

Entwicklung nach Gl. (a) eine graue und schließlich schwarze Suspension. Dem vom schwarzen Antimon befreiten farblosen Filtrat sind aufgrund des ^{11}B -NMR-Spektrums der Verbindung **1** mit aufgespaltenem Signal [$\delta^{11}\text{B} = 63$ (d)] nur wenig Diboroxan $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{BOBC}_8\text{H}_{14}$ (58) und $(9\text{H}-9\text{-BBN})_2$ (27.6) beigemischt. **1** läßt sich durch Destillation im Vakuum von den beiden anderen, relativ schwer flüchtigen Verbindungen abtrennen. Das so gewonnene reine, kristalline **1** hat ein nicht aufgespaltenes ^{11}B -NMR-Signal [$\delta^{11}\text{B} = 62.2$ (s)] und schmilzt nach wiederholter Destillation bei $99-100^\circ\text{C}$.

Bei Verwendung von Antimonpentafluorid muß man $(9\text{H}-9\text{-BBN})_2$ portionsweise zu der auf -78°C gekühlten braunschwarzen Suspension von SbF_5 in Mesitylen geben. Wasserstoff spaltet sich ab ca. 60°C ab. Aus dem bis ca. 110°C erhitzten Reaktionsgemisch fällt beim Abkühlen auf Raumtemperatur überschüssiges $(9\text{H}-9\text{-BBN})_2$ zusammen mit schwarzem Antimon aus. Die farblose Lösung enthält Verbindung **1** mit einem zum Dublett aufgespaltenen ^{11}B -NMR-Signal bei $\delta = 63$ (d).

Reaktionen von **1**

a) Mit Lewisbasen

Zur Charakterisierung der Fluor-organo-borane sind deren Additionsverbindungen mit O-, S- und N-Lewisbasen gut geeignet¹⁹⁾. Die Reaktionen der extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Verbindung **1** haben wir mit verschiedenen Sauerstoff-Verbindungen wie z. B. Tetrahydrofuran (THF) oder Carbonyl-Verbindungen, mit N-Basen wie Chinclidin (Q) und Pyridin (Py) sowie mit zwei Phosphorsauerstoff-Verbindungen ^{11}B -NMR-spektroskopisch verfolgt. Dabei sind präparativ die drei 1:1-Additionsverbindungen THF-**1**, Q-**1** und Py-**1** gewonnen worden.

Mit Tetrahydrofuran: Während sich das ^{11}B -NMR-Signal von **1** in Heptan bei $\delta^{11}\text{B} = 62.2$ (s) nach Zugabe von Diethylether nicht verschiebt, zeigt sich nach Zufügen von THF eine Resonanz bei $\delta^{11}\text{B} = 21$. In überschüssigem THF liegt das ^{11}B -NMR-Signal bei Raumtemperatur bei $\delta = 12.6$. Beim Abkühlen auf -30°C verbreitert sich das nicht aufgespaltene Signal von THF-**1**, das als reine, kristallisierte Verbindung mit 94% Ausbeute aus den Komponenten hergestellt wurde. THF-**1** ist in verdünnter Heptan-Lösung offensichtlich teilweise dissoziiert: Das zeitlich gemittelte ^{11}B -NMR-Signal tritt im Bereich von $\delta = 20-30$ auf. – Auch in Gegenwart von 1,4-Dioxan ist in verdünnter Toluol-Lösung die Abschirmung des Bor-Kerns in **1** deutlich erhöht. Bei einer etwa äquimolaren Konzentration der Verbindungen in Toluol wird das ^{11}B -NMR-Signal auf δ ca. 43 verschoben.

Mit cyclischem Acetal: Nach Reaktion von **1** in Toluol mit 1,3-Dioxolan werden in der Lösung intensitätsstarke ^{11}B -NMR-Signale bei $\delta = 56.1, 47.1, 23.6$ und -0.5 beobachtet. Vermutlich kommt es nach Addition zur Aufspaltung des Acetals, wobei außer den Lewisbase-**1**-Verbindungen auch R_2BO -Verbindungen entstehen.

Mit Benzaldehyd: **1** ($\delta^{11}\text{B} = 62$) reagiert in Toluol mit frisch unter Inertgas (Ar) destilliertem Benzaldehyd (Mol-

verhältnis 1:0.7) exotherm zu einer rotorange, klaren Lösung mit ^{11}B -NMR-Hauptsignal bei $\delta = 55.7$ und Signalen geringerer Intensität bei 26.9 und 0.8. Erhöht man die Benzaldehyd-Menge auf das Dreifache von **1**, tritt außer ^{11}B -Resonanzen bei $\delta = 56.6, 23.0$ und 0.9 noch ein intensives ^{11}B -NMR-Signal bei $\delta = 40.4$ auf. Mit weiterem Aldehyd erhält man eine rotorange, klare Lösung mit intensiven ^{11}B -NMR-Signalen bei $\delta = 56.6, 36.1$ und 0.8. Außer der Addukt-Bildung erfolgt offenbar Addition an die $\text{C}=\text{O}$ -Bindung, wodurch das Signal bei $\delta = 56.6$ einer R_2BO -Spezies zu erklären ist. Die gelblich klare Lösung von **1** und Diphenylketon in Toluol hat ^{11}B -NMR-Signale bei $\delta = 62$ von **1** und intensitätsschwache Signale bei $\delta = 55.6, 28.6$ und -0.1 . Erhitzt man die Lösung 30 min auf ca. 80°C , treten die Signale bei 28.6 und 0.3 verstärkt auf. Außerdem beobachtet man zwei Schultern am Signal von $\delta = 60.4$: bei ca. 58 und 55.

Mit Benzoessäure-methylester: Die hellgelbe, klare Lösung von **1** und Benzoessäure-methylester in Toluol hat bei Raumtemperatur ein ^{11}B -NMR-Spektrum mit dem intensiven Signal des Edukts bei $\delta = 67.6$. Außerdem treten lediglich intensitätsschwache ^{11}B -Resonanzen bei δ ca. 55 ($>\text{BOH}$), 28.2 ($-\text{BF}_2$) und -0.2 auf. Nach 30minütigem Erhitzen der Lösung auf 80°C sind die Nebensignale bei $\delta = 57.8$ mit Schulter bei 55, 28.2 und 0.2 verstärkt.

Mit Diphenylthioketon: **1** und Diphenylthioketon reagieren auch beim Erhitzen der dunkelblauen, klaren Toluol-Lösung auf 80°C nicht miteinander. Das ^{11}B -NMR-Signal von **1** bleibt unverändert. Spuren Feuchtigkeit bewirken lediglich das Auftreten von ^{11}B -Resonanzen bei $\delta = 58, 55$ und 28.5, die vermutlich aus der Reaktion nach Gl. (b) stammen.



Mit N-Basen: **1** bildet mit Triethylamin in Toluol eine farblose Lösung mit konzentrationsabhängiger Lage des ^{11}B -NMR-Signals zwischen $\delta = 40$ und 30. – Mit Chinclidin (Q) reagiert **1** in Toluol zur Additionsverbindung Q-**1**, deren ^{11}B -Resonanz bei $\delta = 9.5$ liegt. In Abwesenheit von Spuren Feuchtigkeit ist das Signal als Dublett aufgespalten. Reines, bei $161-162^\circ\text{C}$ schmelzendes Q-**1** wurde mit 90% Ausbeute präparativ gewonnen und NMR-spektroskopisch charakterisiert. – **1** und Pyridin liefern in Toluol eine farblose Lösung von Py-**1** mit ^{11}B -NMR-Signal bei Raumtemperatur im Bereich von $\delta = 10$, das in Abwesenheit von Feuchtigkeit als Dublett leicht aufgespalten ist. Bei -30°C ist der nicht aufgespaltene Peak lediglich verbreitert ($h_{1/2} \approx 800$ Hz). Festes Py-**1** konnte analysenrein aus einer verdünnten Toluol-Lösung von **1** mit Pyridin gewonnen werden.

Mit Acetonitril: Bei Zugabe von überschüssigem Acetonitril zur Toluol-Lösung von **1** ($\delta^{11}\text{B} = 62$) erhält man eine farblose Lösung mit ^{11}B -NMR-Signal bei $\delta =$ ca. 44.6. Vermutlich wird ein Iminoboran gebildet.

Mit Hexamethylentetramin: Läßt man 1.4 mol Urotropin und 1 mol **1** in Toluol aufeinander einwirken, erhält man eine farblose Lösung mit vier intensiven ^{11}B -NMR-Signalen bei $\delta = 57.8, 55.5, 48.4$ und 7.7. Wir vermuten, daß das

Aminal aufgespalten wird, so daß neben den Additionsverbindungen mit 4fach koordiniertem Bor-Atom auch Aminoborane gebildet werden.

Mit Phosphor-Sauerstoff-Verbindungen: Die doppelte Molmenge Tributylphosphat reagiert mit **1** in Toluol bei Raumtemperatur unter Bildung einer Lösung mit $\delta = 23.9$. Aus **1** und Tributylphosphit (1:1.5) erhält man in Toluol eine Lösung mit $\delta^{11}\text{B} = 32.1$. Mit beiden PO-Verbindungen entstehen somit Additionsverbindungen von **1**.

Mit protonenhaltigen N-Basen: Aus **1** erhält man mit Diisopropylamin in Toluol eine Lösung mit intensiven ^{11}B -NMR-Signalen bei $\delta = 11$ (mit Schulter) und 58. Außerdem tritt ein intensitätsschwaches Signal bei $\delta = 47.4$ auf. — Heptylamin und **1** reagieren in Toluol bei Raumtemperatur zu einer Lösung mit ^{11}B -Resonanz bei $\delta = 6.3$. Wenig Verbindung mit ^{11}B -NMR-Signal bei $\delta = \text{ca. } 48$ läßt sich außerdem nachweisen. — Die Reaktion von **1** mit Anilin in Toluol führt zu einer farblosen Lösung mit ^{11}B -NMR-Signal bei $\delta = 9.5$. Außerdem treten ^{11}B -Resonanzen bei $\delta = 56.5$ und 50.9 auf. Offensichtlich bildet **1** mit den NH- bzw. NH_2 -haltigen Verbindungen auch Folgeprodukte der (NB)-Additionsverbindungen.

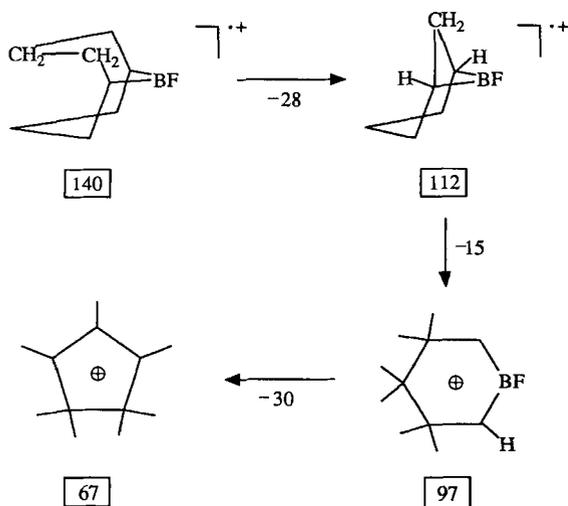
b) Mit Triethylboran

Mischt man **1** mit der doppelten Molmenge Triethylboran in Toluol, so erhält man eine Lösung, in der die ^{11}B -NMR-Signale beider Borane bei $\delta = 85.9$ und 62.3 nebeneinander vorliegen. Spuren Feuchtigkeit können allenfalls das Auftreten intensitätsschwacher Signale bei $\delta = 58, 55$ und 27 verursachen.

Spektroskopische Untersuchungen von **1**

Das IR-Spektrum von **1** in CCl_4 hat ausgeprägte CH - und CH_2 -Absorptionsmaxima im Bereich von ca. 2900 cm^{-1} mit Maxima bei 2920 und 2840 cm^{-1} . Das Spektrum im Gerüstschwingungsbereich von 1000 bis 1500 cm^{-1} ist stark strukturiert. Auffallend sind die Absorptionsmaxima bei 1150 und 1380 cm^{-1} . Die FB-Schwingung bei 1380 cm^{-1}

Schema



läßt sich in Anlehnung an Literaturdaten²⁰⁾ einem relativ stark kovalent gebundenem Bor-Atom zuordnen.

Massenspektrum: Der Molekülpeak M^+ des Monomers **1** tritt als Basismasse $m/z = 140$ auf. Außerdem beobachtet man die intensiven Bruchstückmassen $m/z = 112, 97$ und 67, die vermutlich durch Abspaltung der Neutramassen C_2H_4 (28), CH_3 (15) und FB (30) gebildet werden; vgl. Schema.

NMR-Spektroskopie von **1**

Die ^1H -, ^{13}C -, ^{11}B - und ^{19}F -NMR-Daten von **1** und dessen Additionsverbindungen sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die beiden erstgenannten bieten keine diskussionswürdigen Besonderheiten.

Tab. 1. NMR-Daten von **1** und einiger Additionsverbindungen (δ -Werte, LM = Lösungsmittel)

Verbindung (LM)	^1H -NMR		^{13}C -NMR				^{11}B [J_{FB} (Hz)]	^{19}F
	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{B}$	Lewisbase	$\alpha\text{C}(\text{br})$	βC	γC	weitere		
1 (C_6D_6)	1.7 (10H) 1.17 (4H)	—	≈ 26	33.7	23.1	—	63(d)[128] 62.2(s)	-44.8
THF- 1 (C_7D_8)	1.86 (10H) 1.53 (2H) 0.79 (2H)	3.53 (4 H) 1.26 (4 H)	≈ 24	32.6	24.7	68.9 24.8	12.6(s) ^{a)}	-155.5(d)
Q- 1 (C_7D_8)	2.12 1.89 (12H) 1.73 0.79 (2H)	2.62 (6 H) 1.24 (1 H) 1.0 (6 H)	≈ 24	32.5	24.5 24.3	47.9 35.3(br) 20.4	9.6	-180.8
Py- 1 (C_7D_8)	2.62 (2 H) 2.17 (4 H) 1.92 (3 H) 1.41 (3 H) 1.23 (2 H)	8.17 (2 H) 6.91 (1 H) 6.59 (2 H)	≈ 24.5	32.6	25.1	144.6 140.5 125.6	10.4	-171.1(d)
Py- 1 (C_6D_6)	2.76 (2 H) 2.2 (8 H) 1.52 (2 H) 1.35 (2 H)	8.32 (2 H) 6.91 (1 H) 6.53 (2 H)	n.g. ^{b)}				n.g. ^{b)}	n.g. ^{b)}

^{a)} Mit Überschuß THF. — ^{b)} n.g. = nicht gemessen.

^{19}F -NMR: Im ^{19}F -NMR-Spektrum der beiden im ^{11}B -NMR-Spektrum unterscheidbaren Spezies **1**(d) und **1**(s) (s. u.) treten praktisch keine Signallage-Differenzen auf. Man beobachtet aber Unterschiede in der Aufspaltung der Signale. Das ^{19}F -Quartett von **1**(d) liegt bei $\delta = -45.2$ und das Singulett von **1**(s) bei -44.7 (schmale Linie mit $h_{1/2} \leq 50$ Hz). Zur Deutung dieser Phänomene wird auf die Diskussion der ^{11}B -NMR-Spektren von **1**(d) und **1**(s) hingewiesen.

^{11}B -NMR: Zwei Erscheinungsformen für das ^{11}B -NMR-Signal der Verbindung **1** lassen sich bei $\delta = 62-63$ unterscheiden (vgl. Abb. 1a-c).

Das ^{11}B -NMR-Signal des aus $(9\text{H}-9\text{-BBN})_2$ und SbF_3 frisch hergestellten, unmittelbar gemessenen **1** tritt in Toluol-Lösung bei Raumtemperatur als Dublett **1**(d) bei $\delta^{11}\text{B} = 63$ mit $J_{\text{FB}} = 128$ Hz auf. Das im Vakuum sublimierte, Fremdboran-freie **1** mit Schmp. $99-100^\circ\text{C}$ hat in Toluol-Lösung bei Raumtemperatur ein schmales, nicht aufgespaltenes ^{11}B -NMR-Signal bei $\delta = 62.2$ (s) mit Halbwertsbreite $h_{1/2} \leq 80$ Hz. Beim Abkühlen bis auf -70°C wird dieses Signal lediglich ein wenig breiter, spaltet aber nicht auf.

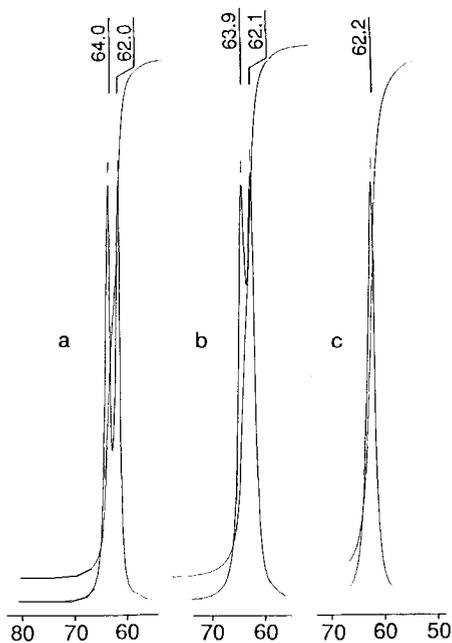


Abb. 1. Erscheinungsbild des ^{11}B -NMR-Signals von **1** bei Raumtemperatur in $[\text{D}_8]$ Toluol in Gegenwart verschiedener Zusätze:
 a) In Gegenwart von Diboroxan
 b) In Gegenwart von wenig Diboroxan
 c) Reines **1** (sublimiert) oder nach a) in Gegenwart von Spur $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ als Austausch-Katalysator

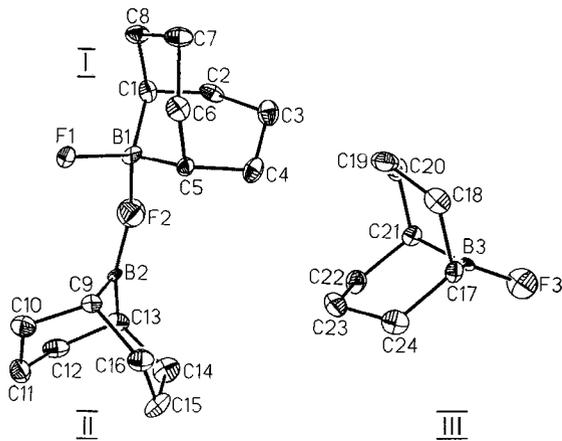


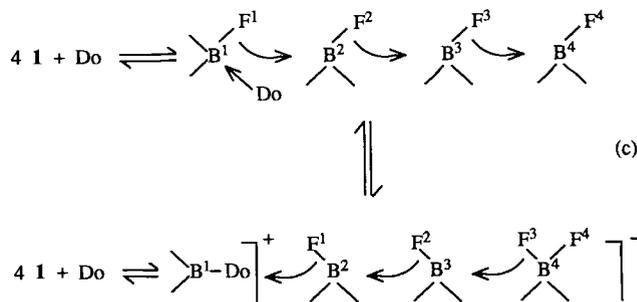
Abb. 2. 9-Fluor-9-borabicyclo[3.3.1]nonan (**1**): Röntgenographisch ermittelte Struktur der Moleküle I–III in $(\text{I})_2/\text{I}$

Der Signaltyp **1(d)** von Verbindung **1** (vgl. Abb. 1a und b) beruht vermutlich darauf, daß **1** in Gegenwart des (aus der Herstellung stammenden) >BOB< -Borans ($\delta^{11}\text{B} = 58$) seine Fluor-Atome zwischen den Bor-Atomen nur relativ langsam austauscht, so daß die J_{FB} -Kopplungskonstante wegen der im zeitlichen Mittel intakt bleibenden FB-Bindung meßbar wird.

Der Signaltyp **1(s)** (vgl. Abb. 1c) tritt demgegenüber beim reinen **1** auf, da die FB-Bindungsbrüche verhältnismäßig rasch (vgl. Abb. 1b) oder sehr rasch (s. Abb. 1c) erfolgen: Die Kopplung zwischen Fluor- und Bor-Atom läßt sich nicht mehr nachweisen. Die wenig verstärkte Abschirmung des Bor-Atoms im gemittelten ^{11}B -NMR-Signal von **1(s)**

($\Delta\delta \approx 1$ ppm) dürfte auf die intermediär auftretende erhöhte KZ_{B} zurückzuführen sein. Ein vierfach koordiniertes Bor-Atom findet man in der Molekülstruktur des festen **1** (vgl. Abb. 2).

Aus dem **1(d)**-Signal des in Toluol gelösten **1** wird bei Zugabe von sehr wenig Diethylether ein **1(s)**-Signal (vgl. Abb. 1c). Denselben Effekt erzielt man mit einer Spur Feuchtigkeit. Vermutlich kommt es in Gegenwart des Donor-Moleküls zur raschen Übertragung des Fluor-Atoms im Sinne der Gleichung (c).



Erhitzt man feuchtes **1** in Toluol kurzfristig auf $70-80^\circ\text{C}$, tritt das **1(d)**-Signal wieder auf. Man beobachtet außerdem ^{11}B -NMR-Signale bei ca. $\delta = 58$ (s) und 28 (t), da aus **1** mit Wasser nach Gl. (b) (s.o.) vermutlich das Diboroxan $(\text{C}_8\text{H}_{14}\text{B}_2)\text{O}$ und das Difluorid $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{BF}_2$ gebildet werden. Durch den verlangsamten Fluor-Austausch zwischen den Bor-Atomen von **1** tritt in Gegenwart des >BOB< -Borans das **1(d)**-Signal wieder auf.

Verbindung **1** mit dem **1(s)**-Signal sublimiert bei Raumtemperatur im Probengefäß unter Abscheiden von Kristallen am oberen Ende der Ampulle. Eine Probe von **1** mit **1(d)**-Signal verhält sich anders: Monomeres **1** wird wegen des Austauschs mit dem Fremdboran offensichtlich nicht freigesetzt.

Kristallstrukturanalyse von **1**

Verbindung **1** ist unseres Wissens das erste im festen Zustand röntgenstrukturanalytisch charakterisierte aliphatische Fluor-diorgano-boran. In der asymmetrischen Einheit der Zelle liegen drei verschiedene Moleküle I, II und III vor (vgl. Abb. 2), in denen **1** durch stufenweise vergrößerte intermolekulare Wechselwirkungen strukturelle Veränderungen erfährt. Die Moleküle I und II sind über eine koordinative BFB-Bindung als Dimer assoziiert, während das Einzelmolekül III über relativ kurze FF-Abstände diesem Dimer zugeordnet ist (vgl. Abb. 3)²¹⁾.

Die Koordinationszahlen KZ_{B} und KZ_{F} in den Molekülen I–III des festen **1** sind somit deutlich verschieden (vgl. Tab. 2).

Die F1F3 - und F2F3' -Abstände (vgl. Tab. 3) liegen mit 2.6 \AA etwas unterhalb der Summe der van-der-Waals-Radien, so daß FF-Wechselwirkungen beim in Abb. 3 und 4 eingezeichneten B_2F_6 -Achtring mit Inversionszentrum *i* nicht auszuschließen sind.

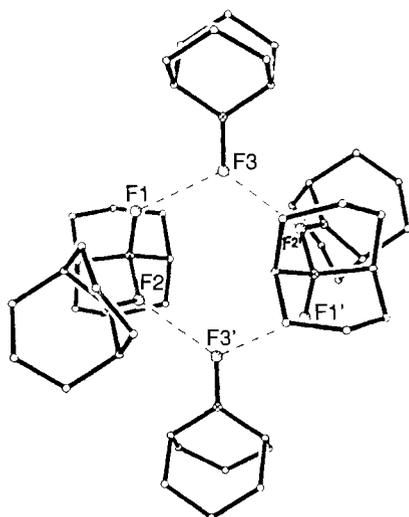


Abb. 3. Packung der drei unterschiedlich gebundenen Moleküle I–III in der Elementarzelle von **1** mit Blick auf die Projektions-ebene des B_2F_6 -„Achtrings“ (Inversionszentrum i)

Tab. 2. KZ_B und KZ_F in den Molekülen I–III von festem **1**

Molekül Nr.	KZ_B	KZ_F
I	4	1
II	3	2
III	3	1

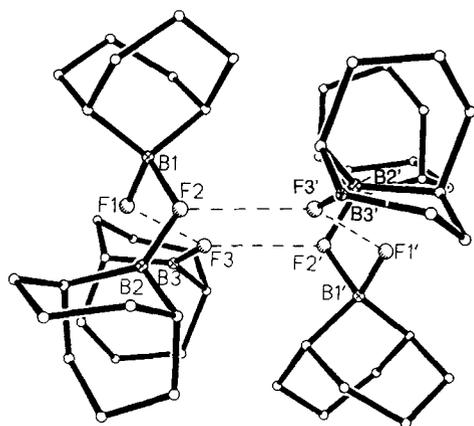


Abb. 4. Seitlicher Blick auf den B_2F_6 -„Achtring“ aus den drei Molekülen I–III von **1**

Seit 1942 liegen bereits Strukturuntersuchungen an aliphatischen Halogen-organo-boranen vor, wobei die Moleküle $(CH_3)_2BF$ (a) und CH_3BF_2 (b) mit Hilfe der Elektronenbeugung in der Gasphase²²⁾ analysiert wurden. Die ermittelten Atomabstände [$FB = 1.29$ (a) bzw. 1.31 (b) Å, $CB = 1.55$ (a) bzw. 1.61 (b) Å] und Winkel ($CBF \approx 120$) bedürfen allerdings der Ergänzung durch Strukturbestimmungen im festen Zustand. Verbindung **1** eignet sich wegen der unterschiedlichen Molekül-Assoziation im Kristall (vgl. Abb. 2) besonders gut für eine Betrachtung der verschiedenen FB-Atomabstände und FBF-Winkel.

Tab. 3. Atomabstände und Winkel in den Molekülen I–III von **1**

Atomabstände in Å			
F1 - B1	1.440(4)	C4 - C5	1.537(4)
B1 - C1	1.600(6)	C5 - C6	1.542(5)
B1 - C5	1.583(8)	C6 - C7	1.536(6)
C1 - C2	1.527(5)	C7 - C8	1.530(8)
C2 - C3	1.537(7)	C1 - C8	1.547(5)
C3 - C4	1.532(6)	B1 - F2	1.652(5)
F2 - B2	1.428(5)	C12 - C13	1.540(5)
B2 - C9	1.544(6)	C13 - C14	1.552(7)
B2 - C13	1.540(6)	C14 - C15	1.528(6)
C9 - C10	1.534(5)	C15 - C16	1.529(5)
C10 - C11	1.517(6)	C9 - C16	1.546(7)
C11 - C12	1.535(5)		
	F1 - F3	2.600	
	F2 - F3'	2.593	
F3 - B3	1.399(4)	C20 - C21	1.535(5)
B3 - C17	1.539(7)	C21 - C22	1.558(4)
B3 - C21	1.543(7)	C22 - C23	1.536(6)
C17 - C18	1.536(5)	C23 - C24	1.531(7)
C18 - C19	1.528(7)	C17 - C24	1.545(5)
C19 - C20	1.532(7)		
Winkel in °			
F1 - B1 - C1	112.2(4)	F1 - B1 - C5	114.2(4)
C1 - B1 - C5	109.2(3)	B1 - C1 - C8	105.2(3)
B1 - C1 - C2	111.4(3)	C1 - C2 - C3	116.0(4)
C2 - C1 - C8	113.4(3)	C3 - C4 - C5	115.2(4)
C2 - C3 - C4	114.1(3)	B1 - C5 - C6	105.9(3)
B1 - C5 - C4	109.4(3)	C5 - C6 - C7	115.1(4)
C4 - C5 - C6	115.1(3)	C1 - C8 - C7	114.0(4)
C6 - C7 - C8	114.4(3)		
	F1 - B1 - F2	100.3(3)	
	C5 - B1 - F2	110.2(3)	
	C1 - B1 - F2	110.5(3)	
	B1 - F2 - B2	125.2(3)	
F2 - B2 - C13	121.2(4)	C9 - B2 - C13	114.6(3)
B2 - C9 - C10	104.6(4)	B2 - C9 - C16	107.4(3)
C10 - C9 - C16	115.1(3)	C9 - C10 - C11	115.5(3)
C10 - C11 - C12	113.7(3)	C11 - C12 - C13	115.6(4)
B2 - C13 - C12	108.5(3)	B2 - C13 - C14	105.2(4)
C12 - C13 - C14	113.4(3)	C13 - C14 - C15	115.0(3)
C14 - C15 - C16	114.3(4)	C9 - C16 - C15	116.1(4)
F2 - B2 - C9	124.1(4)		
	F3 - F1 - B1	120.6	
	F1 - F3 - F2'	118.9	
F3 - B3 - C17	123.8(4)	F3 - B3 - C21	121.7(4)
C17 - B3 - C21	114.5(3)	B3 - C17 - C18	107.6(4)
B3 - C17 - C24	105.9(4)	C18 - C17 - C24	114.2(3)
C17 - C18 - C19	115.7(4)	C18 - C19 - C20	114.2(3)
C19 - C20 - C21	114.7(4)	B3 - C21 - C20	107.8(4)
B3 - C21 - C22	106.2(3)	C20 - C21 - C22	113.8(3)
C21 - C22 - C23	115.3(4)	C22 - C23 - C24	114.9(3)
C17 - C24 - C23	115.0(4)		

Im weitgehend unbeeinflussten Einzelmolekül III von **1** ist die FB-Bindung mit $1.399(4)$ Å um 0.109 Å länger als im durch Kristallstrukturanalyse charakterisierten, praktisch monomeren $[d(FB) = 2.667(3)$ Å] BF_3 -Molekül mit $1.289(7)$ Å²³⁾ und um 0.100 bzw. 0.05 Å länger als im nicht komplexierten 1,4-Difluor-2,3,5,6-tetramethyl-1,4-dibora-2,5-hexadien²⁴⁾ bzw. im als Monomer gepackten Fluor-bis(pentamethylcyclopentadienyl)boran⁷⁾. Demgegenüber sind die CB-Abstände des Moleküls III in **1** mit $1.541(5)$ Å (Mittelwert) deutlich kürzer als in Triethylboran [$1.574(1)$ Å]²⁵⁾ und auch als in Trimethylboran [$1.556(2)$ Å]²⁵⁾.

Während bei Verbindungen der allgemeinen Formel $(CH_3)_nBX_{3-n}$ für $X = NR_2$ und SR der NB- bzw. SB-Abstand wegen der π -Rückbindung mit steigendem n kleiner wird, ist dies für $X = OR$ umgekehrt^{26–29)}, was auf die erhöhte Elektronegativität des Sauerstoff-Atoms und den da-

mit verbundenen größeren σ -Effekt zurückzuführen ist. Dies trifft auch auf den hier diskutierten FB-Bindungsabstand zu.

Die CB-Abstände C17B3 und C21B3 im Molekül III [1.539(7), 1.543(7) Å] sind deutlich kürzer als z. B. in den Pyrazol-Derivaten des 9-Borabicyclo[3.3.1]nonans, bei denen CB-Durchschnittsabstände von 1.572 Å gemessen werden³⁰. Auch der C17–B3–C21-Winkel ist mit 114.5(3)° signifikant größer als der Durchschnittswert von 110.9° in diesen 1,5-Cyclooctandiylborol-Derivaten³⁰.

Das Bor-Atom B1 des Moleküls I befindet sich in einer trigonalen Atomumgebung mit deutlicher Verzerrung zum Tetraeder in Richtung auf das F2-Atom von Molekül II. Die KZ_{B1} liegt damit bei vier, die Winkelsumme am B1-Atom zu den drei kovalent gebundenen Nachbaratomen F1, C1 und C5 beträgt 335.6°. Der F1B1-Abstand ist gegenüber den FB-Abständen in den Molekülen II (1.428 Å) und III (1.399 Å) auf 1.440 Å verlängert. Der C1–B1–C5-Winkel ist mit 109.2° gegenüber den entsprechenden vergleichbaren Winkeln in II (114.6°) und III (114.5°) verkleinert. Die CB-Bindungen des BFB-koordinierten I (1.600; 1.583 Å) mit KZ_B = 4 sind im Vergleich mit den CB-Bindungen in II (1.544; 1.540 Å) und III (1.539; 1.543 Å) deutlich aufgeweitet. Die Größen der FB- und der CB-Abstände in I kommen denen in dem Borat K[CH₃BF₃]³¹ mit $d(\text{FB}) = 1.424(5)$ Å und $d(\text{CB}) = 1.575(3)$ Å sehr nahe.

Ergebnis

Die verschiedenen Erscheinungsformen (Dublett, Singulett) des ¹¹B-NMR-Signals des 9-Fluor-9-borabicyclo[3.3.1]nonans (**1**) verdeutlichen, daß zwischen den Bor-Atomen der Moleküle **1** die Fluor-Atome entweder langsam (in Gegenwart von RBO-Boranen) oder rasch (nach Zugabe von Diethylether) ausgetauscht werden. Die Assoziation der festen Verbindung **1** über BFB-Brückenbindungen wird durch die Kristallstrukturanalyse bewiesen. Die früher beobachteten Eigenschaften bestimmter Fluor- oder Chloroborane^{2,3} werden dadurch verständlich.

Experimenteller Teil

Bei striktem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß sind sämtliche Reaktionen und Messungen unter Argon als Schutzgas durchgeführt worden. – Elementaranalysen (C, H, B, F): Dornis und Kolbe, Mülheim an der Ruhr. – Geräte: DSC: Du Pont 1090. – IR: Perkin-Elmer 297^{32a}. – Massenspektren^{32b}: Finnigan MAT CH 5. – ¹H-NMR³³: Bruker AM 200, TMS. – ¹¹B-NMR³⁴: Bruker AC 200 (64.2 MHz); $\delta^{11\text{B}} = 0$ für (C₂H₅)₂O–BF₃, extern. – ¹³C-NMR³⁴: Bruker AC 200 (50.4 MHz), TMS extern. – ¹⁹F-NMR³³: Bruker AC 200 (188.3 MHz), FCCl₃ extern. – Daten zur Kristallstrukturanalyse Tab. 4 und 5²¹.

Ausgangsverbindungen: Nach Literaturangaben wurde (9H-9-BBN)₂³⁵ hergestellt. – SbF₃ und SbF₅ (Schuchardt) sind käuflich. Sämtliche Lösungsmittel und Lewisbasen machte man vor Gebrauch luft- und wasserfrei und bewahrte sie unter Argon als Schutzgas auf.

9-Fluor-9-borabicyclo[3.3.1]nonan (**1**) a) Aus (9H-9-BBN)₂ und SbF₃: Die gerührte weiße Suspension aus 22.66 g (92.85 mmol) (9H-9-BBN)₂ und 10.31 g (57.7 mmol) SbF₃ in ca. 100 ml Heptan erwärmt man langsam bis zum Sieden, wobei sich unter H₂-Abspaltung eine zunächst graue, dann schwarzgraue Suspension bildet.

Nach ca. 3 h sind 86.4 mmol H₂ (MS) (100%) freigesetzt. Von 7.1 g (100%) schwarzgrüner, pulveriger Sb wird abfiltriert. Aus dem farblosen Filtrat lassen sich i. Vak. (14 Torr) nach ca. 95 ml Heptan (Bad ≤ 20°C, Kühlfalle –78°C) mit wenig **1** [$\delta^{11\text{B}} = 63$ (d)], 6.9 g [Bad ≤ 25°C, Kühlfalle –78°C; $\delta^{11\text{B}} = 63$ (d)] und 2.3 g (Bad ≤ 50°C) farblose Flüssigkeit [$\delta^{11\text{B}} = 63$ (d)] abdestillieren und 17.1 g weißes, trockenes, festes, rohes **1** mit Schmp. = 75–76°C isolieren. – Nach Abkühlen der Heptan-haltigen (ca. 50%) Probe auf –78°C (5 min) ist das ¹¹B-NMR-Signal von **1** bei $\delta = 62.2$ nicht mehr aufgespalten. Reinigung: Aus 3.56 g rohem **1** erhält man i. Vak. (14 Torr, Bad ≤ 60°C) 2.32 g (Kühlfalle –30°C) reines **1** [$\delta^{11\text{B}} = 63$ (d)] mit Schmp. 99–100°C (ohne Zers.), weitere 0.35 g **1** mit Schmp. 98–99°C [$\delta^{11\text{B}} = 63$ (d)] und 0.84 g verunreinigtes (9H-9-BBN)₂ mit Schmp. 146–147°C als Rückstand. – EI-MS (70 eV): m/z (%) = 140 [M⁺] (100), 112 (78), 97 (84), 84 (32), 67 (68), 57 (44), 45 (45). – NMR-Daten s. Tab. 1.

C₈H₁₄BF (140.0) Ber. C 68.63 H 10.08 B 7.72 F 13.57
Gef. C 68.72 H 9.97 B 7.61 F 13.64

Sublimation von **1** i. Vak. (14 Torr), Auffangen bei –78°C: Festes **1** [$\delta^{11\text{B}} = 63$ (d)] wird i. Vak. auf 70–80°C (Bad) erwärmt. Flüchtige Produkte werden in einer Kühlfalle (–78°C) kondensiert; ¹¹B-NMR (Heptan): $\delta = 62.2$ (s) mit Verbreiterung am Signalsockel (≈ 58). – Beim Abkühlen der Heptanlösung auf –78°C fällt **1** aus (Kristalle nicht für Strukturanalyse verwertbar). Nach Lösen von **1** in Toluol und Abkühlen auf –78°C (10 min): $\delta^{11\text{B}} = 62.2$ (s), nach Erhitzen auf 80–90°C (60 min): $\delta^{11\text{B}} = 62.2$ (s). – Festes sublimiertes **1** [$\delta^{11\text{B}} = 62.2$ (s)] (vgl. Abb. 1b) verdampft während 14tägigem Stehenlassen (unter Ar-Atmosphärendruck) an das obere Ende der Ampulle und scheidet sich kristallin ab; davon Kristallstrukturanalyse, Abb. 2–4, Tab. 3–5.

Sublimation von **1** (Bad: ≤ 70°C) i. Vak. (14 Torr), Auffangen bei –30°C: $\delta^{11\text{B}} = 63.1$ (d); nach Abkühlen auf –78°C: $\delta^{11\text{B}} = 63$ (d) (+20°C).

Sublimation von **1** unter Atmosphärendruck (Bad: ≤ 120°C): Nach der Sublimation Aufnehmen in Heptan: $\delta^{11\text{B}} = 62.2$ (s); vom Rückstand: $\delta^{11\text{B}} = 63$ (d).

Tab. 4. Daten zur Kristallstrukturanalyse von **1**

Summenformel C₈H₁₄BF, Molmasse 140.0, Kristalldaten:
Größe 0.33 x 0.27 x 0.19 mm, System triklin, Farbe weiß,
 $a = 10.519(3)$, $b = 11.157(3)$, $c = 11.798(3)$ Å, $\alpha = 60.96(2)$,
 $\beta = 81.30(2)$, $\gamma = 79.98(2)^\circ$, $V = 1188.6$ Å³, $d_{\text{ber.}} = 1.174$ gcm⁻³,
Raumgruppe P $\bar{1}$ (Nr. 2), $Z = 6$, $\mu = 0.08$ mm⁻¹,
Vierkreisdiffraktometer: Nicolet R3m/V, $\lambda = 0.71069$ Å,
 $T = -170^\circ\text{C}$, $F(000) = 456$, Reflexe gemessen 3287, unabhängig 3077,
davon beobachtet 1451, [Fo ≥ 4σ(F)], $\sin \Theta/\lambda_{\text{max}}^{-1} = 0.538$,
verfeinerte Parameter 290, $R = 0.038$, $R_w = 0.035$,
max. Restelektronendichte 0.339 eÅ⁻³ (1.27 Å von F2).

b) **1** aus (9H-9-BBN)₂ und SbF₅: Zur braunschwarzen Suspension von 128.1 mg (0.59 mmol) SbF₅ in ca. 2 ml Mesitylen gibt man unter Kühlen (–78°C) 826.4 mg (3.39 mmol) (9H-9-BBN)₂ (nicht umgekehrt!) und läßt auf Raumtemp. erwärmen. Die dunkelbraune Suspension spaltet oberhalb ca. 60°C (Bad) Gas ab, zwischen 60 und 110°C sind in ca. 1 h 32.9 Nml (100%) H₂ freigesetzt. Man erhält neben schwarzem Sb und dem überschüssigen weißkristallinen (9H-9-BBN)₂ eine farblose Lösung von **1** [$\delta^{11\text{B}} = 63$ (d)]; $J_{\text{FB}} = 128$ Hz, in Mesitylen].

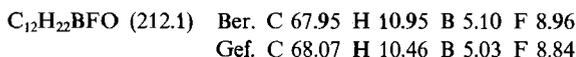
Tab. 5. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) (mit Standardabweichungen in Klammern) und thermische Parameter ($\text{\AA} \times 10^4$) in den Molekülen

$$I-III \text{ von } 1. U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$$

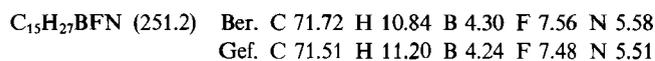
Atom	x	y	z	U_{eq}
F1	1173(2)	2029(2)	9850(2)	161(7)
B1	1027(4)	1044(4)	11208(4)	137(9)
C1	1766(4)	-447(4)	11510(4)	169(8)
C2	1523(4)	-1500(4)	12936(4)	213(8)
C3	1690(4)	-1045(4)	13938(4)	238(8)
C4	1134(4)	450(4)	13569(4)	227(8)
C5	1458(4)	1510(4)	12150(3)	147(8)
C6	2907(3)	1691(4)	11768(4)	195(8)
C7	3767(4)	435(4)	11754(4)	225(8)
C8	3209(3)	-224(4)	11093(4)	194(8)
F2	-557(2)	1009(3)	11403(2)	398(7)
B2	-1504(4)	2182(5)	11121(4)	156(9)
C9	-1176(4)	3672(3)	10560(3)	145(8)
C10	-1763(3)	4461(4)	9239(4)	226(8)
C11	-3200(4)	4402(4)	9277(4)	254(8)
C12	-3602(4)	2941(4)	10083(4)	244(8)
C13	-2962(4)	2035(4)	11373(4)	178(8)
C14	-3459(4)	2494(4)	12426(4)	289(8)
C15	-3144(4)	3919(4)	12098(4)	268(8)
C16	-1748(4)	4187(4)	11555(4)	227(8)
F3	1481(2)	1226(3)	8082(2)	428(8)
B3	2150(4)	2105(4)	6932(4)	123(8)
C17	2736(4)	3361(3)	6755(4)	155(8)
C18	4188(4)	3179(4)	6360(4)	221(8)
C19	4530(4)	2823(4)	5244(4)	264(8)
C20	3774(4)	1715(4)	5343(4)	239(8)
C21	2317(3)	1904(4)	5711(3)	162(8)
C22	1573(4)	3208(4)	4651(4)	227(8)
C23	1877(4)	4595(4)	4461(4)	232(8)
C24	1968(4)	4643(4)	5720(4)	231(8)

1:1-Additionsverbindungen aus 1 und Lewisbasen

Tetrahydrofuran-9-Fluor-9-borabicyclo[3.3.1]nonan (THF-1): Zu 524.5 mg (3.75 mmol) **1** in ca. 5 ml Heptan gibt man unter Rühren bei Raumtemp. ca. 0.5 ml THF, wobei sich unter schwacher Wärmeentwicklung ein weißer Niederschlag bildet, der sich beim Erwärmen auf ca. 45°C wieder löst. Beim langsamen Abkühlen und Stehenlassen (ca. 12 h) bilden sich farblose Kristalle, die nach Kühlen auf -50°C von der Flüssigkeit abgetrennt werden. Nach Waschen mit kaltem Heptan und Trocknen i. Vak. (0.01 Torr) erhält man 745 mg (94%) THF-1 mit Schmp. 75–76°C (ohne Zers.). – NMR-Daten s. Tab. 1.

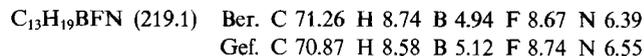


Chinuclidin-9-Fluor-9-borabicyclo[3.3.1]nonan (Q-1): Zur Lösung von 734.1 mg (5.24 mmol) **1** in ca. 3 ml Toluol gibt man eine Lösung von 542.5 mg (4.88 mmol) Chinuclidin (Q) in ca. 3 ml Toluol. Unter Wärmeentwicklung und Nebelbildung entsteht eine farblose, klare Lösung, die 1 h gerührt und dann bei Raumtemp. i. Vak. (0.01 Torr) weitgehend eingengt wird (Bad: $\leq 50^\circ\text{C}$). Man erhält 1.18 g weißes, rohes Q-1, das in Heptan bis 50°C erwärmt, über eine D3-Fritte abfiltriert, gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. 1.1 g (90%) reines Q-1 mit Schmp. 161–162°C (ohne Zers.) werden isoliert. – NMR-Daten s. Tab. 1.



Pyridin-9-Fluor-9-borabicyclo[3.3.1]nonan (Py-1): Zu 8.5 g destillierter Lösung von **1** in Toluol (aus einem Herstellungsversuch) gibt man ca. 1 ml wasserfreies Pyridin. Unter Wärmeentwicklung trübt sich das Gemisch. Man entfernt i. Vak. (0.01 Torr; Bad $\leq 40^\circ\text{C}$) das Lösungsmittel, wäscht den zurückbleibenden weißen Rückstand mit Pentan auf einer Fritte (D3) und erhält nach Trock-

nen i. Vak. (0.001 Torr) 1.4 g weißes, pulveriges Py-1 mit Schmp. 110°C (ohne Zers.); DSC: 105°C; NMR-Daten s. Tab. 1.



CAS-Registry-Nummern

1: 22086-35-7 / THF-1; 127618-76-2 / Q-1; 127618-77-3 / Py-1; 127618-78-4 / 1,3-Dioxolan-1; 127618-79-5 / PhCHO-1; 127618-80-8 / Ph₂CO-1; 127618-81-9 / PhCO₂Me-1; 127618-82-0 / Et₃N-1; 127618-83-1 / (BuO)₃PO-1; 127618-84-2 / (BuO)₃P-1; 127618-85-3 / (9H-9-BBN)₂; 21205-91-4 / Q; 100-76-5 / SbF₅; 7783-56-4 / SbF₅; 7783-70-2 / C₈H₁₄BOBC₃H₁₄; 74744-62-0 / 1,3-Dioxolan; 646-06-0 / Benzaldehyd; 100-52-7 / Diphenylketon; 119-61-9 / Benzoesäure-methylester; 93-58-3 / Triethylamin; 121-44-8 / Diphenylthioketon; 1450-31-3 / Hexamethylentetramin; 100-97-0 / Triethylboran; 97-94-9 / Diisopropylamin; 108-18-9 / Tributylphosphat; 126-73-8 / Tributylphosphit; 102-85-2

95. Mitteilung über Borverbindungen; 94. Mitteilung: R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, K. Horchler, *Chem. Ber.* **123** (1990) 1253.
- ^{2a)} R. Köster, *Adv. Organomet. Chem.* **2** (1964) 257, dort S. 315ff. – ^{2b)} R. Köster, *Ann. New York Acad. Sci.* **159** (1969) 73, 825.
- ^{3a)} R. Köster, *Prog. Boron Chem.* **1** (1964) 289, dort S. 312. – ^{3b)} R. Köster, M. A. Graßberger, *Liebigs Ann. Chem.* **719** (1968) 169.
- B. Wrackmeyer, R. Köster, Analytik der Organobor-Verbindungen, in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/3c (R. Köster, Ed.), S. 449ff, Thieme, Stuttgart 1984.
- H. Nöth, H. Prigge, *Chem. Ber.* **119** (1985) 338.
- G. Bir, W. Schacht, D. Kaufmann, *J. Organomet. Chem.* **340** (1988) 267.
- P. Jutzi, B. Krato, M. Hursthouse, H. J. Howcs, *Chem. Ber.* **120** (1987) 565.
- K. Ziegler, R. Köster, *Liebigs Ann. Chem.* **608** (1957) 1.
- A. W. Laubengayer, G. F. Lengnick, *Inorg. Chem.* **5** (1966) 503.
- G. Gundersen, F. Haugen, A. Haaland, *J. Organomet. Chem.* **54** (1973) 77.
- ^{11a)} P. Idelmann, G. Müller, W. R. Schroth, W. Schüller, K. Seevogel, R. Köster, *Angew. Chem.* **96** (1984) 145; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 153. – ^{11b)} M. Yalpani, R. Köster, R. Boese, W. A. Brett, *Angew. Chem.* **102** (1990) 318; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 302; vgl. auch Lit.³⁰⁾
- R. Köster, M. Yalpani, *Angew. Chem.* **97** (1985) 600; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 572.
- R. Köster, Diorgano-halogen-borane, in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/3a (R. Köster, Ed.), S. 387f (aus BR₃), 394 (aus R₂BHal), 435 (aus RBHal₂), Thieme, Stuttgart 1982.
- E. J. de Witt, *J. Org. Chem.* **26** (1961) 4156.
- G. Maier, J. Henkelmann, H. P. Reisenauer, *Angew. Chem.* **97** (1985) 1061; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 1065.
- H. S. Booth, S. G. Frary, *J. Am. Chem. Soc.* **65** (1943) 1836.
- S. S. Al-Juaid, C. Eaborn, M. N. A. El-Kheli, P. B. Hitchcock, P. D. Lickiss, M. E. Molla, J. D. Smith, J. A. Zora, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 447.
- L. Weber, *Dissertation*, Techn. Hochschule Aachen, 1967, S. 95–96; **1** mit Schmp. 70–71°C aus C₈H₁₄BCl + SbF₅.
- ^{19a)} R. Köster, Lewisbase-Organobor-Halogen-Verbindungen, in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/3b (R. Köster, Ed.), S. 508ff, 515, 522, 533, Thieme, Stuttgart 1983. – ^{19b)} H. Bürger, M. Grünwald, G. Pawelke, *J. Fluorine Chem.* **28** (1985) 183. – ^{19c)} D. J. Brauer, H. Bürger, G. Pawelke, W. Weuter, J. Wilke, *J. Organomet. Chem.* **329** (1987) 293.
- J. D. Odom, J. A. Smooter Smith, J. R. Durig, *J. Mol. Struct.* **112** (1984) 19.
- Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320102, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- ²²⁾ S. H. Bauer, J. M. Hastings, *J. Am. Chem. Soc.* **64** (1942) 2686.
- ²³⁾ M. Y. Antipin, A. M. Ellern, V. F. Sukheroverkhov, Y. T. Struchukuv, Y. A. Buslaev, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **274** (1984) 892 [*Chem. Abstr.* **102** (1985) 158443].
- ²⁴⁾ J. A. Howard, I. W. Kerr, P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 2466.
- ²⁵⁾ R. Boese, D. Bläser, Publikation in Vorbereitung.
- ²⁶⁾ V. S. Mastyukov, Stereochemistry of Boron Compounds in *Stereochemical Applications of Gas-Phase Electron Diffraction* (I. Hargittai, M. Hargittai, Eds.), S. 2–16, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1988 [*Chem. Abstr.* **111** (1989) 232887].
- ²⁷⁾ A. Almennigen, G. Gundersen, M. Magnerud, R. Seip, *Acta Chem. Scand., Ser. A* **35** (1981) 341 [*Chem. Abstr.* **95** (1981) 219703].
- ²⁸⁾ G. Gundersen, T. Jonvik, R. Seip, *Acta Chem. Scand., Ser. A* **35** (1981) 325 [*Chem. Abstr.* **95** (1981) 219702].
- ²⁹⁾ S. Lindoey, H. M. Seip, R. Seip, *Acta Chem. Scand., Ser. A* **30** (1976) 54 [*Chem. Abstr.* **84** (1976) 120646].
- ³⁰⁾ M. Yalpani, R. Boese, R. Köster, *Chem. Ber.* **123** (1990) 1275.
- ³¹⁾ D. J. Brauer, H. Bürger, G. Pawelke, *J. Organomet. Chem.* **238** (1982) 267.
- ³²⁾ ^{32a)} IR-Messung und Interpretation: K. Seevogel, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr. — ^{32b)} MS-Daten: D. Henneberg, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr.
- ³³⁾ NMR-Kartei, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr.
- ³⁴⁾ Herrn Prof. Dr. B. Wrackmeyer danken wir für NMR-Messungen und Diskussionen.
- ³⁵⁾ R. Köster, P. Binger, *Inorg. Synth.* **15** (1974) 141.

[111/90]