

N,N'-Dilithiobis(alkylamino)phenylborane als Synthesebausteine für viergliedrige Metallacyklen

Dietmar Fest, Carl D. Habben*, Anton Meller, George M. Sheldrick, Dietmar Stalke und Frank Pauer

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 6. September 1989

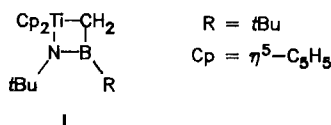
Key Words: 4,4'-Spirobi(1,3-diaza-2-bora-4-metallacyclobutanes) / 1,3-Diaza-2-bora-4-metallacyclobutanes / Metallaheterocycles with Ge, Sn, Ti, Zr

N,N'-Dilithiobis(alkylamino)phenylboranes as Starting Materials for Four-Membered Metallacycles

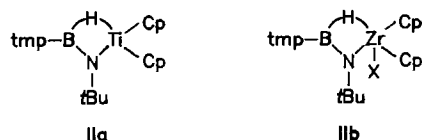
Reactions of *N,N'*-Dilithiobis(alkylamino)phenylboranes with tetrachlorides MCl_4 ($M = Ge, Sn, Ti, Zr$) produce the 4,4'-spiropi(1,3-dialkyl-2-phenyl-1,3-diaza-2-bora-4-metalla-cyclobutane) derivatives **1a**, **1b**, **2b**, **3a**, and **3b**. With diorganyl-

metal dihalides R_2MX_2 ($M = Sn, Zr; X = Cl, Br$), the 1,3-diaza-2-bora-4-metallacyclobutanes **2a** and **4** are obtained. For **3a** an X-ray structure analysis has been performed.

Viergliedrige, Bor-haltige Metallacyklen wurden erst in der jüngsten Vergangenheit synthetisiert. Für die Synthese dieser Verbindungen dienten ausnahmslos Iminoborane bzw. Amino-iminoborane. So addieren sich das Iminoboran $tBu-B=N-tBu$ ¹⁾ und das Amino-iminoboran $tmp-B=N-tBu$ ²⁾ an elektronenarme Carben-Komplexe des Titans in einer (2 + 2)-Cycloaddition zu den Metallacyklen I.



$tmp-B=N-tBu$ wird von Übergangsmetallhydriden wie Cp_2TiH^3 , Cp_2ZrH_2 und Cp_2ZrHCl^4 hydrometalliert. Es bilden sich Hydrid-verbrückte Verbindungen des Typs II

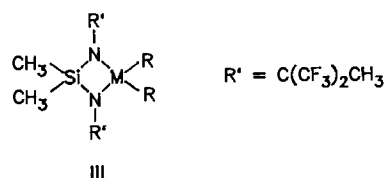


$tmp = 2, 2, 6, 6$ -Tetramethylpiperidin
 $Cp = \eta^5-C_5H_5$
 $X = H, Cl$

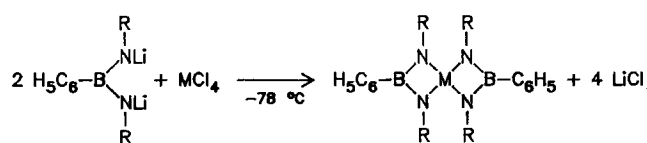
1977 synthetisierten Kitazume und Shreeve⁵⁾ mit Hilfe des Dilithio-Salzes $(CH_3)_2Si[NLiC(CF_3)_2CH_3]_2$ und den entsprechenden Diorganometalldihalogeniden des Ge, Sn, Pb, Ti und Zr viergliedrige Silaheterocyclen des Typs III.

Aufgrund dieser Forschungsergebnisse interessierte nun, ob auch die Synthese viergliedriger, Bor-haltiger Metallacyklen über einen geeigneten dimetallierten Baustein möglich sei. Ausgehend von ihren Arbeiten über monolithierte Aminoborane hatten Fußstetter und Nöth^{6,7)} durch Umset-

zung von $Me_3Si-NLi-BMe_2$ mit $SnCl_2$ unter Eliminierung von BMe_3 bereits früher ein dimeres Diazastannaboretidin erhalten.



Durch Umsetzungen von dimetallierten Bis(alkylamino)phenylboranen und den Tetrahalogeniden des Ge, Sn und Ti in der Kälte gelangt man zu den spirocyclischen Verbindungen mit dem Metallatom als Zentrum.

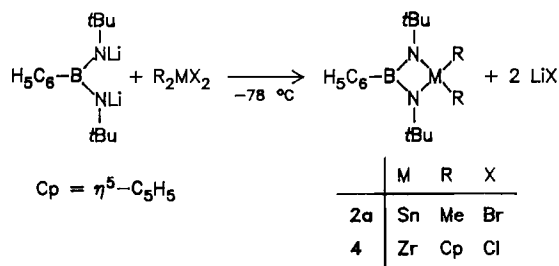


	M	R
1a	Ge	$i-C_3H_7$
1b	Ge	$t-C_4H_9$
2b	Sn	$t-C_4H_9$
3a	Ti	$t-C_4H_9$
3b	Ti	$Si(CH_3)_2t-C_4H_9$

Erwartungsgemäß führen die Reaktionen von *N,N'*-Dilithiobis(*tert*-butylamino)phenylboran mit Diorganylidihalogeniden des Sn und Zr zu den entsprechenden 1,3-Diaza-2-bora-4-metallacyclobutan-Ringen.

In allen Fällen sind als Substituenten an den Stickstoff-Atomen sterisch anspruchsvolle Gruppen erforderlich, um einerseits die Bildung der viergliedrigen Ringe zu erzwingen und andererseits die Reaktivität der Metallacyklen herab-

zusetzen. Die Umsetzung von Bis(methylamino)- bzw. Bis(ethylamino)phenylboranen mit den entsprechenden Metallhalogeniden führt zu Reaktionsgemischen von ungewöhnlicher Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit. Viergliedrige Metallacyklen konnten in diesen Fällen weder isoliert noch nachgewiesen werden.



Die dargestellten Spiro-Verbindungen sind mit Ausnahme der Titan-Verbindungen **3a** und **3b** farblose Festkörper. Mit Ausnahme von **2a** sind sie bemerkenswert thermostabil (250°C, 10⁻² mbar, 2 h). Die Spirotitan-Verbindung **3a** ist äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Das sterisch wesentlich besser abgeschirmte **3b** ist deutlich stabiler gegen Oxidation und Hydrolyse. Die massenspektrometrischen und NMR-Daten von **1a–4** sind in Tab. 1, präparative Daten in Tab. 5 zusammengefasst.

Spektren

Massenspektren: Die Elektronenstoßionisationsspektren der Spiro-Verbindungen **1a**, **1b**, **2b**, **3a** und **3b** zeigen Molekülpeaks mit einer relativen Intensität von 4–18%, wobei alle [M⁺ – CH₃]-Fragmente die Basispeaks geben. Für **3b** findet man weder unter EI- noch unter FI-Bedingungen den Molekülpeak, sondern lediglich [M⁺ – C₄H₉] als Fragment mit der höchsten Masse. Die Elektronenstoßionisationsspektren der Monocyclen **2a** und **4** zeigen recht schwache Molekülpeaks (relative Intensität 6 und 14%). Alle Molekülpeaks sind durch Feldionisation gesichert.

Kernresonanzspektren: Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren der synthetisierten Heterocyclen zeigen die erwarteten Signale in Lage und Intensität. Im Unterschied zum Bis(*tert*-butylamino)phenylboran ist das ¹³C-NMR-Signal des quartären Kohlenstoff-Atoms der *tert*-Butyl-Gruppe bei **1b**, **2a**, **2b**, **3a** und **4** stets zu tieferem Feld verschoben: um 3 ppm bei den Hauptgruppenelementen Ge und Sn, bei den Übergangsmetallen sogar um 8 ppm bei **4**. Bei **3a** bewirkt die starke Abschirmung eine Verschiebung um 10,9 ppm zu tieferem Feld (δ = 59,4 im Vergleich zu 48,5).

Dies entspricht dem Befund, daß ¹³C-NMR-Spektren von Verbindungen der Sequenz R₂M–N–*t*Bu–BR'–CH₂ (M = Ti) eine erhebliche Tieffeldverschiebung (Δδ > 7 ppm) der an das endocyclische Stickstoff-Atom gebundenen quartären Kohlenstoff-Atome der *tert*-Butyl-Gruppen zeigen²⁾.

In den ¹¹B-NMR-Spektren liegt, mit Ausnahme von **4**, die chemische Verschiebung um 2–5 ppm bei tieferem Feld im Vergleich zur Ausgangsverbindung. Der Bereich von δ = 27–35 ist dabei typisch für Bis(amino)organylborane⁸⁾.

Tab. 1. Spektroskopische Daten der Verbindungen **1a–4** (NMR: δ-Werte in ppm)

	MS m/z M ⁺ /Int. (%) [Basispeak]		NMR		
			¹ H [Int.]	¹³ C	¹¹ B
1a	478/10 [463]	CH(CH ₃) ₂	1.18 (d) [24H]	27.5	34.7
		CH(CH ₃) ₂	3.70 (m) [4H]	45.3	
		B(C ₆ H ₅)	7.22–7.65 (br.) [10H]	127.7 128.5 132.4 135.5	
1b	534/4 [519]	C(CH ₃) ₃	1.22 (s) [36H]	33.6 51.4	35.3
		B(C ₆ H ₅)	7.25–7.52 (br.) [10H]	126.9 127.2 131.5 139.7	
2a	380/6 [365]	Sn(CH ₃) ₂	0.78 (s) [6H]	0.6	34.4
		C(CH ₃) ₃	0.94 (s) [18H]	35.1 50.2	
		B(C ₆ H ₅)	7.18–7.48 (br.) [5H]	125.9 126.7 131.9 145.3	
2b	580/14 [565]	C(CH ₃) ₃	1.24 (s) [36H]	35.1 51.9	35.0
		B(C ₆ H ₅)	7.16–7.48 (br.) [10H]	126.6 127.1 131.9 135.2	
3a	508/18 [493]	C(CH ₃) ₃	1.12 (s) [18H]	34.4 59.4	31.1
		B(C ₆ H ₅)	7.25–7.52 (br.) [10H]	126.5 127.1 133.2 139.0	
3b^{a)}	–/– [74]	Si(CH ₃) ₂	–0.21 (s) [24H]	–1.4	34.5
		Si[C(CH ₃) ₃] ₃	0.72 (s) [36H]	18.1 ^{b)} 27.3	
		B(C ₆ H ₅)	7.29–7.39 (br.) [10H]	127.3 127.4 132.3 138.0	
4	450/14 [58]	C(CH ₃) ₃	1.12 (s) [18H]	34.7 57.0	20.2
		C ₅ H ₅	6.07 (s) [10H]	111.9	
		C ₆ H ₅ ^{c)}	7.15–7.35 (br.) [5H]	125.7 126.2 134.0	

a) ²⁹Si: 8.0. – b) SiC. – c) BC nicht gefunden.

Struktur von **3a**

In Abb. 1 ist die Struktur **3a** wiedergegeben; das Ti-Atom liegt auf einer zweizähligen Achse, ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Die Ti–N-Bindungslängen in **3a** von 188.0(5) pm und 189.5(5) pm können mit in der Literatur berichteten TiN₂Si-Ringsystemen verglichen werden. Sie stehen in Übereinstimmung mit den Daten der Spirocyclen Ti[(*t*BuN)₂SiMe₂]₂, 189.0(4) pm⁹⁾, und Ti[(Me₂SiN)₂SiPh₂]₂, 191.8(2) pm¹⁰⁾. Die Ti–N-Bindungslängen sind größer als in den entsprechenden monocyclischen Derivaten wie Cl₂Ti(*t*BuN)₂SiMe₂ mit

182.9(5) pm¹¹), aber geringer als in ClTi[N(SiMe₃)₂]₃ mit 194.0(10) pm¹²). Diese Befunde bestätigen Erwartungen, daß aufgrund der entropischen und sterischen Verhältnisse die Koordination eines vierwertigen Titan-Atoms leichter durch zweizählige Diaminosilyl-Liganden (Diaminoboryl-Liganden) als durch einzählige [Bis(trimethylsilyl)amino]-Gruppen abgesättigt werden kann. Es ist nicht möglich gewesen, mehr als drei Cl-Liganden eines Titan-Atoms gegen N(SiMe₃)₂-Gruppen auszutauschen¹²).

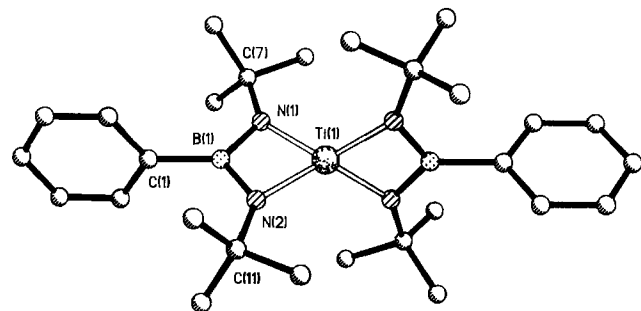


Abb. 1. Die Struktur von 3a im Kristall

Tab. 2. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°] von 3a

Ti(1)-N(1)	188.0 (5)	Ti(1)-N(2)	189.5 (5)
Ti(1)-B(1)	228.9 (8)	N(1)-B(1)	147.5 (10)
N(1)-C(7)	145.4 (8)	N(2)-B(1)	145.3 (9)
N(2)-C(11)	148.1 (9)	B(1)-C(1)	158.4 (10)
N(1)-Ti(1)-N(2)	79.2(2)	N(1)-Ti(1)-N(1A)	126.2(3)
N(2)-Ti(1)-N(1A)	126.3(2)	N(1)-Ti(1)-N(2A)	126.3(2)
N(2)-Ti(1)-N(2A)	126.8(3)	B(1)-Ti(1)-N(2A)	140.7(2)
Ti(1)-N(1)-B(1)	85.1(4)	Ti(1)-N(1)-C(7)	144.1(4)
B(1)-N(1)-C(7)	130.6(5)	Ti(1)-N(2)-B(1)	85.2(4)
Ti(1)-N(2)-C(11)	143.0(4)	B(1)-N(2)-C(11)	131.7(5)
N(1)-B(1)-N(2)	110.5(6)	N(1)-B(1)-C(1)	124.1(6)
N(2)-B(1)-C(1)	125.3(6)		

Die B–N-Bindungsabstände von 145.3(9) pm bzw. 147.5(10) pm sind für dreifach planar koordinierte B- und N-Atome in sterisch belasteten viergliedrigen Ringen typisch. Die Summe der Bindungswinkel an den N-Atomen beträgt 359.8° bzw. 359.9° (sp²-Typ).

Während etwa im 1,3,5-Trimethylborazin die B–N-Bindungsabstände 142 pm betragen¹³), zeigen die röntgenstrukturanalytisch untersuchten μ -H-1,2,3-Azazirconaborin-⁴) oder Azaboratitanaindand-Derivate¹⁴) stark verkürzte B–N-Bindungsabstände von 136.0 pm bzw. 138.6 pm. Für B–N-Bindungsabstände in den viergliedrigen planaren 1,3,2,4-Diazadiboretidin-Derivaten findet man je nach Art der exocyclischen Liganden Werte von 143–147 pm¹⁵). Dies steht im Einklang mit den experimentellen Befunden für 3a.

Alle im Molekül vorhandenen Ringebenen, sowohl das TiN₂B- als auch das Phenyl-System, stehen senkrecht zueinander. Die Methyl-Gruppen des *tert*-Butyl-Liganden stehen in bezug auf den planaren, viergliedrigen TiN₂B-Ring zueinander auf Deckung und nicht auf Lücke, wie man erwarten könnte.

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir dem *Fonds der Chemischen Industrie*.

Experimenteller Teil

Die Ausgangsverbindungen wurden nach folgenden Literaturvorschriften hergestellt: Germaniumtetrachlorid¹⁶), Dimethylzinn-dibromid¹⁷), Bis(isopropylamino)phenylboran¹⁸), Bis(*tert*-butylamino)phenylboran¹⁹), Bis[(*tert*-butyldimethylsilyl)amino]phenylboran²⁰). Alle Reaktionen wurden in getrockneten Apparaturen unter Inertgas in trockenen Lösungsmitteln durchgeführt. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen, und Analytisches Laboratorium des Institutes für Anorganische Chemie der Universität Göttingen. – MS: Varian MAT CH 5. – NMR (Solvens/Standard): ¹H (CDCl₃/TMS, int.) und ¹H (C₆D₆/TMS, int.): Bruker WP 80 SY; ¹¹B [CDCl₃ bzw. C₆D₆/(C₂H₅)₂O–BF₃, ext.]: Bruker AM 250; ¹³C, ²⁹Si (CDCl₃/TMS, int.): Bruker AM 250.

Darstellung der Verbindungen 1a–4

N,N'-Dilithiobis(organylamino)phenylboran: Zu einem Äquivalent Bis(organylamino)phenylboran, gelöst in 50 ml *n*-Hexan, wurden bei 0°C langsam zwei Äquivalente 15proz. *n*BuLi-Lösung getropft. Dabei fiel das Lithium-Salz aus. Es wurde noch 12 h zum Rückfluß erhitzt und die Suspension nach dem Abkühlen sofort eingesetzt. Es ist jedoch auch möglich, das Lithium-Salz des *tert*-Butyl-Derivates durch Waschen mit Sauerstoff-freiem *n*-Hexan zu reinigen. Die Ausb. an gereinigtem dilithiiertem Produkt beträgt ca. 85%. Die spektroskopische Kontrolle (NMR, IR) zeigt, daß keine NH-Gruppen mehr vorhanden sind. Hingegen tritt im NMR (Lösungsmittel: C₆D₆) ein starkes ⁷Li-Signal bei $\delta = 2.1$ (Standard, ext.: 1% LiCl in H₂O). Im Gegensatz zum dilithiierten Bis(*tert*-butylamino)phenylboran ist die Bis(diisopropylamino)-Verbindung in *n*-Hexan ziemlich löslich.

4,4'-Spiro[1,3-dialkyl-2-phenyl-1,3-diaza-2-bora-4-metallacyclobutan] (1a, 1b, 2b, 3a und 3b): Bei –78°C wurde zu der jeweiligen Tetrahalogenid-Verbindung, die in 200 ml *n*-Hexan bzw. Toluol gelöst war, das doppelte Äquivalent an *N,N'*-Dilithio-Verbindung, suspendiert in 100 ml *n*-Hexan, während 20–30 min getropft. Nach der Reaktionszeit (s. Tab. 3) wurde filtriert, es wurden die Lösungsmittel entfernt und der Rückstand entweder sublimiert (10^{–2} mbar), destilliert (10^{–2} mbar) oder mit heißem Hexan extrahiert. Weitere Reinigung erfolgte durch Resublimation oder Umkristallisieren aus Toluol/Hexan (Spiro-Verbindungen) bzw. Pentan mit einer Spur Toluol (Monocyclen).

Tab. 3. Präparative Bedingungen für die Darstellung von 1a, 1b, 2b, 3a und 3b

	Ansatz Tetrahalogenid [mmol]/[g]	Bis(organylamino)- phenyl- boran [mmol]/[g]	Reaktions- zeit nach Auftauen (Raumtemp.) [h]	Isolierung durch
1a	24/5.2	49/10.0	12	Dest.
1b	19/4.1	39/9.0	24	Subl.
2b	21/5.6	44/10.0	24	Subl./Extr.
3a	18/3.6	39/9.0	30	Subl./Extr.
3b	11/2.0	22/7.7	48	Subl.

1,3-Di-tert-butyl-4,4-dimethyl-1,3-diaza-2-stanna-4-boracyclobutan (2a): 9.0 g (39 mmol) Bis(*tert*-butylamino)phenylboran wurden in 50 ml *n*-Hexan gelöst, mit 80 mmol *n*BuLi dimetalliert und anschließend zu 11.9 g (38 mmol) Dibromdimethylstannan in 200 ml Toluol getropft. Nach dem Auftauen wurde noch 12 h gerührt. Aufarbeitung durch Sublimation im Hochvakuum.

1,3-Di-*tert*-butyl-4,4-bis(cyclopentadienyl)-2-phenyl-1,3-diaza-2-bora-4-zirconiacyclobutan (**4**): 5.8 g (25 mmol) Bis(*tert*-butylamino)-phenylboran wurden mit 52 mmol *n*-Butyllithium metalliert und bei -78°C zu 6.75 g (23 mmol) Dichlorbis(cyclopentadienyl)zirconium in 200 ml THF gegeben. Während des Auftauens erfolgte bei etwa 5°C ein Farbumschlag von Orange nach Braunviolett. Nach Abkondensieren der Lösungsmittel im Vakuum wurde der Rückstand mit Toluol extrahiert. Entfernen aller flüchtigen Bestandteile bis 190°C (10^{-2} mbar) und anschließende Sublimation bei 240°C führte zu einem klebrigen, orangen Feststoff. Anlösen des Sublimats in 0.5 ml Toluol und Überschichten mit Pentan führte nach mehrtägigem Stehen bei -15°C zu orangefarbenen Kristallen.

Tab. 4. Physikalische Daten der Verbindungen **1a–4**

	Ausb. [g]/(%)	Summenformel Molmasse		Schmp.; Subl.-Temp./ 10^{-2} mbar [$^{\circ}\text{C}$]	Analyse		
		Ber.	Gef. (MS)		C	H	B
1a (farbl. Feststoff)	2.4/21	$\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{B}_2\text{GeN}_4$ 476.81	478	178; —	Ber. 60.86	8.03	11.35
1b (farbl. Kristalle)	3.1/31	$\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{B}_2\text{GeN}_4$ 532.91	534	210; 230	Ber. 63.10	8.70	10.51
2a (farbl. Kristalle)	7.9/55	$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{BN}_2\text{Sn}$ 378.93	380	108; 105	Ber. 50.72	7.71	7.39
2b (farbl. Kristalle)	5.4/44	$\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{B}_2\text{N}_4\text{Sn}$ 579.01	580	206; 220	Ber. 57.98	7.99	
3a (orange Kristalle)	3.1/34	$\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{B}_2\text{N}_4\text{Ti}$ 508.22	508	192; 230	Ber. 65.20	9.13	4.26
3b (gelbliche Kristalle)	3.5/43	$\text{C}_{36}\text{H}_{50}\text{B}_2\text{N}_4\text{Si}_4\text{Ti}$ 740.95	—	198; 220	Ber. 58.37	9.52	
4 (orange Kristalle)	0.9/8	$\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{BN}_2\text{Zr}$ 451.55	450	285 (Zers.); 190			

Tab. 5. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Thermalparameter ($\times 10^{-1}$) [pm^2] von **3a**; U_{eq} berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Ti(1)	0	2093(2)	2500	43(1)
N(1)	825(3)	1147(6)	2937(3)	45(2)
N(2)	-44(3)	3036(6)	3338(2)	42(2)
B(1)	612(4)	2095(9)	3504(4)	44(3)
C(1)	1058(3)	2108(8)	4189(3)	43(2)
C(2)	868(4)	1120(8)	4698(4)	56(3)
C(3)	1271(5)	1130(10)	5288(4)	68(3)
C(4)	1861(4)	2081(11)	5392(4)	67(3)
C(5)	2068(4)	3071(10)	4904(4)	73(3)
C(6)	1658(4)	3086(8)	4317(4)	57(3)
C(7)	1407(3)	-13(8)	2878(3)	47(2)
C(8)	2220(3)	599(8)	2992(4)	68(3)
C(9)	1251(5)	-1283(8)	3354(4)	77(3)
C(10)	1355(5)	-591(10)	2170(4)	84(3)
C(11)	-488(4)	4131(8)	3732(4)	53(3)
C(12)	12(5)	5414(9)	3928(5)	96(4)
C(13)	-842(5)	3390(10)	4335(4)	87(4)
C(14)	-1146(5)	4655(11)	3287(4)	101(4)

Kristallstrukturanalyse von **3a**: Ein orangefarbener Kristall der Größe $0.4 \times 0.6 \times 0.8$ mm wurde auf einem Stoe-Siemens-Vierkreis-Diffraktometer mit monochromatischer $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71069$ pm) bei -85°C bis $2\theta = 45^{\circ}$ (2429 Reflexe, davon

2068 unabhängig) vermessen; Absorptionskorrekturen waren unnötig ($\mu = 0.29$ mm^{-1}). 4,4'-Spirobi[1,3-di-*tert*-butyl-2-phenyl-1,3-diaza-2-bora-4-titanacyclobutan] (**3a**) ($\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{B}_2\text{N}_4\text{Ti}$, Molmasse = 508.22) kristallisiert in der Raumgruppe *Pbcn* mit den Zellkonstanten $a = 1726.7(3)$, $b = 899.4(2)$, $c = 2021.7(4)$ pm; $V = 3.140$ nm^3 ; $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.075$ Mgm^{-3} . Die Struktur wurde mit Hilfe Direkter Methoden²¹ gelöst und nach dem Kleinst-Quadrat-Verfahren mit 1465 Reflexen [$F > 3\sigma(F)$] verfeinert, $\Delta/\sigma_{\text{max.}} = 0.001$. Alle Nichtwasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoff-Atome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell in die Verfeinerung einbezogen. Es wurden 160 Parameter verfeinert, $S = 4.44$. Das Gewichtsschema war $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0002 \cdot F^2$. Die *R*-Werte sind mit $R = 0.092$, $R_w = 0.107$. Die maximale und minimale Restelektronendichte beträgt $+8.1 \times 10^2$ und -1×10^3 e nm^{-3} . Die *R*-Werte sind relativ hoch, da sich der Kristall im Röntgenstrahl zersetzte²². Die Atomkoordinaten sind in Tab. 5 zusammengestellt.

CAS-Registry-Nummern

1a: 124652-49-9 / **1b**: 124652-50-2 / **2a**: 124652-54-6 / **2b**: 124652-51-3 / **3a**: 124652-52-4 / **3a** (Salz): 124652-57-9 / **3b**: 124652-53-5 / **3b** (Salz): 124652-58-0 / **4**: 124685-97-8 / Me_2SnBr_2 : 2767-47-7 / Cp_2ZrCl_2 : 1291-32-3 / *N,N'*-Dilithiobis(isopropylamino)phenylboran: 124652-55-7 / *N,N'*-Dilithiobis(*tert*-butylamino)phenylboran: 124652-56-8 / *N,N'*-Dilithiobis(*tert*-butyldimethylsilyl)amino]phenylboran: 124685-96-7

- P. Paetzold, K. Delphy, R. P. Hughes, W. A. Herrmann, *Chem. Ber.* **118** (1985) 1724.
- H. Nöth, U. Wietelmann, *Chem. Ber.* **120** (1987) 863.
- U. Wietelmann, *Dissertation*, Univ. München, 1986.
- D. Männig, H. Nöth, M. Schwartz, S. Weber, U. Wietelmann, *Angew. Chem.* **97** (1985) 979; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 998.
- T. Kitazume, J. M. Shreeve, *Inorg. Chem.* **16** (1977) 2040.
- H. Fußstetter und H. Nöth, *Chem. Ber.* **110** (1977) 3829.
- H. Fußstetter und H. Nöth, *Chem. Ber.* **112** (1979) 3672.
- H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, Springer-Verlag, Berlin – Heidelberg – New York 1978.
- D. J. Brauer, H. Bürger, E. Essig, W. Geschwandter, *J. Organomet. Chem.* **190** (1980) 343.
- W. D. Beiersdorf, D. J. Brauer, H. Bürger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **475** (1981) 56.
- R. A. Jones, M. H. Seeberger, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *J. Organomet. Chem.* **247** (1983) 1.
- C. Airoidi, D. C. Bradley, H. Chudzynska, M. B. Hursthouse, K. M. Abdul Malik, P. R. Raithby, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 2010.
- K. P. Coffin, S.H. Bauer, *J. Phys. Chem.* **59** (1955) 193.
- B. Heßner, I. Manners, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1065.
- H. Nöth, M. Schwartz, S. Weber, *Chem. Ber.* **118** (1985) 4716.
- G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, S. 721, Enke Verlag, Stuttgart 1978.
- P. I. Paetzold, H. J. Hansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **345** (1966) 79.
- J. E. Burch, W. Gerrard, E. F. Mooney, *J. Chem. Soc.* **1962**, 2200.
- P. A. Barfield, M. F. Lappert, J. Lee, *J. Chem. Soc. A*, **1968**, 554.
- J. R. Bowser, R. H. Neilson, R. L. Wells, *Inorg. Chem.* **17** (1978) 1882.
- G. M. Sheldrick, *SHELXS-86*, Göttingen 1986.
- Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54099, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[288/89]