

# 3,4-Dimethylenborolane und 3,7-Diborabicyclo[3.3.0]oct-1(5)-ene<sup>[1]</sup>

Gerhard E. Herberich\*, Uwe Eigendorf und Ulli Englert

Institut für Anorganische Chemie, Technische Hochschule Aachen,  
D-52056 Aachen

Eingegangen am 18. Januar 1994

**Key Words:** Borolanes / Boroles, 2,5-dihydro / 3,7-Diborabicyclo[3.3.0]oct-1(5)-enes / 2,5-Diborapentalenes, 1,2,3,4,5,6-hexahydro-

## 3,4-Dimethylenborolanes and 3,7-Diborabicyclo[3.3.0]oct-1(5)-enes

The tetramethyleneethane derivative  $K_2[C_2(CH_2)_4]$  which is readily prepared from 2,3-dimethylbutadiene by metallation with the Lochmann-Schlosser base reacts with  $BCl_2(NR_2)$  ( $R = Me, Et, iPr$ ) to give the highly reactive, liquid 1-(dialkylamino)-3,4-dimethylenborolanes (**3**). These dienes react with activated magnesium to give soluble magnesium ad-

ducts **5** which upon treatment with  $BCl_2(NR_2)$  ( $R = Me, iPr$ ) yield crystalline 3,7-bis(dialkylamino)-3,7-diborabicyclo[3.3.0]oct-1(5)-enes (**4**). The crystal structure of the dimethylamino compound **4a** was determined by X-Ray-diffraction. The molecule of **4a** shows crystallographic  $C_{2h}$  symmetry with an almost perfectly planar skeleton.

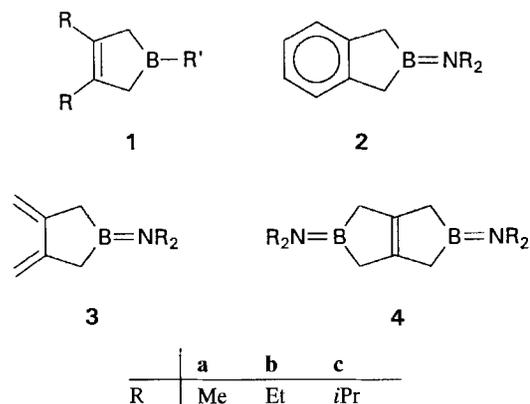
Die cyclisierende Borylierung von Dicarbanionen hat sich in den letzten Jahren zu einer effizienten Standardmethode für die Darstellung ungesättigter Bora- und Diboracarbocyclen entwickelt. Praktische Synthesen der 3-Borolene<sup>[2]</sup>, der 2-Boraindane<sup>[3]</sup> und zahlreicher Diboracarbocyclen<sup>[4]</sup> sind hierfür eindrucksvolle Belege.

Zwei Wege zur Erzeugung von Dicarbanionen stehen im Vordergrund. Einige olefinische Systeme mit nicht zu hoch liegendem LUMO können durch Magnesium reduziert werden. So liefern Butadien und 2,3-Dimethylbutadien mit Mg in THF schwerlösliche Magnesium-2-butendiide,  $Mg(2,3-R_2C_4H_4)(THF)_2$  ( $R = H$ <sup>[5]</sup>,  $Me$ <sup>[6]</sup>), die mit Organobordihalogeniden oder (Dialkylamino)bordihalogeniden die entsprechenden 3-Borolene (**1**) liefern<sup>[2]</sup>. Zum zweiten können manche ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit der Lochmann-Schlosser-Base<sup>[7]</sup> doppelt metalliert werden. So kann *ortho*-Xylol durch doppelte Metallierung und anschließende cyclisierende Borylierung in 2-Boraindane (**2**) übergeführt werden<sup>[3]</sup>. Wir zeigen in dieser Arbeit, wie mit diesen Methoden ausgehend von 2,3-Dimethylbutadien 3,4-Dimethylenborolane (**3**) and 3,7-Diborabicyclo[3.3.0]oct-1(5)-ene (**4**) dargestellt werden können.

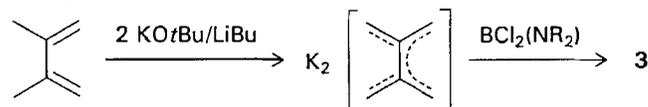
### 1-(Dialkylamino)-3,4-dimethylenborolane (**3**)

Die Tetramethylenethan-Verbindung  $K_2[C_2(CH_2)_4]$  ist durch Kaliiierung von 2,3-Dimethylbutadien zugänglich<sup>[8]</sup> und läßt sich, wie schon kurz berichtet<sup>[9]</sup>, durch Kondensation mit Dichlor(dialkylamino)boranen  $BCl_2(NR_2)$  ( $R = Me, Et, iPr$ ) in die 1-(Dialkylamino)-3,4-dimethylenborolane (**3**) überführen (Schema 1). Diese Verbindungen sind farblose, luft- und feuchtigkeitsempfindliche, leicht polymerisierende Flüssigkeiten. Die Neigung zur Polymerisation nimmt mit wachsender Größe des Alkyls R ab.

Wenn die Synthesebedingungen und insbesondere die Stöchiometrie nicht genau eingehalten werden, treten Nebenprodukte auf, deren Identität aufgrund ihrer <sup>11</sup>B-NMR-



Schema 1



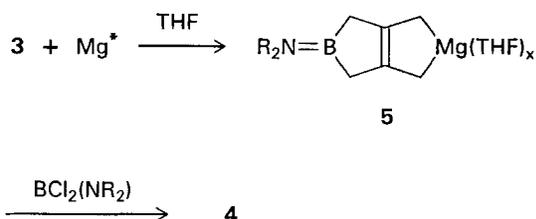
Signale<sup>[10]</sup> vermutet werden kann. Man findet bei unvollständiger Metallierung des 2,3-Dimethylbutadiens ein Monoborylierungsprodukt  $[CH_2=CMeC(=CH_2)CH_2BCl(NR_2)]$  (?), bei Verwendung von überschüssigem Butyllithium Butylbor-Verbindungen  $[Bu_2BNR_2]$  und  $BuBCl(NR_2)$  (?) und bei ungenügendem Auswaschen des Lithium-*tert*-butylats *tert*-Butoxybor-Verbindungen  $[tBuOBCl(NR_2)]$  und  $(tBuO)_2B(NR_2)$  (?). Nur wenn diese Nebenprodukte nicht anwesend sind, lassen sich die Produkte **3** einfach durch Kondensation in eine Vorlage (gutes Vakuum, Raumtemperatur) in guter Ausbeute gewinnen.

### 3,7-Diborabicyclo[3.3.0]oct-1(5)-ene (**4**)

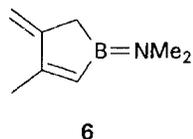
Die 3,4-Dimethylenborolane **3** reagieren wie Diene mit Magnesium in THF zu löslichen, vermutlich monomeren Magnesium-Derivaten **5**. Die Kondensation mit Dichlor-

(dialkylamino)boranen  $\text{BCl}_2(\text{NR}_2)$  ( $\text{R} = \text{Me}, i\text{Pr}$ ) liefert die entsprechenden Bicyclen **4** als farblose, gut kristallisierende Festkörper, die wie 3-Borolene luft- und feuchtigkeitsempfindlich sind (Schema 2). Es ist übrigens nicht möglich, ein unsymmetrisches Derivat **4** mit einer  $\text{B}-\text{NMe}_2$ - und einer  $\text{B}-\text{N}i\text{Pr}_2$ -Gruppierung darzustellen; stattdessen werden durch Austausch der Amino-Gruppen **4a** und **4c** nebeneinander gebildet.

Schema 2



Bei sonochemischer Aktivierung des Magnesiums<sup>[11]</sup> tritt in der Dimethylamino-Reihe (nicht dagegen in der Diisopropylamino-Reihe) als Nebenreaktion eine Isomerisierung von **3a** zu 3-Methyl-4-methylen-2-borolen (**6**) ein.



### Struktur von **4a**

Die Dimethylamino-Verbindung **4a** kristallisiert in der Raumgruppe  $C2/m$  ( $C_{2h}^3$ , Nr. 12) mit  $Z = 2$ , d.h. mit einem viertel Molekül in der asymmetrischen Einheit (Abb. 1). Die Molekülschwerpunkte besetzen die Wyckoff-Positionen 2c; die Moleküle zeigen somit kristallographische  $C_{2h}$ -Symmetrie. Die Bor- und Stickstoff-Atome liegen auf der Spiegelebene und die Atome C2 und C2' auf der zweizähligen Achse. Aufgrund der hohen Molekülsymmetrie umfaßt das Strukturmodell bei hoher Verfeinerung aller Atome nur 82 Parameter.

Das Molekül zeigt über seine kristallographische Symmetrie hinaus in sehr guter Näherung  $D_{2h}$ -Symmetrie mit einem praktisch planaren Gerüst der Nichtwasserstoffatome (größte vertikale Auslenkung 2.6 pm für B und B'). Der Abstand C1-B von 159.6(1) pm weist die für Allylboran-Strukturen geringe, aber typische Verlängerung durch hyperkonjugative Bindungsschwächung auf<sup>[4b]</sup>. Der Abstand B-N von 138.7(1) pm ist etwas kürzer als der typischer Aminoborane (141 pm)<sup>[12]</sup>. Für das nahe verwandte 1-(Diisopropylamino)-3,4-dimethyl-3-borolen sind übrigens für die Abstände fast identische Werte beobachtet worden [C-B 159.6(2) und 159.8(2), B-N 139.0(2) pm]<sup>[13]</sup>.

In Übereinstimmung mit dem Ergebnis der Strukturanalyse zeigt der Bicyclus **4a** in seinen NMR-Spektren  $D_{2h}$ -Symmetrie. Bei der Diisopropylamino-Verbindung **4c** wird die Symmetrie durch behinderte Rotation der Isopropyl-Gruppen (mit  $\Delta G^\ddagger = 46 \pm 2$  kJ/mol) erniedrigt, erkennbar an einer Signalverdopplung in den Tieftemperatur-<sup>13</sup>C-NMR-Spektren.

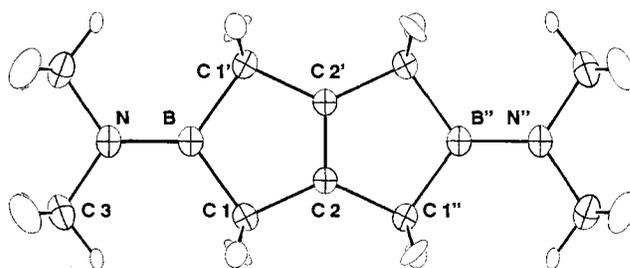


Abb. 1. Molekülstruktur von **4a** mit Atomnummerierung, Bindungslängen [pm] und ausgewählte Bindungswinkel [°]:

C2-C2'	132.8(2)	C1-H1a	103(1)
C2-C1	150.73(8)	C1-H1b	102(1)
C1-B	159.6(1)	C3-H3a	99(1)
N-B	138.7(1)	C3-H3b	102(1)
N-C3	145.0(1)	C3-H3c	101(1)
C2'-C2-C1	114.64(4)	C2-C1-H1a	112.9(7)
C1-C2-C1'	130.71(8)	C2-C1-H1b	112.2(7)
C2-C1-B	101.29(5)	H1a-C1-H1b	103.0(9)
C1-B-C1'	108.12(8)	B-C1-H1a	114.3(6)
N-B-C1	125.93(4)	B-C1-H1b	113.7(7)
C3-N-B	123.58(6)		
C3-N-C3'	112.8(1)		

Diese Arbeit wurde durch die Volkswagen-Stiftung und den Fonds der Chemischen Industrie großzügig gefördert.

### Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Stickstoff als Schutzgas mit wasser- und sauerstofffreien Lösungsmitteln durchgeführt. Kieselgur wurde bei 300°C ausgeheizt. – NMR: WP-80 PFT (<sup>1</sup>H, 80 MHz) und WH-270 PFT (<sup>13</sup>C, 67.88 MHz), Bruker; ferner VXR 500 (<sup>1</sup>H, 500 MHz; <sup>13</sup>C, 125.7 MHz), Varian; JNM-PS-100 (<sup>11</sup>B, 32.08 MHz), Jeol. – MS: Varian MAT CH-5-DF (nominelle Elektronenenergie 70 eV). – Ultraschallbad: Bandelin Sonorex Super RK 106 (HF-Leistung 120/240 W, HF-Frequenz 85 KHz).

*1-(Dimethylamino)-3,4-dimethylenborolan (3a)*: Zu einer Suspension von 43.0 g (384 mmol) KOtBu in 300 ml Hexan gibt man bei 0°C in 20 min unter Rühren 400 mmol LiBu (2.5 M, in Hexan), erwärmt auf Raumtemp. und rührt noch 30 min. Dann tropft man bei 0°C 16.0 g (22.0 ml, 195 mmol) 2,3-Dimethylbutadien in 60 min zu und rührt noch 3 h bei 20°C. Der orangefarbene Feststoff wird abfiltriert, dreimal mit 300 ml Hexan/THF (3:1) sorgfältig gewaschen und schließlich in 300 ml des gleichen Gemisches suspendiert. Dann legt man  $\text{BCl}_2(\text{NMe}_2)$ <sup>[14]</sup> (25.0 g, 200 mmol) in 300 ml Hexan vor und gibt die Suspension des Kalium-Derivats innerhalb von 2 h bei –30°C zu. Die Reaktion wird <sup>11</sup>B-NMR-spektroskopisch kontrolliert; ein Signal bei  $\delta = 30$  soll soeben erkennbar bleiben. Man filtriert das entstandene KCl ab und wäscht dreimal mit 200 ml Hexan. Entfernen des Solvens i. Vak. bei –30°C und Kondensation des Rückstands im Hochvakuum in eine Falle ergibt 14.1 g (53%) **3a** als farbloses Öl; luft-, feuchtigkeits- und wärmeempfindlich. – MS, *m/z* (%): 135 (100) [ $\text{M}^+$ ], 120 (38) [ $\text{M}^+ - \text{Me}$ ]. – <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.27$  und 4.76 (s br,  $\text{CH}_2=$ ), 1.88 (s, 2  $\text{CH}_2\text{B}$ ), 2.73 (s,  $\text{NMe}_2$ ). – <sup>11</sup>B-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 50$ . – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.7 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 152.9$  (C-3/4), 105.3 (3/4-C/2), 26.5 (br, C-2/5), 40.3 ( $\text{NMe}_2$ ).

*1-(Diethylamino)-3,4-dimethylenborolan (3b)*: Darstellung wie für **3a** mit  $\text{BCl}_2(\text{NEt}_2)$ <sup>[15]</sup> (30.6 g, 200 mmol). Die destillative Aufarbeitung liefert 15.9 g (49%) **3b** als farbloses Öl; luft-, feuchtigkeits- und wärmeempfindlich; Sdp. 35–40°C/5 · 10<sup>–4</sup> bar. – MS, *m/z* (%): 163 (93) [ $\text{M}^+$ ], 148 (100) [ $\text{M}^+ - \text{Me}$ ]. – <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.28$  und 4.76 (q,  $\text{CH}_2=$ ) mit <sup>2</sup>J = 2, <sup>4</sup>J = 2 Hz; 1.90

(t br,  $^4J = 2$  Hz, 2 CH<sub>2</sub>B); NEt<sub>2</sub>: 3.04 (q, 2 CH<sub>2</sub>), 1.03 (t, 2 Me),  $^3J = 7$  Hz. – <sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 49. – <sup>13</sup>C-NMR (67.88 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 213 K): δ = 152.9 (s, C-3/4), 105.3 (t, 156, 3/4-CH<sub>2</sub>), 25.6 (t, 118, C-2/5); NEt<sub>2</sub>: 42.8 (t, 136, 2 CH<sub>2</sub>), 15.1 (q, 136, 2 Me).

*1-(Diisopropylamino)-3,4-dimethylenborolan (3c)*: Darstellung wie für **3a** mit BCl<sub>2</sub>(NiPr<sub>2</sub>)<sup>[16]</sup> (37.8 g, 200 mmol). Die destillative Aufarbeitung liefert 20.1 g (53%) **3c** als farbloses Öl; luft-, feuchtigkeits- und etwas wärmeempfindlich; Sdp. 40–45°C/7 · 10<sup>-4</sup> bar. – MS, *m/z* (%): 191 (65) [M<sup>+</sup>], 176 (100) [M<sup>+</sup> – Me]. – <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.28 und 4.77 (q, CH<sub>2</sub>=) mit  $^2J = 2$ ,  $^4J = 2$  Hz; 2.03 (s br,  $^4J = 2$  Hz, 2 CH<sub>2</sub>B); NiPr<sub>2</sub>: 3.51 (sept, 2 CH), 1.15 (d, 4 Me),  $^3J = 7$  Hz. – <sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 49. – <sup>13</sup>C-NMR (67.88 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 213 K): δ = 153.7 und 151.9 (s, C-3/4), 104.9 und 104.7 (t, 160, 3/4-CH<sub>2</sub>), 28.5 und 27.3 (t br, C-2/5); NiPr<sub>2</sub>: 51.8 und 43.8 (d, 130, CH), 23.9 und 21.5 (q, 130, 2 Me).

*3,7-Bis(dimethylamino)-3,7-diborabicyclo[3.3.0]oct-1(5)-en (4a) und 1-(Dimethylamino)-2,3-dihydro-4-methyl-3-methylen-1H-borol (6)*: In einem Kolben mit flachem Boden tropft man zu 15 g Mg-Spänen und 150 ml THF 0.5 g Brombenzol. Nach Anspringen der Reaktion beschallt man im Ultraschallbad 30 min bei voller Leistung, fügt dann 5.4 g (40 mmol) **3a** zu und beschallt weitere 2 h. Das δ(<sup>11</sup>B)-Signal verschiebt sich von 50 (für **3a**) nach 52 (für **5**). Man filtriert und wäscht die Mg-Späne sorgfältig mit kleinen Portionen THF. Die vereinigten Filtrate tropft man zu 5.0 g (40 mmol) BCl<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sup>[14]</sup> in 100 ml Pentan. Dann entfernt man das Solvens bei 10<sup>-2</sup> bar, nimmt in Pentan auf, filtriert und entfernt das Pentan i. Vak. Destillation im Hochvakuum bis 50°C liefert 1.9 g (35%, nicht ganz reines) **6** als farbloses Öl. Man ersetzt nun die Destillationsbrücke durch einen Sublimationsaufsatz; Sublimation bei 100°C liefert **4a** als farblose, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle; Schmp. 157°C.

**4a**: MS, *m/z* (%): 190 (100) [M<sup>+</sup>]. – <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.45 (s, 4 CH<sub>2</sub>B), 2.75 (s, 2 NMe<sub>2</sub>). – <sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 53. – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.7 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 146.8 (2 C=), 23.9 (4 CH<sub>2</sub>B), 40.4 (2 NMe<sub>2</sub>).

**6**: <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.07 (s br, BCH=), 5.02 und 4.92 (nm, CH=), 2.85 und 2.75 (s, NMe), 2.01 (s br, Me), 1.72 (s br, CH<sub>2</sub>B). – <sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 46. – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.7 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 167.2 und 155.1 (C-3/4), 122.3 (C-5), 106.0 (CH<sub>2</sub>=), 22.3 (C-2), 17.3 (4-Me), 40.6 und 40.5 (NMe).

*3,7-Bis(diisopropylamino)-3,7-diborabicyclo[3.3.0]oct-1(5)-en (4c)*: Darstellung wie für **4a** aus 7.6 g (40 mmol) **3c** und 7.4 g (40 mmol) BCl<sub>2</sub>(NiPr<sub>2</sub>)<sup>[16]</sup>, jedoch ohne Destillation und Sublimation. Kristallisation aus Toluol liefert 3.1 g (25%) **4c** als farblose Kristalle; Schmp. 148°C. – MS, *m/z* (%): 302 (31) [M<sup>+</sup>], 287 (60) [M<sup>+</sup> – Me], 44 (100) [C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>]. – <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.54 (s, 4 CH<sub>2</sub>B), NiPr<sub>2</sub>: 3.52 (sept, 4 CH), 1.08 (d, 8 Me),  $^3J = 7.0$  Hz. – <sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 53. – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.7 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 146.5 (2 C=), 25.5 (4 CH<sub>2</sub>B), 48.3 (4 NCH), 23.0 (8 Me). – <sup>13</sup>C-NMR (67.88 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 213 K): δ = 147.2 und 145.6 (s, C=), 25.0 (t, 126, 4 CH<sub>2</sub>B); NiPr<sub>2</sub>: 52.2 (d, 137, 2 CH), 47.1 (d, 135, 2 NCH), 23.8 und 21.5 (q, 127, 4 Me). Tieftemperaturreihe: *T*<sub>C</sub> = 253 K, Δ*v*(NCH) = 585 Hz, Δ*G*<sup>‡</sup> = 47 ± 2 kJ/mol, *T*<sub>C</sub> = 233 K, Δ*v*(NCHMe) = 160 Hz, Δ*G*<sup>‡</sup> = 45 ± 2 kJ/mol, *T*<sub>C</sub> = 228 K, Δ*v*(C=C) = 112 Hz, Δ*G*<sup>‡</sup> = 47 ± 2 kJ/mol. Vgl. z. B. Lit.<sup>[4b]</sup>.

*Strukturbestimmung von Me<sub>2</sub>NB(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>BNMe<sub>2</sub> (4a)*: C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, Molmasse 189.9 g/mol, monoklin, C2/m (Nr. 12)<sup>[17]</sup>, *a* = 895.4(2), *b* = 1205.2(2), *c* = 610.21(8) pm, β = 118.538(9)°,

*V* = 0.5785(4) nm<sup>3</sup>, *Z* = 2, *d*<sub>ber.</sub> = 1.090 g/cm<sup>3</sup>, μ = 4.37 cm<sup>-1</sup>. CAD4-Diffraktometer (Enraf-Nonius), Cu-K<sub>α</sub>-Strahlung (Graphitmonochromator), Kristallgröße 0.7 × 0.4 × 0.3 mm<sup>3</sup>, Meßtemperatur –20°C. Im ω-Scan wurden 2165 Reflexe (5° < Θ < 74°) auf der ganzen Ewaldkugel (–24 < *h* < 24, –32 < *k* < 32, –16 < *l* < 16) vermessen, von denen 596 symmetrieunabhängige mit *I* > 1.0σ(*I*) zur Verfeinerung (82 Parameter) benutzt wurden. Die Strukturlösung<sup>[18]</sup> erfolgte mit Direkten Methoden (MULTAN)<sup>[19]</sup> und Differenz-Fourier-Synthesen. Alle Atome wurden anisotrop verfeinert. Gewichtungsfaktor 1/σ<sup>2</sup>(*F*<sub>o</sub>), *R* = 0.041, *R*<sub>w</sub> = 0.066, keine Absorptionskorrektur, Korrektur auf Sekundärestinktion; die größte Restelektronendichte betrug 0.20 · 10<sup>-6</sup> e pm<sup>-3</sup><sup>[20]</sup>.

- [1] <sup>[1a]</sup> U. Eigendorf, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1993. – <sup>[1b]</sup> Röntgenstrukturanalyse: U. Englert.
- [2] <sup>[2a]</sup> D. Söhnen, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1984. – <sup>[2b]</sup> G. E. Herberich, W. Boveleth, B. Heßner, M. Hostalek, D. P. J. Köffer, H. Ohst, D. Söhnen, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 420–433.
- [3] G. E. Herberich, U. Eigendorf, U. Englert, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1397–1402.
- [4] <sup>[4a]</sup> G. E. Herberich, B. Heßner, M. Hostalek, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 637–638; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 642–643. – <sup>[4b]</sup> G. E. Herberich, U. Englert, C. Ganter, L. Wesemann, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 23–29.
- [5] K. Fujita, Y. Ohnuma, H. Yasuda, H. Tani, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *113*, 201–213.
- [6] H. Yasuda, Y. Kajihara, K. Mashima, K. Nagasuna, K. Lee, A. Nakamura, *Organometallics* **1982**, *1*, 388–396.
- [7] L. Lochmann, J. Pospisil, D. Lim, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 257–262; M. Schlosser, J. Hartmann, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 544–545; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 508–509.
- [8] <sup>[8a]</sup> J. J. Bahl, R. B. Bates, B. Gordon III, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 2290–2291. – <sup>[8b]</sup> R. B. Bates, B. Gordon III, T. K. Highsmith, J. J. White, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 2981–2987.
- [9] G. E. Herberich, U. Eigendorf, C. Ganter, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *402*, C17–C19.
- [10] Vergleichsdaten: H. Nöth, B. Wrackmeyer in *NMR, Basic Principles and Progress* (Hrsg.: P. Diehl, E. Fluck, R. Koesfeld), Bd. 14, Springer-Verlag, Berlin und Heidelberg, **1978**; B. Wrackmeyer, *Ann. Rep. NMR Spectr.* **1988**, *20*, 61–203.
- [11] J. M. McCall, J. R. Morton, K. F. Preston, *Organometallics* **1984**, *3*, 238–240.
- [12] P. Paetzold, *Adv. Inorg. Chem.* **1987**, *31*, 123–170.
- [13] D. Bromm, D. Stalke, A. Heine, A. Meller, G. M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *386*, 1–7.
- [14] A. J. Banister, N. N. Greenwood, B. P. Straughan, J. Walker, *J. Chem. Soc.* **1964**, 995–1000; H. Nöth, P. Schweizer, F. Ziegelsberger, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 1089–1096.
- [15] K. Niedenzu, J. W. Dawson, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 3561–3564.
- [16] W. Gerrard, H. R. Hudson, E. F. Mooney, *J. Chem. Soc.* **1960**, 5168–5172; K. Niedenzu, H. Beyer, J. W. Dawson, H. Jenne, *Chem. Ber.* **1963**, *96*, 2653–2656.
- [17] T. Hahn (Hrsg.), *International Tables for Crystallography*, Vol. A, Reidel, Dordrecht, **1983**.
- [18] B. A. Frenz, *The ENRAF-Nonius CAD4-SDP – a Real-Time System for Concurrent X-Ray Data Collection and Crystal Structure Determination in Computing in Crystallography* (Hrsg.: H. Schenk, R. Olthof-Hazekamp, H. van Koningsveld, G. C. Bassi), Delft University Press, Delft, **1978**; *SDP-PLUS*, Version 1.1 (1984) und *VAXSDP*, Version 2.2 (1985).
- [19] P. Main, S. J. Fiske, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J. P. Declercq, M. M. Woolfson, *MULTAN 80, A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-Ray Diffraction Data*, York (England) and Louvain (Belgium), **1980**.
- [20] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400543, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. [19/94]