

## Synthese und Strukturuntersuchung von Pyridin-Borabenzol und Pyridin-2-Boranaphthalin

Roland Boese<sup>a</sup>, Norbert Finke<sup>b</sup>, Jochem Henkelmann<sup>c</sup>, Günther Maier<sup>c</sup>,  
Peter Paetzold<sup>b</sup>, Hans Peter Reisenauer<sup>c</sup> und Günter Schmid \*<sup>a</sup>

Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen<sup>a</sup>,  
Universitätsstr. 5 – 7, D-4300 Essen,

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

Institut für Organische Chemie der Universität Gießen<sup>c</sup>,  
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

Eingegangen am 19. April 1984

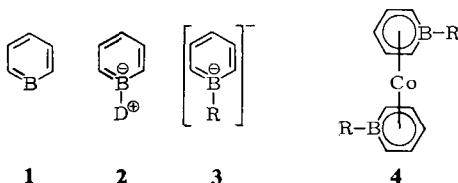
Die Synthese von Pyridin-Borabenzol (**8**) gelingt, wenn aus 1-Methoxy-6-(trimethylsilyl)-1-bora-2,4-cyclohexadien (**7**) in Gegenwart von Pyridin bei 60 °C Methoxytrimethylsilan abgespalten wird. Die gelbe Verbindung zeigt eine Charge-Transfer-Bande bei 472 nm. Die Röntgenstrukturanalyse sowie die Protonensignale von **8** belegen den aromatischen Charakter des Borabenzols. Pyridin- und Borabenzolring sind um 43.3° gegeneinander verdreht. Pyridin-2-Boranaphthalin (**14a**), dessen Herstellung durch Abspaltung von Chlortrimethylsilan in Gegenwart von Pyridin aus 2-Chlor-1,2-dihydro-1-(trimethylsilyl)-2-boranaphthalin (**13**) erfolgt, bildet tiefrote Kristalle. Seine Charge-Transfer-Bande bei 486 nm kommt ebenso wie diejenige in **8** durch einen Übergang aus dem HOMO des Boraaren-Molekülteils in das LUMO des Pyridinteils zustande. Die geringe Verdrillung der beiden Ringsysteme in **14a** von 8.1° erleichtert den Elektronentransfer. Die Konjugation der beiden Molekülteile in **14a** führt gegenüber **8** zu einer Verkürzung der B – N-Bindung von 155.8 auf 151.5 pm. Im Gegensatz zum roten **14a** ist Triethylamin-2-Boranaphthalin (**14b**) farblos.

### Synthesis and Structure Investigation of Pyridine-Borabenzene and Pyridine-2-Boranaphthalene

The synthesis of pyridine-borabenzene (**8**) succeeds when methoxytrimethylsilane is eliminated from 1-methoxy-6-(trimethylsilyl)-1-bora-2,4-cyclohexadiene (**7**) in the presence of pyridine at 60 °C. The yellow compound shows a charge transfer band at 472 nm. The X-ray structure analysis as well as the proton NMR signals of **8** prove the aromatic character of the borabenzene. Pyridine and borabenzene ring are twisted by 43.3°. Pyridine-2-boranaphthalene (**14a**), whose synthesis occurs by elimination of chlorotrimethylsilane from 2-chloro-1,2-dihydro-1-(trimethylsilyl)-2-boranaphthalene (**13**) in the presence of pyridine, forms deep red crystals. Its charge transfer band at 486 nm results like that in **8** by a transition from the HOMO of the boraarene part of the molecule into the LUMO of the pyridine part. The small twist of the two ring systems in **14a** of 8.1° facilitates the electron transfer. The conjugation of both parts of the molecule in **14a** leads to a shortening of the B – N-bond compared with **8** from 155.8 to 151.5 pm. In contrast to the red **14a**, triethylamine-2-boranaphthalene (**14b**) is colourless.

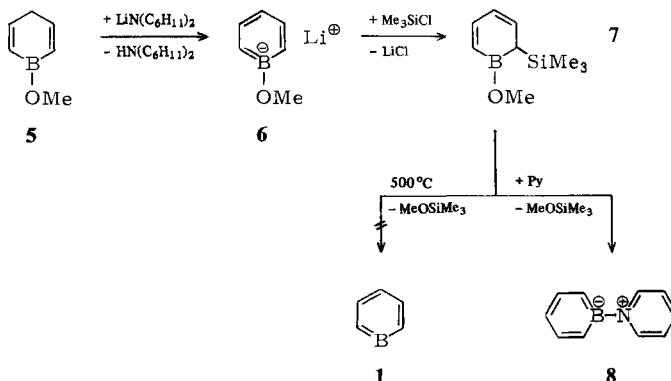
Obwohl die Bor-Kohlenstoff-Doppelbindung nicht der klassischen Doppelbindungsregel widerspricht, sind bis heute weder das Borabenzol selbst, noch andere Boraarene bekanntgeworden. *Herberich*<sup>1)</sup> schreibt dem Borabenzol **1** (Borin<sup>1)</sup>, Borixin<sup>2)</sup>, Borinin<sup>2a)</sup>) einen hochreaktiven

Charakter zu, der seine Herstellung in Substanz verbieten sollte, weist jedoch Derivaten, in denen das Boratom durch Elektronenpaar-Donatoren abgesättigt ist (2), eine zur Isolierung ausreichende Stabilität zu. Von *Herberich* sind die ersten stabilen Derivate des Borabenzols bereits 1970 in Form von Borabenzol-Anionen (3) enthaltenden Sandwich-Komplexen (4) beschrieben worden<sup>3)</sup>. Der Weg zu den aromatischen Borabenzol-Anionen, die den Sandwich-Komplexen zugrunde liegen, wurde 1971 von *Ashe III* aufgezeigt<sup>4)</sup>. Mittlerweile existiert eine Vielzahl derartiger Anionen und ihrer Komplexe<sup>5)</sup>. Auch anionische 9-Boraanthracen-Derivate sind beschrieben worden<sup>6)</sup>. *Jutzi* hat erstmals auf die Existenz eines Basen-stabilisierten Boraarens, des Dimethylsulfan-9-Boraanthracens hingewiesen, das allerdings nicht isoliert werden konnte<sup>7)</sup>. Nach *Bock*<sup>8)</sup> ist das Radikal anion von Tetramethyl-1,4-diborin in Dimethoxyethan selbst bei Raumtemperatur für einige Stunden stabil. Pyridin-Addukte des Borabenzols (**8**) und des 2-Boranaphthalins (**14a**) konnten von uns jetzt erstmals hergestellt und röntgenstrukturanalytisch untersucht werden.



## Darstellung und Eigenschaften von Pyridin-Borabenzol und Pyridin(Triethylamin)-2-Boranaphthalin

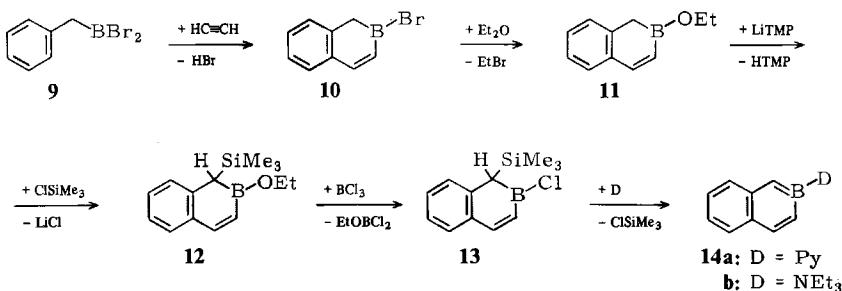
Die entscheidenden Reaktionsschritte, die zur Bildung des Pyridin-Borabenzols (**8**) und des Pyridin-2-Boranaphthalins (**14a**) führen, beruhen auf der Bildung thermodynamisch stabiler Silane aus borbenachbarten Trimethylsilylgruppen und borständigen Resten. Anstelle von Pyridin kann im Fall des Boranaphthalins auch Triethylamin verwendet werden (**14b**).



Geeigneter Vorläufer für das Zielmolekül **8**<sup>9)</sup> ist 1-Methoxy-1-bora-2,5-cyclohexadien (**5**)<sup>10)</sup>, das durch Deprotonierung mittels Lithium-dicyclohexylamid als sterisch gehinderter Base das Borabenzol-Anion **6** liefert. Anschließende Umsetzung mit Chlortrimethylsilan führt zum silylierten Boracyclohexadien **7**. Die direkte Einwirkung von

Pyridin auf 7 bei 60°C ergibt das stabile gelbe Borabenzolderivat **8** in einer Ausbeute von 52%, bezogen auf **7**.

Versuche, in Anlehnung an den erfolgreichen Nachweis von Silabenzol<sup>11)</sup> aus **7** durch Blitzthermolyse bei 500°C das freie Borabenzol **1** zu erzeugen und in einer Argonmatrix bei 10 K zu isolieren, sind fehlgeschlagen. Zwar wird die gewünschte Fragmentierung beobachtet, das IR-Spektrum der matrixisolierten Reaktionsprodukte läßt aber nur die Banden des Silylathers erkennen. Daraus ist zu schließen, daß das Borabenzol, das eigentlich entstanden sein muß, bei den Stößen mit der heißen Wand des Pyrolyserohres festgehalten wird. Darauf deutet ein dunkler, metallisch glänzender Belag hin, der nach den Pyrolysen in dem verwendeten Quarzrohr in der Länge der Heizzone gefunden wird.



Zur Darstellung von Pyridin-2-Boranaphthalin (**14a**)<sup>12)</sup> wird zunächst, in Analogie zu einer bekannten Vorschrift<sup>13)</sup>, aus Benzylbromoboran (**9**) und Acetylen 2-Brom-1,2-dihydro-2-boranaphthalin (**10**) aufgebaut und anschließend das Bromatom im Zuge einer Etherspaltung durch die Ethoxy-Gruppe ausgetauscht. Mit Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid wird ein Proton in 1-Stellung des Dihydroboranaphthalins **11** abgelöst und das Zwischenprodukt ohne Isolierung in 1-Stellung mit Chlortrimethylsilan zu **12** silyliert. Schließlich wird die Ethoxy-Gruppe in **12** mittels Trichlorboran durch Chlor ersetzt. Aus **13** läßt sich in Dichlormethan durch Pyridinzugabe leicht Chlortrimethylsilan abspalten, und man erhält das gewünschte rote Pyridin-2-Boranaphthalin (**14a**) in 80% Ausbeute, bezogen auf **13**. Die Verwendung von Triethylamin anstelle von Pyridin liefert farbloses **14b** in 56% Ausbeute.

Die spektroskopischen Daten aller beschriebenen Verbindungen sind im experimentellen Teil aufgeführt. Sowohl für **8** als auch für **14a** und **b** belegen die Protonensignale den aromatischen Charakter des betreffenden Boraarens. Im Fall von **8** sind sie unmittelbar mit den <sup>1</sup>H-NMR-Absorptionen z. B. des Borabenzol-Anions (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>B – CH<sub>3</sub>)<sup>14)</sup> vergleichbar. Die dem Pyridinring in **8** zukommenden Signale bei δ = 8.92, 8.02 und 7.68 ergeben sich aus dem Vergleich mit dem Spektrum des am Pyridinring völlig deuterierten Betains. Im Fall von **14a** erfolgt die Zuordnung leicht durch Vergleich mit dem Pyridin-freien **14b**.

Die gelbe Farbe von **8** steht im Gegensatz zur Farblosigkeit des isoelektronischen Biphenyls und dokumentiert sich in einer Charge-Transfer-Bande bei 472 nm. Eine derartige Absorption ist im Einklang mit einer von J. Witz durchgeföhrten Berechnung des UV-Spektrums<sup>15)</sup> nach dem PPP SCF-SCI-Verfahren<sup>16)</sup> (Daten s. experimenteller Teil).

**14a** löst sich nur in Dichlormethan hinreichend gut mit tiefroter Farbe, doch zerfällt es rasch in unbekannte Produkte. Zwar lassen sich NMR-Spektren bei Raumtemperatur noch bequem aufnehmen, der molare Absorptionskoeffizient der Charge-Transfer-Bande bei 486 nm ( $\epsilon = 10000$ ) kann jedoch nur ungefähr angegeben werden. Sowohl bei **8** als auch bei **14a** dürfte die Charge-Transfer-Bande durch einen Übergang aus dem HOMO des Boraaren-Molekülteils in das LUMO des Pyridinteils zustande kommen. Da die MOs eines Aromaten mit Bor im Gerüst höher und die eines Aromaten mit Stickstoff im Gerüst tiefer liegen als in reinen Kohlenstoff-Aromaten, muß man für **8** und **14a** die Charge-Transfer-Übergänge bei einer größeren Wellenlänge erwarten als den langwelligsten  $\pi-\pi^*$ -Übergang reiner Kohlenstoff-Aromaten. Ein Charge-Transfer-Übergang im sichtbaren Bereich sollte nicht möglich sein, wenn man Pyridin mit seinem tief liegenden LUMO durch Triethylamin ersetzt, dessen LUMO ein relativ hoch liegendes  $\sigma^*$ -Orbital darstellt. Hieraus versteht sich die Farblosigkeit von **14b**.

### Molekülstrukturen von Pyridin-Borabenzol (**8**) und Pyridin-2-Boranaphthalin (**14a**)

Die Datensammlungen erfolgten auf einem Syntex R3-Vierkreisdiffraktometer nach der  $2\Theta : \omega$ -96-step-scan-Methode und einem Verhältnis der Meßzeit Peak zu Untergrund wie 1 zu 0.2 mit anschließendem Profilfitting nach einem erlernten Profil<sup>17,18</sup>. Der Kristall von **14a** zersetzte sich während der Messung, weshalb eine Zentrierung nach jeweils 100 gesammelten Reflexen erforderlich war und der Datensatz nach den gemessenen Standardreflexen skaliert wurde. Dies wirkte sich auf die Qualität des Datensatzes aus, was wiederum in der Größe der Standardabweichungen dokumentiert wird. Die Strukturlösung nach Direkten Methoden, die Strukturverfeinerung nach der Block-Kaskaden-Methode und die Darstellungen erfolgten mit dem SHELXTL-Programm-

Tab. 1. Struktur- und Meßdaten von **8** und **14a**

	<b>8</b>	<b>14a</b>
Kristalldimensionen (mm)	$0.35 \times 0.01 \times 0.05$	$0.25 \times 0.20 \times 0.10$
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/n$
Anzahl der Moleküle pro Zelle	4	4
Zelldimensionen: $a$ (pm)	619.0(3)	759.1(5)
$b$ (pm)	1205.0(8)	1168.2(3)
$c$ (pm)	1194.5(7)	1229.5(5)
$\beta$ (°)	103.59(5)	98.17(4)
$V$ (pm <sup>3</sup> )	$0.8661(9) \cdot 10^9$	$1.0793(9) \cdot 10^9$
Dichte, berechnet (g/cm <sup>3</sup> )	1.19	1.18
Absorptionskoeffizient (cm <sup>-1</sup> ) (Mo- $K_\alpha$ , Graphitmonochromator)	0.64	0.67
$F_{000}$	328	432
Anzahl der unabhängigen Intensitäten ( $3^\circ \leq 2\Theta \leq 45^\circ$ )	1527	1009
davon als beobachtet behandelt	917	394
Beobachtungsgrenze $A$ ( $F_0 \geq A \cdot \sigma_F$ )	3.5	5
Scan-Geschwindigkeit variabel (°/min) (Minimum bei $I < 150$ counts/s, Maximum bei $I > 2500$ counts/s)	2–20	2–30
$R$ -Wert	0.053	0.081
$R_w$ -Wert	0.049	0.082
$G(w^{-1}) = \sigma^2(F) + G \cdot F^2$	0.0005	0.0013
maximale Restelektronendichte (e/Å <sup>3</sup> )	0.15	0.23

system<sup>19)</sup> auf einem NOVA 3/12-Rechner von Data General. Die Atomlagen der Wasserstoffatome wurden für **8** einer Differenz-Fourier-Synthese entnommen und mit einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor von 0.069(3) Å<sup>2</sup> sowie einem fixierten C—H-Abstand von 96.0(5) pm verfeinert. Für **14a** wurden die Atomlagen der Wasserstoffatome berechnet und mit einem C—C—H-Winkel von 120° sowie einem C—H-Abstand von 96 pm und dem 1.2fachen isotropen Temperaturfaktor des äquivalenten  $U_{ij}$ -Tensors des zugehörigen C-Atoms als starre Gruppen verfeinert.

Tab. 1 enthält die Struktur- und Meßdaten von **8** und **14a**, die Tabl. 2 und 3 enthalten die Atomkoordinaten und Temperaturparameter.

In den Abb. 1 und 2 sind die Molekülstrukturen von **8** und **14a** dargestellt, die Tabl. 4 und 5 enthalten wichtige Bindungslängen und -winkel der beiden Moleküle \*).

Tab. 2. Atomkoordinaten und anisotrope Temperaturparameter der Form  $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^*{}^2 + U_{22}k^2b^*{}^2 + U_{33}l^2c^*{}^2 + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)]$  für **8** (Die Standardabweichungen in Klammern sind auf die jeweils letzte Stelle der Zahlenwerte bezogen.)

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{11}$
B(1)	0.1781(5)	0.6260(2)	-0.0605(2)	0.050(2)	0.035(2)	0.037(2)	0.000(1)	0.010(2)	0.002(2)
N(7)	0.1650(3)	0.5460(2)	-0.1724(2)	0.054(1)	0.039(1)	0.039(1)	0.003(1)	0.011(1)	-0.001(1)
C(2)	0.3941(5)	0.6469(2)	0.0140(2)	0.055(2)	0.046(2)	0.050(2)	0.005(1)	0.009(1)	0.000(1)
C(3)	0.3929(5)	0.7233(2)	0.1024(2)	0.066(2)	0.050(2)	0.042(2)	0.001(1)	0.001(1)	-0.012(2)
C(4)	0.2041(5)	0.7788(2)	0.1115(2)	0.074(2)	0.050(2)	0.045(2)	-0.010(1)	0.016(2)	-0.001(2)
C(5)	0.0006(4)	0.7606(2)	0.0358(2)	0.063(2)	0.058(2)	0.054(2)	-0.007(2)	0.016(2)	0.008(2)
C(6)	-0.0204(5)	0.6854(2)	-0.0542(2)	0.056(2)	0.053(2)	0.043(2)	-0.003(1)	0.007(1)	0.003(1)
C(8)	-0.0057(4)	0.4743(2)	-0.2044(2)	0.069(2)	0.047(2)	0.047(2)	-0.002(1)	0.013(1)	-0.008(2)
C(9)	-0.0214(6)	0.4072(2)	-0.2993(3)	0.096(3)	0.051(2)	0.054(2)	-0.007(2)	0.012(2)	-0.016(2)
C(10)	0.1364(7)	0.4112(2)	-0.3609(2)	0.120(3)	0.047(2)	0.049(2)	-0.007(2)	0.022(2)	0.006(2)
C(11)	0.3135(5)	0.4831(3)	-0.3274(2)	0.095(3)	0.062(2)	0.062(2)	-0.007(2)	0.033(2)	0.004(2)
C(12)	0.3216(4)	0.5492(2)	-0.2336(2)	0.068(2)	0.058(2)	0.055(2)	-0.003(2)	0.021(2)	-0.004(2)

Tab. 3. Atomkoordinaten und anisotrope Temperaturparameter der Form  $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^*{}^2 + U_{22}k^2b^*{}^2 + U_{33}l^2c^*{}^2 + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)]$  für **14a** (Die Standardabweichungen in Klammern sind auf die jeweils letzte Stelle der Zahlenwerte bezogen.)

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{11}$
B(2)	0.2352(17)	0.1136(13)	0.3052(10)	0.072(9)	0.117(11)	0.081(9)	0.020(0)	0.021(3)	-0.032(0)
N(11)	0.4174(11)	0.1195(7)	0.3735(7)	0.087(7)	0.068(6)	0.083(6)	0.010(5)	0.029(6)	0.005(5)
C(1)	0.1036(12)	0.2033(10)	0.3174(8)	0.075(7)	0.167(10)	0.099(7)	0.041(8)	0.024(6)	-0.022(7)
C(3)	0.1024(15)	0.0201(10)	0.2232(9)	0.085(8)	0.128(10)	0.108(10)	0.017(0)	-0.019(7)	-0.025(7)
C(4)	0.0135(17)	0.0120(7)	0.1503(10)	0.175(12)	0.064(6)	0.124(9)	-0.019(6)	0.080(9)	-0.019(7)
C(5)	-0.2743(14)	0.0804(10)	0.0991(8)	0.093(8)	0.131(9)	0.107(8)	0.035(7)	0.026(7)	-0.020(7)
C(6)	-0.4027(14)	0.1616(11)	0.1100(9)	0.002(8)	0.129(10)	0.109(9)	0.024(8)	0.014(7)	-0.024(8)
C(7)	-0.3629(10)	0.2553(10)	0.1872(9)	0.052(7)	0.129(9)	0.137(9)	0.057(8)	-0.003(6)	0.009(6)
C(8)	-0.1952(13)	0.2645(8)	0.2531(7)	0.159(10)	0.061(6)	0.110(8)	0.030(6)	0.059(7)	0.046(7)
C(9)	-0.0740(14)	0.1009(0)	0.2450(0)	0.110(0)	0.047(6)	0.095(7)	0.012(6)	0.072(6)	0.029(6)
C(10)	-0.0960(12)	0.0940(7)	0.1716(7)	0.119(0)	0.047(6)	0.075(6)	-0.006(5)	0.058(6)	0.016(6)
C(12)	0.4570(13)	0.1927(11)	0.4580(8)	0.070(7)	0.016(7)	0.089(7)	-0.019(6)	0.039(5)	-0.019(6)
C(13)	0.5213(12)	0.1973(7)	0.5167(7)	0.077(6)	0.058(5)	0.087(7)	-0.008(5)	0.023(5)	-0.024(5)
C(14)	0.7507(12)	0.1173(3)	0.4986(9)	0.080(7)	0.076(6)	0.104(8)	0.010(7)	0.041(6)	0.017(7)
C(15)	0.7097(12)	0.0438(7)	0.4123(0)	0.077(8)	0.069(7)	0.077(7)	-0.005(6)	0.035(6)	0.004(5)
C(16)	0.5403(11)	0.0450(7)	0.3549(7)	0.065(6)	0.062(6)	0.090(7)	-0.005(5)	0.016(5)	-0.011(5)

Der Bor-Kohlenstoff-Einfachbindungsabstand beträgt durchschnittlich 156 ± 1 pm<sup>20)</sup>. Demgegenüber sind die B—C-Bindungslängen in **8** auf durchschnittlich 147 pm verkürzt. Dies entspricht einer Abnahme um ca. 6% und lässt sich durch ein

\*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50859, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

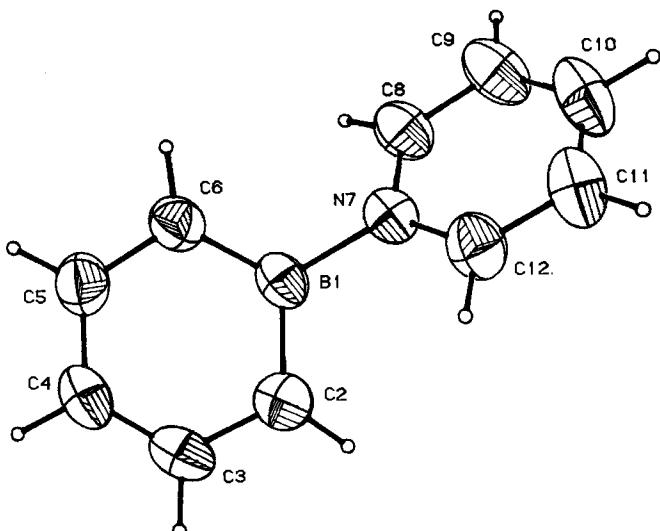


Abb. 1. Molekülstruktur von Pyridin-Borabenzol (8). Die thermischen Schwingungsellipsoide umschreiben 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen. Die Größe der abgebildeten Wasserstoffatome ist beliebig gewählt

Tab. 4. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ( $^{\circ}$ ) von Pyridin-Borabenzol (8) (Standardabweichungen in Klammern)

Bindungslängen	Bindungswinkel	
B(1) - C(6)	C(2) - B(1) - C(6)	119.1(2)
B(1) - C(2)	B(1) - C(2) - C(3)	116.7(3)
C(2) - C(3)	C(2) - C(3) - C(4)	122.4(2)
C(3) - C(4)	C(3) - C(4) - C(5)	122.0(2)
C(4) - C(5)	C(4) - C(5) - C(6)	121.0(3)
C(5) - C(6)	B(1) - C(6) - C(5)	118.8(2)
N(7) - C(8)	C(2) - B(1) - N(7)	120.3(3)
C(8) - C(9)	C(6) - B(1) - N(7)	120.5(2)
C(9) - C(10)	B(1) - N(7) - C(8)	120.9(2)
C(10) - C(11)	B(1) - N(7) - C(12)	120.4(2)
C(11) - C(12)	N(7) - C(8) - C(9)	120.6(3)
C(12) - N(7)	C(8) - C(9) - C(10)	120.2(3)
B(1) - N(7)	C(9) - C(10) - C(11)	119.1(3)
	C(10) - C(11) - C(12)	118.8(3)
	N(7) - C(12) - C(11)	122.5(2)
	C(8) - N(7) - C(12)	118.7(2)
Ebene Pyridin - Ebene Borabenzol		43.3

weitgehend delokalisiertes  $6\pi$ -System erklären. Dafür sprechen auch die gefundenen C-C-Bindungslängen von durchschnittlich 139 pm, die damit denen in aromatischen Verbindungen völlig entsprechen. Das Boratom ist praktisch ideal trigonal-planar umgeben, was durch Winkel zwischen 119.1 und 120.5° ausgewiesen wird. Der Bor-Stickstoff-Abstand liegt mit 155.8 pm an der unteren Grenze von Einfachbindungen,

wie sie in Amin-Boranen gefunden werden<sup>20)</sup>. Die Abstände und Winkel im Pyridinring bedürfen keiner Diskussion, da sie mit denen im Pyridin selbst innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen<sup>21)</sup>. Besondere Beachtung verdient der Winkel, den die beiden

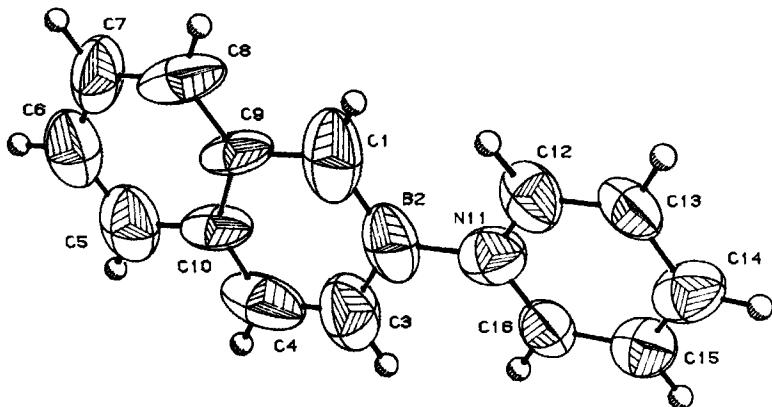


Abb. 2. Molekülstruktur von Pyridin-2-Boranaphthalin (**14a**). Die thermischen Schwingungsellipsoide umschreiben 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen. Die Größe der abgebildeten Wasserstoffatome ist beliebig gewählt

Tab. 5. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von Pyridin-2-Boranaphthalin (**14a**) (Standardabweichungen in Klammern)

Bindungslängen	Bindungswinkel
C(1) - B(2)	147,0(18)
B(2) - C(3)	150,1(18)
C(3) - C(4)	141,3(16)
C(4) - C(10)	129,9(14)
C(10) - C(5)	151,5(13)
C(5) - C(6)	138,1(16)
C(6) - C(7)	145,1(17)
C(7) - C(8)	141,3(12)
C(8) - C(9)	128,6(14)
C(9) - C(1)	152,1(13)
C(9) - C(10)	141,6(12)
B(2) - N(11)	151,5(15)
N(11) - C(12)	135,3(12)
C(12) - C(13)	134,6(12)
C(13) - C(14)	139,6(13)
C(14) - C(15)	136,5(14)
C(15) - C(16)	137,6(12)
C(16) - N(11)	132,0(12)
	C(1) - B(2) - N(11)
	C(3) - B(2) - N(11)
	B(2) - C(3) - C(4)
	C(3) - C(4) - C(10)
	C(4) - C(10) - C(9)
	C(10) - C(9) - C(1)
	C(9) - C(1) - B(2)
	C(1) - B(2) - C(3)
	C(10) - C(5) - C(6)
	C(5) - C(6) - C(7)
	C(6) - C(7) - C(8)
	C(7) - C(8) - C(9)
	C(8) - C(9) - C(10)
	C(9) - C(10) - C(5)
	C(4) - C(10) - C(5)
	C(1) - C(9) - C(8)
	B(2) - N(11) - C(12)
	B(2) - N(11) - C(16)
	C(12) - N(11) - C(16)
	N(11) - C(12) - C(13)
	C(12) - C(13) - C(14)
	C(13) - C(14) - C(15)
	C(14) - C(15) - C(16)
	C(15) - C(16) - N(11)
Ebene Pyridin - Ebene Boranaphthalin	
8,1	

Ringegebenen zueinander bilden. Er beträgt  $43.3^\circ$  und verhindert somit eine gute Konjugation der Ringsysteme. Demgegenüber fällt der kleine Diederwinkel in **14a** von  $8.1^\circ$  auf, durch den eine Konjugation der beiden Moleküle besser ermöglicht werden sollte. Dies wird auch durch zwei Befunde dokumentiert: In **14a** ist der B – N-Abstand signifikant kürzer als in **8**. Durch die angenäherte Koplanarität der Ringe in **14a** wird der Ladungstransfer erleichtert. Die im Vergleich zu **8** verstärkte HOMO-LUMO-Wechselwirkung führt schließlich zu der beobachteten Farbvertiefung.

Die unzulängliche Kristallqualität von **14a** lieferte, wie bereits erwähnt, Moleküldaten mit vergleichsweise großen Standardabweichungen. Es erscheint deswegen nicht angebracht, alle sich entsprechenden Molekülparameter von **14a** und **8** zu vergleichen. Doch kann in beiden Molekülen grundsätzlich von gleichen Struktur- und Bindungsverhältnissen ausgegangen werden, sieht man von der erläuterten unterschiedlichen Verdrillung der Ringsysteme im festen Zustand ab.

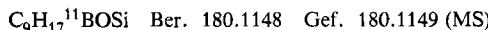
Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt.

## Experimenteller Teil

Sämtliche Reaktionen wurden in ausgeheizten Apparaturen und in absolutierten Lösungsmitteln unter Schutzgas durchgeführt.

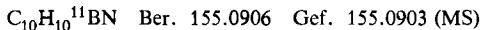
NMR-Spektren: Jeol JNM-C-60 HIL und JNM MH 100 ( $^1\text{H}$ ), JNM-PS-100 und Varian XL 200 ( $^{11}\text{B}$ ), Varian XL 100 und Bruker WH 270 ( $^{13}\text{C}$ ). – IR-Spektren: Beckman IR 4250. – UV-Spektren: Beckman ACTA M VII und Perkin Elmer 330. – Massenspektren: Varian MAT 311-A und MAT CH5.

*1-Methoxy-6-(trimethylsilyl)-1-bora-2,4-cyclohexadien (1,2-Dihydro-1-methoxy-2-(trimethylsilyl)borinin) (7):* Zu einer Lösung von 11 mmol Lithium-dicyclohexylamid in 30 ml THF werden bei  $-78^\circ\text{C}$  1.09 g (10.1 mmol) 1-Methoxy-1-bora-2,5-cyclohexadien (**5**)<sup>10</sup> langsam zugetropft, danach wird auf Raumtemp. erwärmt, 1 h gerührt und anschließend die braune Lösung auf  $-30^\circ\text{C}$  gekühlt. Dann spritzt man 2.2 g (20.3 mmol) Chlortrimethylsilan zu. Nach dem Erwärmen auf Raumtemp. wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und das Produkt bei 0.02 Torr in eine Kühlfalle kondensiert. Ausb. 1.28 g (71%). –  $^1\text{H-NMR}$  (TMS extern):  $\delta = 7.10 - 6.50$  (m; 1 H), 6.25 – 5.50 (m; 3 H), 3.25 (s; 3 H), 2.05 (d,  $J = 3\text{ Hz}$ ; 1 H), –0.35 (s; 9 H). –  $^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  extern):  $\delta = 47.1$ . –  $^{13}\text{C-NMR}$  (TMS extern):  $\delta = 149.40, 139.22, 121.92, 52.12, -1.35$ . Die zum Boratom  $\alpha$ -ständigen Kohlenstoffatome sind wegen der Kohlenstoff-Bor-Kopplung nicht zu erkennen. – IR ( $\text{CCl}_4$ ): 1615 (st), 1520 (st), 1321 (sst), 1255 (st),  $845\text{ cm}^{-1}$  (sst). – UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 229 nm (3025). – MS (70 eV):  $m/e = 180(\text{M}^+)$ , 89, 73 (100%), 59, 57, 45.

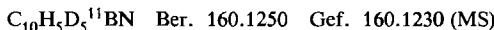


*Pyridin-Borabenzol (Pyridin-Borinin) (8):* 1.0 g (5.5 mmol) **7** wird in 15 ml Pyridin 6 h bei  $60^\circ\text{C}$  gerührt. Die Lösung färbt sich dabei rasch dunkelrot. Nach Abziehen aller flüchtigen Bestandteile i. Vak. kristallisiert man das Produkt aus THF um, wäscht die so erhaltenen gelben Nadeln mit Pentan und trocknet i. Öl pumpenvak., Ausb. 440 mg (52%). Im offenen Schmelzpunktrohr zersetzt sich die Substanz ab etwa  $75^\circ\text{C}$  (Geruch nach Pyridin, wahrscheinlich Hydrolyse durch Luftfeuchtigkeit), in einer abgeschmolzenen Kapillare unter Argon tritt die Zersetzung ohne Schmelzen ab etwa  $230^\circ\text{C}$  ein. –  $^1\text{H-NMR}$  (100 MHz, Acetonitril):  $\delta = 8.92$  (d; 2 H, 8,12-H), 8.02 (t; 1 H, 10-H), 7.68 (t; 2 H, 9,11-H), 7.26 (m; 2 H, 3,5-H), 6.60 – 6.20 (m; 3 H, 2,4,6-H). –  $^{11}\text{B-NMR}$ :  $\delta = 33.9$ . –  $^{13}\text{C-NMR}$  (Acetonitril):  $\delta = 145.46, 142.31, 135.66, 127.80, 116.39$ . Die

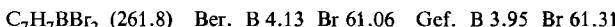
zum Boratom  $\alpha$ -ständigen Kohlenstoffatome sind wegen der Kohlenstoff-Bor-Kopplung nicht zu erkennen. – IR (Kl): 3005 (st), 1618 (m), 1525 (m), 1481 (m), 1455 (st), 1410 (st), 710 (sst), 700 (sst), 679  $\text{cm}^{-1}$  (st). – UV (THF):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 236 (5175), 250 (5090), 279 (3470), 472 nm (2825). Berechnetes Spektrum<sup>15)</sup>:  $\lambda_{\max}$  (Oszillatorträrke  $f'$ ) = 197.2 (0.3660), 256.5 (0.3830), 304.6 (0.1541), 466.5 nm (0.1748). Die Lage der langwelligen Bande ist stark lösungsmittelabhängig. In Benzol findet man eine bathochrome Verschiebung nach 492 nm, in der Argonmatrix nach 596 nm (rote Farbe). – MS (70 eV):  $m/e$  = 155 (100%;  $M^+$ ), 138, 129, 79, 76, 52, 39.



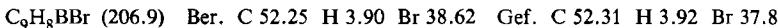
*[D<sub>5</sub>]Pyridin-Borabenzol ([D<sub>5</sub>]Pyridin-Borinin):* 300 mg (1.66 mmol) 7 werden in 2 ml [D<sub>5</sub>]Pyridin 12 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Abziehen aller flüchtigen Bestandteile i. Vak. wird der Rückstand aus THF auskristallisiert und noch dreimal mit Pentan gewaschen. Man erhält 250 mg (1.56 mmol, 94%) eines orangefarbenen, nach Sublimation (120 °C/0.001 Torr) gelben Pulvers. – <sup>1</sup>H-NMR (DMSO):  $\delta$  = 7.70 – 6.85 (m; 2H, 3,5-H), 6.75 – 6.20 (m; 3H, 2,4,6-H). – <sup>13</sup>C-NMR (DMSO):  $\delta$  = 134.14, 125.23 (t,  $J_{^{13}\text{C}-2\text{H}} = 3.5$  Hz), 114.99. Zwei weitere zum Pyridinring gehörende Signale sind infolge der <sup>13</sup>C-<sup>2</sup>H-Kopplung und der damit verbundenen Aufspaltung zu Triplets zu intensitätsschwach. Im Bereich von 146 ppm ist nur andeutungsweise ein Multiplett zu erkennen. – IR (Kl): 3005 (st), 2260 (s), 1575 (m), 1521 (st), 1412 (st), 1337 (st), 710 (s), 700 (st), 529  $\text{cm}^{-1}$  (st). – MS (70 eV):  $m/e$  = 160 ( $M^+$ ), 84 (100%), 76, 65, 56, 54, 52.



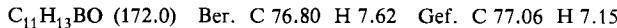
*Benzyl dibromboran (9):* Wurde in Analogie zu anderen Alkyldibromboranen<sup>22)</sup> durch Bromierung von 28.5 g (100 mmol) Tribenzylboran<sup>23)</sup> in 150 ml Toluol mit 55.0 g (220 mmol) Tribromboran in Gegenwart von 15.1 g (400 mmol) NaBH<sub>4</sub> als Katalysator hergestellt. Nach 2 d Erhitzen unter Rückfluß wird der Katalysator mit 1-Octen unwirksam gemacht. Die destillative Aufarbeitung erbringt bei 106 °C/11 Torr 60 g (76%) 9.



*2-Brom-1,2-dihydro-2-boranaphthalin (2-Brom-1,2-dihydro-2-benzoborinin) (10):* In eine Lösung von 26.0 g (99.3 mmol) 9 in 50 ml Hexan werden zunächst 1 h bei Raumtemp. 10 l Acetylen und dann 3 h bei 60 °C weitere 30 l Acetylen eingeleitet. Die Aufarbeitung ergibt bei 62 °C/0.001 Torr 13.5 g (66%) Produkt. Schmp. 45 – 47 °C. – <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.69 (s; CH<sub>2</sub>, 2H), 6.55 (d,  $J$  = 12 Hz; 1H, 3-H), 7.24 (mc; 4H, 5-H – 8-H), 7.69 (d,  $J$  = 12 Hz; 1H, 4-H). – <sup>11</sup>B-NMR:  $\delta$  = 65.5. – MS:  $m/e$  = 208 (65%;  $M^+$ ), 126 (100%; M – HBr), 115 (10; C<sub>9</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>), 100 (26; C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>B<sup>+</sup>), u.a.

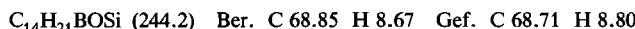


*2-Ethoxy-1,2-dihydro-2-boranaphthalin (2-Ethoxy-1,2-dihydro-2-benzoborinin) (11):* 10.3 g (49.8 mmol) 10 werden in 20 ml Diethylether 10 h bei Raumtemp. gerührt und die flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt. 6.0 g (70%) Produkt gehen bei 55 °C/0.001 Torr über. – <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.25 (t,  $J$  = 7.0 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>), 2.32 (s; 2H, 1-H), 3.97 (q,  $J$  = 7.0 Hz; 2H, CH<sub>2</sub>), 6.03 (d,  $J$  = 12 Hz; 1H, 3-H), 7.03 (mc; 4H, 5-H – 8-H), 7.48 (d,  $J$  = 12 Hz; 1H, 4-H). – <sup>11</sup>B-NMR:  $\delta$  = 47.7. – MS:  $m/e$  = 172 (82%;  $M^+$ ), 143 (88; M – Et), 126 (21; M – EtOH), 116 (100; C<sub>9</sub>H<sub>8</sub><sup>+</sup>), 101 (21; C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>B<sup>+</sup>), u.a.

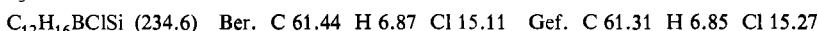


*2-Ethoxy-1,2-dihydro-1-(trimethylsilyl)-2-boranaphthalin (2-Ethoxy-1,2-dihydro-1-(trimethylsilyl)-2-benzoborinin) (12):* Zu einer eisgekühlten Lösung von 2.6 g (15 mmol) 11 in 10 ml Tetrahydrofuran gibt man 2.3 g (16 mmol) LiTMP<sup>24)</sup>. Nach 1 h Röhren bei 0 °C wird die rote Lösung mit 5.0 ml (39 mmol) Chlortrimethylsilan versetzt. Es wird 1 h bei Raumtemp. gerührt, 5 ml Hexan zugefügt und von ausgefallenem LiCl abfiltriert. Die flüchtigen Komponenten werden

i. Vak. entfernt. Beim Sdp. 75–77 °C/0.001 Torr gehen 2.1 g (57%) farbloses **12** über. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = −0.10 (s; 9H, SiMe<sub>3</sub>), 1.32 (t, J = 7.0 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>), 2.76 (s; 1H, 1-H), 4.12 (q, J = 7.0 Hz; 2H, CH<sub>2</sub>), 6.19 (d, J = 12.5 Hz; 1H, 3-H), 7.14 (mc; 4H, 5-H–8-H), 7.69 (d, J = 12.5 Hz; 1H, 4-H). – <sup>11</sup>B-NMR: δ = 47.4. – MS: m/e = 244 (18%; M<sup>+</sup>), 215 (14; M – Et), 173 (69; C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>Si<sup>+</sup>), 73 (100; SiMe<sub>3</sub><sup>+</sup>), u.a.



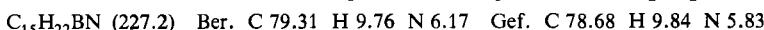
*2-Chlor-1,2-dihydro-1-(trimethylsilyl)-2-boranaphthalin (2-Chlor-1,2-dihydro-1-(trimethylsilyl)-2-benzoborinin) (13):* Zu 10 g (85 mmol) BCl<sub>3</sub> in 20 ml Pentan werden bei −78 °C 6.6 g (27 mmol) **12** gegeben. Die im Verlauf von 2 h auf Raumtemp. gebrachte Lösung wird destillativ aufgearbeitet. Beim Sdp. 88–92 °C/0.001 Torr erhält man 4.9 g (77%) **13**. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.04 (s; 9H, SiMe<sub>3</sub>), 3.81 (s; 1H, 1-H), 6.50 (d, J = 12.0 Hz; 1H, 3-H), 7.34 (mc; 4H, 5-H–8-H), 7.96 (d, J = 12.0 Hz; 1H, 4-H). – <sup>11</sup>B-NMR: δ = 61.8. – MS: m/e = 234 (19%; M<sup>+</sup>), 219 (7; M – Me), 161 (7; M – SiMe<sub>3</sub>), 126 (17; M – ClSiMe<sub>3</sub>), 115 (8; C<sub>9</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>), 73 (100; SiMe<sub>3</sub><sup>+</sup>), u.a.



*Pyridin-2-Boranaphthalin (Pyridin-2-Benzoborinin) (14a):* Zu 2.0 g (8.5 mmol) **13** in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gibt man bei Raumtemp. 0.70 g (8.8 mmol) Pyridin. Nach 24 h Rühren der tiefroten Lösung wird vom ausgefallenen Produkt filtriert, dieses wird zweimal mit 10 ml Pentan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Man erhält 1.4 g (80%) **14a**; Zers. ab 170 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 6.83 (d, J = 2.6 Hz; 1H, 1-H), 6.93 (ddd, J = 8.1 bzw. 6.6 bzw. 1.1 Hz; 1H, 6-H oder 7-H), 7.11 (dd, J = 11.0 bzw. 2.6 Hz; 1H, 3-H), 7.14 (ddd, J = 8.5 bzw. 6.6 bzw. 1.5 Hz; 1H, 7-H oder 6-H), 7.58 (d, mc, J = 8.5 Hz; 1H, 8-H oder 5-H), 7.64 (d, mc, J = 8.1 Hz; 1H, 5-H oder 8-H), 7.75 (dd, J = 7.7 bzw. 6.6 Hz; 2H, 13-H und 15-H), 7.95 (d, J = 11.0 Hz; 1H, 4-H), 8.08 (tt, J = 7.7 bzw. 1.5 Hz; 1H, 14-H), 9.12 (dd, J = 6.6 bzw. 1.5 Hz; 2H, 12-H und 16-H). – <sup>11</sup>B-NMR (Pyridin, 50 °C): δ = 33.0. – UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> = 486 nm, lg ε ≈ 4 (Zers.). – MS: m/e = 378 (25%, 3M – 3Py), 270, 126 (42, M – Py), 79 (100, Py<sup>+</sup>), u.a.



*Triethylamin-2-Boranaphthalin (Triethylamin-2-Benzoborinin) (14b):* Zu 1.3 g (5.5 mmol) **13** in 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> werden bei Raumtemp. 0.65 g (6.4 mmol) NEt<sub>3</sub> gegeben. Nach 48 h Rühren werden die flüchtigen Anteile i. Vak. entfernt. Aus Toluol kristallisieren 0.70 g (56%) farbloses **14b**, Schmp. 92 °C (Zers.). – <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.11 (t, J = 7.3 Hz; 9H, CH<sub>3</sub>), 3.34 (q, J = 7.3 Hz; 6H, CH<sub>2</sub>), 6.45 (d, J = 2.5 Hz; 1H, 1-H), 6.77 (dd, J = 11.0 bzw. 2.5 Hz; 1H, 3-H), 6.92 (dd, J = 8.1 bzw. 6.6 Hz; 1H, 6-H oder 7-H), 7.15 (dd, J = 8.1 bzw. 6.6 Hz; 1H, 7-H oder 6-H), 7.56 (d, mc, J = 8.1 Hz; 1H, 5-H oder 8-H), 7.67 (d, mc, J = 8.1 Hz; 1H, 8-H oder 5-H), 7.96 (d, J = 11.0 Hz; 1H, 4-H). – <sup>11</sup>B-NMR: δ = 34.3. – <sup>13</sup>C-NMR: δ = 8.6 (q; CH<sub>3</sub>), 50.6 (t; CH<sub>2</sub>), 110 (breit; C-1 oder C-3), 117.2 (d; C-6 oder C-7), 123.5 (d; C-7 oder C-6), 127.6 (d; C-5 oder C-8), 128.1 (s; C-4a oder C-8a), 129.6 (d; C-8 oder C-5), 130 (breit; C-3 oder C-1), 136.3 (d; C-4), 142.6 (s; C-8a oder C-4a). – MS: m/e = 378 (0.5%; 3M – 3NEt<sub>3</sub>), 270 (83), 227 (89; M<sup>+</sup>), 198 (69; M – Et), 126 (22; M – NEt<sub>3</sub>), 101 (31; NEt<sub>3</sub><sup>+</sup>), 86 (100; NEt<sub>2</sub>CH<sub>2</sub><sup>+</sup>), u.a.



- <sup>1)</sup> G. E. Herberich und G. Greiß, Chem. Ber. **105**, 3413 (1972).
- <sup>2)</sup> IUPAC-Nomenklatur: Pure Appl. Chem. **51**, 1995 (1979). — <sup>2a)</sup> Pure Appl. Chem. **55**, 413 (1983).
- <sup>3)</sup> G. E. Herberich, G. Greiß und H. F. Heil, Angew. Chem. **82**, 838 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 805 (1970).
- <sup>4)</sup> A. J. Ashe III und P. Shu, J. Am. Chem. Soc. **93**, 1804 (1971).
- <sup>5)</sup> G. E. Herberich, in "Comprehensive Organometallic Chemistry", Vol. **1**, 381 ff. (Ed. G. Wilkinson), Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto 1982.
- <sup>6)</sup> P. Jutzi, Angew. Chem. **84**, 28 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 53 (1972).
- <sup>7)</sup> P. Jutzi, Angew. Chem. **87**, 269 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 232 (1975).
- <sup>8)</sup> H. Bock, W. Kaim, P. L. Timms und P. Hawker, Chem. Ber. **113**, 3196 (1980).
- <sup>9)</sup> Teil der Dissertation J. Henkelmann, Univ. Gießen, in Vorbereitung.
- <sup>10)</sup> A. J. Ashe III, W. Butler und H. F. Sandford, J. Am. Chem. Soc. **101**, 7066 (1979).
- <sup>11)</sup> <sup>11a)</sup> G. Maier, G. Mihm und H. P. Reisenauer, Angew. Chem. **92**, 58 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 52 (1980). — <sup>11b)</sup> G. Maier, G. Mihm und H. P. Reisenauer, Chem. Ber. **115**, 801 (1982). — <sup>11c)</sup> G. Maier, G. Mihm, R. O. W. Baumgärtner und H. P. Reisenauer, Chem. Ber. **117**, 2337 (1984).
- <sup>12)</sup> Teil der Dissertation N. Finke, Techn. Hochschule Aachen, in Vorbereitung.
- <sup>13)</sup> R. J. Binnewirtz, H. Klingenberg, R. Welte und P. Paetzold, Chem. Ber. **116**, 1271 (1983).
- <sup>14)</sup> G. E. Herberich, H. J. Becker, K. Carsten, C. Engelke und W. Koch, Chem. Ber. **109**, 2382 (1976).
- <sup>15)</sup> Herrn Priv.-Doz. Dr. J. Wirz, Basel, gilt für die Berechnungen unser besonderer Dank. Diese wurden nach dem PPP SCF-SCI-Verfahren unter Annahme einer idealisierten Geometrie (ebene Struktur, reguläre Polygone, Bindungslängen 140 pm) mit folgendem Parametersatz durchgeführt: Valenzzustands-Ionisationspotentiale  $I_C = 11.42$ ,  $I_N = 23.12$ ,  $I_B = 7.42$  eV, Einzentren-Coulombintegrale  $\gamma_{CC} = 10.84$ ,  $\gamma_{NN} = 12.3$ ,  $\gamma_{BB} = 6.9$  eV, Zweizentren-Coulombintegrale  $\gamma_{\mu\nu} = \{1439.5/(132.8 + R_{\mu\nu}/pm)\}$  eV, Resonanzintegrale  $\beta_{\mu\nu} = -2.318$  eV, Rumpfladungen  $Z_{\mu}^{\mu} = 1$ .
- <sup>16)</sup> R. Zahradník, Fortschr. Chem. Forsch. **10**, 1 (1968).
- <sup>17)</sup> W. Clegg, Acta Crystallogr., Sect. A **37**, 22 (1981).
- <sup>18)</sup> R. Diamond, Acta Crystallogr., Sect. A **25**, 43 (1969).
- <sup>19)</sup> G. M. Sheldrick, SHELXTL, ein komplettes Programmsystem zum Lösen, Verfeinern und Darstellen von Kristallstrukturen aus Beugungsdaten, Univ. Göttingen, 1981.
- <sup>20)</sup> International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. III (Ed. C. H. MacGillivray, G. D. Rieck und K. Lonsdale), The Kynoch Press, Birmingham, England, 1968.
- <sup>21)</sup> D. Mootz und H.-G. Wussow, J. Chem. Phys. **75**, 1517 (1981).
- <sup>22)</sup> R. Köster und M. A. Grassberger, Liebigs Ann. Chem. **719**, 169 (1968).
- <sup>23)</sup> G. Wilke und P. Heimbach, Liebigs Ann. Chem. **652**, 7 (1982).
- <sup>24)</sup> M. Fieser und L. Fieser, Reagents for Organic Synthesis, Bd. 4, Wiley Interscience, New York 1974.

[138/84]