Synthese und Eigenschaften von 1,2,4,3-Thiadiazaboretidinen. Kristallstruktur des 2,4-Di-*tert*-butyl-3-phenyl-1,2,4,3-thiadiazaboretidins

Carl D. Habben^a, Andreas Heine^a, George M. Sheldrick^a, Dietmar Stalke^a, Michael Bühl^b und Paul von R. Schleyer^b

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

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg^b,
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

Eingegangen am 18. Mai 1990

Key Words: Sulfur diimides / 1,3-Cycloaddition, reductive / 1,2,4,3-Thiadiazaboretidines

Synthesis and Properties of 1,2,4,3-Thiadiazaboretidines. Crystal Structure of 2,4-Di-*tert*-butyl-3-phenyl-1,2,4,3-thiadiazaboretidine

Reaction of sulfur diimides with alkyl(aryl)bis(methylthio)boranes leads to reductive 1,3-cycloaddition of the NSN sequence with formation of the 1,2,4,3-thiadiazaboretidines **2a–g**. NMR (¹H, ¹¹B, ¹³C, ¹⁵N, ²⁹Si), mass spectra and the results of the X-ray analysis of **2f** are reported and discussed. The ¹¹B chemical

shifts have been calculated for 3-phenyl-1,2,4,3-thiadiazaboretidine and some related model compounds by the IGLO method and correlate acceptably with the experimental values.

Wie kürzlich gezeigt¹⁾, reagiert 3,5-Dimethyl-1,2,4,3,5-trithiadiborolan mit Di-*tert*-butylschwefeldiimid zunächst zum 1,4,2,6,3,5-Dithiazadiborinan **1a**, das von weiterem Schwefeldiimid zum 1,2,4,3-Thiadiazaboretidin **2a** abgebaut wird, Gl. (1).

Da bisher nur **2a** darstellbar war, sollte ein neuer Syntheseweg gefunden werden. Thiadiazaboretidine **2** sind insofern von Interesse, als sie den formalen Übergang zwischen den gut bekannten Diazadiboretidinen (**A**)^{2–5)} und den wenig untersuchten Dithiadiazaboretidinen (**C**)⁶⁾ bilden.

Ergebnisse und Diskussion

Schwefeldiimide reagieren mit Alkyl(Aryl)bis(methylthio)boranen zu 1,2,4,3-Thiadiazaboretidinen **2**.

Verb.	R ¹	R ²	R ³	+ Polykondensate
2a	<i>t</i> -C ₄ H ₉	CH ₃	<i>t</i> -C ₄ H ₉	
b	<i>t</i> -C ₄ H ₉	CH ₃	Si(CH ₃) ₃	
c	<i>t</i> -C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	<i>t</i> -C ₄ H ₉	
d	<i>t</i> -C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	Si(CH ₃) ₃	
e	<i>i</i> -C ₃ H ₇	C ₆ H ₅	Si(CH ₃) ₃	
f	<i>t</i> -C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	<i>t</i> -C ₄ H ₉	
g	<i>t</i> -C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	Si(CH ₃) ₃	

Die Umsetzung erfolgt unter Reduktion des Diimid-Schwefel-Atoms und 1,3-Cycloaddition der Diaminosulfan-Einheit an das Bor-Atom.

Die Reaktionen sind in der Kälte (–78 °C) durchzuführen, da bei Raumtemperatur oder unter Rückflußbedingungen und ohne Lösungsmittel nur Polykondensate entstehen, deren Bildung in der Kälte gemäß Gl. (2) als Nebenprodukt beobachtet wird. Die Reaktivität von (Alkylamino)bis(me-

thylthio)boranen reicht nicht mehr zur Bildung von aminosubstituierten Thiadiazaboretidinen aus.

Tab. 1. Massenspektrometrische und NMR-Daten (^1H , ^{11}B , ^{13}C , ^{15}N , ^{29}Si) der Verbindungen **2a**–**g**. (c) B–C nicht registrierbar

Verb.	MS m/z $M^+/\text{Int.}$ [Basispeak]		^1H δ		^{13}C δ	^{11}B δ	^{29}Si (a) ^{15}N (b) δ
2a	200/26 [88]	B-CH ₃	0.37		1.1	29.8	-271.7 (b)
		C(CH ₃) ₃	1.24		30.14	52.62	
		C(CH ₃) ₃					
b	216/41 [57]	Si(CH ₃) ₃	0.16 (s) [9H]		0.09	30.5	5.9 (a)
		B-CH ₃	0.29 (s) [3H]		1.2		
		C(CH ₃) ₃	1.24 (s) [9H]		30.35		
		C(CH ₃) ₃			52.66		
c	214/25 [57]	CH ₂	0.82 (q) [2H]		9.1	30.8	
		CH ₃	1.01 (t) [3H]		9.61		
		C(CH ₃) ₃	1.25 (s) [18H]		30.16		
		C(CH ₃) ₃			52.67		
d	230/26 [57]	Si(CH ₃) ₃	0.18 (s) [9H]		0.15	31.6	5.8 (a)
		CH ₂	0.74 (q) [2H]		8.9		
		CH ₃	0.99 (t) [3H]		9.67		-263.4 (b)
		C(CH ₃) ₃	1.26 (s) [9H]		30.41		-306.7
		C(CH ₃) ₃			52.73		
e	264/17 [73]	Si(CH ₃) ₃	0.28 (s) [9H]		0.96	32.8	
		CH ₃	1.28 (d) [6H]		32.43		
		CH	4.06 (sp) [1H]		51.34		
		C ₆ H ₅	7.33–7.61 (br) [5H]		127.43 132.96 133.94 (c)		
f	262/41 [57]	C(CH ₃) ₃	1.16 (s) [18H]		30.30 53.34 127.21 128.32 132.77 (c)	28.5	-268.2 (b)
		C(CH ₃) ₃	7.26–7.41 (br) [5H]				
		C ₆ H ₅					
g	278/53 [57]	Si(CH ₃) ₃	0.16 (s) [9H]		0.20	28.7	7.2 (a)
		C(CH ₃) ₃	1.34 (s) [9H]		30.70		
		C(CH ₃) ₃			53.33		-259.0 (b)
		C ₆ H ₅			127.39 128.72 132.72 137.2		-301.9
		B-C					

Spektren

Spektroskopische Daten sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Die EI-Massenspektren der Thiadiazaboretidine zeigen Molekülpeaks mit nur mittleren relativen Intensitäten (17–53%). Als Basispeak (für $\text{R}^{1,3} = t\text{-C}_4\text{H}_9$) tritt übereinstimmend (Ausnahme **2a**, 90%) ein Fragment $m/z = 57$ auf, welches dem Ion $[\text{C}_4\text{H}_9]^+$ entspricht. Für $\text{R}^1 = i\text{-C}_3\text{H}_7$ in **2e** wird ein entsprechendes Fragment bei $m/z = 44$ (für $[\text{C}_4\text{H}_8]^+$) mit einer relativen Intensität von 76% gefunden. Der Basispeak liegt hier bei $m/z = 73$ für $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$, einer Massenzahl, bei der in den Spektren der Trimethylsilyl-substituierten Derivate **2b**, **d** und **g** intensive Signale registriert werden (rel. Int. [%]: 94, 56, 86). Durch Methylgruppen-Abstraktion aus M entstandene Fragmente werden bei **2c**–**f** mit geringer (10–16%), bei **a**, **g** und **b** mit höherer (20, 25 bzw. 36%) relativer Intensität registriert. In jedem

Fall liegt der für $[\text{M}]^+$ geltende Wert um 5 (**2b**) bis 28% (**2g**) höher.

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Thiadiazaboretidine zeigen die erwarteten Signale in Lage und Intensität.

Die für **2** gemessenen ^{11}B -NMR-Verschiebungen liegen mit $\delta = 28.5$ – 32.8 im Bereich der für cyclische Diaminoorganylborane und Diorganyldiazaboretidine⁷⁾ gefundenen Werte. Der für **2a** in Lit.¹⁾ angegebene Wert von $\delta = 35.5$ kann nicht bestätigt werden. Bei vergleichbaren Thiadiazaboretidinen wird sowohl der Substituentenwechsel am Bor- ($\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5$) als auch am Stickstoff- [$t\text{-C}_4\text{H}_9 \rightarrow \text{Si}(\text{CH}_3)_3$]-Atom jeweils von einer Tieffeldverschiebung um ca. 1 ppm begleitet, nicht jedoch bei $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$ und Ersatz von $t\text{-C}_4\text{H}_9$ durch $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$. Die unterschiedliche elektronische Wirkung der N-ständigen $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ - bzw. $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen auf das Ringsystem spiegelt sich dagegen in einer Tieffeldverschiebung (**2f**, **g** $\rightarrow$ **e**) um 4 ppm wider.

An den ^{15}N -NMR-Daten ist der Substituentenwechsel am Ringgerüst ebenfalls zu verfolgen. Während beide Stickstoff-Atome in **2f** nicht unterscheidbar sind, liefert **2g** zwei Signale. Der Ersatz einer *tert*-Butyl- durch eine Trimethylsilylgruppe führt bei der in **2f** und **2g** angegebenen Zuordnung zu einer leicht erhöhten Abschirmung für N-2 ($N\text{-C}_4\text{H}_9$) in **2g** im Vergleich mit **2f**. Dieser Effekt wird auch bei **2d** beobachtet.

Mit $\delta = 5.8$ – 7.2 liegen die ^{29}Si -NMR-Werte im Vergleich zu denen Trimethylsilyl-substituierter Dithiazadiborinane⁸⁾ bei höherem Feld (BCH_3 14.3) bzw. im gleichen Bereich [$\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 6.7].

Die theoretische Berechnung der ^{11}B chemischen Verschiebung einer Modellverbindung ($\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$) mit Hilfe der IGLO-Methode (Individual Gauge for Localized Orbitals)⁹⁾ liefert $\delta = 33.9$ (IGLO Double Zeta-Basis, exptl. Geometrie). Dieser Wert liegt am entschirmten Ende des experimentellen Bereichs.

Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse analoger IGLO-Rechnungen für Modellverbindungen kürzlich synthetisierter und röntgenographisch charakterisierter Aminoorganylborane¹⁰⁾. Die Übereinstimmung mit den experimentellen chemischen Verschiebungen ist zufriedenstellend; die maximale Abweichung beträgt ca. 5 ppm. Der Einfluß der unterschiedlichen Substituenten sowie der Effekt größerer Basissätze wird jedoch noch an kleineren Modellsystemen zu testen sein.

Insgesamt scheint für diese „klassischen“ dreifach koordinierten Borverbindungen die Zugrundelegung von Rönt-

genstrukturen in den Rechnungen befriedigende Ergebnisse zu liefern; für die polyedrischen Borane dagegen sind Ab-initio-Geometrien (auf hohem Niveau optimiert) vorzuziehen^{9d)}.

Tab. 2. Theoretische (IGLO)^{a)} und experimentelle ¹¹B-chemische Verschiebungen von Aminoorganylboranen

Verbindung	IGLO δ ¹¹ B	Expt. δ ¹¹ B	Verbindung
	45.0	49.4 ^{b)}	
	45.7	47.4 ^{c)}	
	49.2 *62.8	55 *62 (sh) ^{d)}	
	33.9	28.5 ^{e)}	

^{a)} IGLO Basis Double Zeta (DZ), Geometrien aus Röntgenstrukturanalysen, sperrige Reste durch Wasserstoff (NH = 1.0, CH = 1.08 Å) ersetzt. — ^{b)} Lit.^{10a)}. — ^{c)} Lit.^{10b)}. — ^{d)} Lit.^{10c)}. — ^{e)} Diese Arbeit.

Diskussion der Struktur von 2f

In Abb. 1 ist die Molekülstruktur des planaren Thiadiazaboretidins 2f wiedergegeben. Der zu 143.9(2) pm bestimmte BN-Bindungsabstand liegt im Bereich der für Borazine¹¹⁾ (139–144 pm) und 1,3,2,4-Diazadiboretidine A (R¹

Abb. 1. Molekülstruktur von Verbindung 2f

= *t*-C₄H₉, R² = C₆F₅; 142.6–143.6)¹²⁾ gefundenen Werte. Mit 173.5 pm entspricht der NS-Bindungsabstand einer formalen Einfachbindung, wie sie auch in 1,4,2,6,3,5-Dithiazadiborinanen¹³⁾ vorliegt (im Mittel 172 pm). Für acyclische, symmetrisch substituierte Schwefeldiimide wurden dagegen SN-Abstände von 151–158 pm¹⁴⁾ gefunden. Der intramolekulare nichtbindende BS-Abstand beträgt 228.9 pm. Der dem N'BN-Winkel in 1,3-Di-*tert*-butyl-2,4-bis(pentafluorphenyl)-1,3,2,4-diazadiboretidin (95.7°) in 2f entsprechende Winkel N(1)B(1)N(1A) liegt geringfügig aufgeweitet vor (98.5°), der gegenüberliegende N(1)S(1)N(1A)-Winkel ist mit 77.8° nicht so spitz wie der BSB-Winkel in 2,4-Bis(diisopropylamino)-3-phenyl-1,3,2,4-thiadiazadiboretidin (70°)¹⁵⁾. Der Torsionswinkel in 2f Thiadiazaboretidin/Phenyl wurde zu 65° bestimmt.

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir dem Fonds der Chemischen Industrie (Mittel über Professor A. Meller) und dem Leibniz-Programm der Deutschen Forschungsgemeinschaft (G.M.S.).

Experimenteller Teil

C,H-Bestimmungen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen. — NMR (Solvens/Standard): ¹H (CDCl₃/TMS int.); Bruker WP 80 SY, ¹¹B [CDCl₃/BF₃—O(C₂H₅)₂ ext.], ¹³C, ²⁹Si (CDCl₃/TMS int.), ¹⁵N (CDCl₃/H₃CNO₂ ext.): Bruker AM 250. — MS: 70 eV, Varian MAT-CH 5-Spektrometer. Molekülpeaks sind durch Feldionisation gesichert. — Ausgangsverbindungen: Di-*tert*-butyl-¹⁶⁾, *tert*-Butyl(isopropyltrimethylsilyl)-¹⁷⁾schwefeldiimid und Alkyl(Phenyl)bis(methylthio)borane¹⁸⁾ wurden nach Literaturangaben dargestellt. — Alle Reaktionen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit unter N₂ und in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt.

2,4-Di-*tert*-butyl-3-methyl- (2a), 2-*tert*-Butyl-3-methyl-4-(trimethylsilyl)- (2b), 2,4-Di-*tert*-butyl-3-ethyl- (2c), 2-*tert*-Butyl-3-ethyl-4-(trimethylsilyl)- (2d), 2-Isopropyl-3-phenyl-4-(trimethylsilyl)- (2e), 2,4-Di-*tert*-butyl-3-phenyl- (2f) und 2-*tert*-Butyl-3-phenyl-4-(trimethylsilyl)- (2g) -1,2,4,3-thiadiazaboretidine. In die auf –78°C gekühlte Lösung von 10 mmol des jeweiligen Schwefeldiimids [1.74 g

Tab. 3. Präparative und analytische Daten der Verbindungen 2a–g

Verb.	Ausb. g/%	Sdp. [°C]	Schmp. [°C]	Summenformel Molmasse		Analyse Ber. Gef.	
				Ber.	Gef. (MS)	C	H
2a	1.2/61	28		C ₉ H ₂₁ BN ₂ S 200.2	200	54.01 54.12	10.58 10.54
b	0.9/42	35		C ₈ H ₂₁ BN ₂ SSi 216.2	216	44.44 43.66	9.79 9.57
c	1.2/56	52		C ₁₀ H ₂₃ BN ₂ S 214.2	214	56.08 55.70	10.82 10.65
d	1.2/52	59		C ₉ H ₂₃ BN ₂ SSi 230.2	230	46.95 46.67	10.07 10.04
e	1.0/38	85		C ₁₂ H ₂₁ BN ₂ SSi 264.3	264	54.54 54.55	8.01 8.66
f	1.7/65	80 ^{a)}	116	C ₁₄ H ₂₃ BN ₂ S 262.2	262	64.12 63.71	8.84 9.20
g	2.0/72	80 ^{a)}	89	C ₁₃ H ₂₃ BN ₂ SSi 278.3	278	56.11 55.84	8.33 8.46

^{a)} Sublimationstemp. [°C] bei 10^{–2} mbar.

Di-*tert*-butyl- für **2a,c,f**, 1.90 g *tert*-Butyl(trimethylsilyl)- für **2b,d,g**, 1.76 g Isopropyl(trimethylsilyl)- für **2e**] in 200 ml Dichlormethan wurden langsam unter Rühren 10 mmol Alkyl(Phenyl)bis(methylthio)boran (1.20 g Methyl- für **2a,b**, 1.34 g Ethyl- für **2c,d**, Phenyl- für **2e-g**), gelöst in 50 ml Dichlormethan, getropft. Es folgten 12stdg. Rühren bei -78°C , Auftauen auf Raumtemp., Abtrennung des Lösungsmittels und Produktdestillation bzw. -sublimation im Ölpumpenvakuum. Einkristalle von **2f** wurden durch Umkristallisieren des Sublimates aus *n*-Hexan erhalten.

Tab. 4. Daten zur Kristallstrukturanalyse der Verbindung **2f**

Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{BN}_2\text{S}$, Molmasse 262.23, Kristallgröße $0.5 \times 0.6 \times 0.4$ mm
 $a = 1374.2(8)$, $b = 1038.2(6)$, $c = 1131.6(6)$;
 $\beta = 110.82(5)^{\circ}$, $V = 1.509 \text{ nm}^3$, $D_{\text{calc.}} = 1.154$, Raumgruppe $C2/c$, $Z = 4$ ($\mu(\text{Mo-K}\alpha$, Graphitmonochromator) = 0.38 mm^{-1} , $\lambda = 71.069 \text{ pm}$, $T = 103 \text{ K}$; $F(000) = 1136$
 STOE-Siemens-AED-Vierkreisdiffraktometer, Datensatz: Ausgewertet mit Profiling nach einem erlernten Profil²⁰⁾
 Anzahl der gemessenen Reflexe 1564, unabhängige Reflexe 1326 ($2\theta \leq 50^{\circ}$), davon beobachtet 1193 [$F_o \geq 3\sigma(F_o)$]
 Lösung mit direkten Methoden, Strukturverfeinerung nach der Block-Kaskaden-Methode und Darstellung: SHELXTL-Programmsystem²¹⁾
 $R = 0.035$, $R_w = 0.041$, $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0002 \cdot F^2$, max. Restelektroendichte $3.4 \times 10^2 \text{ nm}^{-3}$, minimale Restelektroendichte $-2.8 \times 10^2 \text{ nm}^{-3}$

Tab. 5. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für **2f**. Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

	x	y	z	$U(\text{eq})$
S(1)	0	577(1)	2500	18(1)
N(1)	539(1)	-723(1)	1989(1)	16(1)
B(1)	0	-1628(2)	2500	15(1)
C(1)	0	-3130(2)	2500	15(1)
C(2)	-404(1)	-3832(2)	1368(2)	20(1)
C(3)	-412(1)	-5168(2)	1370(2)	26(1)
C(4)	0	-5835(2)	2500	29(1)
C(5)	1580(1)	-629(1)	1895(1)	18(1)
C(6)	1718(1)	-1798(2)	1149(2)	24(1)
C(7)	2418(1)	-617(2)	3224(2)	24(1)
C(8)	1626(1)	611(1)	1197(2)	23(1)

Tab. 6. Bindungsabstände [pm] und Bindungswinkel [$^{\circ}$] in **2f**

S(1)-N(1)	173.5 (1)	S(1)-N(1A)	173.5 (1)
N(1)-B(1)	143.9 (2)	N(1)-C(5)	147.6 (2)
B(1)-C(1)	155.9 (3)	B(1)-N(1A)	143.9 (2)
C(1)-C(2)	140.6 (2)	C(1)-C(2A)	140.6 (2)
C(2)-C(3)	138.7 (2)	C(3)-C(4)	138.6 (2)
C(4)-C(3A)	138.6 (2)	C(5)-C(6)	152.9 (2)
C(5)-C(7)	153.5 (2)	C(5)-C(8)	152.3 (2)
N(1)-S(1)-N(1A)	77.8(1)	S(1)-N(1)-B(1)	91.9(1)
S(1)-N(1)-C(5)	120.8(1)	B(1)-N(1)-C(5)	136.3(1)
N(1)-B(1)-C(1)	130.8(1)	N(1)-B(1)-N(1A)	98.5(2)
C(1)-B(1)-N(1A)	130.8(1)	B(1)-C(1)-C(2)	121.2(1)
B(1)-C(1)-C(2A)	121.2(1)	C(2)-C(1)-C(2A)	117.5(2)
C(1)-C(2)-C(3)	121.2(1)	C(2)-C(3)-C(4)	120.0(2)
C(3)-C(4)-C(3A)	120.0(2)	N(1)-C(5)-C(6)	107.5(1)
N(1)-C(5)-C(7)	109.8(1)	C(6)-C(5)-C(7)	110.5(1)
N(1)-C(5)-C(8)	108.3(1)	C(6)-C(5)-C(8)	110.4(1)
C(7)-C(5)-C(8)	110.3(1)		

Kristallstrukturanalyse von **2f**¹⁹⁾: Die Struktur wurde mit Hilfe direkter Methoden²¹⁾ und anschließender Differenz-Fourier-Syn-

thesen gelöst und nach dem Kleinste-Quadrate-Verfahren verfeinert. Alle Nichtwasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoff-Atome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem „Reitermodell“ in die Verfeinerung einbezogen. Die Wasserstoff-Atome wurden isotrop und ihre Auslenkungsparameter in äquivalenten Gruppen frei verfeinert. 84 Parameter wurden verfeinert, das Gewichtsschema war $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0002 F^2$.

Kristalldaten, Atomkoordinaten sowie ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sind in den Tabellen 4–6 zusammengestellt.

CAS-Registry-Nummern

2 ($R^1 = R^3 = \text{H}$, $R^2 = \text{C}_6\text{H}_5$): 128685-57-4 / **2a**: 122345-47-5 / **2b**: 128685-52-9 / **2c**: 128685-53-0 / **2d**: 128685-54-1 / **2e**: 128685-55-2 / **2f**: 128685-56-3 / **2g**: 128708-31-6 / *t*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{S}=\text{NC}_4\text{H}_9$ -*t*: 2056-74-8 / *t*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{S}=\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$: 55712-30-6 / *i*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}=\text{S}=\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$: 128685-51-8 / $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$: 19163-08-7 / $\text{C}_2\text{H}_5\text{B}(\text{SCH}_3)_2$: 67340-63-0 / $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{SCH}_3)_2$: 17381-61-2

- C. Habben, A. Meller, S. Pusch, *Z. Naturforsch., Teil B*, **43** (1989) 959.
- P. Schreyer, P. Paetzold, R. Boese, *Chem. Ber.* **121** (1988) 195.
- W. Maringgele, *The Chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles*, Bd. 1, Academic Press Inc., London 1987.
- T. Franz, E. Hanecker, H. Nöth, W. Stöcker, W. Storch, G. Winter, *Chem. Ber.* **119** (1986) 900.
- P. Geymayer, E. G. Rochow, U. Wannagat, *Angew. Chem.* **76** (1964) 499; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **3** (1964) 633.
- H. W. Roesky, *Adv. Inorg. Chem.* **22** (1979) 240.
- H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1978.
- C. Habben, A. Meller, *Z. Naturforsch., Teil B*, **39** (1984) 1022.
- ^{9a)} W. Kutzelnigg, *Isr. J. Chem.* **19** (1980) 193. — ^{9b)} M. Schindler, W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.* **76** (1982) 1919. — ^{9c)} Übersicht: W. Kutzelnigg, M. Schindler, U. Fleischer, *NMR, Basic Principles and Progress*, Springer Verlag, Berlin 1990, im Druck. — ^{9d)} Anwendungen auf Borverbindungen: P. v. R. Schleyer, M. Bühl, U. Fleischer, W. Koch, *Inorg. Chem.* **29** (1990) 153; P. v. R. Schleyer, M. Bühl, *Angew. Chem.* **102** (1990) 320; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 304; M. Bühl, P. v. R. Schleyer in *Electron Deficient Boron and Carbon Clusters* (G. A. Olah, K. Wade, R. E. Williams, Hrsg.), Wiley, New York 1990, im Druck.
- ^{10a)} D. Bromm, D. Stalke, A. Heine, A. Meller, G. M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.*, im Druck. — ^{10b)} W. Maringgele, D. Stalke, A. Heine, A. Meller, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **123** (1990) 489. — ^{10c)} A. Meller, D. Bromm, W. Maringgele, A. Heine, D. Stalke, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **123** (1990) 293.
- Gmelin, *Handbuch der Anorganischen Chemie*, Bd. **51**, Borverbindungen, Teil 17, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1978.
- P. Paetzold, A. Richter, T. Thijssen, S. Württemberg, *Chem. Ber.* **112** (1979) 3811.
- C. Habben, A. Meller, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **288** (1985) 1.
- W. Isenberg, *Dissertation*, Universität Göttingen, 1984.
- C. Habben, M. Noltemeyer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **44** (1989) 853.
- D. H. Clemens, A. J. Bell, J. L. O'Brien, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 1487.
- J. Ruppert, V. Bastian, R. Appel, *Chem. Ber.* **108** (1975) 2329.
- J. Goubeau, H. W. Wittmeier, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **270** (1952) 16.
- Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54587, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- W. Clegg, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **37** (1981) 913.
- G. M. Sheldrick, Univ. Göttingen 1986.

[172/90]