

Darstellung und Eigenschaften von Diborheterocyclen

Wolfgang Haubold* und Armin Gemmler

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart,
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 8. Februar 1980

Von den bifunktionellen Molekülen $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{S}, \text{NCH}_3$ bzw. $\text{NCH}_3 - \text{NCH}_3$; **2a–c**) und den Diborylverbindungen $\text{Cl}_2\text{B} - \text{CR} = \text{CR} - \text{BCl}_2$ ($\text{R} = \text{H}$ **1a** und $\text{R} = \text{CH}_3$ **1b**) bzw. $\text{Cl}_2\text{B} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{BCl}_2$ ausgehend wurden die Ringverbindungen **3a–c** und **4** hergestellt. Die Eigenschaften der fünf- und sechsgliedrigen Ringe mit 4 π - und 6 π -Elektronen werden verglichen.

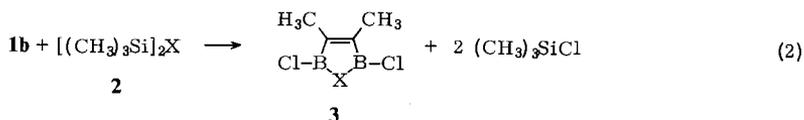
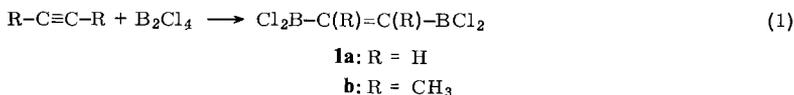
Preparation and Properties of Diboron Heterocycles

Starting from the bifunctional molecules $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{S}, \text{NCH}_3$ or $\text{NCH}_3 - \text{NCH}_3$; **2a–c**) and the diboryl compounds $\text{Cl}_2\text{B} - \text{CR} = \text{CR} - \text{BCl}_2$ ($\text{R} = \text{H}$ **1a** and $\text{R} = \text{CH}_3$ **1b**) and $\text{Cl}_2\text{B} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{BCl}_2$, respectively, the ring compounds **3a–c** and **4** were prepared. The properties of the five- and six-membered ring systems with 4 π - and 6 π -electrons are compared.

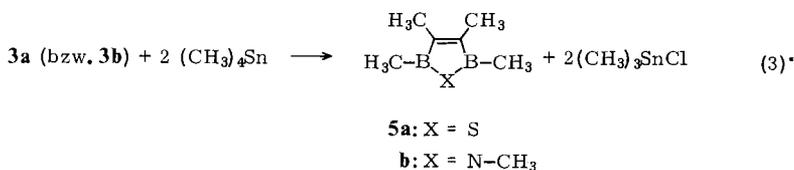
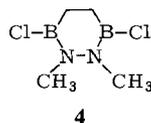
Von diborylierten Ethanen ausgehend lassen sich mit 1,1-bifunktionellen Molekülen Diborolane synthetisieren¹⁾. Mit Hilfe dieses Reaktionsprinzips versuchten wir, Borheterocyclen mit unterschiedlicher π -Elektronenzahl und 5 bzw. 6 Ringatomen herzustellen und ihre Eigenschaften zu untersuchen. Die bisher bekannten Ringsysteme dieser Art sind zusammenfassend beschrieben worden^{2,3)}. Als Ausgangssubstanz setzten wir die aus Alkinen und B_2Cl_4 erhältlichen Diborylethene **1a** und **b** ein.

Während sich **1a** problemlos herstellen läßt, muß bei der Synthese von **1b** ein äquimolares Gemisch von B_2Cl_4 und 2-Butin bei tiefen Temperaturen zur Reaktion gebracht werden, um die ausschließliche Bildung von Polymerprodukten zu vermeiden. **1b** zerfällt – auch bei -80°C – langsam in BCl_3 und nicht flüchtige Rückstände. Bei der gleichen Reaktion war früher⁴⁾ – mit einem Überschuß an 2-Butin – als einzige flüchtige Komponente Hexamethylbenzol isoliert worden.

Setzt man **1a** oder das partiell methylierte Derivat $\text{CH}_3\text{B}(\text{Cl}) - \text{CH} = \text{CH} - \text{B}(\text{Cl})\text{CH}_3$ mit Hexamethyldisilathian (**2a**) oder Heptamethyldisilazan (**2b**) um, so bilden sich polymere Produkte und Chlortrimethylsilan. Ein Thiadiborolen ist zwar spektroskopisch nachweisbar, kann aber nicht in Substanz isoliert werden. **1b** und **2a** bzw. **2b** reagieren dagegen gemäß Gl. (2) in guten Ausbeuten zu den Diborolenen **3a** und **b**. Bei Verwendung von 1,2-Dimethyl-1,2-bis(trimethylsilyl)hydrazin (**2c**) als 1,2-bifunktionellem Molekül wird das Sechsringmolekül 3,6-Dichlor-1,2,3,6-tetrahydro-1,2,4,5-tetramethyl-1,2,3,6-diazadiborin (**3c**) gebildet. Zum Vergleich wurde aus $\text{Cl}_2\text{B} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{BCl}_2$ und dem Hydrazinderivat **2c** 3,6-Dichlorhexahydro-1,2-dimethyl-1,2,3,6-diazadiborin (**4**) synthetisiert.



	X	
2a	S	3a
2b	N-CH ₃	3b
2c	H ₃ C-N-N-CH ₃	3c



3a und **b** lassen sich mit Tetramethylzinn in die Diborolene **5a** und **b** umwandeln; die Endprodukte können nicht vollständig getrennt werden. Die Methylierung der Boratome von **3c** gelang weder mit Tetramethylzinn noch mit Methylolithium. Der alternative Reaktionsweg, die Heterocyclen **5** von partiell methyliertem Diborylethen $\text{H}_3\text{C}-\text{B}(\text{Cl})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{B}(\text{Cl})\text{CH}_3$ ausgehend zu gewinnen, läßt sich wegen der Instabilität der Diborylverbindung nicht verwirklichen. Aus 1,2-Bis(chlormethylboryl)ethen spalten sich leicht CH_3BCl_2 und $(\text{CH}_3)_2\text{BCl}$ ab.

Versuche, ein Sauerstoffatom oder einen R-P-Rest als weiteres Ringglied einzuführen, blieben erfolglos; im ersten Fall erwies sich $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{O}$ als zu reaktionsträge, während die Verwendung von Dimethylether und AlCl_3 zur Bildung von CH_3Cl , BCl_3 , CH_3BCl_2 und polymeren Anteilen führte. Im zweiten Fall war ein eindeutiger Reaktionsablauf nur bis zur Adduktbildung zum Tris(trimethylsilyl)phosphan-Boran zu beobachten.

Die Instabilität der aus **1a** und **2** erwarteten Diborolene könnte auf die durch zwei Borylliganden erhöhte Reaktivität der $(-\text{CH}=\text{C})$ -Gruppe zurückgeführt werden. In **1a** zeigen die Protonen die ungewöhnliche chemische Verschiebung $\delta = 6.94^5$. Alle Ringverbindungen **3** besitzen gegenüber den linearen Diborylsulfanen bzw. Diborylaminen eine größere thermische Stabilität. Die Cl-Liganden in **3a** und **b** lassen sich mit $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ gegen Methylgruppen austauschen, eine Reaktion, die bei Diborolanen zu weitgehender Ringsprengung führte¹⁾. **3a** und **b** kristallisieren in Nadeln und liegen offensichtlich im festen Zustand ähnlich wie 2,5-Diod-3,4-diethyl- Δ^3 -1,2,5-thiadiborolen⁶⁾ über einen B_2S_2 - bzw. B_2N_2 -Vierring verknüpft als Dimere vor. Nach NMR- und massenspektroskopischen Messungen ist **3a** in Lösung und gasförmig monomer, während bei den Verbindungen **3b**, **5a** und **b** die ¹¹B-NMR-Spektren auch das Vorliegen von vierfach koordinierten

dinierten Boratomen, d. h. geringe Anteile an Dimeren, in Lösung anzeigen. **3b** kann im festen Zustand bei Raumtemperatur gelagert werden, in Lösung zersetzt es sich dagegen, u. a. in $\text{Cl}_3\text{B}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_3$. Dieser Zerfall entspricht der bekannten Zersetzung von Diborylaminen. Die im experimentellen Teil im einzelnen aufgeführten spektroskopischen Daten von **3a** und **b** liegen im Erwartungsbereich. Im Massenspektrum von **3a** findet man neben dem Molekülpeak das Fragment $(\text{M} - \text{SBCl})^+$ – vgl. Lit.³⁾ – und in **3b** entsprechend $(\text{M} - \text{CH}_3\text{NBCl})^+$, während bei Diborolanen¹⁾ neben M^+ hauptsächlich $(\text{M} - \text{C}_2\text{H}_4)^+$ als Bruchstück auftrat.

Diazadiborine wie **3c** sind zu Benzol- und Borazinverbindungen isoelektronisch. Beim Vergleich der Eigenschaften von **4** mit denen von **3c** wird der Übergang vom 4 π - zum 6 π -System erkennbar, auch wenn bei **3c** keine vollständige Delokalisierung der π -Elektronen angenommen werden kann. Beide Verbindungen sind bei Raumtemperatur Festkörper. Während sich **4** jedoch nach seiner Entstehung in Lösung vollständig dimerisiert, liegt **3c** zum größten Teil in monomerer Form vor. Das ^{11}B -NMR-Signal verschiebt sich beim Übergang von **4** zu **3c** um 9 ppm zu höherem Feld. Bei den nicht cyclischen Boranen $\text{H}_2\text{C} = \text{CH} - \text{B}(\text{Br})\text{N}(\text{CH}_3)_2$ und $\text{H}_3\text{C} - \text{B}(\text{Br})\text{N}(\text{CH}_3)_2$ beträgt diese Differenz nur 3 ppm⁷⁾. Die Einbindung der Boratome von **3c** in einen Sechsring kann den größeren Unterschied allein nicht erklären, eine π -Delokalisierung trägt sicher teilweise zur Hochfeldverschiebung bei. Eine erhöhte Stabilität von **3c** gegenüber **4** ist im Massenspektrum erkennbar, das für **3c** bei 20 eV beinahe ausschließlich aus M^+ und $(\text{M} - \text{CH}_3)^+$ -Ionen besteht; M^{2+} -Ionen, wie sie in Benzol- und Borazinspektren auftreten, werden nicht beobachtet.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit mit Personal- und Sachmitteln.

Experimenteller Teil

Die Experimente wurden in einer Standardhochvakuumapparatur⁸⁾ und in gut getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die bei schwerflüchtigen Verbindungen notwendigen Modifizierungen sind an anderer Stelle beschrieben⁹⁾. Die Ausgangsverbindungen B_2Cl_4 ¹⁰⁾, $\text{Cl}_2\text{B} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{BCl}_2$ ⁵⁾, $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NCH}_3$ ¹¹⁾, $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{S}$ ¹²⁾ und $(\text{CH}_3)_3\text{Si} - \text{N}(\text{CH}_3) - \text{N}(\text{CH}_3) - \text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ¹³⁾ wurden nach Literaturangaben hergestellt. Alle weiteren Substanzen waren handelsübliche Chemikalien.

Massenspektren: Massenspektrometer 111 und z. T. 711 der Firma Varian MAT. Es sind jeweils nur m/e -Werte für die Ionen mit ^{11}B - und ^{35}Cl -Isotopen angegeben. Berechnete und gefundene Intensitäten der Signale für die verschiedenen Isotopenkombinationen ($^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ und $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$) stimmen überein. – Schwingungsspektren: Perkin-Elmer IR-Spektrophotometer Modell 457, Coderg Raman-Spektrophotometer PH 0, Anregung durch die blaue Linie (4880 Å) eines Argonlasers. – Kernresonanzspektren: ^1H -NMR: WP 60, ^{11}B -NMR: WP 80 der Firma Bruker AG. Die $\delta(^1\text{H})$ - und $\delta(^{11}\text{B})$ -Werte sind auf Tetramethylsilan bzw. Bortrifluorid-etherat als externe Standards bezogen. Positives Vorzeichen bedeutet in allen Fällen eine Tieffeldverschiebung relativ zum Standard.

2,3-Bis(dichlorboryl)-cis-2-buten (1b): Auf 1.83 g (11.3 mmol) B_2Cl_4 werden bei -196°C 0.61 g (11.3 mmol) 2-Butin kondensiert. Man bringt die Mischung auf -80°C und startet die Reaktion durch kurzes Erwärmen mit der Hand. Das gelbliche Produktgemisch wird, soweit es

flüchtig ist, in die Vakuumapparatur gepumpt und durch fraktionierende Kondensation in BCl_3 (-196°C -Falle), **1b** (-80°C -Falle) und schwerer flüchtige Anteile getrennt. Beim Aufbewahren bei -80°C zerfällt zuvor farbloses **1b** in BCl_3 und gelblich gefärbte Rückstände. Ausb. 1.65 g (68%). Dampfdruck bei 25°C 4 Torr.

NMR: $\delta(^{11}\text{B}) = 51.4$; $\delta(^1\text{H})$ (in CDCl_3) = 1.96. – IR (flüss.): 3080 sh, 3000 sh, 2930 s, 2870 m, 2530 w, 1630 sh, 1575 s-vs, 1440 s, 1380 s, 1360 sh, 1265 vs, 1180 s-vs, 1050 sh, 1010 sh, 960 vs, 890 vs, 840 m, 765 w, 635 s, 595 s, 520 s, 490 w, 440 m, 380 cm^{-1} m. – Raman (flüss.): 2920 s, 2862 w, 1578 vs, 1444 w, 1380 m, 1360 m, 1270 m-s, 1185 w, 1060 w, 1015 w-m, 970 w, 893 w, 840 vw, 642 vw, 595 w-m, 524 m-s, 492 w, 443 vs, 386 m, 335 w-m, 240 m, 208 m, 172 s, 105 cm^{-1} m-s.

2,3-Bis(chlormethylboryl)-cis-2-buten: Nach der Vereinigung von $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ und **1b** im Molverhältnis 2 : 1 kann eine Mischung von $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ und $\text{H}_3\text{C}-\text{B}(\text{Cl})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{B}(\text{Cl})\text{CH}_3$ abgepumpt und kernresonanzspektroskopisch untersucht, das Boran aber nicht rein isoliert werden. – NMR: $\delta(^{11}\text{B}) = 62.3$; $\delta(^1\text{H})$ (in CDCl_3): 1.79 ($\text{CH}_3\text{C}=\text{}$), 1.00 (CH_3B), 0.64 ($(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$).

2,5-Dichlor-3,4-dimethyl- Δ^3 -1,2,5-thiadiborolen (3a): 0.32 g (1.48 mmol) **1b** und 0.23 g (1.3 mmol) **2a** werden bei -196°C aufeinander kondensiert und langsam aufgetaut. Es fällt ein Feststoff an, der sich bei weiterem Erwärmen mit der Hand verflüssigt und beim Abkühlen auf Raumtemp. wieder in gelblichen Nadeln kristallisiert. Chlortrimethylsilan und nicht umgesetztes Ausgangsmaterial werden bei 20°C abgepumpt, und **3a** wird durch Sublimation gereinigt. Ausb. 0.18 g (77%).

NMR: $\delta(^{11}\text{B}) = 62.9$; $\delta(^1\text{H})$ (in CDCl_3) = 1.94. – IR (gesätt. Lösung in CCl_4): 2980 sh, 2918 m, 2855 w, 1568 s, 1432 m, 1371 m, 1322 vw, 1270 s, 1242 sh, 1236 s, 1084 m, 1000 m, 952 vs, 860 sh, 842 s, 530 sh, 522 cm^{-1} , m. – Raman (oberhalb 800 cm^{-1} gesätt. Lösung in CCl_4): 2920 s, 2852 w, 1568 vs, 1438 w, 1372 m, 1271 w, 1235 w, 1005 w, 957 w, 859 vw, 845 w. (unter 500 cm^{-1} gesätt. Lösung in Benzol): 484 vs, 432 vw, 404 vw, 385 vw, 318 m, 290 m-w, 196 cm^{-1} w. – MS (20 eV): $m/e = 178$ (60%, M^+), 142 (5, $\text{M} - \text{HCl}$), 100 (100, $\text{M} - \text{SBCl}$).

$\text{C}_4\text{H}_6\text{B}_2\text{Cl}_2\text{S}$ (178.6) Ber. B 12.1 Cl 39.6 Gef. B 11.0 Cl 37.8

2,3,4,5-Tetramethyl- Δ^3 -1,2,5-thiadiborolen (5a): 0.28 g (1.6 mmol) Tetramethylzinn und 0.15 g (0.8 mmol) **3a** reagieren bei Raumtemp. in ca. 12 h zu $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ und der methylierten Ringverbindung. Das Alkylzinnchlorid konnte nicht vollständig abgetrennt werden. – NMR: $\delta(^{11}\text{B}) = 65$ (monomer) sowie 65 und 5 (dimer); $\delta(^1\text{H}) = 1.85$ ($\text{CH}_3\text{C}=\text{}$), 0.96 (CH_3B) monomer.

2,5-Dichlor-1,3,4-trimethyl- Δ^3 -1,2,5-azadiborolen (3b): Auf 1.66 g (7.7 mmol) **1b** werden bei -196°C 1.35 g (7.8 mmol) **2b** kondensiert. Man taut langsam mit Handwärme auf, bis Reaktion stattfindet, und entfernt dann unverzüglich gebildetes Chlortrimethylsilan, da sonst der Zerfall von **3b** in Borazin einsetzt. **3b** kristallisiert in farblosen Nadeln, es kann bei Raumtemp. sublimiert werden. Ausb. 1.1 g (82%).

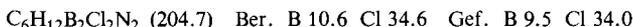
NMR: $\delta(^{11}\text{B}) = 46$ (in CDCl_3) (monomer) sowie 46 und 5.9 (dimer, ca. 5% bei 10% CDCl_3 -Lösung); $\delta(^1\text{H}) = 2.75$ (CH_3N), 1.74 ($\text{CH}_3\text{C}=\text{}$). – IR (gesätt. Lösung in CCl_4): 2960 sh, 2950 m, 2910 w, 2858 w-m, 1580 m, 1460 sh, 1444 s, 1380 s-vs, 1370 s-vs, 1305 sh, 1275 vs, 1240 w, 1200 w, 1092 s, 1060 s-vs, 1030 w, 948 m, 938 s, 850 w, 679 m, 628 w, 604 s, 560 w, 480 w, 400 cm^{-1} w. – Raman (oberhalb 800 cm^{-1} gesätt. Lösung in CCl_4): 2950 w, 2914 s, 2860 w, 1584 vs, 1540 sh, 1464 vw, 1445 w, 1374 m, 1288 w, 1275 sh, 1060 vw, 1030 vw, 1002 vw, 948 w, 936 w-m, 852 vw; (unter 700 cm^{-1} gesätt. Lösung in Benzol): 680 vw, 510 s, 483 w, 435 vw, 400 w-m, 355 s, 290 cm^{-1} vw. – MS (20 eV): $m/e = 175$ (100%, M^+), 160 (33, $\text{M} - \text{CH}_3$), 147 (44, $\text{M} - 28$; „ B_2Cl_2 “-Muster), 139 (23, $\text{M} - \text{HCl}$), 136 (20, $\text{M} - 39$; „ BCl_2 “-Muster), 112 (18, „ B_2Cl “-Muster), 100 (46, „ BCl “-Muster), 93 (25), 54 (42), 36 (43, HCl).

$\text{C}_3\text{H}_9\text{B}_2\text{Cl}_2\text{N}$ (175.6) Ber. B 12.3 Cl 40.4 Gef. B 11.2 Cl 40.2

1,2,3,4,5-Pentamethyl- Δ^3 -1,2,5-azadiborolen (**5b**) wurde analog **5a** nicht rein erhalten. – NMR: $\delta(^{11}\text{B})$ (in CDCl_3) = 53.6 (monomer) sowie 53.6 und 7.6 (dimer).

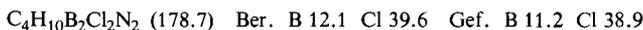
3,6-Dichlor-1,2,3,6-tetrahydro-1,2,4,5-tetramethyl-1,2,3,6-diazadiborin (**3c**): 0.86 g (4.0 mmol) **1b**, 5 ml tiefsiedender Petrolether und 0.81 g (4.0 mmol) **2c** werden bei -196°C schichtweise zusammenkondensiert. Beim langsamen Auftauen tritt zwischen -80°C und Raumtemp. leichte Gelbfärbung ein, es fallen farblose nadelförmige Kristalle aus. Lösungsmittel und die erwartete Menge $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ lassen sich leicht abpumpen, das Produkt wird aus Petrolether umkristallisiert. Ausb. 0.74 g (90%).

NMR: $\delta(^{11}\text{B})$ = 30 (monomer) sowie 30 und 6.5 (dimer); $\delta(^1\text{H})$ = 3.57 (CH_3N), 2.06 ($\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$). – IR (gesätt. Lösung in CCl_4): 3180 sh, 3140 m, 2950 sh, 2922 s, 2860 w, 2360 w, 1578 w, 1555 sh, 1540 w, 1508 w, 1490 w, 1465 sh, 1450 m, 1395 sh, 1370 s, 1305 sh, 1295 s, 1250 s-m, 1160 s, 1130 s, 1093 s, 1020 vs, 1000 sh, 970 s, 939 w, 875 w, 850 w, 688 w, 605 w, 570 m-s, 480 sh, 466 sh, 458 s, 418 vw, 396 cm^{-1} w. – Ein Ramanspektrum ließ sich wegen Kristallausfällungen nicht vermessen. – MS (20 eV): m/e = 204 (100%, M^+), 189 (11, $\text{M} - \text{CH}_3$), alle anderen Signale unter 3% rel. Int.



3,6-Dichlorhexahydro-1,2-dimethyl-1,2,3,6-diazadiborin (**4**): 0.89 g (4.7 mmol) $\text{Cl}_2\text{B}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{BCl}_2$ werden zu einer Lösung von 0.98 g (4.8 mmol) **2c** in 2 ml tiefsiedendem Petrolether kondensiert. Beim Auftauen fällt ein weißer Feststoff aus, der sich unter Bildung von zwei Phasen wieder auflöst. Bei einsetzender Homogenität werden die flüchtigen Bestandteile abgepumpt. **4** dimerisiert nach kurzer Zeit vollständig und kann aus Petrolether umkristallisiert werden. Es wird mit Benzol als Transportlösungsmittel umgefüllt. Ausb. 0.72 g (85%).

NMR: $\delta(^{11}\text{B})$ = 39 (monomer) sowie 39 und 9.8 (dimer); $\delta(^1\text{H})$ = 3.3 (CH_3N), 1.17 (CH_2B) (monomer); 3.15; 3.05; 3.0; 2.9 (CH_3N), 1.17 strukturiert (CH_2B) (dimer), vermutlich *cis*- und *trans*-ständige NCH_3 -Gruppen am Vierring. – MS (70 eV): m/e = 178 (100%, M^+), 163 (32, $\text{M} - \text{CH}_3$), 149 (53, $\text{M} - \text{NCH}_3$), 122 (46, „ B_2Cl_2 “-Muster), 93 (20), 78 (Benzol), 64 (45), 36 (48, HCl), 29 (25), 27 (22).



Literatur

- 1) W. Haubold und U. Kraatz, Chem. Ber. **112**, 1083 (1979).
- 2) Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Erg.-Werk zur 8. Aufl., Bd. 19 und 22, Borverbindungen Teil 3 und 4, Springer Verlag, Heidelberg 1975.
- 3) W. Siebert, R. Full, J. Edwin und K. Kinberger, Chem. Ber. **111**, 823 (1978).
- 4) H. K. Saha, L. J. Glicenstein und G. Urry, J. Organomet. Chem. **8**, 37 (1967).
- 5) W. Haubold und J. Weidlein, Z. Anorg. Allg. Chem. **406**, 171 (1974).
- 6) F. Zettler, H. Hess, W. Siebert und R. Full, Z. Anorg. Allg. Chem. **420**, 285 (1976).
- 7) H. Nöth und B. Wrackmeyer, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds, S. 55 u. 230, Springer Verlag, Heidelberg 1978.
- 8) D. F. Shriver, The Manipulation of Air Sensitive Compounds, McGraw-Hill, New York 1967.
- 9) A. Gemmler, Dissertation, Univ. Stuttgart 1979.
- 10) A. G. Massay, D. S. Urry und A. K. Holliday, J. Inorg. Nucl. Chem. **28**, 365 (1966).
- 11) R. Osthoff und S. Kantor, Inorg. Synth. **5**, 58 (1957).
- 12) G. Urry und E. L. Louis, Inorg. Chem. **7**, 1253 (1968).
- 13) U. Wannagat und M. Schlingmann, Z. Anorg. Allg. Chem. **406**, 7 (1974).