

# Reaktionen der Borhydride $B_3H_7$ und $B_5H_9$ mit den ungesättigten Bor-Stickstoff-Verbindungen $NBtBu_2$ und $NB_2tBu_3$

Stefan Küpper<sup>a</sup>, Peter Paetzold<sup>\*\*a</sup> und Roland Boese<sup>b</sup>

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

Institut für Anorganische Chemie der Universität-Gesamthochschule Essen<sup>b</sup>,  
Universitätsstraße 5–7, D-4300 Essen

Eingegangen am 14. April 1993

**Key Words:** Iminoboranes / Azadiboriridines / Diaza-*arachno*-octaborane / *arachno*-Nonaborate(1–)

## Reactions of the Boron Hydrides $B_3H_7$ and $B_5H_9$ with the Unsaturated Boron-Nitrogen Compounds $NBtBu_2$ and $NB_2tBu_3$

THF ·  $B_3H_7$  reacts with  $RB \equiv NR$  (**1**,  $R = tBu$ ) to yield the  $\mu$ -amino-diborane(6)  $B_2H_4R(NHR)$  (**5**), which crystallizes in the triclinic space group  $P\bar{1}$ . The reaction of  $B_3H_7$  with the azadiboriridine  $NB_2tBu_3$  (**2**,  $R = tBu$ ) leads to the known  $NB_2R_3 \cdot BH_3$  (**4**) and the novel  $(NB_2R_3)_2B_2H_4$  (**6**). Product **6** is considered to represent a diaza-*arachno*-octaborane derivative. The

iminoborane **1** reacts with  $B_5H_9$  in the presence of lutidine (L) to give the ionic product  $[L - BR = NHR][B_9H_{14}]$  (**7**); our earlier report on the formation of the aza-*arachno*-heptaborate  $[LH][NB_6H_6R_2]$  has to be revised. The products from the reaction of  $B_5H_9$  with  $NB_2R_3$  are **4** and **6**.

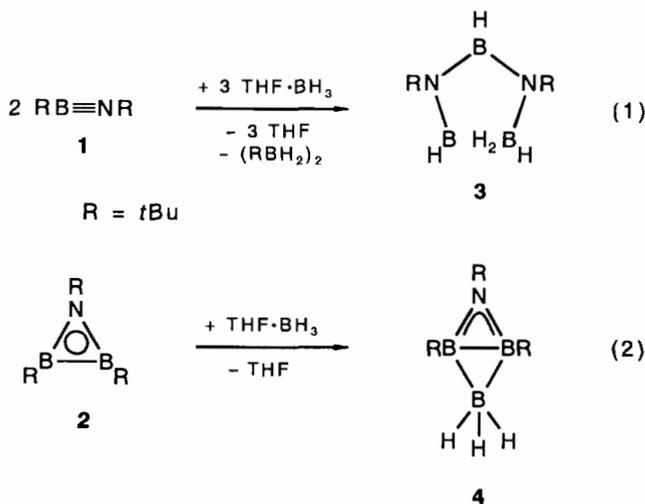
Über den ungesättigten Charakter der Alkyl(alkylimino)-borane  $RB \equiv NR$ , allen voran des bei Kühlung lagerfähigen, kristallstrukturanalytisch charakterisierten *tert*-Butyl-Derivats (**1**,  $R = tBu$ ), haben wir zusammenfassend berichtet<sup>[1]</sup>. Auch die Bor-Stickstoffverbindung Tri-*tert*-butylazadiboriridin  $NB_2R_3$  (**2**,  $R = tBu$ ) erwies sich trotz der sterischen Abschirmung der drei Ringatome als unerwartet reaktionsfreudig<sup>[2]</sup>. Mit dem Boran  $BH_3$  setzen sich sowohl **1** als auch **2** zu Bor-Stickstoff-Verbindungen um, die man als kleinere Vertreter der Azaboran-Cluster-Familie ansehen kann, nämlich zu Derivaten von *arachno*-Diazapentaboran(**7**),  $N_2B_3H_7$ , [**3**, Gl. (1)]<sup>[3]</sup> bzw. von *nido*-Azatetraboran(**6**),  $NB_3H_6$  [**4**, Gl. (2)]<sup>[4]</sup>. Wir versprechen uns daher von der Umsetzung der Verbindungen **1** und **2** mit den Boranen THF ·  $B_3H_7$  und  $B_5H_9$  einen Vorstoß zu mittelgroßen Vertretern der Azaboran-Familie.

## Reaktion von $B_3H_7$ mit $tBuB \equiv NBu$

Das Iminoboran **1** und THF ·  $B_3H_7$  ergeben in THF bei Raumtemperatur eine Mischung von Produkten, unter denen sich – den <sup>11</sup>B-NMR-Signalen zufolge – u. a. auch die bekannten Borane  $N_2B_3H_5R_2$  (**3**) und  $N_2B_3H_4R_3$ <sup>[3]</sup> befinden. Durch fraktionierte Destillation kann man das farblose flüssige  $\mu$ -Aminodiboran **5** mit 20% Ausbeute aus der Produktmischung isolieren [Gl. (3)]. Dasselbe Produkt **5** läßt sich auch auf unabhängigem Wege aus dem Boran  $RBCl_2$  durch Amidierung mit  $RNH_2$  und nachfolgende Umsetzung mit  $LiBH_4$  nach Gl. (4a) und (4b) mit insgesamt 44% Ausbeute darstellen.

Das eine B-Atom ( $BRH_1$ ) in **5** ergibt im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum ein Dublett ( $J = 125$  Hz) bei  $\delta = -12.9$ , das andere ( $BH_{12}$ ) ein Quartett ( $J = 97$  Hz) bei  $\delta = 26.9$ . Die Quartett-Struktur deutet auf einen bei Raumtemperatur raschen Austausch des brückenständigen Atoms  $H_b$  mit den beiden terminalen Atomen  $H_t$  von  $BH_{12}$  hin, der wohl über ein offenkettiges Molekül  $HRB - NHR - BH_3$  als Zwischenstufe verläuft; solche Austauschreaktionen wurden auch für das  $\mu$ -Amino-diboran  $\mu-(Me_2N)B_2H_5$  beschrieben<sup>[5]</sup>. Daß dagegen die offenkettige Form als Hauptprodukt jene Quartett-Struktur veranlaßt, wie es für das Methyl- $\mu$ -amino-diboran  $\mu-(Me_2N)B_2H_4Me$  gefordert wird<sup>[6]</sup>, können wir für **5** ausschließen, da bei  $-40^\circ C$  die Quartett-Struktur in das Dublett [ $J(BH_b) = 44$  Hz] eines Triplets [ $J(BH_{12}) = 120$  Hz] übergeht, ohne daß sich dabei die chemische Verschiebung ändert. Die  $\mu$ -Amino-diboran(6)-Struktur liegt also bei Raumtemperatur ebenso wie bei  $-40^\circ C$  vor, aber der H-Atom-Austausch friert beim Abkühlen ein.

Die Röntgenstrukturanalyse von **5** bei 117 K (Abb. 1) zeigt, daß die Moleküle im Kristall ähnlich aufgebaut sind wie die Amino-diborane  $\mu-(H_2N)B_2H_5$  (**5'**)<sup>[7]</sup> und  $\mu$ -





Gerüst, das sich nach den Wadeschen Clusterregeln von der zugehörigen *closo*-Struktur, dem zweifach tetragonal überdachten tetragonalen Antiprisma (realisiert z.B. im Anion  $B_{10}H_{10}^{2-}$ ) durch Herausnahme zweier Atome ableitet, in unserem Falle der Atome B2 und B7, bei zusätzlicher Spaltung der Bindung zwischen den Atomen 3 und 6, d. s. beim Produkt **6** die N-Atome. Von der ursprünglichen Symmetrie  $D_{4d}$  bleibt noch das Element  $C_2$  (senkrecht zur zentralen B–B-Bindung) übrig, das die Äquivalenz beider Molekülhälften gewährleistet. Das mit  $N_2B_8H_{10}$  isoelektronische *arachno*-Boran  $B_8H_{14}$  leitet sein Gerüst – dem NMR-Spektrum zufolge – vom *closo*-Körper durch Herausnahme von B1 und B2 und Öffnen der Bindung B6–B9 ab<sup>[13]</sup>.

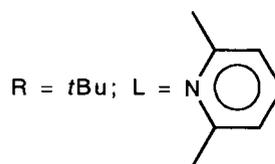
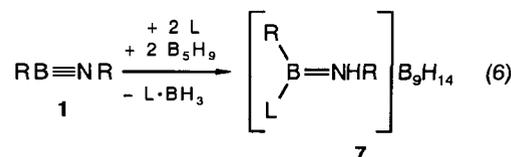
Zur Cluster-Struktur von **6** paßt auch die unterschiedliche Bindung der zwei H-Atome einer jeden  $BH_2$ -Gruppe. Sie läßt sich aus den Kopplungskonstanten für das  $^{11}B$ -NMR-Signal bei  $\delta = -34.8$  folgern, einem doppelten Dublett mit  $J = 134$  und  $51$  Hz, das sind Werte, die für ein terminales und ein schwächer gebundenes *endo*-ständiges H-Atom sprechen. – Daß wir die im Formelbild punktiert eingetragenen Bindungen für schwach halten, hängt mit folgender qualitativer Bindungsvorstellung zusammen. Die Atome des Gerüsts  $N_2B_6$  liefern 32 für Bindungsbildung geeignete Atomorbitale (AOs) und 28 Valenzelektronen. Nach Bildung normaler (2c,2e)-Bindungen mit den 10 Liganden sind noch 22 AOs und 18 Elektronen verfügbar. Bleibt man beim Bild weitgehender Lokalisierung der Bindungen, dann reicht der Vorrat an Elektronen gerade zur Ausbildung von fünf (2c,2e)- und vier (3c,2e)-Bindungen. Es muß sich bei ersteren um vier BN- und eine BB-Bindung, bei letzterem um zwei BNB- $\pi$ -Bindungen vom Allyl-Typ und um zwei geschlossene BBB-Dreizentrenbindungen handeln, wie es aus dem Strukturbild **A** hervorgeht. Dieses einfache Bild bietet für jene punktierten Wechselwirkungen keinen Anhaltspunkt.

Die Röntgenstrukturanalyse an einem Einkristall von **6** zeigt, daß es rhombisch, Raumgruppe  $Pna2_1$ , kristallisiert, doch läßt sich wegen einiger fehlgeordneter C-Atome nur ein *R*-Wert von 0.17 erreichen, so daß die Angabe von Abständen und Winkeln wenig Sinn hat. Immerhin läßt sich die aus dem überdachten tetragonalen Antiprisma hervorgegangene, um die  $C_2$ -Achse gewundene *arachno*-Struktur von **6** klar erkennen, und zwar mit besonders langen B–B-Bindungen dort, wo diese Bindungen in der Formel punktiert dargestellt sind.

### Reaktionen von $B_5H_9$ mit $tBuB\equiv NtBu$ und $NB_2tBu_3$

Zur Reaktion von  $B_5H_9$  mit dem Iminoboran **1** und zwei anderen Iminoboranen hatten wir berichtet<sup>[14]</sup>, daß sich in Gegenwart von Lutidin die  $B\equiv N$ -Gruppierung so an die Basisfläche der tetragonalen  $B_5$ -Pyramide addiere, daß ein trigonales Prisma entstehe, das tetragonal überdacht sei; dabei werde eines der vier brückenständigen H-Atome als Proton von der Base Lutidin (L) übernommen, so daß insgesamt das salzartige Produkt  $LH[NB_6H_8R_2]$  mit einem *Aza-arachno*-heptaborat-Anion isoliert werde. Unser Hauptargument waren drei Dubletts und ein Singulett im  $^{11}B$ -NMR-Spektrum im Verhältnis 1:2:2:1. Wir haben diese Reaktion

wieder aufgegriffen und das Produkt **7** mit einer verbesserten NMR-Ausrüstung untersucht. Wir fanden die vier  $^{11}B$ -NMR-Signale bei derselben Verschiebung, aber jetzt im Intensitätsverhältnis 3:3:3:1. Die Spektren waren seinerzeit in einer Weise vermessen worden, daß wir bei der Ablesung der Intensitäten Opfer von Relaxationsphänomenen geworden waren. Jetzt sehen wir im  $2D-^{11}B\{^1H\}-^{11}B\{^1H\}$ -Experiment, daß die drei gleich intensiven Signale wechselseitig Kreuzpeaks ergeben, und im  $2D-^{11}B-^1H$ -hetcor-Experiment lassen sich auch die Signale der zugehörigen terminal gebundenen H-Atome erkennen und zuordnen, die im  $^1H$ -NMR-Spektrum als breite Multipletts gerade noch erkennbar sind. Das  $^{11}B$ -Singulett kleiner Intensität ergibt keinen Kreuzpeak. Der  $^1H$ -NMR-Peak bei  $\delta = -1.35$  spricht in den revidierten Spektren für fünf und nicht, wie früher angenommen für drei brückenständige H-Atome, die in der NMR-Zeitskala äquivalent sind. In Übereinstimmung mit NMR-Werten der Literatur<sup>[15]</sup> liegt das *arachno*-Anion  $B_9H_{14}^-$  vor, dessen Struktur (Punktgruppe  $C_{3v}$ ) bei fünf fluktuierenden Protonen die gemessenen NMR-Spektren erklärt. Die Bildung von  $B_9H_{14}^-$  aus  $B_5H_9$  in Gegenwart protonenaufnehmender Basen ist bekannt<sup>[15]</sup>. Die Rolle des Iminoborans **1** ist offenbar die, daß sich das aus  $B_5H_9$  abspaltbare Proton an das N- und die Base L an das B-Atom von **1** addieren [Gl. (6)]. Ammoniobor(1+)-Kationen dieses Typs mit dreifach koordiniertem Bor sind lange bekannt<sup>[16]</sup>. Die früher von uns angenommene Struktur ist nicht richtig<sup>[14]</sup>.



Pentaboran(9) reagiert mit dem Azadiboriridin **2** so, als werde es wie  $B_3H_7$  u.a. in  $BH_3$  und  $B_2H_4$  zerlegt, da nur die Produkte **4** und **6** gefunden werden.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

### Experimenteller Teil

NMR: Varian VXR 300 [ $^1H$ : 299.95 MHz (**5**, **6**),  $^{11}B$ : 96.233 MHz (**6**, **7**),  $^{13}C$ : 75.429 MHz (**6**)] und Bruker WH 270 [ $^{11}B$ : 86.625 MHz (**5**),  $^{13}C$ : 67.88 MHz (**5**)], in  $CDCl_3$ . – CHN-Analysen: Carlo-Erba-Elemental-Analyser 1106.

*tert*-Butyl(*tert*-butylamino)chlorboran: Zu einer Lösung von 4.16 g (29.96 mmol) *tert*-Butyldichlorboran<sup>[17]</sup> in 100 ml Pentan tropft man bei 0°C eine Lösung von 4.38 g (61.58 mmol) *tert*-Butylamin in 50 ml Pentan. Man rührt 2 h bei Raumtemp., filtriert und arbeitet das Filtrat destillativ auf. Bei 44°C/8 Torr gehen 3.84 g (73%)

Produkt als farblose Flüssigkeit über. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.82, 1.22$  (2 s, 1:1). —  $^{11}\text{B-NMR}$ :  $\delta = 40.8$ . —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 21.6$  (s), 27.8 (q), 31.6 (q), 50.5 (s). —  $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{BCIN}$  (175.5): ber. C 54.75, H 10.91, N 7.98; gef. C 54.58, H 11.18, N 7.92.

*tert-Butyl- $\mu$ -(tert-butylamino)-diboran(6)* (**5**): Zu einer Lösung von Triboran,  $\text{B}_3\text{H}_7$ , in THF gelangt man in Anlehnung an eine bekannte Vorschrift<sup>[18]</sup>, indem man zu einer Suspension von 2.30 g (20.06 mmol) käuflichem Tetramethylammonium-triborat(8) in 20 ml THF bei 10°C in zwei Portionen 2.55 g (10.04 mmol)  $\text{I}_2$  gibt, 30 min bei 10°C und weitere 30 min bei 25°C rührt und filtriert; im Filtrat bestimmt man den Gehalt an  $\text{B}_3\text{H}_7$  durch Volumetrie des bei der Methanolyse freigesetzten Wasserstoffs (Ausb. an  $\text{B}_3\text{H}_7$  95%). Zu einer so bereiteten Lösung von 15.10 mmol  $\text{B}_3\text{H}_7$  in 20 ml THF gibt man eine Lösung von 2.02 g (14.50 mmol) **1**<sup>[19]</sup> in 5 ml THF, rührt die Mischung 24 h und entfernt dann bei 15 Torr alle flüchtigen Reaktionsanteile. Aus dem Rückstand lassen sich bei 25°C/1–5 Torr 0.45 g (20%) **5** als farblose Flüssigkeit abkondensieren. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.69$  (2, 9H, *t*Bu), 1.09 (s, 9H, *t*Bu), 4.67 (breit, 1H, NH); die breiten Multipletts der *B*-gebundenen H-Atome heben sich vom Untergrund kaum ab. —  $^{11}\text{B-NMR}$  (–40°C):  $\delta = 26.9$  (t/d,  $J = 120/44$  Hz), –12.9 (d,  $J = 125$  Hz). —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 22.8$  (breit, BC), 28.6 (q, Me), 28.9 (q, Me), 53.0 (s, NC). —  $\text{C}_8\text{H}_{23}\text{B}_2\text{N}$  (154.9): ber. C 62.03, H 14.97, N 9.04; gef. C 61.58, H 15.04, N 9.74.

Dasselbe Produkt erhält man, wenn man zu 0.17 g (7.94 mmol)  $\text{LiBH}_4$  in 10 ml THF bei –78°C eine Lösung von 1.57 g (7.94 mmol) *tert-Butyl(tert-butylamino)chlorboran* in 5 ml THF tropft und noch 1 h bei Raumtemp. rührt. Nach Filtrieren lassen sich wie oben 0.74 g (60%) **5** gewinnen.

*Hexa-tert-butylidiazarachno-octaboran(10)* (**6**): Zu einer wie oben bereiteten Lösung von 4.10 mmol  $\text{B}_3\text{H}_7$  in 25 ml THF gibt man 2.88 g (12.68 mmol) **2**<sup>[20]</sup>. Man rührt 60 h bei Raumtemp. In der Lösung läßt sich das Produkt **4** anhand seiner  $^{11}\text{B-NMR}$ -Signale nachweisen<sup>[6]</sup>. Nach Entfernen der leicht flüchtigen Bestandteile i. Vak. nimmt man in 20 ml Diethylether auf und filtriert. Aus dem Filtrat lassen sich 0.74 g (41%, bezogen auf  $\text{B}_3\text{H}_7$ ) **6** als farbloser Feststoff, Schmp. 207°C, kristallisieren. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.28$  (br, q, 2H, *endo*-H), 0.89 (br, q,  $J = 133$  Hz, 2H, *exo*-H), 0.92, 1.11, 1.31 (3 s, je 18H, *t*Bu). —  $^{11}\text{B-NMR}$ :  $\delta = -34.8$  (d/d,  $J = 134/51$  Hz), 17.1 (s), 36.5 (s) (1:1:1); das Signal bei  $\delta = -34.8$  gibt im 2D- $^{11}\text{B}$ - $^1\text{H-NMR}$ -hetcor-Versuch Kreuzpeaks mit  $^1\text{H-NMR}$ -Signalen bei  $\delta = 0.28, 0.89$  und im 2D- $^{11}\text{B}$ - $^{11}\text{B-NMR}$ -COSY-Versuch Kreuzpeaks mit den beiden anderen  $^{11}\text{B-NMR}$ -Signalen. —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 20.9, 21.5$  (2 s, br), 30.7, 32.3, 32.5 (3 q), 53.0 (s). —  $\text{C}_{24}\text{H}_{58}\text{B}_6\text{N}_2$  (439.6): ber. C 65.57, H 13.30, N 6.37; gef. C 65.09, H 13.27, N 6.53.

*tert-Butyl(tert-butylamino)(2,6-dimethylpyridin)bor(1+)-tetradecahydrononaborat(1–)* (**7**): Zur Herstellung verfährt man, wie für die Darstellung des vermeintlichen Azaborans  $\text{C}_{15}\text{H}_{36}\text{B}_6\text{N}_2$  beschrieben<sup>[14]</sup>. — Folgende NMR-Angaben sind zu berichtigen:  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = -1.35$  (br, 5H statt 3H,  $\mu$ -H). —  $^{11}\text{B-NMR}$ : 4 Signale im Verhältnis 1:3:3:3 statt 1:2:2:1;  $\delta = 24.3$  (d,  $J = 141$  statt –141 Hz). — Zusätzliche NMR-Daten: Im 2D- $^{11}\text{B}$ - $^1\text{H-NMR}$ -hetcor-Versuch findet man folgende  $\delta(^{11}\text{B})/\delta(^1\text{H})$ -Kreuzpeaks: –8.5/2.18, –1.65, –21.5/1.55, –1.65, –24.3/1.15; im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum verschwinden die breiten Signale der terminalen H-Atome bei  $\delta =$

2.18, 1.55, 1.15 im Untergrund; das hetcor-Signal bei  $\delta = -1.65$  entspricht dem sehr breiten Signal  $\delta = -1.35$  im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\mu$ -H). Im 2D- $^{11}\text{B-NMR}$ -COSY-Versuch ergeben sich Kreuzpeaks zwischen allen drei Dublett-Signalen. — Die Elementaranalyse konnten wir um den C-Wert ergänzen. —  $\text{C}_{15}\text{H}_{42}\text{B}_{10}\text{N}_2$  (358.6): ber. C 50.24; gef. C 50.16.

*Röntgenstrukturanalyse von 5*: Kristalle von **5** wurden bei 238 K in einer Kapillare auf dem Diffraktometer mit Hilfe eines Miniatur-Zonenschmelzverfahrens mit fokussierter Infrarotstrahlung gezüchtet<sup>[21]</sup>. R3-Nicolet-Vierkreisdiffraktometer (Mo- $K_\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator). Meßtemperatur 117 K. Zelldaten:  $a = 619.1(2)$ ,  $b = 895.9(3)$ ,  $c = 1120.8(4)$  pm,  $\alpha = 105.07(3)$ ,  $\beta = 99.16(3)$ ,  $\gamma = 107.66(3)^\circ$ ,  $V = 0.5524(3)$  nm<sup>3</sup>,  $D_{\text{ber}} = 0.932$  g cm<sup>–3</sup>,  $Z = 2$ . Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2). 1953 unabhängige Reflexe im Bereich  $3 \leq 2\theta \leq 50^\circ$ , davon 1633 beobachtet [ $F_o \geq 4\sigma(F)$ ]. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst (Programm SHELXTL-PLUS, Rechner Micro-VAX II).  $R = 0.0885$ ,  $R_w = 0.0952$ ,  $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + 0.0008F_o^2$ . Maximale Restelektronendichte 502 e nm<sup>–3</sup>. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Zusammenarbeit mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400 117, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[1] P. Paetzold, *Adv. Inorg. Chem.* **1987**, *31*, 123–170.

[2] P. Paetzold, B. Redenz-Stormanns, R. Boese, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 910–911; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 900–902.

[3] S. Küpper, U. Englert, P. Paetzold, *Heteroatom. Chem.* **1990**, *1*, 479–484.

[4] P. Paetzold, B. Redenz-Stormanns, R. Boese, M. Bühl, P. von Ragué Schleyer, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1059–1060; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1059–1060.

[5] D. F. Gaines, R. Schaeffer, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 1505–1507.

[6] J. Dobson, R. Schaeffer, *Inorg. Chem.* **1964**, *9*, 2183–2184.

[7] K.-K. Lau, A. B. Burg, R. A. Beaudet, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 2787–2791.

[8] E. A. Cohen, R. A. Beaudet, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 1570–1573.

[9] M. Yalpani, R. Köster, R. Boese, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 285–288.

[10] G. Geisberger, G. Linti, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2691–2699.

[11] R. DePoy, G. Kodama, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2871–2872.

[12] J. Müller, P. Paetzold, R. Boese, *Heteroatom Chem.* **1990**, *1*, 461–465.

[13] D. C. Moody, R. Schaeffer, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 233–236.

[14] S. Küpper, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 479–480.

[15] S. H. Lawrence, J. R. Werner, S. K. Boocock, M. A. Banks, P. C. Keller, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 367–372.

[16] H. Nöth, P. Fritz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, *322*, 297–309.

[17] P. A. McCusker, E. C. Ashby, H. S. Makowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 5182–5184.

[18] B. Brellochs, Dissertation, Universität Stuttgart, **1985**.

[19] P. Paetzold, C. von Plötho, G. Schmid, R. Boese, B. Schrader, D. Bougeard, U. Pfeiffer, R. Gleiter, W. Schäfer, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1089–1102.

[20] R. Boese, B. Kröckert, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1913–1915.

[21] D. Brodalla, D. Mootz, R. Boese, W. Oßwald, *J. Appl. Crystallogr.* **1985**, *18*, 316–319.

[117/93]