

Phosphaniminato-Komplexe von Bor

Synthese und Kristallstrukturen von $[\text{BBr}_2(\text{NPMe}_3)]_2$, $[\text{B}_2\text{Br}_3(\text{NP}^i\text{Pr}_3)_2]\text{Br}$, $[\text{B}_2(\text{NPEt}_3)_4]\text{Br}_2$, $[\text{B}_2\text{Br}_2(\text{NPPh}_3)_3]\text{BBr}_4$ und $[\{\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\}_2(\text{NPEt}_3)_2]\text{Cl}_2$

M. Möhlen, B. Neumüller, N. Faza, C. Müller, W. Massa und K. Dehnicke*

Marburg, Fachbereich Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 28. April 1997.

Professor Gottfried Huttner zum 60. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. Die Bromoderivate der Titelverbindungen werden aus den entsprechenden silylierten Phosphanimininen $\text{Me}_3\text{SiNPR}_3$ und Bortribromid hergestellt. Die Borsubverbindung $[\{\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\}_2(\text{NPEt}_3)_2]\text{Cl}_2$ entsteht aus $\text{Me}_3\text{SiNPEt}_3$ und $\text{B}_2\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_2$. Alle Komplexe werden durch NMR- und IR-Spektren sowie durch Kristallstrukturanalysen charakterisiert.

$[\text{BBr}_2(\text{NPMe}_3)]_2$ (1): Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 2$, $R = 0,031$. Gitterkonstanten bei -50°C : $a = 723,8$; $b = 894,2$; $c = 1305,4$ pm; $\beta = 92,35^\circ$. **1** bildet zentrosymmetrische Moleküle, in denen die Boratome über μ_2 -N-Brücken der NPMe_3^- -Gruppen zu B_2N_2 -Vierringen mit B–N-Abständen von 149,9 und 150,9 pm verknüpft sind.

$[\text{B}_2\text{Br}_3(\text{NP}^i\text{Pr}_3)_2]\text{Br}$ (2): Raumgruppe $P2_1$, $Z = 2$, $R = 0,059$. Gitterkonstanten bei -80°C : $a = 817,6$; $b = 2198,7$; $c = 851,5$ pm; $\beta = 115,09^\circ$. In den Kationen von **2** sind die Boratome über die μ_2 -N-Atome der NP^iPr_3^- -Gruppen zu planaren, asymmetrischen B_2N_2 -Vierringen mit B–N-Abständen von 143 und 156 pm verknüpft.

$[\text{B}_2(\text{NPEt}_3)_4]\text{Br}_2 \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (3): Raumgruppe $C2/c$, $Z = 4$, $R = 0,042$. Gitterkonstanten bei -50°C : $a = 1946,1$; $b = 1180,3$; $c = 2311,3$ pm; $\beta = 101,02^\circ$. Die Struktur enthält zentrosymmetrische Dikationen, in denen die N-Atome

zweier NPEt_3^- -Gruppen die beiden Boratome zu einem B_2N_2 -Vierring mit B–N-Abständen von 149,6 pm verknüpfen. Die beiden übrigen NPEt_3^- -Gruppen sind terminal gebunden mit sehr kurzen B–N-Abständen von 133,5 pm.

$[\text{B}_2\text{Br}_2(\text{NPPh}_3)_3]\text{BBr}_4$ (4): Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 2$, $R = 0,065$. Gitterkonstanten bei -50°C : $a = 1025,7$; $b = 1496,1$; $c = 1807,0$ pm; $\alpha = 85,09^\circ$; $\beta = 82,90^\circ$; $\gamma = 82,72^\circ$. In dem Kation sind die Boratome über die μ_2 -N-Atome zweier NPPh_3^- -Gruppen zu einem nahezu planaren B_2N_2 -Vierring mit B–N-Abständen von 149,3–153,1 pm verknüpft. Die dritte NPPh_3^- -Gruppe ist mit dem sp^2 -hybridisierten Boratom terminal mit einem B–N-Abstand von 134,1 pm verbunden bei einem fast linearen BNP-Bindungswinkel von $173,6^\circ$.

$[\{\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\}_2(\text{NPEt}_3)_2]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (5): Raumgruppe $C2/c$, $Z = 4$, $R = 0,098$. Gitterkonstanten bei -70°C : $a = 1557,9$; $b = 1294,7$; $c = 2122,9$ pm; $\beta = 96,08^\circ$. Die Struktur von **4** enthält zentrosymmetrische Dikationen, in denen je zwei B–B-Hanteln über die μ_2 -N-Atome der beiden NPEt_3^- -Gruppen zu B_4N_2 -Sechsringen mit B–N-Abständen von 150 und 156 pm sowie B–B-Abständen von 173 pm verknüpft sind. Die B–N-Abstände der terminal gebundenen NMe_2^- -Gruppen entsprechen mit 138 pm Doppelbindungen.

Phosphoraneiminato Complexes of Boron.

Syntheses and Crystal Structures of $[\text{BBr}_2(\text{NPMe}_3)]_2$, $[\text{B}_2\text{Br}_3(\text{NP}^i\text{Pr}_3)_2]\text{Br}$, $[\text{B}_2(\text{NPEt}_3)_4]\text{Br}_2$, $[\text{B}_2\text{Br}_2(\text{NPPh}_3)_3]\text{BBr}_4$ and $[\{\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\}_2(\text{NPEt}_3)_2]\text{Cl}_2$

Abstract. The bromoderivatives of the title compounds are prepared from the corresponding silylated phosphoraneimi-

nes $\text{Me}_3\text{SiNPR}_3$ and boron tribromide. The boron subcompound $[\{\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\}_2(\text{NPEt}_3)_2]\text{Cl}_2$ derives from $\text{Me}_3\text{SiNPEt}_3$ and $\text{B}_2\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_2$. All complexes are characterized by NMR and IR spectroscopy as well as by crystal structure determinations.

* Korrespondenzadresse:

Prof. Dr. K. Dehnicke
Fachbereich Chemie der Philipps-Universität
D-35032 Marburg
Fax: 0 64 21/28 89 17

$[\text{BBr}_2(\text{NPMe}_3)]_2$ (1): Space group $P2_1/n$, $Z = 2$, $R = 0,031$. Lattice dimensions at -50°C : $a = 723,8$, $b = 894,2$, $c = 1305,4$ pm, $\beta = 92,35^\circ$. **1** forms centrosymmetric molecules

in which the boron atoms are linked via μ_2 -N bridges of the NPMe_3^- groups to form B_2N_2 four-membered rings with B-N distances of 149.9 and 150.9 pm.

[B₂Br₃(NPⁱPr₃)₂]Br (2): Space group $P2_1$, $Z = 2$, $R = 0.059$. Lattice dimensions at -80°C : $a = 817.6$, $b = 2198.7$, $c = 851.5$ pm, $\beta = 115.09^\circ$. In the cations of **2** the boron atoms are linked via the μ_2 -N atoms of the NP^iPr_3^- groups to form planar, asymmetric B_2N_2 four-membered rings with B-N distances of 143 and 156 pm.

[B₂(NPEt₃)₄]Br₂ · 4 CH₂Cl₂ (3): Space group $C2/c$, $Z = 4$, $R = 0.042$. Lattice dimensions at -50°C : $a = 1946.1$, $b = 1180.3$, $c = 2311.3$ pm, $\beta = 101.02^\circ$. The structure contains centrosymmetric dications in which both the boron atoms are linked by the N atoms of two of the NPEt_3^- groups to form a B_2N_2 four-membered ring with B-N distances of 149.6 pm. The remaining two NPEt_3^- groups are terminally bonded with very short B-N distances of 133.5 pm.

[B₂Br₂(NPPH₃)₃]BBR₄ (4): Space group $P\bar{1}$, $Z = 2$, $R = 0.065$. Lattice dimensions at -50°C : $a = 1025.7$, $b = 1496.1$,

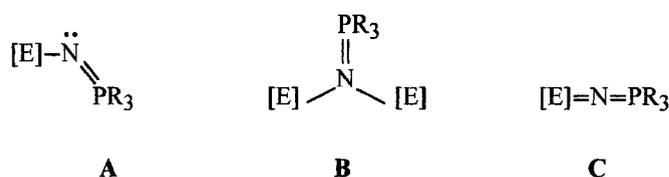
$c = 1807.0$ pm, $\alpha = 85.09^\circ$, $\beta = 82.90^\circ$, $\gamma = 82.72^\circ$. In the cation the boron atoms are linked via the μ_2 -N atoms of two of the NPPH_3^- groups to form a nearly planar B_2N_2 four-membered ring with B-N distances of 149.3–153.1 pm. The third NPPH_3^- group is terminally connected with the sp^2 hybridized boron atom and with a B-N distance of 134.1 pm along with an almost linear BNP bond angle of 173.6° .

[(B₂(NMe₂)₂)₂(NPEt₃)₂]Cl₂ · 3 CH₂Cl₂ (5): Space group $C2/c$, $Z = 4$, $R = 0.098$. Lattice dimensions at -70°C : $a = 1557.9$, $b = 1294.7$, $c = 2122.9$ pm, $\beta = 96.08^\circ$. The structure of **4** contains centrosymmetric dications in which two by two B-B dumb-bells are linked via the μ_2 -N atoms of the two NPEt_3^- groups to form B_4N_2 six-membered rings with B-N distances of 150 and 156 pm and B-B distances of 173 pm. The B-N distances of the terminally bonded NMe_2^- groups correspond to 138 pm double bonds.

Keywords: Phosphoraneiminato Complexes; Boron Compounds; Crystal Structures

1 Einleitung

Phosphaniminato-Komplexe des Typs **A** mit terminal gebundener NPR_3^- -Gruppe sowie vom μ_2 -N-Brückentyp **B**



sind von vielen Hauptgruppenelementen E wohlbekannt [1], jedoch sind bisher nur wenige Beispiele des Bors beschrieben. Wir berichteten unlängst über einige Phosphaniminato-Komplexe des Bors, die sich vom Bortrichlorid ableiten [2]. In der Verbindung $[\text{B}_2\text{Cl}_2(\text{NP}^i\text{Pr}_3)_3]\text{BCl}_4$ fanden wir dabei erstmalig den bei Übergangsmetallen häufig anzutreffenden [3], nahezu linearen Bindungsmodus **C** realisiert [2]. Wir berichten hier über vier neue Bor-Phosphaniminato-Komplexe, die sich vom Bortribromid ableiten, sowie über ein erstes Beispiel eines ionischen Phosphaniminato-Derivates einer cyclischen Borsubverbindung.

2 Ergebnisse

2.1 Präparatives

Trimethylsilylsubstituierte Phosphanimine $\text{Me}_3\text{SiNPR}_3$ reagieren mit Bortribromid unter Abspaltung von Trimethylbromsilan, wobei Phosphaniminato-Komplexe des Bors entstehen. Wir haben diese Reaktionen nicht systematisch, wohl aber exemplarisch unter Variation

der am Phosphoratom gebundenen Reste und unter verschiedenen Reaktionsbedingungen ausgeführt. Die Ergebnisse sind in Schema 1 zusammengefaßt.

Das Methylderivat $\text{Me}_3\text{SiNPMe}_3$ reagiert bereits bei -10°C in Dichlormethan unter Bildung von $[\text{BBr}_2(\text{NPMe}_3)]_2$ (**1**), das als farblose, feuchtigkeitsempfindliche Kristalle isoliert werden kann. Die Umsetzung von Bortribromid mit dem iso-Propyl-Derivat $\text{Me}_3\text{SiNP}^i\text{Pr}_3$ in Dichlormethan bei 20°C nimmt einen komplexen Verlauf. Nach Einengen der Reaktionslösung läßt sich ein Kristallgemisch erhalten, das aus farblosen Nadeln, Würfeln und Platten besteht. Durch Auslesen der Platten, die zur kristallographischen Strukturanalyse geeignet waren, ließ sich in geringer Menge das ionische Produkt $[\text{B}_2\text{Br}_3(\text{NP}^i\text{Pr}_3)_2]\text{Br}$ (**2**) isolieren.

Um eine Substitution aller Bromatome des Bortribromids zu erreichen, haben wir das Ethyl-Derivat $\text{Me}_3\text{SiNPEt}_3$ eingesetzt und unter Verwendung von Benzol als Lösungsmittel zum Sieden erhitzt. Hierbei entsteht in guter Ausbeute das aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{OEt}_2$ kristallisierbare ionische $[\text{B}_2(\text{NPEt}_3)_4]\text{Br}_2$ (**3**), in dem die beiden Boratome des Dikations trigonal planar von drei N-Atomen der NPEt_3^- -Gruppen umgeben sind. Führt man diese Reaktion unter ähnlichen Bedingungen, nämlich in siedendem Toluol unter Verwendung des Phenyl-Derivates $\text{Me}_3\text{SiNPPH}_3$ durch, so läßt sich nur eine teilweise Substitution des Bortribromids unter Bildung des ionischen Produkts $[\text{B}_2\text{Br}_2(\text{NPPH}_3)_3]\text{BBR}_4$ (**4**) erreichen.

Die Umsetzung von $\text{Me}_3\text{SiNPEt}_3$ mit der Borsubverbindung $\text{B}_2\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_2$ [4] führt in Dichlormethan in exothermer Reaktion zu dem in n-Pentan unlöslichen ionischen Produkt **5**, das sich als farblose Nadeln kristallisieren läßt:

Tabelle 1 Kristalldaten und Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen

	[BBr ₂ (NPMe ₃) ₂] (1)	[B ₂ Br ₃ (NP ⁱ -Pr ₃) ₂]Br (2)
Gitterkonstanten <i>a</i>	723,8(1)	817,6(1)
<i>b</i>	894,2(2)	2198,7(2)
<i>c</i>	1305,4(1) pm	851,5(1) pm
β	92,35(7)°	115,09(1)°
Zellvolumen <i>V</i>	844,1(1) Å ³	1386,3(3) Å ³
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle <i>Z</i>	2	2
Dichte (berechnet) [g/cm ³] ρ	2,051	1,652
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> ₂ ₁ / <i>n</i>	monoklin, <i>P</i> ₂ ₁
Meßgerät	Vierkreisdiffraktometer, Enraf-Nonius CAD 4	Vierkreisdiffraktometer, Enraf-Nonius CAD 4
Strahlung	MoK α , Graphit-Monochromator	MoK α , Graphit-Monochromator
Meßtemperatur °C	-50	-80
Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	25	25
Meßbereich, Abtastungsmodus	2 θ = 5,6–52,6°, ω -scans	2 θ = 5,2–50,0°, ω -scans
Zahl der gemessenen Reflexe	1839	5319
Zahl der unabhängigen Reflexe	1702 [<i>R</i> _{int} = 0,0272]	4837 [<i>R</i> _{int} = 0,0301]
Zahl der beobachteten Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	1462	4293
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationsfaktor, semiempirische Absorptionskorrektur, μ (MoK α) = 97,03 cm ⁻¹	Lorentz- und Polarisationsfaktor, empirische Absorptionskorrektur, μ (MoK α) = 59,3 cm ⁻¹ , Extinktionskorrektur
Strukturaufklärung	Patterson-Methode	Direkte Methoden
Verfeinerung	Vollmatrixverfeinerung an F ² , Differenz-Fourier-Synthesen	Vollmatrixverfeinerung an F ² , Differenz-Fourier-Synthesen
Bemerkungen	H-Atomlagen in berechneten Positionen	H-Atomlagen in berechneten Positionen
Anzahl der Parameter	110	254
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-96 [23], SHELXL-96 [23]	SHELXS-96 [23], SHELXTL-96 [24], PLATON [26], ORTEP [27]
Atomformfaktoren, $\Delta f'$, $\Delta f''$	Internationale Tabellen, Vol. C	Internationale Tabellen, Vol. C
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	0,031	0,059
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0,0785	0,1715
Flack-Parameter		0,02(2)

2.3 NMR-Spektren

Auch die NMR-Spektren sind im Einklang mit den kristallographischen Befunden. So tritt im ¹¹B-NMR-Spektrum von **1** nur ein Singulett bei -7,4 ppm auf, das im Vergleich zu den ¹¹B-NMR-Spektren von [BBr₂NMe₂]₂ [10] und [BCl₂(NPPH₃)]₂ [2] um etwa 10–15 ppm stärker abgeschirmt ist, was die sehr guten Donoreigenschaften des NPMe₃⁻-Liganden widerspiegelt. Auch im ³¹P-NMR-Spektrum tritt für **1** nur ein Signal bei 38,7 ppm auf, was im erwarteten Bereich für μ_2 -N-brückengebundene Phosphaniminato-Gruppen liegt [1, 2].

Auch im ¹¹B-NMR-Spektrum von **3** wird nur ein relativ breites Signal bei 21,1 ppm beobachtet, was sehr gut Erfahrungswerten mit zahlreichen anderen Verbindungen mit trigonal-planar von drei N-Atomen umgebenen Boratomen entspricht [11]. Im ³¹P-NMR-Spektrum von **3** läßt sich das Signal bei 32,8 ppm wie

in **1** der NPET₃⁻-Gruppe mit Brückenfunktion, das Signal bei 61,4 ppm den exocyclisch gebundenen NPET₃⁻-Gruppen zuordnen, dem wegen seiner geringeren Abschirmung ein größerer Ladungsanteil des cyclischen Dikations zukommt.

Im ¹¹B-NMR-Spektrum von **4** beobachten wir drei Signale, von denen das bei -24,1 ppm nach allen Erfahrungen [12] dem BBr₄⁻-Ion entspricht, während die beiden Signale bei 5,3 ppm (vierfach koordiniertes Boratom) und bei 19,0 ppm (dreifach koordiniertes Boratom) den beiden Boratomen des Monokations zuzuordnen sind. Ihre chemischen Verschiebungen entsprechen gut den in **1** und **3** gefundenen Werten. Das ³¹P-NMR-Spektrum von **4** weist zwei Signale bei 36,2 ppm und bei 28,2 ppm im Intensitätsverhältnis 1:2 auf, was die Zuordnung unzweifelhaft macht. Der Tieffeldshift der exocyclisch gebundenen NPPH₃⁻-Gruppe ist im Vergleich zu **3** um ca. 25 ppm geringer, was auf die veränderten elektronischen Eigenschaften

Tabelle 1 (Fortsetzung)

$[\text{B}_2(\text{NPEt}_3)_4]\text{Br}_2 \cdot 4 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (3)	$[\text{B}_2\text{Br}_2(\text{NPPh}_3)_3]\text{BBr}_4$ (4)	$[\{\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\}_2(\text{NPEt}_3)_2]\text{Cl}_2 \cdot 3 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (5)
1946,1(3)	1025,7(1)	1557,9(4)
1180,3(1)	1496,1(3)	1294,7(5)
2311,3(2) pm	1807,0(3) pm	2122,9(4) pm
101,02(1)°	82,09(1)°	96,08(2)°
	$\alpha = 85,09(2)^\circ$	
	$\gamma = 82,72(2)^\circ$	
5211(1) Å ³	2722,5(7) Å ³	4258(2) Å ³
4	2	4
1,338	1,636	1,263
monoklin, <i>C2/c</i>	triklin, <i>P1̄</i>	monoklin, <i>C2/c</i>
Vierkreisdiffraktometer, Siemens P4	Vierkreisdiffraktometer, Siemens P4	Vierkreisdiffraktometer, Enraf-Nonius CAD 4
MoK α , Graphit-Monochromator	MoK α , Graphit-Monochromator	CuK α , Graphit-Monochromator
-50	-50	-70
25	25	25
$2\theta = 3,6\text{--}46,0^\circ$, ω -scans	$2\theta = 2,2\text{--}50,0^\circ$, ω -scans	$2\theta = 5,0\text{--}110,0^\circ$, (ω - 2θ)-scans
4439	10911	2915
3611 [$R_{\text{int}} = 0,0265$]	9199 [$R_{\text{int}} = 0,0623$]	2678 [$R_{\text{int}} = 0,1151$]
2306	2722	1240
Lorentz- und Polarisationsfaktor, empirische Absorptionskorrektur, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 21,12 \text{ cm}^{-1}$	Lorentz- und Polarisationsfaktor, empirische Absorptionskorrektur, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 45,52 \text{ cm}^{-1}$	Lorentz- und Polarisationsfaktor, empirische Absorptionskorrektur, $\mu(\text{CuK}\alpha) = 57,3 \text{ cm}^{-1}$, Extinktionskorrektur
Patterson-Methode	Patterson-Methode	Patterson-Methode
Vollmatrixverfeinerung an F^2 , Differenz-Fourier-Synthesen	Vollmatrixverfeinerung an F^2 , Differenz-Fourier-Synthesen	Vollmatrixverfeinerung an F^2 , Differenz-Fourier-Synthesen
H-Atomlagen in berechneten Positionen	H-Atomlagen in berechneten Positionen	H-Atomlagen in berechneten Positionen; wegen Fehlordnung siehe Text
223	713	228
SHELXS-96 [23], SHELXL-96 [23]	SHELXS-96 [23], SHELXL-96 [23], PLATON [26]	SHELXTL-96 [24], SHELXTL-Plus [25], PLATON [26], ORTEP [27]
Internationale Tabellen, Vol. C	Internationale Tabellen, Vol. C	Internationale Tabellen, Vol. C
0,042	0,065	0,098
0,0968	0,1615	0,2315

Tabelle 2 Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in $[\text{BBr}_2(\text{NPM}_3)_2]$ (**1**)

B(1)–Br(1)	207,7(4)	B(1)–N(1 A)	150,9(5)
B(1)–Br(2)	206,4(4)	P(1)–N(1)	160,5(3)
B(1)–N(1)	149,9(5)	P–C	177,8–178,7(4)
Br(1)–B(1)–Br(2)	105,5(2)	N(1)–B(1)–N(1 A)	92,8(3)
Br(1)–B(1)–N(1)	114,3(3)	B(1)–N(1)–B(1 A)	87,2(3)
Br(2)–B(1)–N(1)	114,9(3)	B(1)–N(1)–P(1)	133,9(3)
Br(1)–B(1)–N(1 A)	114,5(3)	B(1 A)–N(1)–P(1)	135,0(3)
Br(2)–B(1)–N(1 A)	115,0(3)	N–P–C	108,5–114,1(2)

der Reste R (Ph versus Et) am Phosphoratome und die nur einfach positive Ladung von **4** zurückzuführen ist.

Der Phosphonium-Charakter des Dikations von **5** dagegen äußert sich erwartungsgemäß in der wieder starken Entschirmung des Phosphorkerns mit der Lage des Signals von 55,6 ppm im ³¹P-NMR-Spektrum.

Auch für die vier Boratome des Dikations von **5** tritt im Einklang mit der kristallographisch ermittelten Struktur (s. u.) nur ein Signal im ¹¹B-NMR-Spektrum bei 36,0 ppm auf, dessen chemische Verschiebung sich nur sehr wenig von dem in $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$ gefundenen Wert von 36,6 ppm [13] unterscheidet.

3 Kristallstrukturanalysen

Tabelle 1 enthält die kristallographischen Daten und Angaben zu den Strukturlösungen, die Tabellen 2–6 die Bindungslängen und -winkel.¹⁾

3.1 $[BBr_2(NPMe_3)]_2$ (**1**)

1 hat die in Abb. 1 wiedergegebene zentrosymmetrische Molekülstruktur, in der die beiden Boratome über nahezu gleichlange B–N-Bindungen von 149,9 und 150,9 pm zu einem planaren B_2N_2 -Vierring verknüpft sind. Diese Abstände sind geringfügig kürzer

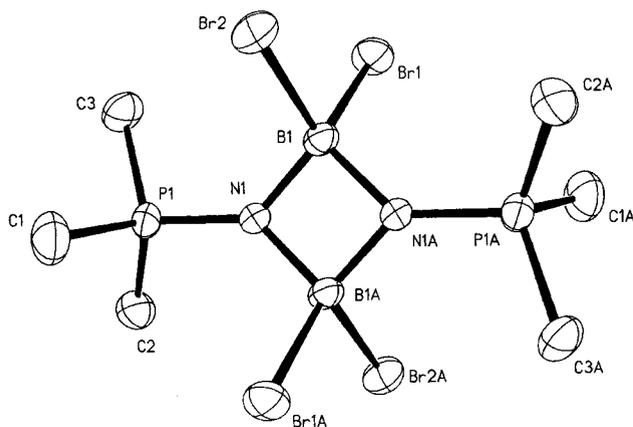


Abb. 1 Ansicht der Molekülstruktur von $[BBr_2(NPMe_3)]_2$ (**1**) (ohne H-Atome)

als in den entsprechenden Chloroderivaten $[BCl_2(NPR_3)]_2$ [2] für R = Et mit 151,1 pm und für R = Ph mit 152,6 pm, aber deutlich kürzer als die B–N-Bindungen in den Dimethylamido-Derivaten $[BX_2(NMe_2)]_2$ [14], in denen man für X = F Abstände von 158,5 pm und für X = Cl von 159,1 pm findet. Die N-Atome in **1** sind mit einer Winkelsumme von 356,1° nahezu planar umgeben, entsprechend sp^2 -Hybridisierung, was die Verkürzung der B–N-Abstände gegenüber den Amidoderivaten [14] mit tetraedrischer Umgebung an den N-Atomen erklärt. Die PN-Bindungslängen entsprechen mit 160,5 pm dem Erwartungswert einer Doppelbindung, für den allgemein der Bereich von 156–164 pm angesehen wird [15]. Die B–Br-Bindungen an den beiden verzerrt tetraedrisch umgebenen Boratomen sind mit 206,4 und 207,7 pm geringfügig länger als sie in anderen Bor-Bromo-Komplexen mit tetraedrisch koordinierten Boratomen gefunden werden, die im allgemeinen B–Br-Abstände im Bereich von 198–207 pm haben [16–19].

¹⁾ Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-407188 (**1**), CSD-407109 (**2**), CSD-407187 (**3**), CSD-407171 (**4**), CSD-407110 (**5**) angefordert werden.

3.2 $[B_2Br_3(NP^iPr_3)_2]Br$ (**2**)

2 hat ionischen Aufbau, die Struktur des Monokations ist in Abb. 2 wiedergegeben. In ihm sind die beiden Boratome über paarweise verschieden lange B–N-Bindungen von 144 und 156 pm (jeweils Mittelwerte) zu einem planaren B_2N_2 -Vierring verknüpft. Die beiden kürzeren B–N-Bindungen gehen von dem sp^2 -hybridisierten Atom B(1) aus, die längeren von dem verzerrt tetraedrisch koordinierten Atom B(2). Dies entspricht den auch in der Chloroverbindung $[B_2Cl_3(NPEt_3)_2]^+ [BCl_4]^-$ [2] angetroffenen Verhältnissen. Das $[B_2Br_3(NP^iPr_3)_2]^+$ -Ion läßt sich danach auch als Donor-Akzeptor-Komplex auffassen, der durch das Chelatmolekül $BrB(NP^iPr_3)_2$ als Donor und BBr_2^+ als Akzeptor gebildet wird. Die Bindung B(1)–Br(3) am sp^2 -hybridisierten Boratom ist mit 187 pm noch geringfügig kürzer als in BBr_3 mit 189 pm [20]. Die beiden BBr-Bindungen an B(2) sind mit Abständen von 200 und 203 pm im Mittel etwa 5 pm kürzer als in dem Molekülkomplex **1**, worin sich der Ladungseinfluß des Kations von **2** ausdrückt. Dagegen sind die PN-Bindungen mit 164 pm etwas länger als in **1**, sie lassen sich aber noch etwa als Doppelbindungen auffassen [15].

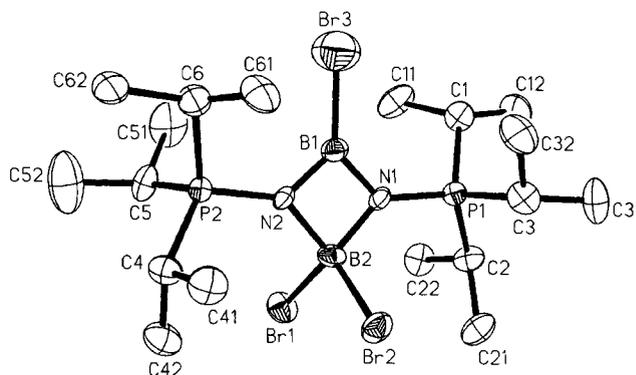


Abb. 2 Ansicht des Kations $[B_2Br_3(NP^iPr_3)_2]^+$ in der Struktur von **2** (ohne H-Atome)

3.3 $[B_2(NPEt_3)_4]Br_2 \cdot 4CH_2Cl_2$ (**3**)

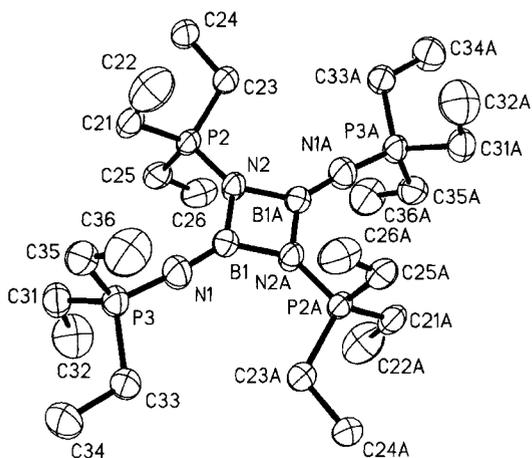
3 besteht aus zentrosymmetrischen Dikationen $[B_2(NPEt_3)_4]^{2+}$, Bromidionen und in das Gitter eingelagerten Dichlormethanmolekülen ohne erkennbare bindende Wechselwirkungen. In dem Dikation (Abb. 3) sind die beiden Boratome über die N-Atome zweier $NPEt_3^-$ -Gruppen zu einem planaren B_2N_2 -Vierring mit B–N-Abständen von 149,6 pm verknüpft, die innerhalb der Standardabweichungen gleichlang sind. Sie sind damit praktisch gleichlang wie in dem dimeren Molekülkomplex **1** und sogar noch etwas länger als in dem dimeren Monokation von **2**. Die zweifach positive Ladung des Kations von **3** übt daher keinen Einfluß auf die Ringbindungen aus. Sehr kurz sind allerdings die beiden BN-Bindungen der exocyc-

Tabelle 3 Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in $[\text{B}_2\text{Br}_3(\text{NP}^i\text{Pr}_3)_2]\text{Br}$ (**2**)

B(1)–Br(3)	187(1)	B(2)–N(1)	155(1)
B(2)–Br(1)	203(1)	B(2)–N(2)	156(1)
B(2)–Br(2)	200(1)	P(1)–N(1)	164,0(8)
B(1)–N(1)	142(1)	P(2)–N(2)	164,1(8)
B(1)–N(2)	145(1)	P–C	179(1)–183(1)
N(1)–B(1)–N(2)	100,0(8)	Br(2)–B(2)–N(2)	113,9(8)
N(1)–B(2)–N(2)	89,9(7)	Br(1)–B(2)–Br(2)	109,4(5)
B(1)–N(1)–B(2)	85,5(8)	B(1)–N(1)–P(1)	134,3(7)
B(1)–N(2)–B(2)	84,5(7)	B(1)–N(2)–P(2)	134,6(7)
Br(3)–B(1)–N(1)	130,6(9)	B(2)–N(1)–P(1)	137,6(6)
Br(3)–B(1)–N(2)	129,4(8)	B(2)–N(2)–P(2)	138,7(7)
Br(1)–B(2)–N(1)	114,1(8)	N(1)–P(1)–C(2)	113,0(5)
Br(1)–B(2)–N(2)	112,6(7)	N(2)–P(2)–C(4)	113,7(5)
Br(2)–B(2)–N(1)	115,8(7)	übrige N–P–C	106,7–108,6(5)

lich gebundenen NPET_3^- -Gruppen mit 133,5 pm, die damit noch kürzer sind als der Erwartungswert einer BN-Doppelbindung von etwa 140 pm [20]. Ähnlich kurze BN-Bindungen wurden für die exocyclisch gebundenen NPR_3^- -Gruppen in $[\text{B}_2\text{Cl}_2(\text{NP}^i\text{Pr}_3)_3]\text{BCl}_4$ (**2**) und $[\text{B}_2\text{Br}_2(\text{NPPH}_3)_3]\text{BBr}_4$ (**4**) (s. u.), sowie in Dibromoboryl-(bromo-2,2,6,6-tetramethylpiperidino-boryl)-^tButylamin [17] gefunden. Die mit 174,6° nahezu gestreckte Bindungsachse B(1)–N(1)–P(3) ist für Phosphaniminato-Komplexe von Hauptgruppenelementen ungewöhnlich, in denen ENP-Bindungswinkel zwischen 120 und 150° dominieren. Der Bindungsmodus der Achse BNP in **3** läßt sich daher als delokalisierte ($p_\pi p_\pi$)-Bindung gemäß **C** beschreiben (s. o.). Hierfür sprechen auch die kurzen PN-Abstände der beiden terminalen NPET_3^- -Gruppen, die mit 154,8 pm am unteren Ende des für PN-Doppelbindungen angesehenen Bereiches von 156–164 pm [15] liegen. Die PN-Bindungen der beiden brückengebundenen NPET_3^- -Gruppen sind mit 161,7 pm deutlich länger und entsprechen den auch in **1**, **2** und **4** gefundenen Abständen.

kel zwischen 120 und 150° dominieren. Der Bindungsmodus der Achse BNP in **3** läßt sich daher als delokalisierte ($p_\pi p_\pi$)-Bindung gemäß **C** beschreiben (s. o.). Hierfür sprechen auch die kurzen PN-Abstände der beiden terminalen NPET_3^- -Gruppen, die mit 154,8 pm am unteren Ende des für PN-Doppelbindungen angesehenen Bereiches von 156–164 pm [15] liegen. Die PN-Bindungen der beiden brückengebundenen NPET_3^- -Gruppen sind mit 161,7 pm deutlich länger und entsprechen den auch in **1**, **2** und **4** gefundenen Abständen.

**Abb. 3** Ansicht des Dikations $[\text{B}_2(\text{NPET}_3)_4]^{2+}$ in der Struktur von **3** (ohne H-Atome)

3.4 $[\text{B}_2\text{Br}_2(\text{NPPH}_3)_3]\text{BBr}_4$ (**4**)

Auch **4** hat einen Aufbau aus getrennten Ionen; in Abb. 4 ist die Struktur des Monokations wiedergegeben. Das BBr_4^- -Ion ist in zwei Positionen fehlgeordnet, die annähernd spiegelsymmetrisch zueinander liegen. Die Verfeinerung mit einem „Splitatom“-Modell führte zu mäßigen R-Werten $wR_2 = 0,252$ und $R = 0,086$. Dies liegt z. T. an der schwachen Streukraft des Kristalls. Offenbar wird aber auch die tatsächliche Elektronendichte-Verteilung des fehlgeordneten Anions nicht optimal im Modell beschrieben. Deshalb wurde nach der „back-Fourier-transform“-Methode [28] der Beitrag dieses Strukturereichs auf die Strukturformel berechnet und vom Datensatz subtrahiert [25]. Danach sanken für die Verfeinerung der Kationenstruktur die R-Werte auf $wR_2 = 0,162$ und

Tabelle 4 Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in $[\text{B}_2(\text{NPET}_3)_4]\text{Br}_2 \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**3**)

B(1)–N(1)	133,5(5)	N(1)–P(3)	154,8(4)
B(1)–N(2)	149,6(6)	N(2)–P(2)	161,7(4)
B(1)–N(2A)	149,5(6)	P–C	176,5–179,9(4)
N(1)–B(1)–N(2)	134,0(4)	B(1)–N(1)–P(3)	174,6(4)
N(2)–B(1)–N(2A)	92,0(3)	B(1)–N(2)–P(2)	132,7(3)
B(1)–N(2)–B(1A)	88,0(3)	B(1A)–N(2)–P(2)	138,4(3)
		N–P–C	109,1–112,8(2)

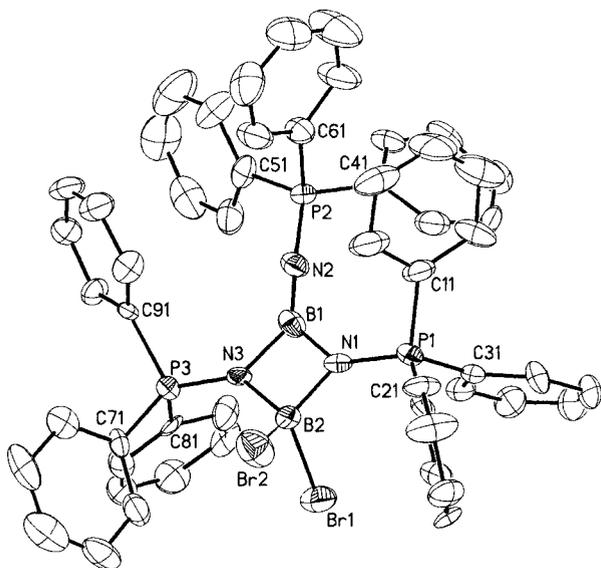


Abb. 4 Ansicht des $[B_2Br_2(NPPH_3)_3]^+$ -Ions in der Struktur von **4** (ohne H-Atome)

$R = 0,065$, die Standardabweichungen verbesserten sich um mindestens $1/3$. Die in den Tabellen 1 und 5 aufgeführten Werte beziehen sich auf diese Verfeinerung, in den deponierten Daten sind die Ergebnisse beider Methoden enthalten. Das Kation $[B_2Br_2(NPPH_3)_3]^+$ enthält einen nahezu quadratischen B_2N_2 -Vierring, der aus zwei der drei Phosphaniminato-Gruppen $NPPH_3^-$ gebildet wird. Die vier B–N-Bindungen des Ringes sind im Gegensatz zur Struktur von **2** mit Abständen von 149,3–153,1 pm nur sehr wenig voneinander verschieden, obwohl auch in **4** ein Boratom sp^2 -, das andere sp^3 -hybridisiert ist. Der Grund hierfür liegt in der sehr kurzen Bindung von nur 134,1 pm, die B(1) mit N(2) des terminal gebundenen Phosphaniminato-Liganden eingeht, der das p_z -Orbital des Atoms B(1) offenbar völlig beansprucht.

Bemerkenswert ist die wie in **3** nahezu lineare Bindungsachse B(1)–N(2)–P(2) mit einem Winkel von $173,6^\circ$. Nur wenig kleiner ist der BNP-Winkel in der entsprechenden Ligandengruppe des $[B_2Cl_2(NP^iPr_3)_3]^+$ -Ions mit $165,3^\circ$. Der Bindungsmodus der Achse BNP in **4** läßt sich daher wie in **3** als delokalisierte ($p_\pi p_\pi$)-Bindung gemäß C beschreiben. Die beiden B–Br-Bindungen an B(2) sind mit 201,9 und 206,9 pm deutlich voneinander verschieden, ihr Mittelwert ist etwas länger als die entsprechenden Abstände in **2**, so daß sich in **4** die bindungsverstärkende positive Ladung stärker auf die peripheren Phenylgruppen zu verteilen scheint.

3.5 $[[B_2(NMe_2)_2]_2(NPET_3)_2]Cl_2 \cdot 3 CH_2Cl_2$ (**5**)

Die Struktur von **5** wird aus zentrosymmetrischen Dikationen $[[B_2(NMe_2)_2]_2(NPET_3)_2]^{2+}$ mit Sesselkonformation (Abb. 5), isolierten Chloridionen und in das Gitter eingelagerten Dichlormethanmolekülen gebildet, die ohne erkennbare bindende Wechselwirkung mit den Ionen sind. In dem Dikation werden die beiden $[B_2(NMe_2)_2]^{2+}$ -Fragmente über die N-Atome der beiden Phosphaniminato-Gruppen $NPET_3^-$ zu einem B_4N_2 -Sechsring verknüpft (Abb. 5). Die B–N-Bindungen des Ringes sind mit 150 und 156 pm deutlich verschieden, sie entsprechen aber im Mittel den auch in den cyclischen Phosphaniminato-Komplexen **1–3** beobachteten Abständen, so daß sie als Einfachbindungen anzusehen sind. Dagegen entsprechen die B–N-Abstände der Dimethylamido-Liganden mit 138 pm eindeutig Doppelbindungen [20], während die B–B-Bindungen mit 173 pm als Einfachbindungen anzusehen sind. Trotz der zweifach positiven Ladung des Ringgerüsts in **5** sind die B–B-Bindungen noch geringfügig länger als in vergleichbaren Borsubverbindungen wie in den 1,2,4,5-Tetraborinanen $[B_2S(NMe_2)_2]_2$ mit 169,7 pm [5] und $[B_2CH_2(NMe_2)_2]_2$

Tabelle 5 Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel $[\circ]$ in $[B_2Br_2(NPPH_3)_3]BBr_4$ (**4**)

B(2)–Br(1)	206,9(10)	B(2)–N(1)	150,8(11)
B(2)–Br(2)	201,9(11)	B(2)–N(3)	153,1(10)
B(1)–N(1)	149,3(11)	P(1)–N(1)	159,6(6)
B(1)–N(2)	134,1(11)	P(2)–N(2)	153,9(7)
B(1)–N(3)	151,9(10)	P(3)–N(3)	160,2(6)
		P–C	178,5(7)–180,6(8)
N(1)–B(1)–N(2)	134,5(8)	B(1)–N(1)–B(2)	87,8(6)
N(1)–B(1)–N(3)	93,5(7)	B(1)–N(3)–B(2)	86,1(6)
N(2)–B(1)–N(3)	132,0(8)	B(1)–N(1)–P(1)	137,4(5)
N(1)–B(2)–N(3)	92,4(6)	B(2)–N(1)–P(1)	134,7(5)
N(1)–B(2)–Br(1)	112,3(6)	B(1)–N(2)–P(2)	173,6(7)
N(1)–B(2)–Br(2)	116,9(6)	B(1)–N(3)–P(3)	136,8(6)
N(3)–B(2)–Br(1)	111,8(6)	B(2)–N(3)–P(3)	136,4(5)
N(3)–B(2)–Br(2)	114,6(6)	N–P–C	108,7(4)–114,4(3)
Br(1)–B(2)–Br(2)	108,2(4)		

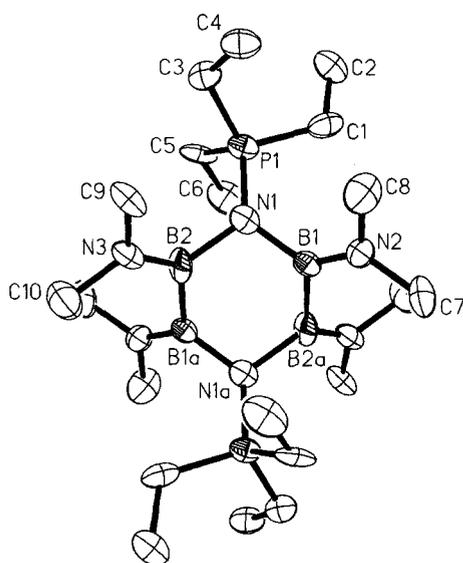


Abb. 5 Ansicht des Dikations $[\{B_2(NMe_2)_2\}_2(NPEt_3)_2]^{2+}$ in der Struktur von **5** (ohne H-Atome)

mit 171,1 pm [6]. Auch in der nichtcyclischen Struktur von $B_2Br_2(NMe_2)_2$ [21] wird mit 168 pm ein etwas kürzerer B–B-Abstand gefunden. Dagegen entsprechen die in **5** beobachteten BN-Bindungslängen der Dimethylamid-Gruppen recht gut den in den genannten Beispielen [5, 6, 21] gefundenen Abständen.

Experimenteller Teil

Die Versuche erfordern Ausschluß von Feuchtigkeit. Die verwendeten Lösungsmittel wurden entsprechend gereinigt und vor Gebrauch stets frisch destilliert. Bortribromid (Aldrich) wurde i. Vak. umkondensiert und von einem Anteil Vorlauf befreit. Dimethylaminodichlorboran-4 wurde nach Literaturvorschrift [4] angefertigt und destillativ gereinigt. Die silylierten Phosphanimine $Me_3SiNPPH_3$, $Me_3SiNPMe_3$, $Me_3SiNPEt_3$ und $Me_3SiNP^iPr_3$ erhielten wir in Anlehnung an die in Lit. [22] beschriebene Prozedur durch Staudinger-Reaktion aus den käuflichen Präparaten PPh_3 (Aldrich),

PEt_3 (sgs mochem products), PMe_3 und P^iPr_3 (Fluka) sowie Me_3SiN_3 (Merck). Alle silylierten Phosphanimine wurden durch Destillation gereinigt. Für die IR-Spektren stand ein Bruker-Gerät IFS-88 zur Verfügung; CsBr- und Polyethylen-scheiben, Nujolverreibungen. Die Kernresonanz-Spektren wurden mittels der Bruker-Geräte AC300 und AM400 registriert. Für die ^{11}B -NMR-Spektren wurde als Lösungsmittel CH_2Cl_2 , für die ^{31}P -NMR-Spektren $CDCl_3$ verwendet.

$[BBr_2(NPMe_3)]_2$ (**1**). Bei $-10^\circ C$ werden unter Rühren zu 2,50 g BBr_3 (10,0 mmol; 0,94 ml) in 25 ml CH_2Cl_2 2,45 g $Me_3SiNPMe_3$ (15,0 mmol; 2,22 ml) in 10 ml CH_2Cl_2 gegeben und 5 h gerührt. Im Anschluß wird ca. 50% des Lösungsmittels i. Vak. entfernt und der Ansatz bei $4^\circ C$ 3 Wochen ruhiggestellt. Es bildet sich ein farbloser würfelförmiger Kristall mit einer Kantenlänge von ca. 0,5 cm. Ausbeute 3,75 g (72%). $B_2Br_4C_6H_{18}N_2P_2$ (521,40)
Analysen: C 13,59 (ber. 13,82); H 3,29 (3,48); N 5,47 (5,37)%.

$[B_2Br_3(NP^iPr_3)_2]Br$ (**2**). Man löst 0,94 ml BBr_3 (2,50 g; 10,0 mmol) in 20 ml CH_2Cl_2 und tropft bei $20^\circ C$ 7,42 ml $Me_3SiNP^iPr_3$ (30,0 mmol) unter Rühren hinzu. Die gelbliche Lösung wird von dem farblosen Niederschlag befreit und mit 5 ml n-Pentan überschichtet. Nach Ruhigstellen bei $4^\circ C$ für 2 Wochen bilden sich farblose Nadeln, Würfel und Platten. **2** läßt sich durch Auslesen der Platten abtrennen.

$[B_2(NPEt_3)_4]Br_2$ (**3**). In einem Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter werden 6,60 ml $Me_3SiNPEt_3$ (30,0 mmol) unter Rühren zum Sieden erhitzt. 0,94 ml BBr_3 (2,50 g; 10,0 mmol) werden in 20 ml Benzol gelöst und über einen Zeitraum von 1 h zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird weitere 2 h zum Sieden erhitzt; während der Reaktion fällt aus der gelblichen Lösung ein farbloser Niederschlag aus. Nach Abkühlen und Ruhigstellen für 24 h wird der Niederschlag abfiltriert und mit 10 ml Benzol gewaschen und i. Vak. getrocknet. Die feinen Nadeln aus der benzolischen Lösung waren für die Röntgenstrukturanalyse nicht geeignet. Durch Umkristallisieren aus einem 1:1-Gemisch von CH_2Cl_2/Et_2O erhält man für die Strukturanalyse geeignete faserige Platten von $3 \cdot 4 CH_2Cl_2$. Ausbeute 5,59 g (78%). Die Kristalle verlieren beim Evakuieren das eingelagerte Dichlormethan.

$B_2Br_2C_{24}H_{60}N_4P_4$ (710,09)

Analysen: C 40,29 (ber. 40,59); H 8,43 (8,52); N 7,95 (7,89)%.

Tabelle 6 Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel $[\circ]$ in $[\{B_2(NMe_2)_2\}_2(NPEt_3)_2]Cl_2 \cdot 3 CH_2Cl_2$ (**5**)

B(1)–N(1)	150(1)	P(1)–N(1)	163,3(8)
B(1)–N(2)	137(1)	N(2)–C(7)	144(1)
B(2)–N(1)	156(1)	N(2)–C(8)	149(1)
B(2)–N(3)	138(1)	N(3)–C(9)	147(1)
B(1)–B(2 a)	173(2)	N(3)–C(10)	147(1)
		P–C	178(1)–178,6(8)
B(1)–N(1)–B(2)	108,9(8)	B(1)–N(2)–C(8)	124,2(9)
N(1)–B(1)–B(2 a)	115,0(9)	B(2)–N(3)–C(9)	125,2(9)
N(1)–B(2)–B(1 a)	114,7(8)	B(2)–N(3)–C(10)	123,1(9)
N(1)–B(1)–N(2)	121,6(9)	C(7)–N(2)–C(8)	111,0(8)
N(2)–B(1)–B(2 a)	123,4(9)	C(9)–N(3)–C(10)	111,6(8)
B(1)–N(1)–P(1)	124,3(7)	N(1)–P(1)–C(1)	107,9(5)
B(2)–N(1)–P(1)	120,5(7)	N(1)–P(1)–C(3)	116,8(4)
B(1)–N(2)–C(7)	124,8(9)	N(1)–P(1)–C(5)	111,0(4)

$[B_2Br_2(NPPh_3)_3]BBr_4$ (**4**). 0,94 ml BBr_3 (2,50 g; 10,0 mmol) werden in 10 ml Toluol gelöst und bei 20 °C unter Rühren zu einer Lösung von 10,48 g $Me_3SiNPPh_3$ (30,0 mmol) in 50 ml Toluol getropft. Nach beendeter Zugabe wird 3 h zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten abfiltriert. Durch Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 nach Ruhigstellen erhält man farblose, kleine Platten von **4**. Ausbeute 9,25 g (69%).

$B_3Br_6C_{54}H_{45}N_3P_3$ (1340,75)

Analysen: C 48,20 (ber. 48,37); H 3,60 (3,38), N 3,40 (3,13)%.

$\{[B_2(NMe_2)_2]_2(NPEt_3)_2\}Cl_2$ (**5**). 0,9 ml Dimethylaminodichlordiboran-4 (5,0 mmol) werden bei 20 °C in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst und unter Rühren innerhalb von 30 min 2,20 ml $Me_3SiNPEt_3$ (10,0 mmol) zugetropft; während der Reaktion wird die Lösung durch ein Eisbad gekühlt, so daß die Temperatur des Reaktionsgemisches nicht über 25 °C ansteigt. Nach Ruhigstellen bei 4 °C fallen nach 12 h aus der gelben Lösung farblose Nadeln aus, die sich gut in CH_2Cl_2 und gar nicht in n-Pentan lösen. Ausbeute 2,38 g (86%). Beim Evakuieren verlieren die Kristalle das eingelagerte Dichlormethan.

$B_4C_{20}Cl_2H_{54}N_6P_2$ (554,78)

Analysen: C 42,98 (ber. 43,30); H 9,90 (9,81); N 15,20 (15,15)%.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für großzügige finanzielle Unterstützung.

Literatur

- [1] K. Dehnicke, F. Weller, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *158*, 103.
- [2] M. Möhlen, K. Harms, K. Dehnicke, J. Magull, H. Goemann, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *620*, 1692.
- [3] K. Dehnicke, J. Strähle, *Polyhedron* **1989**, *8*, 707.
- [4] H. Nöth, H. Schick, W. Meister, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *1*, 401.
- [5] H. Nöth, H. Fusstetter, H. Pommerening, T. Taeger, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 342.
- [6] H. Fisch, H. Pritzkow, W. Siebert, *Z. Naturforsch.* **1988**, *43b*, 658.
- [7] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen I*, G. Thieme-Verlag, Stuttgart – New York 1981.
- [8] J. Goubeau, M. Rahtz, H. J. Becher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1954**, *275*, 161.
- [9] M. Möhlen, *Dissertation*, Univ. Marburg, in Vorbereitung.
- [10] P. Paetzold, H.-J. Hanson, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1966**, *345*, 79.
- [11] H. Nöth, B. Wrackmeyer, in *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, Vol. 14 (Hrsg.: P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld), Springer-Verlag, Berlin – Heidelberg – New York 1978.
- [12] J. S. Hartmann, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1237; W. Haubold, *Habilitationsschrift*, Univ. Stuttgart 1975; C. Schmalbach, J. Ahmed, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 1414; R. J. Thompson, C. J. Davis, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 1465.
- [13] H. Nöth, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 1049.
- [14] H. Hess, *Z. Kristallogr.* **1963**, *118*, 361.
- [15] L. G. Hoard, R. A. Jacobson, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1203; A. F. Cameron, N. S. Hair, D. G. Norris, *Acta Crystallogr.* **1974**, *B 30*, 221; G. W. Adamson, J. C. Bart, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 1452; P. Rademacher, *Strukturen organischer Moleküle*, Bd. 2, Verlag Chemie, Weinheim 1987.
- [16] G. Allegra, E. Benedetti, C. Pedone, S. L. Holt, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 667.
- [17] H. Nöth, S. Weber, *Z. Naturforsch.* **1983**, *38b*, 1460.
- [18] E. Hanecker, T. G. Hodgkins, K. Niedenzu, H. Nöth, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 459.
- [19] T. G. Hodgkins, D. R. Powell, *Acta Crystallogr.* **1992**, *48C*, 1260.
- [20] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford 1984.
- [21] A. Moezzi, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 2429.
- [22] H. Schmidbaur, W. Wolfsberger, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 1000.
- [23] G. M. Sheldrick, SHELXS-96, SHELXL-96, Programme zur Kristallstrukturanalyse, Göttingen 1996.
- [24] G. M. Sheldrick, SHELXTL-96, Release 5.03 for Siemens R3 Crystallographic Research Systems, Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison (WI), 1996.
- [25] G. M. Sheldrick, SHELXTL-Plus. Release 4.2 for Siemens R3 Crystallographic Research Systems. Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1990.
- [26] A. L. Spek, PLATON-94, University of Utrecht 1994.
- [27] C. K. Johnson, ORTEP, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA 1965.
- [28] P. van der Sluis, A. L. Spek, *Acta Crystallogr.* **1990**, *A 46*, 194.