

Die Kristall- und Molekülstruktur eines neuartigen phthalocyaninähnlichen Borkomplexes

Von

H. Kietabl

Aus dem Institut für Mineralogie, Kristallographie und Strukturchemie
der Technischen Hochschule Wien, Österreich

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 7. Januar 1974)

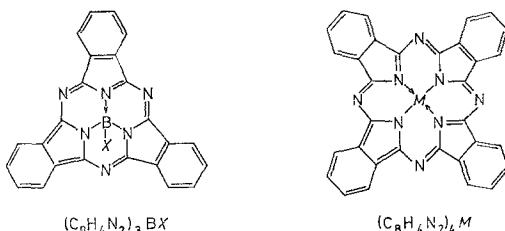
The Crystal and Molecular Structure of a New Phthalocyanine-Like Boron Complex

The crystal structure of the phthalocyanine-like boron complex 15c-chloro-triisoindolo[1,2,3—cd : 1',2',3'—gh : 1",2",3"—kl]-[2,3a,5,6a,8,9a,9b]-hexaazaboraphenaleme ($C_8H_4N_2)_3BCl$ has been determined from single crystal diffractometer data. The space group is Pnma, $Z = 4$ and the cell dimensions are $a = 12.123$, $b = 14.824$, and $c = 10.378 \text{ \AA}$, resp. The structure was solved by direct methods and refined by block-diagonal least-squares to a final R -value of 6.4% (weighted 3.2%) for 1295 independent reflexions. The compound $(C_8H_4N_2)_3BCl$ consists only of three isoindolyl groups in contrast to the normal phthalocyanines and is not planar but bowl-shaped. The molecule possesses $3m$ symmetry within the limits of accuracy. The B-atom is co-ordinated tetrahedrally by the three isoindolyl N-atoms and the Cl-atom. The B—Cl distance is 1.863 \AA . The B—N distances (1.467 \AA) are shortened considerably as a result of steric effects. The π -electrons of the 14-membered inner ring form a quasiaromatic conjugated π -system.

Einleitung

Bei Versuchen über die 1,2-Addition von Fluor- bzw. Chlorboranen an Phthalodinitril konnten Meller und Ossko¹ neuartige, tiefgefärbte Verbindungen der Zusammensetzung $(C_8H_4N_2)_3BX$ ($X = F, Cl$) darstellen. Auf Grund von Massen- und Infrarotspektren sowie thermischen und chemischen Eigenschaften wurde diesen Verbindungen ein phthalocyaninartiges Ringsystem zugrunde gelegt, das im Gegensatz zu den

bekannten Phthalocyaninkomplexen nur aus drei über Stickstoffatome verbundenen Isoindolylgruppen besteht:



Das Zentralatom Bor besitzt die Koordinationszahl 4 und ist von den drei Isoindolylstickstoffatomen und dem Halogenatom umgeben. Zur Klärung der sich durch den neuartigen Komplex ergebenden strukturchemischen Fragen wurde eine Röntgenstrukturanalyse des Chlorderivates durchgeführt.

Experimenteller Teil

Die für die röntgenographischen Untersuchungen verwendeten Kristalle des Borkomplexes wurden von *Meller* und *Ossko* zur Verfügung gestellt. Von einem nadelförmigen Kristall wurde aus Precession-Aufnahmen eine orthorhombische Elementarzelle mit den Auslöschungsgesetzen $hk0$ nur mit $h = 2n$ und $0kl$ nur mit $k + l = 2n$, die für die beiden Raumgruppen $Pn2_1a\text{-}C_{2v}^9$ und $Pnma\text{-}D_{2h}^{16}$ charakteristisch sind, bestimmt (Tab. 1). Auf Grund der pyknometrisch mit Toluol ermittelten Dichte enthält die Elementarzelle 4 Formeleinheiten (Tab. 1).

Tabelle 1. *Kristallographische Daten*

$(C_8H_4N_2)_3BCl$, Molgew.: 430,66;
orthorhombisch: $Pnma\text{-}D_{2h}^{16}$;
$a = 12,123 \pm 0,005$, $b = 14,824 \pm 0,007$,
$c = 10,378 \pm 0,004$ Å (Diffraktometer)
$D_{\text{exp}} = 1,52 \pm 0,01$ g cm $^{-3}$; $D_{\text{Rd}} = 1,534$ g cm $^{-3}$;
$Z = 4$; $\mu_{\text{MoK}\alpha} = 2,38$ cm $^{-1}$.

Von der nullten bis zwölften Schichtebene des reziproken Gitters wurden integrierte *Weissenberg*-Aufnahmen ($CuK\alpha$ -Strahlung) von einem um die Nadelachse [100] gedrehten Kristall angefertigt. Die Messung der Schwärzung von 726 unabhängigen Reflexen erfolgte mit einem Mikrodensitometer (Enraf-Nonius). Die Intensität von mit dem Densitometer nicht erfaßbaren schwachen Reflexen wurde visuell aus nichtintegrierten *Weissenberg*-Aufnahmen durch Vergleich mit einer Schwärzungsskala ermittelt. Es konnten so insgesamt 1311 kristallographisch unabhängige Reflexe erfaßt werden. Zur Berechnung der Strukturamplituden wurden die Intensitäten mit *Lorentz*- und *Polarisationsfaktoren* korrigiert.

Strukturbestimmung

Die Struktur wurde mit Hilfe direkter Methoden unter Verwendung des Rechenprogramms MULTAN² gelöst.

Die mittels der normalisierten Strukturfaktoren $|E_{hkl}|$ durchgeführten statistischen Tests über die Verteilung der $|E|$ -Werte ließen auf das Vorliegen einer azentrischen Raumgruppe schließen, so daß die Lösung in der Raumgruppe Pn2₁a (Nr. 33) versucht wurde.

Von den 150 größten Strukturamplituden $|E_{hkl}|$ wurden 1000 Σ_2 -Triplets bestimmt. Auf Grund einer von *Germain et al.*³ aufgestellten Beziehung konnte für jeden Reflex die Größe eines Parameters α_h ^{2, 3} abgeschätzt werden, der ein Maß für die Zuverlässigkeit, mit der die Phase mittels der Tangentenformel bestimmt werden kann, darstellt. Nach dem Ausscheiden von Reflexen mit kleinem α_h und deren Σ_2 -Phasenbeziehungen blieb eine Reflexgruppe übrig, aus der das Programm die folgenden Startreflexe festlegte. Die Reflexe 1, 4, 10 ($\varphi = 0$), 9, 3, 8 ($\varphi = \pi/4$) und 1, 13, 1 ($\varphi = \pm \pi/4$) wurden zur Festlegung des Ursprungs ausgewählt, der Reflex 9, 3, 8 diente gleichzeitig zur Fixierung einer enantiomorphen Form. Zur leichteren Anwendbarkeit der Σ_2 -Beziehung wurden zwei weitere Reflexe 10, 7, 2 und 4, 12, 1 mit den Phasen ($\varphi = \pm \pi/4$, $\pm 3\pi/4$) in den Startsatz aufgenommen. Die Permutation aller angegebenen Phasenwerte der Startreflexe führt auf 32 verschiedene Startsätze. Für jeden Startsatz wurden durch Anwendung der Tangentenformel Phasen für die übrigen Reflexe bestimmt und verfeinert. Von jedem verfeinerten vollständigen Satz der 150 Reflexe wurden auf Grund der Σ_2 -Beziehung Parameter, die ein Maß für die innere Konsistenz des Phasensatzes sind, berechnet. Die besten Parameter lieferten die aus dem folgenden Startsatz verfeinerten Phasen:

h	k	l	E	φ (Anfangswert)	φ (verfeinert mit Tangentenformel)	φ (nach der Strukturverfeinerung)
1	4	10	1,73	0°	0°	0°
9	3	8	2,41	45°	43°	47,5°
1	13	1	3,06	315°	304°	292,0°
10	7	2	5,60	225°	220°	217,3°
4	12	1	2,98	315°	347°	339,5°

Die aus diesem Startsatz verfeinerten Phasen der 150 größten $|E_{hkl}|$ wurden zur Berechnung einer Fourier-Synthese (E -Synthese) verwendet. Die 32 höchsten Peaks in dieser Synthese ergaben ein an Hand von Abstands- und Winkelrechnungen kontrolliertes, strukturchemisch sinnvolles Modell und entsprachen somit sämtlichen 32 Nicht-

wasserstoffatomen des Moleküls. Eine Strukturfaktorrechnung⁴ mit diesem Modell lieferte für den gesamten Datensatz einen *R*-Wert von 27%. Durch die Verfeinerung der Atomkoordinaten und isotropen Temperaturkoeffizienten nach der Methode der kleinsten Quadrate konnte der *R*-Wert nach drei Zyklen auf 13,1% reduziert werden. Eine anschließende Fourier-Synthese deutete auf das Vorliegen einer durch das Molekül gehenden und senkrecht auf die *b*-Achse stehenden Symmetrieebene, die zu der höhersymmetrischen Raumgruppe Pnma führte. In dieser Raumgruppe konnte die Struktur bis zu $R = 11,6\%$ verfeinert werden. Eine Verfeinerung mit anisotropen Temperaturkoeffizienten führte zu keiner weiteren signifikanten Verbesserung des *R*-Wertes.

Strukturverfeinerung

Zur genaueren Bestimmung der Atomparameter sowie zur Festlegung der Wasserstoffatome wurde von einem weiteren Kristall auf einem computergesteuerten Vierkreis-Einkristalldiffraktometer (*Picker-FACS-I*) ein kompletter Datensatz gemessen. Die Messung erfolgte mit MoK α -Strahlung im $\Theta/2\Theta$ -Scan bis zu $\sin \Theta/\lambda = 0,65 \text{ \AA}^{-1}$ ($2\Theta \leqslant 55^\circ$) bei einer Basis-scanweite von $2\Theta = 1,6^\circ$ und einer Scangeschwindigkeit von $0,5^\circ/\text{min}$. Der Untergrund wurde je 40 Sekunden auf beiden Seiten des Scanbereiches stationär gemessen. Es konnten 2242 unabhängige Reflexe erfaßt werden, von denen 1389 Reflexe, mit einer Intensität kleiner als der 2,5fache Meßfehler, als „unbeobachtet“ eingestuft wurden. Der nadelförmige Kristall (Länge 0,24 mm, Dicke 0,06 mm) konnte durch den Flächenverband {100} und {011} beschrieben werden. Dadurch war für jede Reflexion die genaue Berechnung der Absorption möglich⁵. Unter Berücksichtigung der Lorentz- und Polarisationsfaktoren wurden die Intensitäten in Strukturamplituden umgerechnet⁴. Für die Atome Cl, N, C und B wurden die Atomformfaktoren für neutrale Atome von Cromer und Waber⁶, für die Wasserstoffatome die Atomformfaktoren von Stewart, Davidson und Simpson⁷ verwendet. Die Statistik der normalisierten Strukturfaktoren wies im Gegensatz zu den Filmdaten auf das Vorliegen einer zentrosymmetrischen Raumgruppe.

Die aus den Filmdaten ermittelten Atomparameter der Nichtwasserstoffatome wurden nun unter Verwendung des Gewichtsschemas $W = 1/\sigma_F^2$ zunächst isotrop bis zu $R = 10,2\%$ und hierauf anisotrop bis zu einem *R*-Wert von 8,9% verfeinert. Eine anschließende Differenz-Fourier-Synthese führte zu den Atomkoordinaten von sämtlichen Wasserstoffatomen. Vier Zyklen Least-Squares-Verfeinerung (Block-Matrix) mit isotropen Temperaturkoeffizienten für die Wasserstoffatome und anisotropen Temperaturkoeffizienten für alle anderen Atome verbesserten den *R*-Wert bis auf 6,4% (gewichteter *R*-Wert: 3,2%).

Tabelle 2. Verfeinerte Atomkoordinaten der schweren Atome
(Standardabweichung der letzten Stelle in Klammern)

Atom	Punktlage	x	y	z
Cl	4 (c)	0,3138 (1)	0,2500	0,2364 (2)
B	4 (c)	0,2905 (6)	0,2500	0,0589 (7)
N (1)	4 (c)	0,4921 (4)	0,2500	0,9080 (4)
N (2)	8 (d)	0,1625 (2)	0,6715 (2)	0,4929 (3)
N (3)	8 (d)	0,3330 (3)	0,5936 (2)	0,4724 (3)
N (4)	4 (c)	0,1730 (4)	0,2500	0,0247 (4)
C (1)	8 (d)	0,0628 (3)	0,6726 (2)	0,4318 (3)
C (2)	8 (d)	0,0463 (3)	0,5825 (2)	0,3797 (4)
C (3)	8 (d)	0,4613 (3)	0,5434 (3)	0,1897 (4)
C (4)	8 (d)	0,4732 (4)	0,4551 (3)	0,2284 (4)
C (5)	8 (d)	0,0697 (4)	0,4074 (3)	0,2940 (4)
C (6)	8 (d)	0,1580 (4)	0,4469 (3)	0,3560 (4)
C (7)	8 (d)	0,1462 (3)	0,5345 (2)	0,4005 (3)
C (8)	8 (d)	0,2228 (3)	0,5955 (2)	0,4660 (3)
C (9)	8 (d)	0,3837 (3)	0,6729 (3)	0,4942 (4)
C (10)	8 (d)	0,4968 (4)	0,7015 (2)	0,4665 (4)
C (11)	8 (d)	0,0927 (4)	0,6541 (4)	0,0672 (5)
C (12)	8 (d)	0,1845 (4)	0,7025 (3)	0,0942 (5)

Tabelle 3. Anisotrope Temperaturfaktoren der schweren Atome mit den Standardabweichungen in Klammern.

Die U_{ij} (\AA^2) sind hergeleitet aus den β_{ij} des anisotropen Temperaturfaktorausdrucks $\exp(-(\beta_{11} h^2 + \beta_{22} k^2 + \beta_{33} l^2 + 2 \beta_{12} hk + 2 \beta_{13} hl + 2 \beta_{23} kl)}$ mittels der Beziehung $\beta_{ij} = 2 \pi^2 U_{ij} a_i^* a_j^*$, wobei a_i^* und a_j^* die entsprechenden reziproken Zellkonstanten sind

	$U_{11} \cdot 10^3$	$U_{22} \cdot 10^3$	$U_{33} \cdot 10^3$	$U_{12} \cdot 10^3$	$U_{13} \cdot 10^3$	$U_{23} \cdot 10^3$
Cl	54 (1)	34 (1)	35 (1)	0	0 (1)	0
B	30 (5)	32 (4)	49 (5)	0	7 (5)	0
N (1)	31 (3)	33 (3)	41 (3)	0	0 (3)	0
N (2)	34 (2)	28 (2)	28 (2)	2 (2)	— 1 (2)	— 1 (2)
N (3)	42 (2)	36 (2)	49 (2)	2 (2)	— 6 (2)	— 4 (2)
N (4)	38 (3)	29 (3)	42 (3)	0	— 3 (3)	0
C (1)	32 (3)	32 (2)	28 (2)	— 2 (2)	3 (2)	0 (2)
C (2)	40 (3)	27 (2)	34 (3)	4 (2)	— 2 (3)	— 3 (2)
C (3)	42 (3)	41 (3)	35 (3)	— 6 (3)	4 (3)	— 4 (2)
C (4)	53 (3)	44 (3)	33 (3)	— 11 (3)	— 4 (3)	7 (3)
C (5)	57 (4)	35 (3)	40 (3)	— 4 (3)	5 (3)	— 9 (2)
C (6)	55 (4)	33 (3)	32 (2)	3 (3)	3 (3)	3 (3)
C (7)	42 (3)	30 (2)	33 (3)	— 3 (2)	1 (3)	— 6 (2)
C (8)	44 (3)	28 (2)	32 (2)	4 (3)	0 (3)	— 2 (2)
C (9)	44 (3)	41 (2)	39 (3)	4 (3)	— 4 (3)	— 5 (2)
C (10)	40 (3)	46 (3)	31 (3)	— 6 (3)	— 6 (3)	— 4 (2)
C (11)	43 (4)	61 (4)	46 (3)	16 (3)	10 (3)	9 (4)
C (12)	43 (3)	87 (4)	53 (3)	— 2 (3)	7 (3)	7 (3)

Bei der Blockung wurden jeweils alle Parameter eines Atoms in einem Block zusammengefaßt, wobei die Blöcke der Kohlenstoffatome zusätzlich die Parameter der an die Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome enthielten. „Unbeobachtete“ Reflexe mit $|F_c| > |F_o|$ wurden mit ihrem gemessenen $|F_o|$ -Wert in die Verfeinerung mit einbezogen, so daß sich die Zahl der zur Verfeinerung beitragenden Reflexe von 853 auf 1295 erhöhte. Die Zahl der Variablen betrug 176. Die verfeinerten Atomkoordinaten und Temperaturkoeffizienten sind in Tab. 2, 3 und 4, die beobachteten und berechneten Strukturfaktoren sind in Tab. 5 zusammengefaßt.

Tabelle 4. Verfeinerte Atomparameter der Wasserstoffatome
(Standardabweichungen der letzten Stellen in Klammern)

Atom	Punktlage	x	y	z	B [\AA^2]
H (1)	8 (d)	0,388 (3)	0,584 (2)	0,203 (4)	4,4 (1,1)
H (2)	8 (d)	0,413 (3)	0,427 (2)	0,286 (3)	3,9 (1,1)
H (3)	8 (d)	0,075 (3)	0,338 (2)	0,274 (4)	3,2 (0,9)
H (4)	8 (d)	0,224 (3)	0,411 (2)	0,381 (4)	4,5 (1,3)
H (5)	8 (d)	0,096 (3)	0,588 (2)	0,069 (4)	2,6 (1,2)
H (6)	8 (d)	0,264 (3)	0,680 (2)	0,151 (3)	2,8 (1,0)

Beschreibung und Diskussion der Struktur

Durch die Röntgenstrukturanalyse des Borkomplexes $(\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2)_3\text{BCl}$ konnte gezeigt werden, daß die Annahme eines phthalocyaninartigen Ringsystems¹ zutrifft. Wie aus Abb. 1 b ersichtlich, ist das Molekül ähnlich wie das Zinn-⁸ und Blei-phthalocyanin⁹, die beide von der planaren Molekülstruktur der übrigen bisher untersuchten Phthalocyaninkomplexe¹⁰ abweichen, schüsselartig gewölbt. Innerhalb der Meßgenauigkeit besitzt es die Symmetrie 3m, wobei jedoch nur eine der drei Symmetrieebenen des Moleküls Bestandteil der orthorhomischen Raumgruppe ist. Die B—Cl-Bindungsrichtung entspricht der virtuellen dreizähligen Symmetriearchse des Moleküls; sie steht senkrecht auf die b-Achse und schließt mit der c-Achse einen Winkel von 7,5° ein.

Das Boratom ist vom Chloratom und den Isoindolystickstoffatomen N (2), N (2), N (4) tetraedrisch umgeben. Ähnlich wie in $\text{R}_3\text{N} \cdot \text{BF}_3$ -Addukten¹¹, in denen das Boratom ebenfalls vierfach koordiniert ist, sind die Bindungswinkel am Boratom gegenüber dem idealen Tetraederwinkel gering deformiert ($\angle \text{N—B—N} = 105^\circ$, $\angle \text{Cl—B—N} = 113^\circ$, Tab. 7).

Der B—Cl-Bindungsabstand in $(\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2)_3\text{BCl}$ entspricht mit 1,863 Å sehr gut dem aus den Atomradien abgeschätzten Wert für die B—Cl-

Tabelle 5. Beobachtete und berechnete Struktur faktoren

L	FO	FC	L	FO	FC	L	FO	FC	L	FO	FC	L	FO	FC	L	FU	FC	L	FO	FC		
0	0	L	8	0	L	2	1	L	5	133	110	6	316	-295	5	66*	42	5	3,L	14,3,L		
2	1472	1496	0	551	-546	0	699	892	10	69*	-42	7	142	143	5	62*	0	1	86	50		
4	1051	1041	1	61*	-94	1	555	556	11	74*	-81	6	58*	-103	2	194	66	2	72*	-96		
6	243	251	9	256	-252	2	208	208	10	62*	-12	6	58*	11	2	194	66	2	72*	-47		
8	265	263	3	214	-259	3	331	342	10,1,L	11	230	187	9	76*	109	3	242	66	2	72*	66	
10	59*	89	4	64*	-107	4	118	-120	12	60*	31	12,2,L	5	55*	56	4	134	91	5	70*	21	
12	61*	16	5	295	311	5	380	380	0	157	-164	13	67*	-16	6	260	261	6	70*	21		
14	0	L	6	215	203	6	659	648	1	67*	-72	0	156	-187	7	207	-221	0	0	0		
16	0	L	7	242	222	7	55*	-73	2	69*	0	4,2,L	1	67*	53	5	62*	46	15,3,L			
18	0	L	8	68*	-45	8	55*	12	3	137	146	2	64*	-23	8	67*	56	2	72*	-21		
20	130	-252	9	65*	-36	9	107	107	0	105	-77	2	64*	-23	1	69*	30	1	86*	40		
22	412	241	10	68*	46	10	63*	-68	5	63*	33	1	828	807	4	63*	53	11	164	186		
24	3	1655	11	69*	-9	11	123	-110	6	65*	68	2	205	-159	5	70*	-72	12	69*	42		
26	267	247	12	65*	109	7	66*	65	3	430	-422	6	69*	4	3	26*	56	3	26*	-21		
28	54*	21	9	9,0,L	13	63*	-3	8	65*	459	4	459	469	7	67*	-19	6,3,L	0	0	4,4,L		
30	7	342	9	65*	36	9	65*	-16	9	65*	16	0	68*	-2	0	0	0	0	0			
32	336	1	257	250	3,1,L	10	67*	18	6	189	162	7	154	-182	13,2,L	0	188	-200	0	173	200	
34	855	329	2	249	271	B	63*	57	9	59*	11	1	69*	49	3	459	-428	2	256	264		
36	230	-278	3	144	-132	1	188	-162	11,1,L	10	64*	44	2	57*	-9	6	485	-488	4	47*	-61	
38	11	118	4	311	326	2	645	-655	1	61*	77	11	233	-215	3	69*	4	5	200	217		
40	159*	10	5	66*	108	3	134	-142	12	216	200	12	65*	50	4	181	188	10	63*	69		
42	126	128	6	141*	-148	4	46*	-39	12,1,L	12	131	130	5	66*	10	7	191*	19	12	68*	102	
44	62*	167	8	66*	-44	5	188	-186	12,1,L	12	131	130	5	66*	10	7	191*	19	12	68*	102	
46	2*	119	115	7	244	-229	5	67*	-37	5,2,L	6	68*	17	5	115	105	1,105	1,105	1,105	1,105		
48	10	71*	44	8	344	355	6	159	105	1	45*	-47	7	70*	20	9	59*	19	10	64*	-68	
50	378	383	10	68*	31	9	116	-79	6	63*	21	2	568	-547	14,2,L	11	66*	36	2	319	-327	
52	2	291	291	10,0,L	10	62*	83	8	66*	-32	10	62*	-21	12	72*	-92	3	46*	73	9	50*	100
54	1559	-1575	11	66*	-104	9	68*	-23	4	50*	-27	0	66*	16	5,2,L	6	510	-508	5	206	-206	
56	303	-291	0	67*	-83	13	69*	-34	12,1,L	5	55*	31	1	66*	25	7,3,L	5	50*	100	1	206	-206
58	202	195	1	156	142	6	140	-166	2	67*	25	4,1,L	0	62*	58	3	71*	-44	1	55*	82	
60	757*	-51	3	63*	63	3	303	-303	2	65*	128	4	67*	19	1,105	1,105	1,105	1,105	1,105	1,105		
62	370	-348	4	176	177	0	453	-452	2	250	-239	10	62*	-163	5	75*	-26	3	59*	-57		
64	7	131	5	65*	-76	1	162	-152	3	182	-182	7	63*	-122	9	145	-166	6	262	-278		
66	131	126	6	148	-161	2	583	576	5	63*	-29	11	60*	27	5	200	211	11	161	-171		
68	11	62*	44	7	58*	91	3	105	-97	5	71*	136	12,2,L	6	63*	31	8	61*	-72			
70	69*	64	8	72*	-114	5	52*	-48	7	71*	54	6,2,L	8	68*	23	9	60*	-35	3,4,L	2,4,L		
72	10	75*	-82	6	57*	68	9	70*	-93	9	405	-399	3	77*	-58	10	67*	20	9	60*	-35	
74	3,0,L	11,0,L	8	230	-255	13,1,L	1	54*	-95	2	54*	-95	U,3,L	11	66*	-32	0	170	-189			
76	2	500	487	1	431	442	10	62*	-92	1	69*	33	3,2,L	1	324	-304	8,3,L	1	556	-548		
78	3	110	131	2	228	-266	11	64*	63	2	65*	38	1	246	257	3	442	-438	3	442	-438	
80	4	47*	-32	3	65*	71	12	63*	-70	3	70*	-41	5	134	-128	0	155	-152	4	45*	-41	
82	5	50*	43	6	64*	64	13	64*	13	4	71*	-40	5	141	-56	2	249	-240	5	256	-255	
84	7	134	168	6	65*	-76	7	63*	-76	7	63*	-76	3,1,L	5	75*	-76	2	248	-257			
86	7	291	256	6	124	-112	5,1,L	6	68*	-162	8	62*	-112	9	260	259	7	59*	-88			
88	12	205	-190	7	63*	-28	7	70*	-93	9	185	-170	11	62*	49	8	64*	-72	10	60*	-35	
90	9	56*	-8	8	71*	85	1	233	220	10	61*	-27	13	139	109	5	227	-220	9	58*	-20	
92	10	57*	66	9	68*	-65	2	50*	67	14,1,L	11	64*	31	12,2,L	6	136	-159	10	64*	63		
94	12	62*	-97	12,0,L	4	61*	-15	0	65*	-18	12	66*	-19	1,3,L	7	64*	37	8	61*	-70		
96	13	70*	67	5	586	586	6	66*	31	2	54*	-95	1,3,L	9	173	-179	1,3,L	9	68*	-58		
98	4,0,L	1	248	252	7	135	101	3	71*	-16	1	189	-164	3,2,L	10	66*	36	1	556	-548		
100	6	270	-269	2	217	214	8	108	-78	4	66*	47	2	126	135	4	61*	-6	1	207	175	
102	1	339	-323	3	66*	-118	9	176	-174	6	72*	-99	5	65*	-37	1	61*	-86	3	92	-88	
104	2	216	516	5	73*	138	11	60*	63	6	72*	-69	5	65*	-26	6	200	-205	4	423	-424	
106	3	129	138	6	67*	32	12	62*	-14	15,1,L	5	57*	37	7	136	-131	1	61*	-86	5	252	-251
108	4	56*	-63	7	67*	-14	16	6	72*	-69	7	58*	67	9	59*	39	3	67*	37	5	252	-251
110	5	134	168	8	67*	-39	11	60*	-63	6	70*	-101	4	135	109	2	197	-198	6	200	-201	
112	6	144	-159	9	65*	-76	10	61*	97	4	135	109	5	979	-982	2	63*	-73	2	130	-130	
114	7	144	-159	11	60*	-101	1	280	-281	9	63*	-76	4	309	-312	1	61*	-10	1	207	-175	
116	8	116	166	6	65*	-78	12	202	188	12	166	-182	5	185	222	6	51*	-15	3	201	-241	
118	9	56*	-54	12	212	234	1	221	-125	6	265	-277	7	101	-123	4	179	-179	5	244	-227	
120	10	130	-139	2	244	244	1,2,L	1	216	-126	8	166	-186	2,2,L	10	66*	55	5	244	-227		
122	11	130	-139	2	244	244	0	59*	-53	0	691	681	1,2,L	10	66*	-63	12,3,L	10	66*	-63		
124	12	392	407	9	141	-131	2	135	-129	2	1157	-1163	10,2,L	11	123	-116	12,3,L	9	64*	-105		
126	13	56*	-51	12	331	330	1	212	-236	1	434	-415	1,2,L	11	62*	-57	0	71*	-127			
128	14	56*	-51	11	65*	33	11	65*	31	2	1157	-134	4,3,L	11	62*	-57	1	150	-128			
130	15	43	-56	11	65*	33	11	65*	31	2	1157	-134	4,3,L	11	62*	-57	1	150	-128			
132	16	63*	-66	13	62*	66	4	58*	7	4	413	413	0	514	-519	12,3,L	11	62*	-57			
134	17	56*	-51	13	62*	66	6	207	-103	5	65*	-13	1,2,L	11	62*	-57	0	71*	-127			
136	18	56*	-51	13	62*	66	12	207	103	5	157	-172	1,2,L	11	62*	-57	1	150	-128			
138	19	56*	-51	13	62*	66	12	207	103	5	157	-172	1,2,L	11	62*	-57	1	150	-128			
140	20	119	-126	10	204	-201	5	66*	63	2	1157	-134	3,2,L	11	62*	-57	0	71*	-127			
142	21	104	-121	5	66*	63	1	246	251	3	336	-362	0	706	778	4,3,L	11	62*	-57			
144	22	124	-121	8	178	178	8	144	156	4	60*	61	1	82	-82	6,4,L	11	62*	-57			
146	23	124	-121	9	158	151	9	118	-142	5												

Tabelle 5 (Fortsetzung)

	L	F0	FC	L	F0	FC	L	F0	FC	L	F0	FC	L	F0	FC	L	F0	FC	L	F0	FC					
	6,4,L	1,5,L	11	65*	-73	3	357	356	B	6B*	12	3	133	-127	9	57*	-19									
12	70*	1	1	88	-76	4	221	231		4	58*	54	10	167	-157	0	226	240								
	2351	-340	5	56*	91	12,6,L	5	162	135	11	60*	-24	1	195	-179											
7,4,L	3	46*	7	551	-340	6	59*	45	6	108	95	12	70*	85	2	64*	-83									
4	170	-169	2	67*	-96	8	177	168	1	145	-125	8	57*	-23	2,8,L											
1	197	-206	5	179	-172	3	64*	39	9	124	108	2	65*	45	9	155	-127									
2	260	-260	6	148	134	4	62*	-85	10	63*	-60	3	128	139	19	65*	16	0	530	-529						
3	60*	121	7	362	379	5	169	181	11	145	138	4	67*	-39	11	68*	66	1	373	373						
4	56*	-21	8	55*	14	6	60*	-29	12	67*	41	5	69*	-37	2	193	209	B	70*	29						
5	67*	7	56*	-17	6	70*	-12	6	70*	-12	7,7,L	3	53*	61												
6	207*	-12	10	177	127	B	65*	22	4,6,L	7	67*	41	4	58*	-39	4	58*	-39	1	118,L						
7	57*	25	11	131	120	9	64*	-53		1	202	184	5	58*	-23											
8	63*	83	12	202	-211	10	64*	-7	0	551	-538	13,6,L	2	62*	117	6	133	144	1	68*	-96					
9	61*	-65	13	64*	13	1	444	450	3	457	-443	1	72*	-99	4	65*	-83	8	57*	-1						
10	144*	-100				10,5,L	2	457	-443	2	64*	-60	5	65*	113	9	61*	77	4	52*	18					
11	68*	-41	2,5,L	3	357	-361	3	357	-361	4	64*	-60	10	63*	-54	3,8,L										
B,4,L	0	200	-183	1	67*	-140	5	59*	-11	4	128	-119	7	64*	-32	11	65*	-96	6	67*	4					
1	58*	-18	2	546	-555	3	59*	34	7	217	-237	6	69*	-13	9	65*	-59	12	64*	49						
2	205	199	4	113	118	5	66*	-83	9	128	125	14,6,L	11	65*	-22											
3	330	-345	5	103	-105	6	55*	55	11	143	110	0	67*	23	8,7,L											
4	202*	196	6	70*	-28	7	67*	-64	11	149	110	5	74*	-32	4	52*	13	3	123	-39						
5	156*	-186	7	54*	-28	8	66*	26	5	73*	-33	0	287	303	4	123	-173	3	122	-36						
6	59*	45	8	248	238	9	65*	34	5,6,L	3	73*	-20	2	370	384	6	61*	87	5	66*	22					
7	66*	-9	9	62*	84	11,5,L	4	69*	15		3	138	122	7	309	-326	6	67*	-36							
8	122	-117	10	55*	42					10	64*	25	4,8,L	5	69*	28										
9	60*	11	11	62*	27	11	59*	25	1	65*	-69	2	185	-164	0,7,L	0	325	316	8	58*	-42					
10	63*	77	12	59*	25	2	63*	27	3	246	-226	5	72*	-20	6	65*	80	1	138,L							
11	70*	1				3,5,L	3	65*	21	4	115	108	1	567	23	8,7,L										
12	64*	-21	6	75*	-21	12,5,L	12	64*	-83	1	183	-190	1,7,L	0	144	-134	1	421	-435	14,8,L						
13	64*	21	7	55*	24					2	128	231	2	120	171	3	286	281	0	68*	10					
14	115	-108	2	329	-321	6	57*	-21	7	217	-228	7	60*	-16	9	66*	63	3	71*	32						
15	128*	93	3	85	68	7	53*	98	8	58*	-107	9	171	-184	10	64*	25	4,8,L	4	23*	-58					
16	60*	14	5	353	349	9	73*	1	10,5,L	10	64*	-11	11	59*	-24	4,8,L	5	69*	28							
17	66*	92	6	53*	44	12	64*	-83	1	123	129	2	57*	-20	6	197	-200	7	65*	38	8	62*	25			
18	64*	21	7	55*	24	12,5,L	12	64*	-83	1	228	231	2	44*	-51	3	113	-94	4	55*	-73	1	73*	-65		
19	60*	14	5	353	349	5	65*	39	3	185	204	7	134	-111	9	63*	-111	11	62*	46	5	50*	-49			
20	64*	21	6	75*	-21	6,6,L	6	60*	-15	5	407	399	7	128	120	12	67*	-4	2	65*	61					
21	64*	21	7	55*	24	6,6,L	6	60*	-15	4	119	120	5	61*	-15	5	151	-162	6	197	-200	6	209	-196		
22	192	182	5	51*	6	60*	-15	5	407	399	8	128	120	12	67*	-4	1	246	-228	0	63*	26				
23	62*	93	3	85	68	6	53*	55	4	128	125	14,6,L	11	65*	-22	5	151	-162	2	251	-256	2	66*	-51		
24	60*	14	5	353	349	6	65*	39	3	185	204	7	134	-111	9	63*	-111	11	62*	46	5	50*	-49			
25	66*	92	6	53*	44	12,5,L	12	64*	-83	1	228	231	2	44*	-51	3	113	-94	4	55*	-73	1	73*	-65		
26	64*	21	7	55*	24	6,6,L	6	60*	-15	4	119	120	5	61*	-15	5	151	-162	6	197	-200	6	209	-196		
27	64*	21	8	58*	-44	12,5,L	12	64*	-83	1	228	231	2	44*	-51	3	113	-94	4	55*	-73	1	73*	-65		
28	68*	-85	0	257	-261	7	68*	-63	6	233	-226	6,6,L	1	246	-228	0	336	-332	1	336	-332					
29	66*	-33	10	61*	-58	0	160	152	6	246	-226	6,6,L	1	246	-228	0	336	-332	1	336	-332					
30	64*	21	10	61*	-58	6	65*	-44	0	363	-379	4	119	-109	6	57*	-48	6	274	-259	1	336	-332			
31	67*	21	11	62*	-58	6	65*	-44	1	127	-121	6	246	-226	6	246	-226	1	336	-332						
32	64*	21	12	62*	-58	6	65*	-44	1	127	-121	6	246	-226	6	246	-226	1	336	-332						
33	64*	21	13	62*	-58	6	65*	-44	1	127	-121	6	246	-226	6	246	-226	1	336	-332						
34	64*	21	14	62*	-58	6	65*	-44	1	127	-121	6	246	-226	6	246	-226	1	336	-332						
35	64*	21	15	62*	-58	6	65*	-44	1	127	-121	6	246	-226	6	246	-226	1	336	-332						
36	64*	21	16	62*	-58	6	65*	-44	1	127	-121	6	246	-226	6	246	-226	1	336	-332						
37	64*	21	17	62*	-58	6	65*	-44	1	127	-121	6	246	-226	6	246	-226	1	336	-332						
38	64*	21	18	62*	-58	6	65*	-44	1	127	-121	6	246	-226	6	246	-226	1	336	-332						
39	64*	21	19	62*	-58	6	65*	-44	1	127	-121	6	246	-226	6	246	-226	1	336	-332						
40	64*	21	20	62*	-58	6	65*	-44	1	127	-121	6	246	-226	6	246	-226	1	336	-332						
41	64*	21	21	62*	-58	6	65*	-44	1	127	-121	6	246	-226	6	246	-226	1	336	-332						
42	64*	21	22	62*	-58	6	65*	-44	1	127	-121	6	246	-226	6	246	-226	1	336	-332						
43	64*	21	23	62*	-58	6	65*	-44	1	127	-121	6	246	-226	6	246	-226	1	336	-332						
44	64*	21	24	62*	-58	6	65*	-44	1	127	-121	6	246	-226	6	246	-226	1	336	-332						
45	64*	21	25	62*	-58	6	65*	-44	1	127	-121	6	246	-226	6	246	-226	1	336	-332						
46	64*	21	26	62*	-58	6	65*	-44	1	127	-121	6	246	-226	6	246	-226	1	336	-332						
47	64*	21	27	62*	-58	6	65*	-44	1	127	-121	6	246	-226	6	246	-226	1	336	-332						
48	64*	21	28	62*	-58	6	65*	-44	1	127	-121	6	246	-226	6	246	-226	1	336	-332						
49	64*	21	29	62*	-58	6	65*	-44	1	127	-121	6	246	-226	6	246	-226	1	336	-332						
50	64*	21	30	62*	-58	6	65*	-44	1	127	-121	6	246	-226	6	246	-226	1	336	-332						
51	64*	21	31	62*	-58	6	65*	-44	1	127	-121	6	246	-226	6	246	-226	1	336	-332						
52	64*	21	32	62*	-58	6	65*	-44	1	127	-121	6	246	-226	6	246	-226	1	336	-332						
53	64*	21	33	62*	-58	6	65*	-44	1	127	-121	6	246	-226	6	246	-226	1	336	-332						
54	64*	21	34	62*	-58	6	65*	-44	1	127	-121	6	246	-226	6	246	-226	1	336	-332						
55	64*	21	35	62*	-58	6	65*	-44	1	127	-121	6	246	-226	6	246	-226	1	336	-332						
56	64*	21	36	62*	-58	6	65*	-44	1	127	-121	6	246	-226	6	246	-226	1	336	-332						
57	64*	21																								

Tabelle 5 (Fortsetzung)

L	F0	FC	L	F0	FC	L	F0	FC	L	F0	FC	L	F0	FC	L	F0	FC	L	F0	FC					
5,9,L	11	67*	-34	11,10,L	5	64*	-8	1	218	-239	7	63*	-42	3,14,L	4,15,L										
7	61*	-43	2,10,L	1	117	82	2	66*	-100	3	134	-127	9	64*	28	1	55*	-13	0	156	161				
8	64*	-84		2	56*	44	8	68*	65	4	60*	-72		2	51*	-62	1	56*	-15						
9	63*	-29	0	50*	-11	3	57*	60	9	55*	64	5	62*	31	4,13,L	5	59*	-12	2	51*	-57				
10	62*	-91	1	209	-202	4	67*	-20	6	61*	12	7	58*	13	2,18	3	18*	-93	3	59*	-44				
11	66*	-15	2	145	-125	5	64*	5	8,11,L	7	58*	11	0	153	-194	5	60*	-53	4	63*	-73				
			3	400	412	6	67*	-3	8	181	-11	1	58*	6	6,109	-51	5	61*	45						
6,9,L	4	60*	77	5	105	-93	12,10,L	1	65*	-109	2	58*	-16	3	61*	-58	8	64*	38	7	63*	-12			
0	62*	-121	6	56*	3	142	134	0	66*	21	3	51*	10	4,218	-221	4,14,L	5,15,L								
2	20*	-246	7	56*	35	1	129	1	72*	-91	4	126	-88	0	62*	-46	6	60*	7	5,18*	-32				
2	57*	-26	8	59*	16	1	127	1	72*	-91	2	66*	-39	0	62*	24	4,14,L	5,15,L							
3	168	-153	9	58*	65	2	64*	-14	5	65*	-67	1	131	-148	7	65*	-69	0	62*	75	1	61*	-36		
4	247	-249	10	111	-76	3	72*	95	6	117	-88	2	61*	-26	8	153	-122	1	62*	83	2	63*	-50		
5	253	-270	11	66*	7	4	73*	74	7	65*	123	3	121	-125	9	68*	-43	2	120	134	3	59*	-19		
6	116	-100	5	73*	-14	8	71	-79	4	216	215		3	63*	-103	4	61*	33							
7	63*	-96	3,10,L	5	63*	55	5	63*	55	5	61*	55	4	58*	34	4,14,L	5,15,L								
8	52*	-24		13,10,L	9,11,L	5	63*	55	1	140	107	7	65*	72	7	69*	-64								
9	14*	-15	1	103	-58	7	60*	1	140	107	8	61*	72	7	62*	-65									
10	20*	-98	2	55*	87	1	67*	42	2	60*	-45	8	161	129	2	62*	-83	7	62*	-65					
7,9,L	4	165	-169	3	26*	58	3	59*	58	9	57*	27	3	57*	55	8	70*	95	6,15,L						
1	62*	-12	6	58*	15	0,11,L	5	54*	55	5	62*	-17	5	212	213	5,14,L	0	62*	-92						
2	258	-156	7	56*	35	6	65*	-44	1	155	158	7	57*	55	1	60*	112	2	121	52					
3	57*	-111	8	64*	36	1	304	290	7	70*	51	2	124	142	8	67*	-62	3	105	-107					
4	344	-331	9	124	-94	3	181	-121	1	68*	-89	9	129	142	3	58*	23	4	158	-134					
5	56*	-13	10	61*	47	5	237	231	10,11,L	4	59*	30	4	61*	-34	5	68*	68	6,15,L						
6	65*	-88	11	63*	49	7	56*	-16	5	58*	-36	6	13,L	5	114	87	6	141	96						
7	151	154	9	194	187	0	61*	23	7	60*	-12	6	65*	-73											
8	64*	-49	4,10,L	11	63*	18	1	57	54	6	67*	-28	0	232	235	7	62*	-28	7,15,L						
9	27*	-47		2	61*	28	6	64*	-47	1	58*	28	2	61*	-25	8	67*	-25							
10	64*	-49	0	164	154	1,11,L	3	53*	55	2	51*	83	1	59*	-44										
9,9,L	1	54*	-33	4	167	119	3,12,L	1	59*	29	6,14,L	2	65*	57	1	60*	146	2	65*	7					
2	244	259	1	187	162	5	70*	65	4	123	113	3	62*	42											
1	196	200	4	190	177	2	67*	63	1	114	-55	6,14,L	2	65*	56	0	227	-220	4	68*	73				
2	62*	-23	6	57*	88	5	183	75	2	124	142	7	65*	72	3	105	-107								
3	60*	-53	7	196	-172	6	54*	23	4	126	-140	5	63*	95	8,14,L	9	65*	-42							
4	63*	65	8	63*	67	7	55*	-27	1	61*	3	5	68*	-6	7,13,L	5	60*	-13	3	63*	-12				
5	64*	-93	9	59*	20	8	62*	75	2	67*	35	6,14,L	6	63*	54	0	203	-178	1	57*	-82				
6	64*	-50	10	61*	-69	9	158	129	3	64*	-71	7	66*	-8	7,14,L	2	62*	-62	3	62*	-26				
7	237	-217	11	109	-144	12	64*	23	4	67*	59	6,14,L	7	70*	111	6	61*	-62	3	66*	-15				
8	66*	85	9	63*	25	11	63*	25	9	57*	39	8,14,L	6	72*	-120	2	61*	-24	5	69*	-43				
9	63*	26	5,10,L	2,11,L	9,12,L	9,12,L	5	62*	-10	1	53*	-25	6,14,L	2	61*	-25	9	65*	-44						
9,9,L	1	287	297	2,96	299	0	160	-164	0	66*	-52	2	61*	18	9,14,L	2	65*	7	3	62*	42				
2	296	299	0	160	-164	9	66*	-52	1	62*	-52	7	63*	9	9,15,L										
1	57*	23	3	187	-90	3	308	-307	1	67*	-47	4,14,L	3	61*	-36										
2	62*	-12	4	63*	125	2	298	198	1	67*	-45	3	60*	-13	4,14,L	3	61*	-72	2	61*	-70				
3	64*	-57	5	60*	54	3	121	-126	3	52*	-40	5,14,L	4	64*	-67	8,13,L	5	66*	-64	1	63*	-82			
4	60*	-23	6	56*	-36	4	189	-185	4	73*	-19	6	66*	22	0	64*	53	7	66*	64	3	70*	36		
5	67*	116	7	190	-198	5	158	-147	7	67*	-12	1	179	165	2,16,L	5	67*	25	8,14,L	9	65*	-38			
6	66*	116	8	59*	-38	6	135	129	0,12,L	2	61*	-56	8,14,L	3	140	-149	6	65*	-57	2	61*	-57			
7	61*	15	9	115	66	7	160	174	0	649	660	10,12,L	4	65*	-70	6,14,L	5	65*	-45	2	139	-139			
8	68*	47	10	63*	11	9	61*	43	2	316	321	0	66*	47	5,14,L	5	65*	-70	1	63*	-26				
9	69*	47	6,10,L	10	66*	63	4	409	405	1	167	-116	2	71*	-23	3	70*	111	6	61*	-62				
10,9,L	0	270	-272	3,11,L	8	177	149	3	68*	77	4,14,L	2	61*	-25	9,13,L	5	67*	-25	1,16,L						
0	64*	-77	1	410	-420	10	62*	2	4	60*	25	5	62*	-72	1	60*	2	61*	-25	2,16,L					
1	63*	2	319	325	1	55*	25	1,12,L	6	66*	-25	2,16,L	2	68*	38	9,14,L	2	61*	-11	2	62*	-11			
2	124	177	2	319	325	2	67*	55	5	62*	-25	11,12,L	2	68*	38	9,14,L	3	62*	-31	2	62*	-42			
4	64*	-97	5	160	-152	4	55*	57	5	137	-135	11,12,L	2	68*	38	9,14,L	3	62*	-72	4,14,L	5	64*	-85		
5	68*	-89	6	58*	45	5	55*	33	2	58*	-24	4,14,L	4	64*	53	3,14,L	3	61*	-12	4,64*	-85				
6	68*	-3	7	63*	34	6	55*	31	1	63*	7	5,14,L	2	62*	6	3,14,L	2	62*	6	5,64*	-46				
7	65*	-17	B	163	-141	7	65*	86	6	102	68	2,16,L	2	60*	-2	6,14,L	3	63*	5	6,192	-152				
8	71*	14	9	63*	-37	8	65*	-94	5	62*	-123	3	71*	57	4,14,L	2	62*	-34	7	65*	-85				
12,9,L	8	65*	-58	3	160	-200	2	60*	-45	2	60*	-74	1,12,L	4	60*	-30	3,12,L	5	63*	-76	4,16,L				
1	59*	-9	4	207	206	1	212	-237	5	197	-172	2,12,L	4	61*	-24	5,12,L	2	62*	-116	0	63*	53			
2	67*	-65	8	63*	17	6	56*	-45	3	55*	-71	7	63*	-76	6,12,L	2	62*	-11	1,58*	-64					
3	68*	30	39	129	118	7	58*	-54	4	135	-104	8	56*	-31	1	172	166	2,12,L	2	59*	-43				
4	68*	-12		9,10,L	6	54*	52	7	64*	-57	9	70*	-78	2	60*	-56	6,12,L	3	63*	-86	2,15,L				
5	56*	-17	10	64*	-19	8	63*	-97	5	61*	-103	2,13,L	4	150	-162	0	56*	-34	4,66*	-46					
0	438	-430	2	64*	-66	6,11,L	9	67*	61	0	203	195	6	62*	38	1,14,L	1	62*	44	4,16,L					
2	466	478	3	63*	-57	6,11,L	10	64*	30	1	133	122	7	222	-167	2	63*	112	5,16,L						
3	42*	-40	4	64*	-66	0	224	-241	4	120	-92	8	65*	-49	3,12,L	2	61*	-14	5,65*	-12					
4	269	261	5	61*	49	1	240	249	4	121	-92	8	65*	-49	3,12,L	2	61*	44	4,16,L						
8	118	-110	6	60*	-18	2	56*	50	6	154	-146	5	63*	-63	2,14,L	2	62*	-10	5,65*	-11					
10	60*	60	6	68*	-30	3	59*	60	6	159	-146	6	136	-124	0	148	162	8	62*	-15	4,66*	60			

Tabelle 5 (Fortsetzung)

L	FG	FC	L	FO	FC	L	FG	FC	L	FO	FC	L	FO	FC	L	FO	FC	L	FO	FC
6,16,L		0,17,L		2,17,L		4,17,L		6,17,L		1,18,L		3,18,L		2	68*	-56				
5 131	49	1 65*	-82	0 62*	92	0 64*	-41	0 144	100	1 64*	-12	1 137	80	0,19,L						
3 62*	16	1 127	138	1 62*	36	1 53*	-35	2 62*	34	2 64*	-49	2	64*	-49						
7,16,L	5 205	-166	2 156	-136	2 66*	105	2 65*	-57	3 67*	-74	3 66*	8	1 69*	72						
1 62*	-35	1,17,L	4 60*	23	4 65*	-65	7,17,L		2,18,L		4,18,L			1,19,L						
2 62*	-40	5 180	153	5 63*	40	7,17,L		2,18,L		4,18,L			1,19,L							
3 62*	13	1 58*	38	6 65*	-9	5,17,L	1 64*	-41	0 66*	33	0 124	-105	1 67*	59						
4 64*	-41	2 63*	-38	3 67*	113	3,17,L	2 70*	-41	1 66*	-52	1 171	-147	2 65*	3						
8,16,L	4 116	5 65*	-5	4 59*	-19	1 62*	-45	0,18,L	2 61*	-45	2 70*	-80	2,19,L							
0 66*	-29	6 64*	48	2 64*	-3	3 64*	9	0,18,L	3 63*	58	3 66*	-87	0 68*	-14						
1 69*	-56	3 61*	43	4 65*	-3	4 62*	-19	0 172	-164	4 72*	104	5,18,L	1 68*	-43						
2 64*	33	4 65*	-3	5 116	-6	4 63*	-28	1 64*	-28											
3 64*	-49																			

Tabelle 6. Intramolekulare Bindungsabstände (Å).
In Klammern die Standardabweichung der letzten Stelle

Cl—B	1,863 (7)	C (5)—C (6)	1,379 (6)
B—N (2)	1,466 (8)	C (6)—C (7)	1,386 (5)
B—N (4)	1,468 (5)	C (7)—C (8)	1,463 (5)
N (1)—C (1)	1,350 (4)	C (9)—C (10)	1,463 (6)
N (2)—C (1)	1,365 (5)	C (10)—C (10)	1,439 (5)
N (2)—C (8)	1,371 (5)	C (10)—C (11)	1,403 (7)
N (3)—C (8)	1,338 (5)	C (11)—C (12)	1,354 (7)
N (3)—C (9)	1,345 (4)	C (12)—C (12)	1,409 (7)
N (4)—C (9)	1,371 (5)	C (3)—H (1)	1,08 (3)
C (1)—C (2)	1,454 (5)	C (4)—H (2)	1,03 (3)
C (2)—C (3)	1,384 (6)	C (5)—H (3)	1,05 (3)
C (2)—C (7)	1,421 (5)	C (6)—H (4)	0,99 (4)
C (3)—C (4)	1,378 (6)	C (11)—H (5)	0,98 (3)
C (4)—C (5)	1,386 (6)	C (12)—H (6)	1,17 (3)

Tabelle 7. Bindungswinkel (Grad) mit Standardabweichung in Klammern

Cl—B—N (2)	113,8 (0,3)	C (5)—C (6)—C (7)	118,3 (0,4)
Cl—B—N (4)	112,8 (0,4)	C (2)—C (7)—C (6)	120,4 (0,4)
N (2)—B—N (2)	105,1 (0,5)	C (2)—C (7)—C (8)	107,6 (0,3)
N (2)—B—N (4)	105,3 (0,4)	C (7)—C (8)—N (2)	105,3 (0,3)
C (1)—N (1)—C (1)	116,5 (0,4)	N (2)—C (8)—N (3)	122,6 (0,3)
C (1)—N (2)—C (8)	112,8 (0,3)	N (3)—C (9)—N (4)	122,6 (0,3)
C (1)—N (2)—B	123,5 (0,3)	N (4)—C (9)—C (10)	105,9 (0,3)
C (8)—N (2)—B	122,7 (0,3)	C (9)—C (10)—C (10)	106,8 (0,3)
C (8)—N (3)—C (9)	116,5 (0,3)	C (10)—C (10)—C (11)	120,1 (0,4)
C (9)—N (4)—C (9)	113,0 (0,4)	C (10)—C (11)—C (12)	117,9 (0,4)
C (9)—N (4)—B	122,8 (0,2)	C (11)—C (12)—C (12)	122,0 (0,5)
N (1)—C (1)—N (2)	122,1 (0,3)	H (1)—C (3)—C (2)	116,8 (1,8)
C (2)—C (1)—N (2)	106,5 (0,3)	H (2)—C (4)—C (3)	118,8 (1,8)
C (1)—C (2)—C (7)	106,6 (0,3)	H (3)—C (5)—C (4)	120,9 (1,8)
C (3)—C (2)—C (7)	120,3 (0,3)	H (4)—C (6)—C (5)	121,2 (2,1)
C (2)—C (3)—C (4)	118,1 (0,4)	H (5)—C (11)—C (10)	122,3 (2,2)
C (3)—C (4)—C (5)	121,7 (0,4)	H (6)—C (12)—C (11)	129,0 (1,6)
C (4)—C (5)—C (6)	121,1 (0,4)		

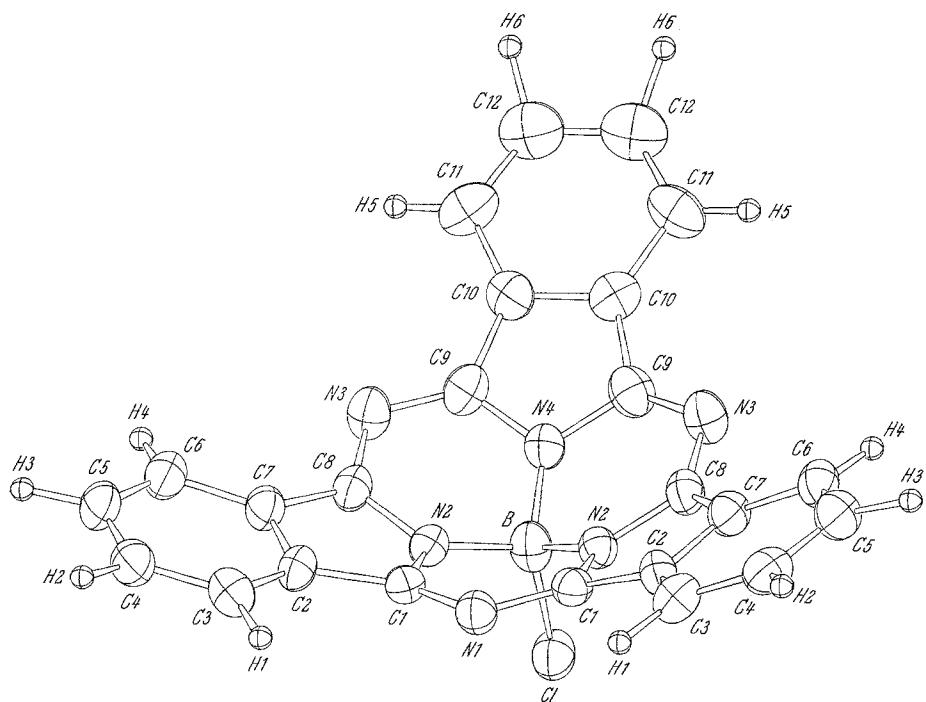


Abb. 1 a

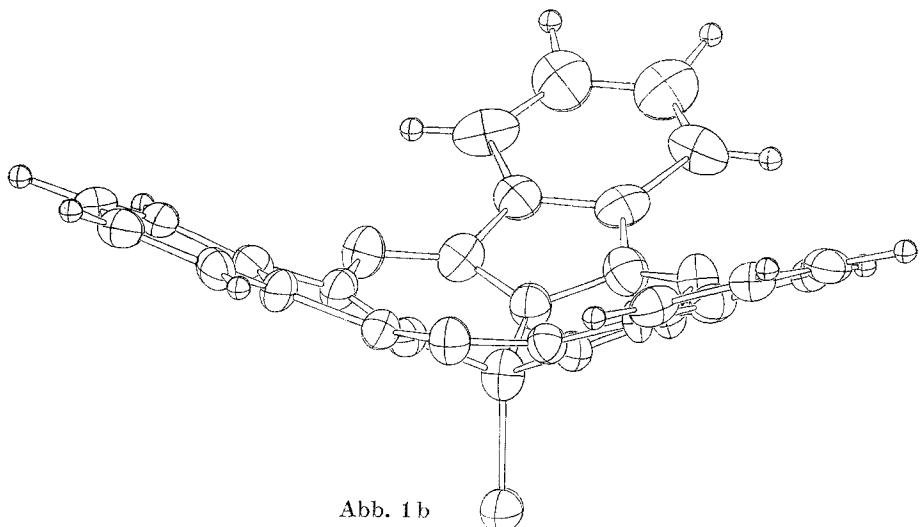


Abb. 1 b

Abb. 1. Das Molekül $(\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2)_3\text{BCl}$ in zwei verschiedenen perspektivischen Darstellungen; die Atome sind als Schwingungsellipsoide dargestellt¹⁶ (für die Wasserstoffatome wurde ein konstanter B -Wert von $1,0 \text{ \AA}^2$ angenommen)

Einfachbindung ($1,87 \text{ \AA}$)¹² sowie dem Abstand im dimeren Dimethylamino-bordichlorid $[(\text{CH}_3)_2\text{NBCl}_2]_2$ ($1,830 \text{ \AA}$)¹³, in welchem das Boratom ebenfalls tetrakoordiniert ist. Die übrigen in der Literatur angegebenen Werte über B—Cl-Bindungslängen sind erheblich niedriger ($1,70$ — $1,76 \text{ \AA}$)^{13, 14}. Es handelt sich dabei aber stets um Verbindungen mit dreibindigem Bor oder um Elektronenmangelverbindungen, bei welchen kürzere Bindungslängen zu erwarten sind.

Alle drei B—N-Abstände sind innerhalb der Fehlergenauigkeit gleich lang, doch weisen sie mit ihrer mittleren Länge von $1,467 \text{ \AA}$ eine signifikante Verkürzung gegenüber B—N-Einfachbindungen ($1,56$ — $1,64 \text{ \AA}$)^{11, 13, 14} auf. Eine Bindungsverkürzung, verursacht durch π -Bindungsanteile, ist infolge der Tetrakoordination des Boratoms nicht möglich. Der sehr kurze Bindungsabstand kann aber auf sterische Effekte zurückgeführt werden, da eine Vergrößerung der B—N-Bindungslänge zu einer noch stärkeren Deformation der Bindungswinkel am Boratom führen würde.

Der mittlere C—C-Abstand in den Benzolringen entspricht dem für die aromatische C—C-Bindung angegebenen Wert von $1,395 \text{ \AA}$ ¹⁴. Er beträgt im Ring C (2)-C (3)-C (4)-C (5)-C (6)-C (7) $1,388 \text{ \AA}$ und im Ring C (10)-C (11)-C (12)-C (12)-C (11)-C (10) $1,394 \text{ \AA}$ (Tab. 6). Die mit dem Pyrrolring gemeinsame C—C-Bindung ist in beiden Ringen mit $1,421$ bzw. $1,439 \text{ \AA}$ ein wenig aufgeweitet. Die Abweichung der Benzolringe von der ebenen Konfiguration liegt mit maximal $\pm 0,02 \text{ \AA}$ innerhalb der Fehlergrenze. Die Pyrrolringe sind hingegen nicht eben ausgebildet. Die Stickstoffatome N (2) bzw. N (4) sind aus der von den vier Kohlenstoffatomen gebildeten Ebene etwa $0,16 \text{ \AA}$ in Richtung zum Bor herausgerückt. Die Flächennormalen der aus den vier Kohlenstoffatomen des Pyrrols bestehenden Ebenen bilden mit der B—Cl-Bindungsrichtung einen mittleren Winkel von $21,2^\circ$, die Flächennormalen der Benzolringe einen Winkel von $24,1^\circ$. Die Kohlenstoffatome der Isoindolylgruppen liegen also nicht in einer gemeinsamen Ebene, sondern die Pyrrolringe sind um etwa 3° aus der Ebene der Benzolringe geknickt.

Die von den Atomen B—N (2)-C (1)-N (1)-C (1)-N (2) bzw. B—N (2)-C (8)-N (3)-C (9)-N (4) gebildeten Sechsringe besitzen eine unsymmetrische Wannenform. Das Boratom liegt $0,30 \text{ \AA}$ und die Stickstoffatome N (1) bzw. N (3) liegen $0,11 \text{ \AA}$ über der aus den Isoindolylstickstoff- und Kohlenstoffatomen gebildeten Ebene.

Wie die berechneten Bindungswinkel zeigen, hat das Boratom die durch die sp^3 -Hybridisierung gegebene energetisch sehr stabile tetraedrische Koordination beinahe unverzerrt beibehalten. Dadurch ergibt sich für das Ringsystem keine planare, sondern schüsselartige Form. Zudem weist die untersuchte Verbindung im Vergleich zum Ringsystem der Phthalocyanine durch das Vorhandensein von nur drei Isoindolyl-

gruppen eine geringere Zahl konjugierter Doppelbindungen und somit eine niedrigere Mesomeriestabilisierung auf. Auf Grund der *Hückel*-Regel kann für das konjugierte System der 14 π -Elektronen des inneren Ringes, ähnlich wie bei den Phthalocyaninen, ein quasiaromatischer Charakter angenommen werden, obwohl infolge der gebogenen Form des Moleküls die Überlappungsmöglichkeit für die π -Orbitale geringer wird. Die Delokalisierung bewirkt eine Angleichung der Bindungslängen, so daß z. B. bei den C—N-Bindungen nicht mehr zwischen Einfach- und Doppelbindung unterschieden werden kann. Die mittlere C—N-Bindungslänge beträgt bei den Stickstoffatomen N (1) und N (3) 1,344 Å (Bindungsordnung $\approx 1,5^{15}$) und bei den Isoindolylstickstoffatomen auf Grund des geringeren Doppelbindungscharakters 1,369 Å. Für die C—C-Bindungen C (1)-C (2), C (7)-C (8) und C (9)-C (10) kann aus dem mittleren Bindungsabstand von 1,460 Å ein Doppelbindungscharakter von ca. 15%¹⁵ angenommen werden.

Herrn Prof. Dr. A. Wittmann danke ich für die Förderung dieser Arbeit und Herrn Dr. H. Völlenkle (Wien) für die kritische Durchsicht des Manuskripts.

Die Messung der Intensitäten für die Strukturverfeinerung erfolgte mit einem Einkristalldiffraktometer Picker FACS-I am Institut für Kristallographie und Petrographie der ETH Zürich, wobei ich Herrn Dr. W. Petter für wertvolle Hinweise besonders danken möchte.

Die Rechenarbeiten wurden am Rechenzentrum der Techn. Hochschule Wien und am Rechenzentrum der ETH Zürich durchgeführt.

Literatur

- ¹ A. Meller und A. Ossko, Mh. Chem. **103**, 150 (1972).
- ² P. Main, M. M. Woolfson und G. Germain, MULTAN, a computer program for the automatic solution of crystal structures. University of York, 1971.
- ³ G. Germain, P. Main und M. M. Woolfson, Acta cryst. [Kopenhagen] **B 26**, 274 (1970).
- ⁴ J. M. Stewart, F. A. Kundell und J. C. Baldwin, The X-Ray System of Crystallographic Programs (University of Maryland, 1970).
- ⁵ D. Schwarzenbach, ORABS, a program for the absorption factor calculation for Picker FACS-I geometry (ETH Zürich, 1972).
- ⁶ D. T. Cromer und J. T. Waber, Acta cryst. [Kopenhagen] **18**, 104 (1965).
- ⁷ R. F. Stewart, E. R. Davidson und W. T. Simpson, J. Chem. Phys. **42**, 3175 (1965).
- ⁸ M. K. Friedel, B. F. Hoskins, R. L. Martin und S. A. Mason, J. Chem. Soc. (D) **1970**, 400.
- ⁹ K. Ukei, Acta cryst. [Kopenhagen] **B 29**, 2290 (1973).

- ¹⁰ A. B. P. Lever, The Phthalocyanines, in: Adv. in Inorg. Chem. and Radiochem. (H. J. Emeléus und A. G. Sharpe, Hrsg.), Vol. 7, S. 27ff. New York: Academic Press. 1965.
- ¹¹ J. L. Hoard, S. Geller und T. B. Owen, Acta cryst. [Kopenhagen] **4**, 405 (1951).
- ¹² F. A. Cotton und G. Wilkinson, Anorganische Chemie. Verlag Chemie. 1967.
- ¹³ H. Hess, Z. Krist. **118**, 361 (1963).
- ¹⁴ International tables for x-ray crystallography, Vol. 3. Birmingham: The Kynoch Press. 1962.
- ¹⁵ L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung. Verlag Chemie. 1968.
- ¹⁶ C. K. Johnson, ORTEP, ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.

*Dr. H. Kietaibl
Institut für Mineralogie,
Kristallographie und Strukturchemie
Technische Hochschule Wien
Getreidemarkt 9
A-1060 Wien
Österreich*