht in Einklang mit dem Fehlen einer negativen Ionen-Ladung bei **4**. Im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum beobachtet man zwei Signale bei $\delta = +15.1$ (CH₃) und +46.2 (CH₂), die gegenüber denen von **1** und **3** etwas hochfeldverschoben sind. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt ein Triplett bei $\delta = 1.14$ (CH₃) und ein Quartett bei $\delta = 3.30$ (CH₂), das keine zusätzliche Feinstruktur besitzt. Die bei **3** beobachtete Diastereotopie der Methylenprotonen ist somit bei **4** nicht nachweisbar, was ein Indiz für schwächere BN(pp) π -Bindungen sein könnte.

Im IR-Spektrum von **4** (siehe Exp. Teil) beobachtet man im Bereich von 750–1100 cm⁻¹ unter anderem eine Reihe von Banden, die in Anlehnung an die Interpretation bei den *closo*-Borat-Anionen $B_6X_6^{2-}$ (X = H, Cl, Br, I)¹⁰⁾ den Schwingungen des B_6 -Oktaeders zugeordnet werden können.

Diskussion der Ergebnisse

Mit Tris(diethylamino)cyclotriboran (**1**) ist erstmals ein Derivat von *cyclo*- B_3H_3 erhalten und strukturell charakterisiert worden. Das einzige, bisher in der Literatur erwähnte Cyclotriboran ist das Ion $B_3Cl_3^+$, das bei der massenspektrometrischen Untersuchung von B_4Cl_4 als Fragmentierungsprodukt auftritt¹¹⁾ und cyclische Struktur (Symmetrie C_{2v}) besitzen soll¹²⁾. Die bei **1** – ungeachtet seiner Tendenz zur Oligomerisierung – beobachtbare kinetische Stabilität ist zweifellos auf die sterische Abschirmung des Dreiring-Gerüsts und die Auffüllung der Elektronenlücke am Bor durch die exocyclischen Diethylamino-Gruppen zurückzuführen.

Das nur ¹¹B-NMR-, jedoch nicht ¹H-NMR-spektroskopisch rein erhaltene Diethylamino-substituierte Cyclohexaboran **3** weist im wesentlichen die gleichen Eigenschaften

wie die entsprechende Dimethylamino-Verbindung⁷⁾ auf. Im Fall von **3** ist jedoch erstmals die Umwandlung des *cyclo*- B_6 -Gerüsts in das oktaedrische *closo*- B_6 -Gerüst nachweisbar, die sich bei Raumtemperatur in Lösung [Kohlenwasserstoffe, (Diorganylamino)borane] durch eine allmähliche Farbänderung von orangegelb nach olivgrün zu erkennen gibt. In kristalliner Form ist **3** gegenüber dieser Isomerisierung vergleichsweise deutlich beständiger, so daß offensichtlich schon die Gitterenergie zur Stabilisierung des Sechsrings ausreicht. Oberhalb von 137°C findet der umgekehrte Vorgang statt: Das *closo*-Hexaboran **4** wandelt sich im Kristall in das konstitutionsisomere *cyclo*-Hexaboran **3** um. In Lösung ist dieser Strukturwechsel bereits ab etwa 85°C beobachtbar. Diese Befunde stehen in Einklang mit MOBI-Rechnungen für $B_6(NH_2)_6^{13)}$, die in der Gasphase für die Käfig- und die Ringstruktur ähnliche Bildungsenthalpien ergeben haben, wobei *closo*- $B_6(NH_2)_6$ ($\Delta H_f^0 = -120.5$ kcal/mol) etwas stabiler als *cyclo*- $B_6(NH_2)_6$ in der Sessel-Konformation ($\Delta H_f^0 = -107.7$ bzw. -106.5 kcal/mol) ist.

Bei **4** handelt es sich um die erste neutrale B_6 -Verbindung mit Oktaeder-Struktur. Im Unterschied zu den *closo*-Borat-Anionen $B_6X_6^{2-}$ (X = H¹⁴⁾, Cl, Br, I¹⁰⁾) und den *closo*-Heterohexaboranen $C_2B_4H_6^{15)}$ und $P_2B_4Cl_4^{16)}$ mit jeweils (*n* + 1) Gerüstelektronenpaaren (*n* = 6) können im neutralen $B_6(6)$ -Käfig die Boratome nur insgesamt 12 Elektronen für Gerüstbindungen zur Verfügung stellen. Daher ist die Stammverbindung *closo*- B_6H_6 elektronisch instabil¹⁷⁾. Im Zusammenhang mit den Berechnungen für $B_6(NH_2)_6^{13)}$ wurde jedoch bereits vermutet, daß in (Diorganylamino)hexaboranen(6) die oktaedrische B_6 -Gruppe durch die Substituenten so weit elektronisch abgesättigt und damit stabilisiert werden könnte, daß sie als Zwischenstufe bei Ringumlagerungen der entsprechenden *cyclo*- B_6 -Verbindungen auftritt. Wie aus den voranstehenden Befunden hervorgeht, wird diese Erwartung von der Natur noch weit übertroffen: Im Fall von $B_6(NEt_2)_6$ ist das *closo*-Isomer **4** rein darstellbar und weist bei Raumtemperatur eine größere thermodynamische Stabilität als das *cyclo*-Isomer **3** auf.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter strengem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter gereinigtem Argon ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet und mit Inergas gesättigt. – NMR: WM 300 der Fa. Bruker Analytische Meßtechnik GmbH. – MS: Gerät CH 5 der Fa. Varian MAT. – IR: Perkin-Elmer-Gitterspektrometer 580 B. – HPLC: Gerät LC 31 der Fa. Bruker Analytische Meßtechnik GmbH.

Tris(diethylamino)cyclotriboran (**1**): In einem 2-l-Dreihalskolben mit Tropftrichter, Durchstichkappenaufsatz und Kühler (Länge 15 cm) mit aufgesetztem Trockenciskondensor werden zu 30.11 g (770 mmol) Kalium in 1 l Cyclohexan bei –78°C über eine Kanülenbrücke 11.72 g (100 mmol) Bortrichlorid einkondensiert. Dann tropft man in der Siedehitze unter Rühren innerhalb von 30 min eine Lösung von 30.77 g (200 mmol) Dichlor(diethylamino)boran²⁾ in 20 ml Cyclohexan zu. Nach einigen Minuten setzt eine stark exotherme Reaktion ein, wobei sich die Lösung intensiv dun-

kelolivgrün färbt; der Rückfluß wird durch die Zugabegeschwindigkeit kontrolliert. Man rührt noch 3 h in der Siedehitze nach und kühlt dann das inzwischen dunkelrotbraune Reaktionsgemisch auf Raumtemp. ab. Der Niederschlag wird abfiltriert und der schwarze Rückstand dreimal mit je 20 ml Cyclohexan gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. verbleiben 15.2 g einer dunkelbraunen, hochviskosen Flüssigkeit mit 20–25 Mol-% **1**. Zur weiteren Anreicherung wird ein Teil des Rohproduktes mittels präparativer Hochdruckflüssigkeitschromatographie getrennt [Nucleosil-7-C18-Säule, 250 × 16 mm (+30 mm Vorsäule, Nucleosil-7-C8), 100proz. Methanol, Flußrate 12 ml/min, 20 Portionen zu je 200 µl einer 20proz. Lösung in Benzol, Abnahme zwischen den Retentionszeiten 11.2 und 11.5 min, Auffangkolben –78°C mit 60 ml vorgelegtem und gerührtem *n*-Hexan]. Nach dem letzten Durchgang wird die Hexan-Phase rasch abgetrennt und bei –40°C i. Ölpumpenvak. (Kondensationsfalle –196°C) vom Solvens befreit. Als Rückstand verbleiben 0.102 g eines farblosen Öls mit 57 Mol-% **1** [Rest $B_n(NEt_2)_n$ ($n = 4-6$); ^{11}B -NMR].

Hexakis(diethylamino)cyclohexaboran (**3**): Bei der voranstehend beschriebenen HPLC-Trennung läßt sich zwischen den Retentionszeiten 18.4 und 19.4 min eine schwach gelbe Fraktion auffangen, die nach entsprechender Aufarbeitung (siehe oben) 0.120 g eines gelben Feststoffs ergibt, der zu 68 Mol-% aus **3** besteht (Rest ein B-freies, bei der Trennung gebildetes Zersetzungsprodukt; 1H -NMR).

closo-Hexakis(diethylamino)hexaboran (**6**) (**4**): Ein Rohprodukt (Herstellung wie bei **1**) wird 30 d bei Raumtemp. aufbewahrt, wobei es sich zunehmend dunkelolivgrün färbt. Dann werden 6.48 g in 60 ml Benzol gelöst und an Aluminiumoxid mit Benzol chromatographiert [Säule 10 cm × 5 cm; Füllmaterial Al_2O_3 neutral nach Brockmann, Korngröße 0.063–0.200 mm, Aktivitätsstufe II–III der Fa. Merck, im Wasserstrahlvak. 24 h mit Heizpilz (500 W), Heizstufe 1, unter gelegentlichem Umschütteln ausgeheizt und beim Abkühlen mit Argon begast; Lösungsmittelmenge 1.3 l; Dauer 5.5 h]. Entlang der Elutionsfront kommt es zu einer Gasentwicklung, die zu einem Reißen der Säule führt, das aber durch Klopfen gegen die Säulenwandung behoben werden kann. Nach einem Vorlauf von 200 ml wird zunächst ein orangegelbes Eluat (etwa 400 ml) abgenommen, in dem **3** neben einer B-freien Verunreinigung (1H -

NMR) vorliegt. Anschließend trennt man eine smaragdgrüne Fraktion (etwa 200 ml) ab, aus der nach Entfernen des Solvens und Kristallisation des Rückstandes aus wenig Diethylether 39.4 mg reines **4** in dunkelgrünen Kristallen erhalten werden. — IR (KI-Preßling, ausgewählte Daten): $\tilde{\nu} = 1098\text{ cm}^{-1}$ m sh, 1082 vs, 1073 s sh, 1058 m sh, 1012 m, 986 w, 919 vw, 882 vw, 817 s, 793 m, 785 m sh.

$C_{24}H_{60}B_6N_6$ (497.6)

Ber. C 57.93 H 12.15 B 13.03 N 16.89

Gef. C 57.96 H 12.01 B 12.84 N 16.77

Molmasse 497 (MS; korrektes Isotopenmuster für M^+)

CAS-Registry-Nummern

1: 132018-78-1 / **2**: 132018-79-2 / **3**: 132018-80-5 / **4**: 132046-21-0 / BCl_3 : 10294-34-5 / Et_2NBCl_2 : 868-30-4

- ¹⁾ M. Baudler, A. Marx, J. Hahn, *Z. Naturforsch., Teil B*, **33** (1978) 355.
- ²⁾ M. Baudler, A. Marx, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **474** (1981) 18.
- ³⁾ R. J. Brotherton, A. L. McCloskey, L. L. Petterson, H. Steinberg, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 6242.
- ⁴⁾ H. Nöth, W. Meister, *Chem. Ber.* **94** (1961) 509.
- ⁵⁾ H. Nöth, P. Fritz, W. Meister, *Angew. Chem.* **73** (1961) 762.
- ⁶⁾ K. H. Hermannsdörfer, E. Matejčikova, H. Nöth, *Chem. Ber.* **103** (1970) 516.
- ⁷⁾ H. Nöth, H. Pommerening, *Angew. Chem.* **92** (1980) 481; *Angew. Chem. Int. Engl.* **19** (1980) 482.
- ⁸⁾ M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 2. Aufl., S. 252, Thieme, Stuttgart 1984.
- ⁹⁾ K.-F. Tebbe, unveröffentlichte Ergebnisse.
- ¹⁰⁾ W. Preetz, J. Fritze, *Z. Naturforsch., Teil B*, **39** (1984) 1472.
- ¹¹⁾ A. G. Massey, D. S. Urch, A. K. Holliday, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **28** (1966) 365.
- ¹²⁾ J. R. Bews, Ch. Glidewell, *J. Mol. Struct.* **89** (1982) 333.
- ¹³⁾ A. Neckel, H. Polesak, P. G. Perkins, *Inorg. Chim. Acta* **70** (1983) 255.
- ¹⁴⁾ J. L. Boone, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 5036.
- ¹⁵⁾ I. Shapiro, B. Keilin, R. E. Williams, C. D. Good, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 3167.
- ¹⁶⁾ W. Haubold, W. Keller, G. Sawitzki, *Angew. Chem.* **100** (1988) 958; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 935.
- ¹⁷⁾ W. H. Eberhardt, B. Crawford, Jr., W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **22** (1954) 989.

[350/90]