Organoborierung von Alkynylstannanen, XIV [1]

Organoborierung von Bis(alkynyl)stannanen: Mechanismus und Anwendung der ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie

Organoboration of Alkynylstannanes, XIV [1]

Organoboration of Bis(alkynyl)stannanes:

Mechanism and Application of ^{119}Sn NMR Spectroscopy

Susanna Kersch und Bernd Wrackmeyer*

Institut für Anorganische Chemie der Universität München
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

Z. Naturforsch. **39b**, 1037–1041 (1984); eingegangen am 24. Februar 1984

Herrn Prof. Dr. Roland Köster zum 60. Geburtstag gewidmet

Alkynylstannanen, Organoboration, Mechanism, ^{119}Sn NMR Spectra, ^{13}C NMR Spectra

Dimethylbis(phenylethynyl)stannane (**1**) reacts with trialkylboranes, BR_3 (**2**), to give bis(alkenyl)stannanes (**5**) ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$), 1-bora-4-stanna-2,5-cyclohexadienes (**6**) ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, C_3H_7), 1-stanna-2,4-cyclopentadienes (**7**) ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$) and 1-stanna-3-cyclopentenones (**8**) ($\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5). ^{13}C and ^{119}Sn NMR data prove the structure of the reaction products (**5** to **8**). ^{119}Sn NMR is useful (i) for following the course of the reaction (mechanism!) and (ii) for quantitative analysis of the product distribution. Deorganoboration reactions play an important role in the formation of the various heterocyclic systems.

Die 1,1-Organoborierung von Monoalkynylstannanen liefert quantitativ und stereoselektiv eine Vielzahl nützlicher Alken-Derivate [2]. Ebenso haben wir bereits zeigen können, daß die 1,1-Organoborierung von Bis(alkynyl)stannanen (**1**) den Zugang zu Heterocyclen **6**, **7**, **8** eröffnet, die mit anderen Methoden nur schwer zugänglich sind [2–5]. Die möglichen Reaktionswege sind in Schema 1 vorgeschlagen.

Schema 1 **1** $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$
2 $\text{R}^1 = \text{CH}_3$ (**a**), C_2H_5 (**b**), C_3H_7 (**c**).

Dabei ist die alternative Bildung von **6** oder **7** aus der Borat-analogen Zwischenstufe **4** vermutlich eine Folge sterischer Faktoren [5]. Eine Verbindung vom Typ **5** wurde bislang nur aufgrund von NMR-Daten bei tiefer Temperatur postuliert [5]. Der Weg von **3** nach **8** ist somit noch unklar. Besonders fällt auf, daß in den 1-Stanna-3-cyclopentenonen **8** die Stellung der Reste R^1 und R^2 im Vergleich zu **5**, **6** und **7** vertauscht ist.

Diese Arbeit will weitere Belege für das Schema 1 erbringen. Ein Ziel ist es darum, stabile Verbindungen **5** herzustellen und ihre Umwandlung in **8** zu studieren. Besondere Hilfestellung für diese Untersuchungen bietet die ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie, da die $\delta(^{119}\text{Sn})$ -Werte große Unterschiede für die Verbindungen **1**, **5**–**8** aufweisen [2, 6] und die Spektren bereits in wenigen Minuten auch von mäßig konzentrierten Reaktionslösungen in beliebigen Lösungsmitteln zu erhalten sind [6]. ^{13}C -NMR-Spektren können die Strukturvorschläge dann vollständig belegen, besonders im Hinblick auf die Stellung der Substituenten R^1 , R^2 .

Dimethylbis(phenylethynyl)stannan **1** ($\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$) reagiert mit Triethylboran (**2b**) selektiv zum Bis(alkenyl)stannan **5b** (in Hexan, 1:2 Stöchiometrie). In Chloroform führt die analoge Reaktion ebenfalls überwiegend zu **5b**, aber auch zu **6b**, **7b**, **8b** und einer weiteren Verbindung **11b**. Beim Erhitzen von **5b** in Hexan entsteht hauptsächlich **8b**.

* Sonderdruckanforderungen an Dr. B. Wrackmeyer.
0340–5087/84/0800–1037/\$ 01.00/0

Bei der Reaktion von **1** mit **2b** in Chloroform (Stöchiometrie 1:1) belegt das ^{119}Sn -NMR-Spektrum, aufgenommen unmittelbar nach dem Erwärmen von -78°C auf Raumtemperatur, daß **5b** und **1** im Verhältnis 1:1 nebeneinander vorliegen. Bei weiterem Erwärmen bildet sich **6b** und **7b** (ca. 1:1) neben sehr wenig **8b** und **11b**. Wird **1** mit Triisopropylboran (**2c**) umgesetzt, entsteht nach dem Erhitzen in Hexan zu $>90\%$ das 1-Bora-4-stanna-2,5-cyclohexadien (**6c**).

Die Reaktion von **1** mit Trimethylboran (**2a**) (Verhältnis 1:2 in CDCl_3) liefert **8a** neben wenig **7a** und einer weiteren noch unvollständig charakterisierten Verbindung. In der Reaktionslösung läßt sich anfangs auch **5a** aufgrund der ^{119}Sn -Resonanz identifizieren.

Die Struktur von **5** folgt (i) aus dem charakteristischen $[6, 7] \delta(^{119}\text{Sn})$ -Wert für Bis(alkenyl)stannane

bei -80 bis -100 ppm (Tab. I), und (ii) aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum.

Die ^{119}Sn -NMR-Spektren der Reaktionslösungen (**1** + **2b**) zeigen zunächst die saubere Bildung von **5b**

Tab. I. ^{119}Sn -NMR-Daten^a der Ausgangsverbindungen und Produkte.

$\delta(^{119}\text{Sn})$:				
1	5	6	7	8
$-147,6^b$	$-95,5$ (a)	$-$ (a)	$+11,3$ (a)	$+77,8$ (a)
	$-96,8$ (b)	$-132,0$ (b)	$+14,6$ (b)	$+75,8$ (b)
	$-$ (c)	$-116,5$ (c)	$+16,5^c$ (c)	$-$ (c)

^a ca. 10–25% in Hexan/ CDCl_3 oder CDCl_3 , relativ zu $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ extern. + Vorzeichen kennzeichnen Verschiebungen zu höheren Frequenzen;

^b scharfes Resonanzsignal; im Gegensatz zu den ^{119}Sn -Resonanzen in **5** bis **8**, die aufgrund scalarer Relaxation zweiter Art ($^nJ(^{119}\text{Sn}^{11}\text{B})$, $n = 2,3$) etwas verbreitert sind;

^c Signal mit geringer Intensität.

Tab. II. ^{13}C -NMR-Daten^a der Organoborierungsprodukte **5b**, **6b**, **c**, **7b**, **8a**, **b**.

Nr.	Verbindung	SnC=	=CB	C–CH ₂ –CH ₃		B–CH ₂ –CH ₃		Sn–CH ₃			
5b ^b		141,7 (489,5)	164,3 (61,0)	25,2 (74,5)	14,0 (8,8)	21,9 (–)	8,8 (–)	–6,4 (310,0)			
6b		R^1 $\text{C}_2\text{H}_5^{\text{c}}$	153,1 (431,7)	163,3 (–)	25,6 (53,7)	15,6 (8,3)	16,7 (–)	8,7 (–)	–9,1 (342,7)		
6c		$\text{C}_3\text{H}_7^{\text{d}}$	142,8 (416,0)	170,1 (–)	32,4 (63,0)	23,7 (8,0)	26,2(CH) (–)	21,0 (–)	–8,7 (337,0)		
7b		$\text{C}_{(2)}$ 146,5 (413,0)	$\text{C}_{(3)}$ 160,3 (–)	$\text{C}_{(4)}$ 154,5 (104,0)	$\text{C}_{(5)}$ 142,2 (421,0)	25,3 (52,2)	14,6 (8,3)	22,2 (–)	9,4 (–)	–7,8 (312,8)	
8a		R^1 $\text{CH}_3^{\text{c,e}}$	65,2 (–) ^g	– ^f	– ^f	77,7 (–) ^g	21,0 ($\text{C}_{(2)}\text{CH}_3$) (29,8)	21,8 ($\text{C}_{(4)}\text{CH}_3$) (52,5)	13,1; 13,5 (BCH_3) (–) (–)	–7,3 (313,7)	–5,7 (246,0)
8b		$\text{C}_2\text{H}_5^{\text{c,e}}$	74,1 (–) ^g	– ^f	– ^f	74,9 (–) ^g	27,2; 16,3 ($\text{C}_{(2)}\text{CH}_2\text{CH}_3$) (29,2) (45,0)	29,9; 13,6 ($\text{C}_{(4)}\text{CH}_2\text{CH}_3$) (53,9) (–)	16,1; 17,6; 8,8; 9,6 (–) (–) (–) (–)	–3,4 (303,9)	–4,8 (238,3)

^a $\delta(^{13}\text{C})$ gegen externes $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$, in CDCl_3 ($\delta(^{13}\text{C}) = 77,0$) 25% bei 28°C , in $(^nJ(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}))$; ^b C_6H_5 : $\delta(^{13}\text{C})$ 146,4 (i) (44,8), 127,8 (o) (31,7), 127,9 (m) (22,0), 124,5 (p) (–); ^c im Gemisch, Zuordnung der $^{13}\text{C}_{(\text{C}_6\text{H}_5)}$ -Resonanzen unsicher; ^d C_6H_5 : $\delta(^{13}\text{C})$ 146,2 (i) (34,2), 126,6 (o) (18,3), 128,0 (m) (8,0), 124,5 (p) (–); ^e die $^{13}\text{C}_{(\text{o})}$ -Resonanz der $\text{C}_{(5)}\text{–C}_6\text{H}_5$ -Gruppe ist kenntlich an der Kopplungskonstante $^3J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$; $\delta(^{13}\text{C})$ 131,0 (32,5) für **8a** und **8b**; ^f die $^{13}\text{C}_{(3,4)}$ -Resonanzen finden sich im Bereich der $^{13}\text{C}_{(\text{o})}$ -Resonanzen zwischen ca. 140 bis 146 ppm; ^g breite Signale infolge partiell relaxierter Kopplung $^1J(^{13}\text{C}^{11}\text{B})$.

(1:2 Stöchiometrie in Hexan) und dann die Umwandlung von **5b** in **8b** bei längerem Erhitzen.

Die Struktur von **8b** folgt dann schlüssig aus den ^{13}C -NMR-Daten (Tab. II), die bereits für **8** mit $\text{R}^1 = \text{CH}_3$, C_2H_5 , $\text{R}^2 = \text{CH}_3$, $\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 diskutiert wurden [5]. Die Analyse der verfügbaren NMR-Daten für Verbindungen vom Typ **8** belegt jetzt, daß immer nur ein Isomeres entsteht, mit den beiden Borylgruppen in *cis*-Stellung. Ebenso folgt aus den ^{119}Sn - und ^{13}C -NMR-Daten eindeutig die Konstitution von **6c**. Verfolgt man die Bildung von **6c** mit ^{119}Sn -NMR, so beobachtet man anfangs ein extrem breites temperaturabhängiges ^{119}Sn -Resonanzsignal. Dieses ordnen wir den Verbindungen **3c**, **4c** und **5c** zu, die schnell (relativ zur NMR-Zeitskala) ineinander übergehen. Die irreversible Bildung von **6c** verschiebt dieses Gleichgewicht.

Mechanismus

Die Bildung von **3** aus **1** und **2** (Schema (1a)) entspricht den Befunden für Monoalkynylstannane [2, 8]. Die $\text{Sn}-\text{C}\equiv$ Bindung wird gespalten, wobei eine Alkynylborat-analoge Zwischenstufe entsteht. Ebenso wie bei Alkalimetall-Alkynyltriorganylboraten [9, 10], erfolgt dann beim elektrophilen Angriff des Stannylrestes eine 1,2-Verschiebung einer Alkylgruppe vom Bor zum benachbarten Alkin-Kohlenstoff. Ist die intramolekulare Reaktion (Schema (1b)) mit nachfolgendem Ringschluß (Schema (1d, e)) bevorzugt, entstehen **6** und/oder **7**. Ist die Reaktion mit einem zweiten Mol Trialkylboran schnell, ist auch die Bildung von **5** nach Schema (1c) zu berücksichtigen. Wenn die irreversible Umlagerung von **5** in **8** (Schema (1f)) schnell ist, im Vergleich zur Bildung von **6** und/oder **7**, wird sich hauptsächlich **8** bilden. Ist dies aus sterischen Gründen ungünstig, läuft die Reaktion in die andere Richtung zu **6**, bzw. **7**. Ob **6** oder **7** gebildet werden, scheint eine Frage kinetischer (7) oder thermodynamischer Reaktionskontrolle (6) zu sein.

Es bleibt die Umlagerung von **5** in **8** zu erklären. Hierbei spielt die Deorganoborierung eine wichtige Rolle. Diese Reaktion wurde bereits von Köster *et al.* bei thermischer Belastung eines 2-Diethylboryl-1,1-bis(trimethylsilyl)-1-butens beobachtet [11] (Entstehung von Bis(trimethylsilyl)ethin und Triethylboran). Unter viel milderen Bedingungen erfolgt die Deorganoborierung bei zahlreichen vergleichbaren Trimethylstannyl-Derivaten [1, 2, 12, 13]. Dabei

müssen eine $\text{Sn}-\text{C}=\text{}$, eine $\text{B}-\text{C}=\text{}$ und eine $=\text{C}-\text{C}$ -Bindung gelöst und dann eine $\text{Sn}-\text{C}\equiv$ und eine $\text{B}-\text{C}\equiv$ -Bindung neu gebildet werden. Wir nehmen an, daß die verschiedenen Bindungen nicht synchron gebrochen werden, sondern nacheinander, wobei die Lösung der schwächsten Bindung, der $\text{Sn}-\text{C}=\text{}$ -Bindung, wahrscheinlich zuerst erfolgt. Nach Schema (2a) kann dies zur Verbindung **3** zurückführen.

Schema 2. $\text{R} = \text{CH}_3$; $\text{R}^2 = \text{CH}_3$, C_6H_5
 $\text{R}^1 = \text{CH}_3$, C_2H_5

In **5** ist jedoch auch die Möglichkeit gegeben, daß sich das carbanionische Zentrum, das sich nach Lösung der $\text{Sn}-\text{C}=\text{}$ Bindung bildet, sofort an die Borylgruppe addiert (Schema (2b)). Der nachfolgende elektrophile Angriff der Stannylgruppe an der $\text{C}=\text{C}$ -Bindung führt entweder zu **10** (Schema (2c)) oder zu **11** (Schema (2d)). Eine 1,3-Verschiebung der Borylgruppe in **10** liefert dann das 1-Stanna-3-cyclopenten (**8**) (Schema (2e)). Da es sich um Gleichgewichte handelt (Schema (2a)), wird ein Überschuß von Trialkylboran bei Gleichhaltung anderer Faktoren die Bildung von **8** (oder **11**) begünstigen. Dies wird belegt mit den Resultaten für $\text{R}^2 = \text{CH}_3$, $\text{R}^1 = \text{C}_2\text{H}_5$ [5] sowie mit den Befunden für die 1:1-Reaktion von **1** mit **2b**. Dort findet man nach dem Erwärmen nur wenig **8b** und **11b**, so daß bevorzugt die Reaktion von **5b** zu **3b** erfolgt (Schema (2a)) mit nachfolgender intramolekularer Reaktion zu **6b** und **7b** (Schema (1e, d)). Da **6b** und **7b** in Gegenwart von

überschüssigem **2b** (Stöchiometrie 1:n ($n > 2$)) nur in sehr untergeordnetem Maß entstehen, messen wir dem direkten Weg von **5** und **6** (Schema (1g)) keine Bedeutung zu. Ist der Schritt nach Schema (2b) bei sterisch wenig anspruchsvollen Resten R^1 begünstigt ($R^1 = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$), muß mit der Bildung von **8** oder **11** gerechnet werden. In den bisher untersuchten Systemen ist die Entstehung von **11** stets untergeordnet. Im Fall von $R^1 = \text{C}_3\text{H}_7$ wird aus sterischen Gründen diesem Weg nur geringe Bedeutung zukommen, auch bei Überschuß von **2c**, so daß Schema (2a) zutrifft und **6c** oder **7c** entstehen (Schema (1b, e)).

Mit $R^2 = \text{CH}_3$ und $R^1 = \text{C}_2\text{H}_5$ [5] verläuft die Reaktion zu **8** viel schneller als hier für $R^2 = \text{C}_6\text{H}_5$ und $R^1 = \text{C}_2\text{H}_5$ berichtet. Auch dies belegt den Einfluß sterischer Faktoren entsprechend dem in Schema (2) vorgeschlagenen Mechanismus. Für $R^2 = \text{CH}_3$ und $R^1 = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ wurde die Bildung von **11** nicht beobachtet [5], ebenso wenig wie für $R^2 = \text{C}_6\text{H}_5$ und $R^1 = \text{CH}_3$. Dies deutet darauf hin, daß die Bildung von **8** kinetisch kontrolliert ist. Bei langsamer Reaktion ($R^2 = \text{C}_6\text{H}_5, R^1 = \text{C}_2\text{H}_5$) entstehen merkliche Mengen **11**.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, daß sich die Synthese der verschiedenen Heterocyclen **6, 7, 8** und der nicht-cyclischen Verbindungen **5** grundsätzlich über die Wahl verschiedener Substituenten R^1, R^2 steuern läßt. Systematische Untersuchungen über den Einfluß von R am Zinnatom stehen noch aus. Für $R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ [2, 3, 5, 13] sind bisher analoge Produkte gefunden worden. Dies scheint auch für $R = \text{C}_4\text{H}_9$ zu gelten [13], muß jedoch bereits für $R = \text{C}_6\text{H}_5$ nicht mehr zutreffen [14]. Von besonderem Interesse erscheint uns die Leichtigkeit der Deorganoborierung. Wir arbeiten darauf hin, weitere gezielte Anwendungen hierfür zu finden. Die Problematik kinetischer und thermodynamischer Reaktionskontrolle ist bereits bei Monoalkynylstannanen aufge-taucht [15] und verlangt auch bei den Bis(alkynyl)-stannanen eine gründliche Untersuchung der Produktverteilung bei verschiedenen Reaktionsbedingungen.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter strengem Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt. Alle Lösungsmittel wurden nach bekannten Verfahren getrocknet und unter N_2 -Schutzgas aufbewahrt. Tri-

methylboran (**2a**) [16] und Triisopropylboran (**2c**) [17] gewannen wir nach Literaturvorschriften, während Triethylboran [16] von Prof. R. Köster zur Verfügung gestellt wurde. Dimethylbis(phenylethynyl)-stannan (**1**) erhielten wir analog zu [18] nach Umkristallisieren aus Hexan (100 ml für 0,05 M).

^{119}Sn - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit einem BRUKER WP 200-Gerät registriert (Bedingungen siehe Tab. I und II). ^{11}B -NMR-Spektren wurden ebenfalls aufgenommen. Die ^{11}B -Resonanzen finden sich im Erwartungsbereich für Triorganylborene [19] ($\delta^{11}\text{B}$: 70 bis 87 ppm). Die geringe Symmetrie der Umgebung der Boratome und das hohe Molekulargewicht bedingt schnelle Quadrupolrelaxation der ^{11}B -Kerne, und damit sehr breite ^{11}B -Resonanzen (700–1500 Hz). Diese lassen darum die Differenzierung der verschiedenen Verbindungen nicht zu.

Reaktion von **1** mit **2a**

In einem NMR-Rohr (10 mm äußerer Durchmesser) mit Schliffansatz wurden 0,7 g (0,002 M) von **1** eingewogen und in 2 ml CDCl_3 aufgelöst. Die Lösung wurde im Vakuum entgast (Einfrieren – Pumpen – Auftauen). Dann wurden 0,004 M **2a** (volumetrisch bestimmt) einkondensiert. Das Rohr wurde im Vakuum abgeschmolzen, langsam auf Raumtemperatur gebracht (ca. 6 h) und NMR-spektroskopisch untersucht (^{13}C -, ^{119}Sn -NMR).

Reaktion von **1** mit **2b, 2c**

In einem Zweihalskolben wurden 1,4 g **1** suspendiert in 30 ml Hexan bei -78°C vorgelegt. Die gewünschte Menge **2b** (1:1 oder 1:2 Stöchiometrie) wurde rasch zugegeben. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur ist bei **1** + **2b** eine klare Lösung entstanden, während dies bei **1** + **2c** erst nach Erwärmen auf 60°C (1 h) der Fall war. Von den Reaktionslösungen wurden vor und nach dem Erwärmen auf 60°C ^{119}Sn -NMR-Spektren aufgenommen. Diese ergaben bei **1** + **2b** (1:1), daß letztlich eine Mischung von **6b, 7b** (ca. 1:1) und wenig **8b** (ca. 5%) vorlag. Nach dem Einengen blieb ein gelbes Öl mit gleicher Zusammensetzung. Die ^{13}C -NMR-Untersuchung des Öls lieferte die Daten für **6b, 7b** in Tab. II. Bei **1** + **2b** (1:2) wurde nach längerem Erhitzen auf 60°C (120 h) nach dem Einengen ein gelbes Öl erhalten, das laut ^{119}Sn - und ^{13}C -NMR >80% aus **8b** besteht mit wenig **5b, 6b, 7b** und **11b**.

Nach dem Einengen der klaren Reaktionslösung von **1** + **2c** verblieb ein gelbliches Öl, welches nach ^{119}Sn - und ^{13}C -NMR-Spektren zu >90% aus **6c** bestand mit wenig **7c**.

Versuche, die Produkte mittels Destillation bei 10^{-3} Torr zu reinigen, führte zu Zersetzung unter Abscheidung von metallischem Zinn und Polymerisation. Beim Versuch der Chromatographie an Al_2O_3 (neutral) konnten keine definierten Produkte mit Hexan oder Benzol eluiert werden. Die Elementaranalysen (C, H) der Rohprodukte sind nur annähernd korrekt, da es sich um Gemische handelt. Dabei (z. B. **5b**, **8b**, **6b**) entsprechen die analytischen

Werte der Zusammensetzung des Gemisches, wie es die ^{119}Sn –NMR-Spektren beschreiben.

Herrn Professor Dr. R. Köster danken wir für die großzügige Überlassung von Triethylboran. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die Förderung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

-
- [1] Mitteilung XIII, B. Wrackmeyer, *Organometallics*, **3**, 1 (1984).
[2] B. Wrackmeyer, *Revs. Silicon, Germanium, Tin, Lead Compds.* **6**, 75 (1982).
[3] L. Killian und B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **132**, 213 (1977).
[4] L. Killian und B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **148**, 137 (1978).
[5] L. Killian und B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **153**, 153 (1978).
[6] B. Wrackmeyer, *Ann. Rep. NMR Spectrosc.*, im Druck.
[7] T. N. Mitchell und C. Kummert, *J. Organomet. Chem.* **157**, 275 (1978).
[8] G. Menz und B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch.* **32b**, 1400 (1977).
[9] P. Binger und R. Köster, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 1901.
[10] R. Köster, *Pure Appl. Chem.* **49**, 765 (1977).
[11] L. A. Hagelee und R. Köster, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **7**, 53 (1977).
[12] B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch.* **33b**, 385 (1978).
[13] B. Wrackmeyer, C. Bihlmayer und M. Schilling, *Chem. Ber.* **116**, 3182 (1983).
[14] S. Kerschl, Diplomarbeit, Universität München, 1983.
[15] C. Bihlmayer und B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch.* **36b**, 1625 (1981).
[16] R. Köster, P. Binger und W. V. Dahlhoff, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **3**, 359 (1973).
[17] E. Krause und P. Nobbe, *Chem. Ber.* **64**, 2112 (1931).
[18] H. Hartmann, B. Karbstein, P. Schaper und W. Reiss, *Naturwissenschaften* **50**, 373 (1963).
[19] H. Nöth und B. Wrackmeyer, in P. Diehl, E. Fluck und R. Kosfeld (Herausg.): *NMR Spectroscopy of Boron Compounds, NMR-Basic Principles and Progress*, Bd. **14**, Springer Verlag, Berlin, 1978.