

JOM 23276PC

Preliminary Communication

Cyclische Metallamide

III *. Flüchtige Tetrahydroborat-Komplexe von Titan und Zirkonium

Wolfgang A. Herrmann, Michael Denk,
Wolfgang Scherer und Franz-Robert KlinganAnorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstr. 4, W-8046 Garching (Deutschland)

(Eingegangen den 21. September 1992)

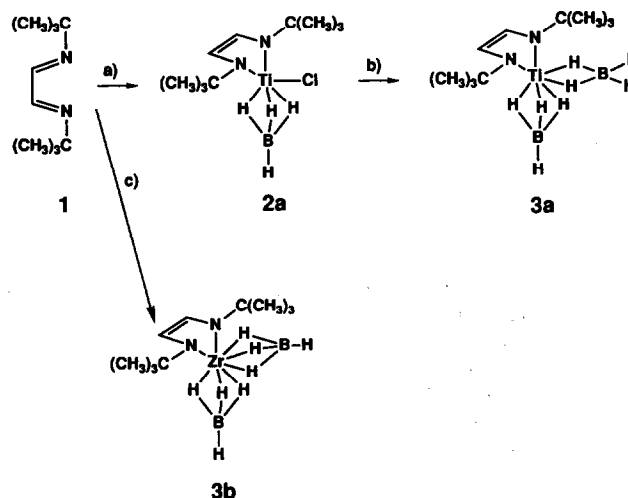
Abstract

We report the successful synthesis and structural characterization of quadrivalent tetrahydroborate complexes of titanium and zirconium, stabilized by a chelating bis-imine. Whereas the titanium compound **3a** displays an unusual η^2, η^3 -coordination of the tetrahydroborate ligands, the zirconium congener **3b** adopts the η^3, η^3 -coordination known from the homoleptic complex $[\text{Zr}(\text{BH}_4)_4]$.

1. Einleitung und Ergebnisse

Flüchtige Metallkomplexe finden zunehmend Beachtung für die Gasphasen-Abscheidung von Hartstoffen [1]. Unter diesen hat Titandiborid (TiB_2) aufgrund überragender Temperatur- und Oxidationsbeständigkeit eine Sonderstellung [2]. Während als Vorstufen für ZrB_2 und HfB_2 die einigermaßen stabilen, monomeren und flüchtigen Komplexe $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$ und $\text{Hf}(\text{BH}_4)_4$ zur Verfügung stehen [1e], zersetzt sich das einzige homoleptische Titan-tetrahydroborat, $\text{Ti}(\eta^3\text{-BH}_4)_3$, schon bei Raumtemperatur autokatalytisch [3] und eine Stabilisierung durch Adduktbildung liefert unflüchtige oder sauerstoffhaltige Komplexe [1a,4]. Wir berichten über flüchtige, lagerfähige Tetrahydroborat-Komplexe des Titans und Zirkoniums.

Aus Glyoxal und tert-Butylamin einfach und in guten Ausbeuten zugänglich [5], wird **1** in THF durch kon-



Schema 1. a) (1) 2 Li; (2) TiCl_4 ; (3) $\text{Li}[\text{BH}_4]$; -3 LiCl (in THF). b) $\text{Li}[\text{BH}_4]$; -LiCl (in THF). c) (1) 2 Li; (2) $\text{ZrCl}_4 \cdot (\text{THF})_2$; (3) 2 Li $[\text{BH}_4]$; -4 LiCl.

sektive Umsetzung mit Lithium (2 Moläquivalente), $\text{TiCl}_4 \cdot (\text{THF})_2$ (1 Moläquiv.) und 1 bzw. 2 Moläquivalente $\text{Li}[\text{BH}_4]$ in Diethylether in die neuen Tetrahydroborat-Komplexe **2a** bzw. **3a** übergeführt. Diese Eintopfsynthesen liefern 82 bzw. 60% Reinausbeute. Die in Lösung roten, im kristallinen Zustand schwarzen, metallisch glänzenden Verbindungen sind sehr flüchtig: Sie sublimieren zügig und ohne jede Zersetzung bei ca. $60^\circ\text{C}/1$ Torr. **3a** ist luft- und feuchtigkeitsempfindlich, **2a** an Luft kurzzeitig haltbar. Der zu **3a** formelanaloge, gelbe Zirkon-Komplex **3b** läßt sich aus $\text{ZrCl}_4 \cdot (\text{THF})_2$ und $\text{Li}_2[1]^{2-}$ herstellen. Er ist ähnlich flüchtig und sublimativ gut zu reinigen.

Einkristall-Röntgenstrukturanalysen [6*] zeigen für **2a**, **3a** und **3b** monomere Moleküle mit planaren 1,2-Ethandiimin-Liganden (Abb. 1, 2 und 3). Die Titanatome sind verzerrt tetraedrisch von jeweils einem Diimin-Liganden und den beiden Tetrahydroborat-Einheiten (**3a**, **3b**) bzw. einer Tetrahydroborat-Gruppe und einem Chloratom koordiniert (**2a**). Insbesondere die N1-M-N2-Winkel (M = Ti, Zr) weichen stark von der idealen Tetraedergeometrie ab ($91.0(1)^\circ$ (**2a**), $89.85(6)^\circ$ (**3a**) und $87.1(1)^\circ$ (**3b**)). Im Gegensatz zur weitgehend planaren TiN_2C_2 -Grundeinheit des Titan-

Correspondence to: Prof. Dr. W.A. Herrmann.

* II. Mitteilung: W.A. Herrmann, M. Denk, J. Behm, W. Scherer, F.-R. Klingan, H. Bock, B. Solouki und M. Wagner, *Angew. Chem.*, 104 (1992) 1489.

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

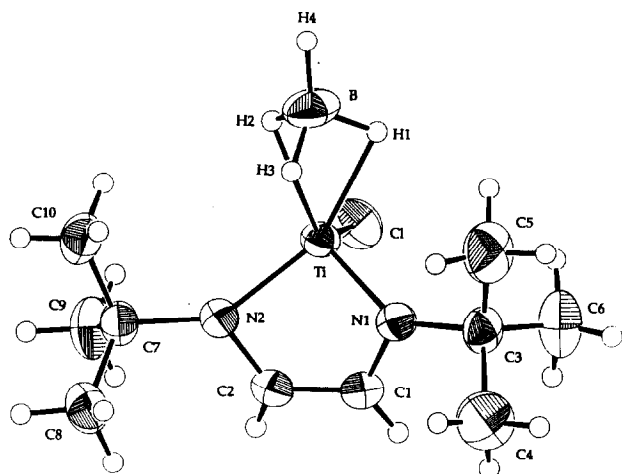


Abb. 1. Kristallstruktur des Titantetrahydroborat-Komplexes **2a** bei -30°C (ORTEP-Darstellung, Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel (grad): Ti-H1 187(3), Ti-H2 190(4), Ti-H3 197(3), B-H1 112(4), B-H2 109(4), B-H3 118(3), B-H4 106(3), Ti-B1 217.5(4), Ti-Cl 227.8(1), Ti-N1 190.3(2), Ti-N2 189.5(2), Ti-C1 230.5(3), Ti-C2, 229.9(3), N1-C1 136.6(4), N2-C2 135.8(4), C1-C2 137.8(4); N1-Ti-N2 91.0(1), B1-Ti-C1 110.5(1), B1-Ti-N1 113.1(1), B1-Ti-N2 116.3(2); N1-C1-C2-N2 +0.23, C3-N1-C1-C2 164.17, C7-N2-C2-C1 -166.9, C1-N1-Ti-N2 48.2.

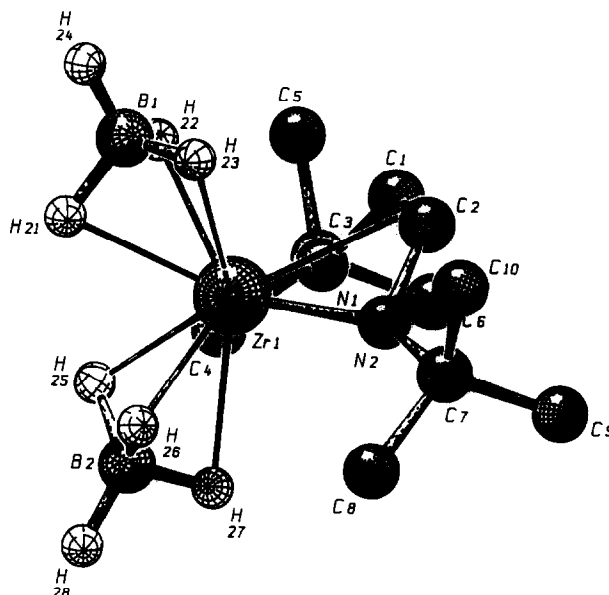


Abb. 3. Kristallstruktur des Zirkoniumtetrahydroborat-Komplexes **3b** (SCHAKAL-Darstellung). Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel (grad): Zr-H21 226(5), Zr-H22 203(4), Zr-H23 215(5), Zr-H25 209(5), Zr-H26 206(4), Zr-H27 230(5), B1-H21 116(5), B1-H22 104(4), B1-H23 104(6), B1-H24 103(5), B2-H25 126(5), B2-H26 111(4), B2-H27 108(5), B2-H28 109(6), Zr-B1 238.0(6), Zr-B2 233.1(5), Zr-N1 202.5(2), Zr-N2 202.1(2), Zr-C1 243.6(3), Zr-C2 244.0(3), N1-C1 138.7(4), N2-C2 138.5(4), C1-C2 136.1(5); N1-Zr-N2 87.1(1), B1-Zr-B2 113.4(2), B1-Zr-N1 114.8(2), B1-Zr-N2 116.1(2), Zr-N1-C1 89.1(2), C1-N1-C3 120.4(3), Zr-N1-C3 146.6(2), Zr-N2-C7 146.6(2), C7-N2-C2 120.3(3), Zr-N2-C2 89.5(2); N1-C1-C2-N2 -0.37, C3-N1-C1-C2 159.11, C7-N2-C2-C1 -158.86, C1-N1-Zr-N2 45.73.

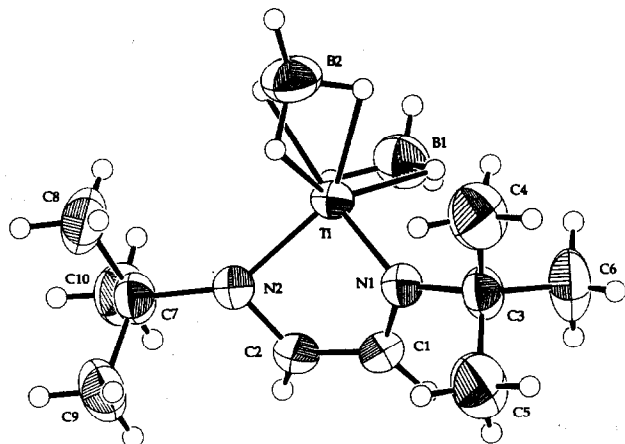


Abb. 2. Kristallstruktur des Titantetrahydroborat-Komplexes **3a** (ORTEP-Darstellung, Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel (grad): Ti-H21 188(3), Ti-H22 187(3), Ti-H25 190(3), Ti-H26 189(3), Ti-H27 191(3), B1-H21 108(3), B1-H22 106(3), B1-H23 103(5), B1-H24 86(7), B2-H25 102(4), B2-H26 107(3), B2-H27 114(4), B2-H28 104(4), Ti-B1 230.4(3), Ti-B2 217.5(3), Ti-N1 191.8(2), Ti-N2 191.8(1), Ti-C1 233.1(2), Ti-C2, 233.4(2), N1-C1 136.1(3), N2-C2 136.0(2), C1-C2 137.8(3); N1-Ti-N2 89.85(6), B1-Ti-B2 111.9(1), B1-Ti-N1 113.7(1), B1-Ti-N2 115.6(1); N1-C1-C2-N2 0.3, C3-N1-C1-C2 -166.0, C7-N2-C2-C1 +166.0, C1-N1-Ti-N2 -47.7.

spirocyclyl $L'_2\text{Ti}$ ($L' = [\text{Me}_3\text{SiNCH}_2\text{CH}_2\text{NSiMe}_3]$ [1d]) ist bei allen drei Verbindungen die Ebene des Diimin-Liganden (N1C1C2N2) gegenüber der Ebene der M-N-Bindung (N1MN2) stark abgewinkelt (121.27° (**2a**), 122.07° (**3a**) und 123.4° (**3b**)). Diese Abwinkelung führt zu Abständen zwischen dem Metall und den Kohlenstoff-Atomen der Doppelbindung, die im Bereich bindender π -Wechselwirkungen liegen (mittlere C-M-Abstände (pm): 230.2(3) (**2a**), 233.3(2) (**3a**) und 243.8(3) (**3b**)) [7,8]. Die Abwinkelung des TiN_2C_2 -Gerüsts hat jedoch im Vergleich zu $L'_2\text{Ti}$ keinen Einfluß auf die Ti-N-Abstände. Analog zum Titanaspirocyclyl $L'_2\text{Ti}$ ist bei allen drei Tetrahydroborat-Komplexen die Planarität um die Stickstoffatome innerhalb der Standardabweichungen gegeben (Mittel der Winkelsummen (Grad): 353.5(2) (**2a**), 353.6(1) (**3a**) und 356.3(2) (**3b**)), was eine $p\pi$ - $d\pi$ -Wechselwirkung mit dem Zentralmetall nahelegt. Wir formulieren die Komplexe **2a**, **3a** und **3b** daher als Komplexe der vierwertigen Metalle mit anionischen Diiminliganden $[\text{RN}-\text{CH}=\text{CH}-\text{NR}]^{2-}$.

Der einzige bekannte Tetrahydroborat-Komplex des vierwertigen Titans wurde erst kürzlich beschrieben [9]. Die Tetrahydroborat-Liganden sind beide η^3 -koordiniert, der Komplex ist sauerstoffhaltig und nicht flüchtig. Im Gegensatz zu $[\text{C}_5\text{H}_5]^-$ stabilisiert das Diiminidion $[\text{1}]^{2-}$ vierwertiges Titan: Aus Cp_2TiCl_2 bzw. CpTiCl_3 und $\text{Li}[\text{BH}_4]$ werden unter Reduktion die Ti^{III} -Komplexe $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-BH}_4)$ bzw. $\text{CpTi}(\eta^3\text{-BH}_4)\text{Cl}$ erhalten [10].

Auf der Zeitskala der ^{11}B -NMR-Spektroskopie zeigen **3a** und **3b** eine Inäquivalenz der Tetrahydroborat-Gruppen (Koaleszenztemp. 30°C (**3a**), 59°C (**3b**)), die wir auf den elektronischen Einfluß der Koordination der C=C-Brücke zurückführen. Mit steigender Temperatur dominiert das Umlappen des Diiminliganden und damit ein im zeitlichen Mittel planarer Übergangszustand, der zur oberhalb der Koaleszenztemperatur beobachteten Äquivalenz der Tetrahydroborat-Gruppen führt. Die höhere Koaleszenztemperatur von **3b** ist offensichtlich eine indirekte Folge der höheren Lewis-Acidität des Metalls.

2. Arbeitsvorschriften

2a: Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 1.05 g (6.26 mmol) **1** in 20 mL Diethylether werden 87 mg (12.5 mmol) Li-Granalien gegeben und bis zum Ende der Auflösung gerührt (4–6 h, Rotfärbung). Dann wird eine Lösung von 1.19 g (6.26 mmol) TiCl_4 in n-Hexan zuge tropft (brauner Niederschlag). Man läßt 2 h bei 25°C rühren, kühlt erneut auf -78°C und versetzt mit 136 mg (6.26 mmol) $\text{Li}[\text{BH}_4]$ in 10 mL Diethylether (10 min, sofortige Rotfärbung). Nach Erwärmen auf 25°C wird noch 24 h gerührt, das Lösungsmittel abgezogen ($25^\circ\text{C}/1$ Torr) und der Rückstand bei $60^\circ\text{C}/1$ Torr an einen wassergekühlten Sublimationsfinger sublimiert. Ausb.: 1.37 g (82%). Elementaranalyse: ($\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{BCIN}_7\text{Ti}$) ber.: C, 45.09; H, 9.08; Cl, 13.30; N, 10.52; Ti, 17.94. gef.: C, 45.42; H, 9.30; Cl, 13.20; N, 10.64; Ti, 18.30%. Molmasse 266 (CI-MS). ^1H -NMR (400 MHz, Toluol- d_8 , -20°C): δ 1.26 (s, CH_3) 2.26 (q, $^1J(\text{B,H}) = 84$ Hz, BH_4), 6.14 (s, CH); chemische Verschiebungen sind von -50 bis $+30^\circ\text{C}$ temperaturunabhängig. ^{11}B -NMR (128.3 MHz, Toluol- d_8 , 20°C): δ -9.8 (quin, $^1J(\text{B,H}) = 85$ Hz, $\eta^3\text{-BH}_4$) vs. $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$. ^{13}C -NMR (100.5 MHz, Toluol- d_8 , -20°C): δ 31.9 (q, $^1J(\text{C,H}) = 126$ Hz, CH_3), 61.0 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 100.5 (dd, $^1J(\text{C,H}) = 174$ Hz, $^2J(\text{C,H}) = 9$ Hz, CH). ^{14}N -NMR (28.75 MHz, Toluol- d_8 , 25°C): δ -43.2 vs. CH_3NO_2 . FT-IR (Nujol): ν 2546 st, $\nu(\text{BH}_4)$; 2173m + 2121m, $\nu(\text{BH}_b)$; 1213sst, $\delta(\text{BH}_2)$.

3a: Man verfährt wie oben, setzt jedoch zwei Moläquiv. $\text{Li}[\text{BH}_4]$ zu; ein Überschuß bleibt unumgesetzt (^{11}B -NMR). Sublimation (s.o.) liefert nach einer

öiligen Vorfraktion 0.92 g (60%) reines **3a**. Elementaranalyse: ($\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{B}_2\text{N}_2\text{Ti}$) ber.: C, 48.87; H, 11.48; N, 11.40; Ti, 19.49. gef.: C, 49.00; H, 11.55; N, 11.43; Ti, 19.44% Molmasse 246 (CI-MS). ^1H -NMR (400 MHz, Toluol- d_8 , -20°C): δ -0.45 ($\eta^2\text{-BH}_4$), 1.08 (s, CH_3), 1.95 ($\eta^3\text{-BH}_4$), 5.94 (s, CH); chemische Verschiebungen von -50°C bis $+30^\circ\text{C}$ temperaturunabhängig. ^{11}B -NMR (128.3 MHz, Toluol- d_8 , -20°C): δ -8.3 (quin, $^1J(\text{B,H}) = 87$ Hz), -18.3 (quin, $^1J(\text{B,H}) = 84$ Hz) vs. $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$. Koaleszenztemperatur: $+29.5^\circ\text{C}$ (-13.3 ppm). ^{13}C -NMR (100.54 MHz, Toluol- d_8 , -20°C): δ 31.1 (q, $^1J(\text{C,H}) = 125.9$ Hz, CH_3), 60.8 (s, $(\text{CH}_3)_3$), 100.8 (dd, $^1J(\text{C,H}) = 173$ Hz, $^2J(\text{C,H}) = 10$ Hz, CH). ^{14}N -NMR (28.75 MHz, Toluol- d_8 , 25°C): δ -47.6 vs. CH_3NO_2 . FT-IR (Nujol): ν 2545 s, $\nu(\text{BH}_4)$; 2178m, $\nu(\text{BH}_b)$; 2099m, $\nu(\text{BH}_b)$; 1212sst, $\delta(\text{BH}_2)$.

3b: Man verfährt wie für **3a**. Sublimation an einen auf -30°C gekühlten Finger liefert nach einer öiligen Vorfraktion (ca. 0.1 g) 1.30 g (72%) reines **3b**. Elementaranalyse: ($\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{B}_2\text{N}_2\text{Zr}$) ber.: C, 41.54; H, 9.76; N, 9.69. gef.: C, 41.67; H, 9.95; N, 9.80%. Molmasse 289 (EI-MS). ^1H -NMR (400 MHz, Toluol- d_8 , -20°C): δ 1.25 (s, CH_3), 5.52 (s, CH); chemische Verschiebungen von -50°C bis $+30^\circ\text{C}$ temperaturunabhängig. ^{11}B -NMR (128.3 MHz, Toluol- d_8 , -20°C): δ -15.0 (quin, $^1J(\text{B,H}) = 87$ Hz), -21.1 (quin, $^1J(\text{B,H}) = 86$ Hz) vs. $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$. Koaleszenztemperatur: $+59.0^\circ\text{C}$. ^{13}C -NMR (100.54 MHz, Toluol- d_8 , -20°C): δ 31.1 (q, $^1J(\text{C,H}) = 125.9$ Hz, CH_3), 56.7 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 100.7 (dd, $^1J(\text{C,H}) = 171$ Hz, $^2J(\text{C,H}) = 10$ Hz, CH). ^{14}N -NMR (28.75 MHz, Toluol- d_8 , 25°C): δ -116.0 vs. CH_3NO_2 . FT-IR (Nujol): ν 2530 s, $\nu(\text{BH}_4)$; 2216m, $\nu(\text{BH}_b)$; 2109m, $\nu(\text{BH}_b)$; 1219sst, $\delta(\text{BH}_2)$; 1208sst, $\delta(\text{BH}_2)$.

Dank

Wir danken dem Bundesministerium für Forschung und Technologie für die Förderung dieser Arbeiten.

Literatur

- (a) J. A. Jensen, J. E. Gozum, D. M. Pollina und G. S. Girolami, *J. Am. Chem. Soc.*, **110** (1988) 1643; (b) J. A. Jensen und G. S. Girolami, *Inorg. Chem.*, **28** (1989) 2107; (c) H. tom Dieck, H.J. Rieger und G. Fendesak, *Inorg. Chim. Acta*, **177** (1990) 191; (d) W. A. Herrmann, M. Denk, J. Behm, E. Herdtweck und R. Albach, *Chem. Ber.*, **124** (1991) 683; (e) A. L. Wayda, L. F. Schneemayer und R. L. Opila, *Appl. Phys. Lett.*, **53** (1988) 361.
- (a) V. I. Matkovich, *Boron and Refractory Borides*, Springer, New York, 1977; (b) J. J. Gangler, *High Temp., High Press.*, **3** (1971) 487.
- (a) T. J. Marks und J. R. Kolb, *Chem. Rev.*, **77** (1977) 263; (b) C. J. Dain, A. J. Downs und D. W. H. Rankin, *Angew. Chem.*, **94** (1982) 557; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **21** (1982) 534; (c) B. D. James und B. E. Smith, *Synth. React. Inorg. Met. Organ. Chem.*, **4** (1974) 461.

- 4 (a) H. Nöth und F. H. Fusstetter, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 427 (1976) 97; (b) J. A. Jensen und G. S. Girolami, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 1160; (c) J. A. Jensen, S. R. Wilson und G. S. Girolami, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 4977; (d) A. P. Borisov, V. D. Makhav, E. B. Lobkovskii und K. N. Semenenko, *Zh. Neorg. Khim.*, 31 (1) (1986) 86.
- 5 (a) J. M. Kliegman und R. K. Barnes, *Tetrahedron*, 26 (1970) 2555; (b) J. M. Kliegman und R. K. Barnes, *J. Org. Chem.*, 35 (1970) 3140; (c) G. Schmid, in A. Golloch, H. M. Kuß und P. Sartori (Hrsgb.), *Anorganisch-chemische Präparate*, de Gruyter, Berlin, 1985, S. 113–114.
- 6 Titan-monotetrahydroborat-Komplex **2a**: Roter, luftempfindlicher Kristall ($0.5 \times 0.3 \times 0.15$ mm) durch Sublimation (55 – 20°C); Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14); $a = 1271.0(9)$, $b = 1080.5(7)$, $c = 1196.7(7)$ pm, $\beta = 108.90(3)^\circ$; $V = 1555 \times 10^6$ pm³; $Z = 4$; $F(000) = 568$; $\rho_{\text{ber}} = 1.14$ g cm⁻³; Enraf-Nonius CAD4, Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 71.07$ pm); Graphit-Monochromator; $T = -30 \pm 3^\circ\text{C}$; Meßbereich $1.0^\circ < \theta < 25.0^\circ$; ω -scan; scan-Breite $(1.1 + 0.30 \tan \theta)^\circ \pm 25\%$ vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung; $t_{\text{max}} = 90$ s; Orientierungskontrolle durch je 3 Kontrollreflexe alle 200 Reflexe; 3038 gemessene Reflexe: h ($-15/15$), k ($0/12$), l ($0/14$); keine Absorptionskorrektur, $\mu = 6.9$ cm⁻¹; 2438 unabhängige Reflexe, davon 2046 mit $I > 3\sigma(I)$; Reflex/Parameter-Verhältnis 8.8; alle 15 Schweratome mit anisotropen Temperaturfaktoren, alle Wasserstoffatome gefunden und frei verfeinert, anomale Dispersion berücksichtigt; shift/error < 0.01 ; $\Delta e_0 \text{ \AA}^{-3} = 0.22$ und $-0.17 e_0 \text{ \AA}^{-3}$; Gewichtungsschema (Tukey/Prince) mit 3 verfeinerten Parametern; $R = \Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma|F_o| = 0.030$; $R_w = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2 / \Sigma w|F_o|^2]^{1/2} = 0.034$.
- Titan-bis(tetrahydroborat)-Komplex **3a**: Roter, luftempfindlicher Kristall ($0.6 \times 0.3 \times 0.2$ mm) durch Sublimation (55 – 20°C); Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2); $a = 693.3(1)$, $b = 916.8(2)$, $c = 1341.1(3)$ pm, $\alpha = 96.44(1)$, $\beta = 91.50(1)$, $\gamma = 110.78(1)^\circ$; $V = 790 \times 10^6$ pm³; $Z = 2$; $F(000) = 268$; $\rho_{\text{ber}} = 1.034$ g cm⁻³; Enraf-Nonius CAD4, Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 71.07$ pm); Graphit-Monochromator; $T = -30 \pm 3^\circ\text{C}$; Meßbereich $1.0^\circ < \theta < 25.0^\circ$; ω -scan; scan-Breite $(0.9 + 0.30 \tan \theta)^\circ \pm 25\%$; $t_{\text{max}} = 90$ s; 2786 gemessene Reflexe: h ($8/0$), k ($-10/10$), l ($-15/15$); keine Absorptionskorrektur, $\mu = 5.1$ cm⁻¹; Zersetzungskorrektur (19.2%). 2560 unabhängige Reflexe, davon 2300 mit $I > 2\sigma(I)$; Reflex/Parameter-Verhältnis 9.2; alle 15 Schweratome mit anisotropen Temperaturfaktoren; alle Wasserstoffatome gefunden und frei verfeinert, anomale Dispersion berücksichtigt; shift/error < 0.01 ; $\Delta e_0 \text{ \AA}^{-3} = 0.23$ und $-0.19 e_0 \text{ \AA}^{-3}$; Gewichtungsschema (Tukey/Prince) mit drei verfeinerten Parametern; $R = \Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma|F_o| = 0.030$; $R_w = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2 / \Sigma w|F_o|^2]^{1/2} = 0.039$.
- Zirkonium-bis(tetrahydroborat)-Komplex **3b**: Gelber, luftempfindlicher Kristall durch Sublimation (25° zu -30°C); Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14); $a = 1007.0(5)$, $b = 1474.4(2)$, $c = 1214.1(3)$ pm, $\beta = 108.28(1)^\circ$; $V = 1711.7 \times 10^6$ pm³; $Z = 4$; $F(000) = 608$; $\rho_{\text{ber}} = 1.122$ g cm⁻³; Enraf-Nonius CAD4, Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 71.07$ pm); Graphit-Monochromator; $T = +23 \pm 1^\circ\text{C}$; Meßbereich $2.0^\circ < \theta < 25.0^\circ$; ω/θ -scan; scan-Breite $(1.20 + 0.30 \tan \theta)^\circ \pm 25\%$; $t_{\text{max}} = 60$ s; 3333 gemessene Reflexe: h ($0/12$), k ($0/17$), l ($-14/14$); keine Absorptionskorrektur, $\mu = 6.1$ cm⁻¹; 2715 unabhängige Reflexe, davon 2271 mit $I > 2\sigma(I)$; Reflex/Parameter-Verhältnis 9.2; alle 15 Schweratome mit anisotropen Temperaturfaktoren; alle Wasserstoffatome gefunden und frei verfeinert, anomale Dispersion berücksichtigt; shift/error < 0.01 ; $\Delta e_0 \text{ \AA}^{-3} = 0.84$ und $-1.89 e_0 \text{ \AA}^{-3}$ (91 pm neben Zr); Gewichtungsschema (Tukey/Prince) mit fünf verfeinerten Parametern; $R = \Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma|F_o| = 0.037$; $R_w = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2 / \Sigma w|F_o|^2]^{1/2} = 0.036$.
- Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter der C50-56511, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 7 vgl. z.B.: G. Erker, J. Wicher, K. Engel, F. Rosenfeldt, W. Dietrich und C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1988) 6344.
- 8 Für eine ausführliche Behandlung der Koordinationsformen vgl. H. Yasuda und A. Nakamoto, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 745 und die darin zitierte Literatur.
- 9 F. Corazza, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, *Inorg. Chem.*, 30 (1991) 145.
- 10 (a) H. Nöth und R. Hartwimmer, *Chem. Ber.*, 93 (1960) 2238; (b) K. M. Melmed, D. Coucouvanis und S. J. Lippard, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 232; (c) B. M. Budychev, V. B. Polyakova, G. L. Soloveichik und K. N. Semenenko, *Koord. Khim.*, 4 (1978) 566 (*Sov. J. Coord. Chem.*, 4 (1978) 425).