

Carben-analoge Reaktionen der Dehalogenierungsprodukte von Dichlor(diisopropylamino)boran mit Aromaten und 1,2-Dimethoxyethan

Anton Meller*, Walter Maringgele, Gernot Elter, Dietmar Bromm, Mathias Noltemeyer und George M. Sheldrick

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

Eingegangen am 27. Februar 1987

Carbene-Analogous Reactions of the Products of Dehalogenation of Dichloro(diisopropylamino)borane with Aromatic Compounds and 1,2-Dimethoxyethane

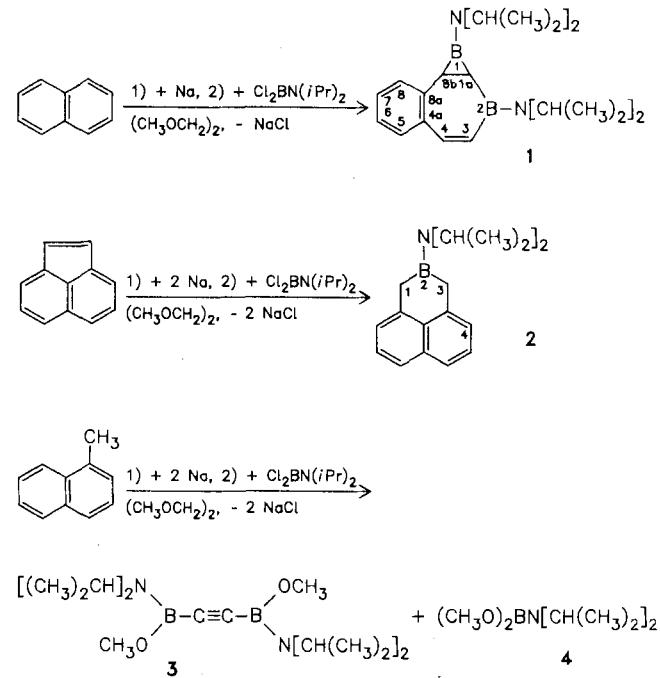
Sodium complexes of aromatic compounds in 1,2-dimethoxyethane react with dichloro(diisopropylamino)borane to give compounds formed via carben(oidal) intermediates: From naphthalene 1,2-bis(diisopropylamino)-1,1a,2,8b-tetrahydrotetraborireno[2,3-h][3]benzoborepine (**1**) is formed. From acenaphthylene 2-(diisopropylamino)-2,3-dihydro-1*H*-naphtho[1,8-*cd*]borin (**2**) and with 1-methylnaphthalene, in addition to 1,2-bis(diisopropylamino)methoxyboryl]ethyne (**3**), (diisopropylamino)dimethoxyborane (**4**) is isolated. ¹H-, ¹¹B-, ¹³C-, ¹⁴N-, ¹⁵N NMR and MS data are given. For **3** the X-ray structure is reported.

Reaktionen von Carbenen und Carbenoiden mit Aromaten unter Bildung von Cycloheptatrien- (Ringerweiterung) bzw. Norcaradien-Derivaten (Addition) sind gut dokumentiert^{1,2}. In einzelnen Fällen wird Valenztautomerie zwischen diesen Produkten beobachtet³. Reaktionen von Carbenen mit Aromaten unter Ringerweiterung und Addition am gleichen aromatischen Ring sind unseres Wissens bisher nicht mitgeteilt worden. Auch mit Nitrenen sind Ringerweiterungen von Aromaten zu Azepinderivaten bekannt⁴. Borylene sollen sich aus Reaktionen von Dibromorganylboranen, $R\text{BBr}_2$, mit $C_8\text{K}$ bilden⁵, doch ist mindestens für Reaktionen mit Alkinen ein anderer Reaktionsweg nachgewiesen worden⁶. Reaktionen von Borylenen oder entsprechenden carbenoiden Species mit gewöhnlichen Aromaten sind bisher nicht beschrieben, allerdings ist die Umsetzung des Borol-Dianions $[\text{C}_4\text{H}_4\text{BN}(i\text{-Pr})_2]^{2-}$ mit $\text{Cl}_2\text{BN}(i\text{-Pr})_2$ unter Addition und Bildung eines 2,6-Diborabicyclo[3.1.0]hex-3-en-Derivates bekannt⁷. Im allgemeinen sind Carben-Analoga mit Substituenten, die freie Elektronenpaare besitzen, weniger reaktiv⁸, d.h. stabiler als etwa Organyl-substituierte Species⁹. Eine zusätzliche Stabilisierung sollten sperrige Substituenten liefern.

Im folgenden wird gezeigt, daß Enthalogenierungsprodukte von Dichlor(diisopropylamino)boran, die mit Natrium in Gegenwart von Aromaten entstehen, Verbindungen liefern, die Reaktionsprodukte von Carbenen bzw. Carbenoiden vergleichbar sind. So führt die Reaktion des Naphthalin/Natrium-Komplexes (1:1) mit $\text{Cl}_2\text{BN}(i\text{-Pr})_2$ in 1,2-Dimethoxyethan bei Raumtemperatur in 36% Ausbeute zu 1,2-Bis(diisopropylamino)-1,1a,2,8b-tetrahydrotetraborireno[2,3-*b*][3]benzoborepin (**1**). Mit Acenaphthylen/Natrium (1:2) gibt $\text{Cl}_2\text{BN}(i\text{-Pr})_2$ das 2-(Diisopropylamino)-2,3-dihydro-1*H*-naphtho[1,8-*cd*]borin (**2**), während bei gleichen Reaktionsbedingungen mit 1-Methylnaphthalin/Natrium (1:2) in 1,2-Dimethoxyethan überraschenderweise 1,2-Bis[(diisopropylamino)methoxyboryl]-ethin (**3**) neben (Diisopropylamino)dimethoxyboran (**4**) isoliert wird.

Obwohl beim derzeitigen Stand der Untersuchungen Aussagen über den Reaktionsmechanismus rein spekulativ wären, ist ersichtlich, daß die aus Dichlor(diisopropylamino)boran unter Dehalogenierung gebildete Carben(oid)-Species jeweils mit dem relativ

reaktivsten Partner bevorzugt abreagiert, wobei bereits geringe strukturelle Unterschiede bei den Aromaten, ebenso wie geänderte Reaktionsbedingungen, zu einem weitgehend geänderten Reaktionsablauf führen. Dabei kann sowohl **3** in Nebenfraktionen bei der Herstellung von **1** ebenso massenspektrometrisch nachgewiesen werden wie das zu **1** analoge, vom Methylnaphthalin abgeleitete Produkt bei der Herstellung von **3**. Verbindung **3** entsteht offenbar durch Einschiebung der $[\text{B}-\text{N}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2]$ -Einheit in die (CH_2-O) -Bindungen von 1,2-Dimethoxyethan und nachfolgende Dehydrierung zum Alkinderivat. Andererseits kann auf diesem Wege die Hydrierung von CH - zu CH_2 -Gruppen wie bei der Bildung von **2** erklärt werden.



Die Verbindungen **1–4** sind durch Massenspektren (E.I., F.I. und teilweise F.D.), NMR-Spektren (¹H, ¹³C – zum Teil Korrelationsspektren –, ¹¹B und teilweise auch ¹⁴N und ¹⁵N) und elementaranalytisch charakterisiert (siehe Angaben im experimentellen Teil). Die Ramanfrequenz der ($\text{C}\equiv\text{C}$)-Bindung in **3** beträgt 2156 cm^{-1} , $\delta^{13}\text{C}$ liegt bei 108 ppm, wobei Vergleichswerte für B-ständige Alkinkohlenstoffatome in Ethinylphenylboranen zwischen 90.6 und 102.8 ppm gefunden werden¹⁰.

Für **3** wurde eine Kristallstrukturanalyse angefertigt, die zeigt, daß die Dreifachbindung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen des Alkins lokalisiert ist. Ein Bindungsausgleich über weitere Bindungssequenzen findet nicht statt.

Kristallstrukturanalyse von 3*)

Ein farbloser Kristall der Größe $0.4 \times 0.1 \times 0.6$ mm wurde auf einem Stoe-Siemens-Vierkreisdiffraktometer mit monochromatischer Cu- $K\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 154.182$ pm) unter Verwendung einer Profilanalyse¹¹⁾ bis $2\Theta = 110^\circ$ (2929 Reflexe, davon 1380 unabhängig) vermessen. Absorptionskorrekturen waren unnötig ($\mu = 0.47$ mm⁻¹).

1,2-Bis[(diisopropylamino)methoxyboryl]ethin (3) (Molmasse = 308.08) kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit den Zellkonstanten $a = 915.15$ (3), $b = 1121.05$ (4), $c = 1023.53$ (4) pm, $\beta = 106.34$ (1) $^\circ$, $U = 1.0077$ nm³, $Z = 2$, $Q_{\text{ber.}} = 1.015$ Mg m⁻³.

Die Struktur wurde mit Hilfe Direkter Methoden¹²⁾ und anschließender Differenz-Fourier-Synthesen gelöst und nach dem Kleinsten-Quadrat-Verfahren mit 1241 Reflexen $> 3\sigma$ verfeinert. B, C, N, O wurden anisotrop, H isotrop und frei verfeinert (Anzahl Parameter = 168). Das Gewichtsschema war $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0008 F^2$. Die R-Faktoren sind $R = 0.053$, $R_w = 0.059$.

Tab. 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Thermalparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-4}$) von 3. Äquivalente isotrope U , berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

	x	y	z	$U(\text{eq})$
B	304(3)	6090(2)	6792(2)	48(1)
N	1438(2)	6961(1)	7168(2)	51(1)
O	-649(2)	5913(1)	7591(1)	62(1)
C	107(2)	5316(2)	5495(2)	50(1)
C(1)	-1843(3)	5058(3)	7280(3)	75(1)
C(2)	1657(3)	7700(2)	8418(2)	58(1)
C(3)	2118(4)	6947(3)	9705(2)	75(1)
C(4)	273(3)	8470(3)	8365(3)	79(1)
C(5)	2498(3)	7207(2)	6359(2)	68(1)
C(6)	4141(3)	6949(3)	7157(4)	91(1)
C(7)	2338(5)	8466(3)	5789(4)	94(1)

Tab. 2. Bindungsabstände [pm] und Bindungswinkel [°] von 3

(pm)	(°)
C-C'	120.6 (3)
B-N	139.8 (3)
B-C	155.3 (3)
N-C(5)	146.9 (3)
C(2)-C(3)	152.1 (3)
C(5)-C(6)	152.3 (4)
B-O	136.8 (3)
N-C(2)	149.0 (2)
O-C(1)	142.1 (3)
C(2)-C(4)	152.1 (3)
C(5)-C(7)	151.9 (4)
B-C-C'	176.5 (2)
O-B-N	119.0 (2)
C-B-O	119.4 (2)
C(5)-N-B	122.2 (2)
C(1)-O-B	122.9 (2)
C(4)-C(2)-N	112.0 (2)
C(6)-C(5)-N	111.8 (2)
C(7)-C(5)-C(6)	110.9 (2)
C-B-N	121.6 (2)
C(2)-N-B	122.4 (2)
C(5)-N-C(2)	115.4 (2)
C(3)-C(2)-N	111.8 (2)
C(4)-C(2)-C(3)	111.8 (2)
C(7)-C(5)-N	112.6 (2)

Die Atomparameter sind in Tab. 1 zusammengefaßt, Bindungsabstände und -winkel in Tab. 2. Die zentrosymmetrische Molekülstruktur von 3 ist in Abb. 1 gezeigt: Die Länge der Kohlenstoff-

Dreifachbindung entspricht den Werten, die in Lit.¹³⁾ nicht nur für Borylderivate zusammengestellt sind. Der B-C-C-Winkel ist mit 176.5° jedoch nicht ganz linear, wofür die unterschiedliche Raumbeanspruchung des Methoxy- und des Diisopropylamino-Restes Ursache sein mag.

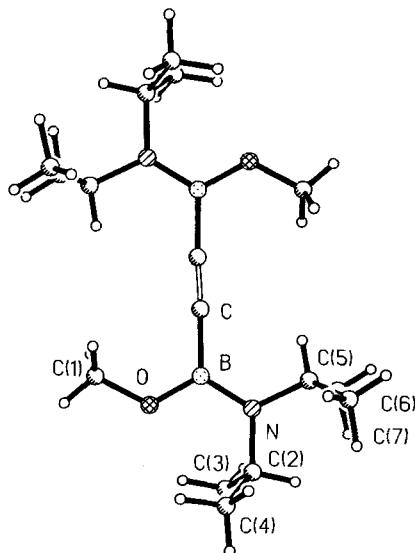


Abb. 1. Molekülstruktur von 1,2-Bis[(diisopropylamino)methoxyboryl]ethin (3)

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir dem *Fonds der Chemischen Industrie*.

Experimenteller Teil

Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor Beller, Göttingen. — NMR-Spektren (Standards): ^1H , ^{13}C (TMS int.), ^{11}B ($\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ext.), ^{14}N , ^{15}N (CH_3NO_2 ext.); Bruker WP 80 SY und Bruker AM 250. — Massenspektren: E.I. 70 eV; F.I.: Varian MAT-CH 5; F.D.: Finnigan MAT 250. — Ausgangsverbindung: $\text{Cl}_2\text{BN}(i\text{-Pr})_2$ ¹⁴⁾. Alle Reaktionen wurden unter trockenem N_2 durchgeführt.

1,2-Bis(diisopropylamino)-1,1a,2,8b-tetrahydroborireno[2,3-b]-[3]benzoborepin (1): Zur Lösung von 128.17 g (1.0 mol) Naphthalin in 1 1 1,2-Dimethoxyethan werden unter Rühren 23 g zerkleinertes Natrium gegeben. Durch Kühlung wird die Reaktionstemperatur unter 30°C gehalten und nach Ende der exothermen Reaktion noch 10 h bei Raumtemp. gerührt. Zu dieser Lösung tropft man während 30 min 87.3 g (0.48 mol) $\text{Cl}_2\text{BN}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2$ zu, wobei man das Reaktionsgemisch unter 30°C hält, nach 10stdg. Rückflußkochen auf der Druckknutsche vom Niederschlag filtriert, Dimethoxyethan im Rotationsverdampfer abdestilliert und Naphthalin zunächst bei 20 mbar und schließlich bei 1 mbar entfernt. Nach Trennung von einer geringen Vorfraktion (Sdp. $100-128^\circ\text{C}/0.001$ mbar) wird die verbleibende schwarze teerartige Masse zweimal im 3-Kugelrohr destilliert. Die erhaltene honigfarbene hochviskose Flüssigkeit 1 [Ausb. 30.4 g = 36%, bezogen auf $\text{Cl}_2\text{BN}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2$] hat einen Sdp. von $160^\circ\text{C}/0.001$ mbar (Luftbadtemp.). — $^{12}\text{C}_{22}^{1}\text{H}_{30}^{11}\text{B}_2^{14}\text{N}_2$ ber. 350.3065, gef. 350.3065 (MS-Hochauflösung). MS: m/z (%) = E.I. 350 (50) [$\text{M}]^+$, 335 (100) [$\text{M} - \text{CH}_3]^+$; F.I. 350 (100); F.D. 350 (100). — NMR: $\delta^{11}\text{B} = 49.3$ ($h/2 = 400$ Hz), 38.6 ($h/2 = 350$ Hz) (20proz. in CDCl_3). — $\delta^{14}\text{N} = -248$ ($h/2 = 1500$ Hz) (bei $+60^\circ\text{C}$) und $\delta^{15}\text{N} = -255.2$ und -245.4 INEPT Refok. (konz. in CDCl_3). — $\delta^1\text{H} = 2.98$ (s, br., 1 H, 1a-H); 5.88 (d von d, $^3J_{\text{HH}} =$

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52398, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

11.7 Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 1 H, 3-H); 7.33 (d von d, $^3J_{\text{HH}} = 11.7$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, 1 H, 4-H); 3.22 (d von d, $^3J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, 1 H, 8b-H); 6.8–7.1 (m, 4H, 5-, 6-, 7-, 8-H); 3.36 (sept) + 1.15 (d) + 1.16 (d) ($^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 7H, 1. Isopropyl); 3.47 (sept) + 1.17 (d) + 1.20 (d) ($^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 7H, 2. Isopropyl); 3.66 (sept) + 1.06 (d) + 1.08 (d) ($^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 7H, 3. Isopropyl); 4.35 (sept) + 1.23 (d) + 1.24 (d) ($^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 4. Isopropyl) (5proz. in CDCl_3). ^1H : 39.27 (br., C-1a); 129.81 (br., C-3); 155.27 (C-4); 43.12 (br., C-8b); 148.74 (C-4a); 150.60 (C-8a); 124.89 (C-5); 123.81 (C-6); 122.84 (C-7); 122.53 (C-8); 45.30 + 24.02 + 24.21 (1. Isopropyl); 45.45 + 24.85 + 24.51 (2. Isopropyl); 48.31 + 22.60 + 22.25 (3. Isopropyl); 48.48 + 23.01 + 22.44 (4. Isopropyl) (20proz. in CDCl_3). Die Zuordnungen zu den einzelnen Positionen basieren auf selektiven Entkopplungen, HH-COSY und CH-Korrelationsmessungen. Die an Bor gebundenen ^{13}C -Atome wurden bei -45°C vermessen.

$\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{B}_2\text{N}_2$ (350.3) Ber. C 75.46 H 10.36 B 6.17 N 8.00
Gef. C 75.41 H 10.19 B 6.03 N 7.84

2-(*Diisopropylamino*)-2,3-dihydro-1*H*-naphtho[1,8-*cd*]borin (2): 75 g (0.49 mol) Acenaphthylen werden in 500 ml 1,2-Dimethoxyethan mit 23.5 g (1.02 mol) Natrium bei Raumtemp. 60 h gerührt und dann bei -60°C 89 g (0.49 mol) $\text{Cl}_2\text{BN}(i\text{-Pr})_2$ zugetropft. Nach dem Aufstauen röhrt man noch 6 h bei 20°C . Dann wird die schokoladenbraune Suspension auf der Drucknutsche filtriert und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Bei $250^\circ\text{C}/0.002$ mbar treibt man die flüchtigen Anteile des Rückstandes in eine Kühlzelle (-196°C). Die Destillation des Kühlzelleninhalts ergibt als Hauptfraktion ein gelbliches Öl (Sdp. $200^\circ\text{C}/0.002$ mbar), aus welchem nach 24stdg. Stehenlassen bei 20°C gelbliche Kristalle anfallen. Nach Umlösen aus Hexan erhält man 22.3 g (17%) 2. Schmp. 90°C . – MS: m/z (%) = E.I. 265 (40) [$\text{M}]^+$, 153 (100) [$\text{C}_{12}\text{H}_8]^+$; F.I. 265 (100). – NMR (in CDCl_3): $\delta^{11}\text{B} = 43.7$. $\delta^1\text{H} = 1.25$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 12H); 2.80 (s, 4H); 3.80 (sept, 2H); 7.10–7.70 (br., 6H). $\delta^{13}\text{C} = 23.53$ (C–CH₃); 26.43 (br., B–CH₂); 47.19 (CH); 125.10 + 125.59 + 126.22 (CH aromat.); 132.14 + 134.12 + 139.12 (quart. C).

$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{BN}$ (265.2) Ber. C 81.51 H 9.06 B 4.15 N 5.28
Gef. C 80.54 H 8.95 B 4.28 N 5.33

1,2-Bis[*(diisopropylamino)methoxyboryl*]ethin (3) und (*Diisopropylamino*)dimethoxyboran (4): Zu der Lösung von 84 g (0.59 mol) 1-Methylnaphthalin in 500 ml 1,2-Dimethoxyethan gibt man 28 g (1.22 mol) Natrium und löst dieses bei 30°C unter Röhren (4 h). Nach 4stdg. Rückflußkochen tropft man bei 20°C 106.8 g (0.59 mol) $\text{Cl}_2\text{BN}(i\text{-Pr})_2$ in 400 ml Hexan zu und kocht 6 h unter Rückfluß. Die tiefblaue Suspension wird am Druckfilter filtriert, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abgezogen und die bei bis $250^\circ\text{C}/0.002$ mbar flüchtigen Anteile des Rückstandes in einer Kühlzelle (-196°C) gesammelt. Die Destillation des Kühlzelleninhalts liefert 12 g (24%) 4 (Sdp. $95^\circ\text{C}/20$ mbar) und anschließende Sublimation des Rückstandes im 4-Kugelrohr 3, von dem nach Umlösen aus Hexan 14.8 g (17%) (Schmp. 102°C) erhalten werden.

3: MS: m/z (%) = E.I. 308 (5) [$\text{M}]^+$, 293 (100) [$\text{M} - \text{CH}_3]^+$; F.I. 308 (100); F.D. 308 (100). – Raman (Feststoff): $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 2156$ cm⁻¹ (stärkste Linie). – NMR (in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$): $\delta^{11}\text{B} = 23.4$ (h/ 2 = 200 Hz, bei 100°C h/2 = 60 Hz), $\delta^{14}\text{N} (100^\circ\text{C}) = -262$ (h/ 2 = 600 Hz). In den ^1H - und ^{13}C -Spektren sind bei 25°C (in CDCl_3) je zwei der vier Isopropylgruppen, bei 100°C (in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$) alle vier Gruppen äquivalent: *i*-Pr No. 1 und 2: $\delta^1\text{H} = 1.15$ (d) und 4.03 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz); $\delta^{13}\text{C} = 22.72$ ($^1\text{J}_{\text{CH}} = 125$ Hz, CH₃) und 48.01 ($^1\text{J}_{\text{CH}} = 133$ Hz, CH). *i*-Pr. No. 3 und 4: $\delta^1\text{H} = 1.16$ (d) und 3.37 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz); $\delta^{13}\text{C} = 23.02$ ($^1\text{J}_{\text{CH}} = 125$ Hz, CH₃) und 44.00 ($^1\text{J}_{\text{CH}} = 133$ Hz, CH). Die jeweiligen Zuordnungen erfolgten durch selektive Entkopplung. $\delta^1\text{H} = 3.71$ (s) und $\delta^{13}\text{C} = 54.15$ ($^1\text{J}_{\text{CH}} = 142.2$ Hz) für OCH₃; $\delta^{13}\text{C} = 108$ (s, br.) für B–C.

$\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}_2$ (308.1) Ber. C 62.34 H 11.04 B 7.01 N 9.09
Gef. C 63.11 H 11.18 B 6.94 N 9.48
Molmasse 340 (kryoskop. in Benzol)

4: MS: m/z (%) = E.I. 173 (100) [M^+], 158 (100) [$\text{M} - \text{CH}_3]^+$; F.I. 173 (100). – NMR (in CDCl_3): $\delta^{11}\text{B} = 22.0$. $\delta^1\text{H} = 1.15$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 12H); 3.40 (sept, 2H); 3.55 (s, 6H). $\delta^{13}\text{C} = 23.10$ [CH(CH₃)₂]; 44.26 [CH(CH₃)₂]; 51.64 (OCH₃).

$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{BNO}_2$ (173.1) Ber. C 55.52 H 11.64 N 8.09
Gef. C 55.98 H 11.69 N 8.06

CAS-Registry-Nummern

1: 108594-00-9 / 2: 108594-01-0 / 3: 108594-02-1 / 4: 108594-03-2 / $\text{Cl}_2\text{BN}(i\text{-Pr})_2$: 44873-49-6 / Naphthalin: 91-20-3 / Acenaphthylen: 208-96-8 / 1-Methylnaphthalin: 90-12-0

- ¹ M. Jones, R. A. Moss, *Carbenes*, Vol. 1 und 2, J. Wiley and Sons, New York-London-Sydney-Toronto 1973.
- ² W. Kirmse, *Carbene, Carbenoide und Carbenanaloge*, Verlag Chemie, Weinheim 1971.
- ³ Z. B.: E. Ciganek, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 1149.
- ⁴ Z. B.: K. Hafner, W. Kaiser, R. Puttner, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 3953.
- ⁵ Siehe S. M. van der Kerk, P. H. M. Budzelaar, A. L. M. van Eekeren, G. J. M. van der Kerk, *Polyhedron* **3** (1984) 271, und die dort zitierte Literatur.
- ⁶ R. Schlögl, B. Wrackmeyer, *Polyhedron* **4** (1985) 885.
- ⁷ G. E. Herberich, H. Ohst, H. Mayer, *Angew. Chem.* **96** (1984) 975; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 969.
- ⁸ O. M. Nefedov, S. P. Kolesnikov, A. I. Iosse, *J. Organomet. Chem. Rev. Library* **5** (1977) 181.
- ⁹ Siehe R. Köster, in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. XIII/3a, S. 2–4, Georg Thieme Verlag, Stuttgart und New York 1982.
- ¹⁰ B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **37** (1982) 788.
- ¹¹ W. Clegg, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **37** (1981) 22.
- ¹² *SHELXS*, G. M. Sheldrick, Göttingen 1986.
- ¹³ Siehe W. J. Lafferty, J. J. Ritter, *J. Mol. Spectrosc.* **38** (1971) 181.
- ¹⁴ J. F. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **74** (1952) 1219.

[68/87]