

plex **11** von **9b** unter analogen Bedingungen schon nach einigen Stunden, beim  $\text{Fe}^{2+}$ -Komplex des Diesters **2** sowie dem des unsubstituierten Bipyridins noch wesentlich rascher der Fall ist. Drastische Bedingungen wie Zusatz von wäßrigem  $\text{H}_2\text{O}_2$  übersteht der  $\text{Fe}^{2+}$ -Komplex **12** wesentlich länger als die genannten Vergleichskomplexe.

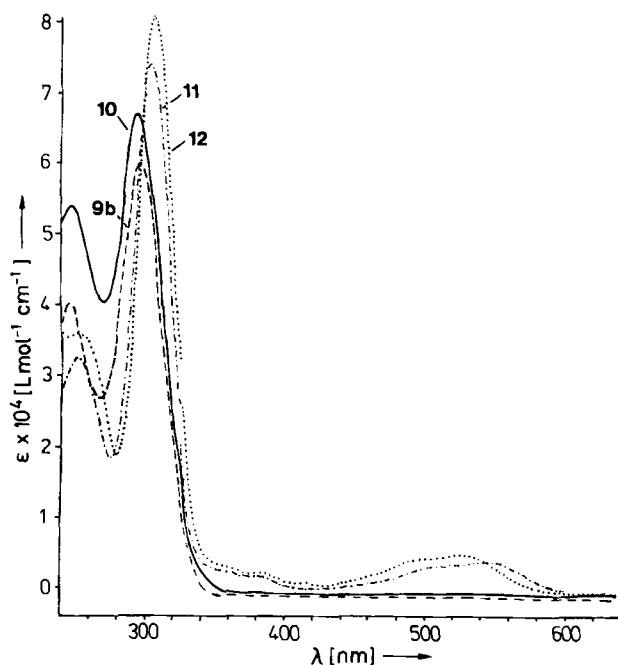
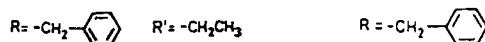
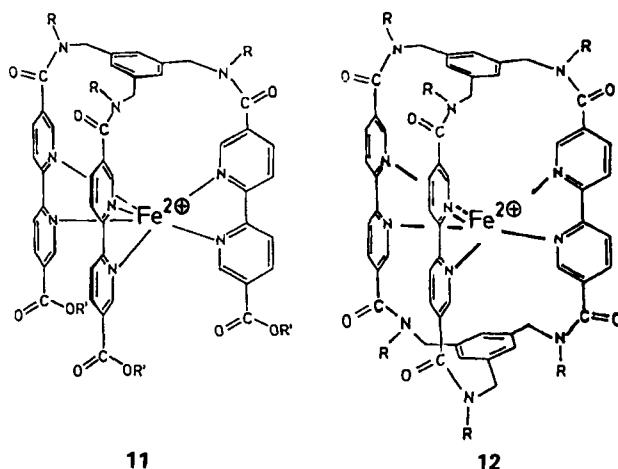


Abb. 1. UV/VIS-Spektren der Liganden **10** und **9b** (zum Vergleich) sowie ihrer  $\text{Fe}^{2+}$ -Komplexe **12** bzw. **11** (eingesetztes Eisensalz:  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in Hexafluorisopropylalkohol/Wasser 1:1).

Aus der hohen Stabilität des Komplexes und der Stabilisierung der Oxidationsstufe ist zu schließen, daß das  $\text{Fe}^{2+}$ -Ion im Zentrum des Hohlraums von **10** gebunden ist. Eine intermolekulare Bindung von  $\text{Fe}^{2+}$  böte hierfür keine Erklärung. Wie sich anhand von Skelettmustern zeigen läßt, nimmt der Ligand **10** bei oktaedrischer Koordination von  $\text{Fe}^{2+}$  eine helicale Konformation an, bei der die Bipyridin-Ringe um annähernd  $54^\circ$  gegenüber der dreizähligen Molekülachse geneigt sind.

Die intensiv rote Farbe des  $\text{Fe}^{2+}$ -Komplexes **12** kann in Anbetracht der vernachlässigbaren Farbreaktion mit  $\text{Fe}^{3+}$  zur empfindlichen photometrischen Bestimmung von  $\text{Fe}^{2+}$

neben anderen Ionen genutzt werden. Für die Komplexbildung von Ionen der Edelmetalle Pd, Pt, Rh etc.<sup>[10]</sup>, z. B. im Hinblick auf indirekte elektrochemische Redoxreaktionen<sup>[11]</sup> und photochemische Wasserspaltungen, können **10** (und **9**) nützlich sein. Auf diesem Bauprinzip basierende kationenselektive Liganden mit anderen Spacergruppen<sup>[12]</sup>, anderen Donoreinheiten und mehr als drei Brücken<sup>[13]</sup> sind auf dem hier beschriebenen Weg gleichfalls herstellbar.

Eingegangen am 11. August 1986 [Z 1899]

- [1] W. Kiggen, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **96** (1984) 712; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 714; W. Kiggen, F. Vögtle, S. Franken, H. Puff, *Tetrahedron* **42** (1986) 1859.
- [2] Vgl. J.-C. Rodriguez-Ubis, B. Alpha, D. Plancherel, J.-M. Lehn, *Helv. Chim. Acta* **67** (1984) 2264.
- [3] B. Tümler, G. Maab, F. Vögtle, H. Sieger, U. Heimann, E. Weber, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 2588; B. Tümler, G. Maab, E. Weber, W. Wehner, F. Vögtle, *ibid.* **99** (1977) 4683.
- [4] Dies hatte sich in einem früheren Fall als nützlich erwiesen: U. Werner, W. M. Müller, T. Merz, H.-W. Losensky, F. Vögtle, *J. Inclusion Phenom.* **4** (1986), im Druck.
- [5] Das bisher als Lösungsmittel verwendete Benzol [1] führte hier nicht zum Ziel.
- [6] Arbeitsvorschrift: **10**: Unter  $\text{N}_2$  werden bei Raumtemperatur innerhalb von 12 h synchron Lösungen von 5.00 g (4.25 mmol) **9d** in 200 mL Chlorbenzol (über  $\text{P}_2\text{O}_{10}$  getrocknet), 50 mL Dimethylacetamid (99%, Janssen) und 3.72 g (8.55 mmol) **8** in 250 mL Chlorbenzol zu 1 L Chlorbenzol getropft. Es bildet sich ein farbloser flockiger Niederschlag, der von der roten Lösung abfiltriert wird. Nach Verdampfen des Lösungsmittels und Rühren des Rückstands mit Dichlormethan (unter Erhitzen) wird filtriert. Die Dichlormethan-Lösung wird an einer Kieselgelsäule mit Chloroform/Methanol (20:1) chromatographiert. Aus dem Eluens kristallisiert **10** als Clathrat mit Kristall- $\text{CHCl}_3$  (1:2). Das Chloroform wird bei  $100^\circ\text{C}/0.05$  Torr (6.6 Pa) in einigen Tagen vollständig entfernt (siehe Tabelle 1).
- [7] E. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **111** (1978) 559; vgl. J. Sandström: *Dynamic NMR Spectroscopy*. Academic Press, New York 1982.
- [8] Der Hohlraum ist wegen der langgestreckten Bipyridin-Einheit und fehlender intraanularer Substituenten weit größer als der des früher beschriebenen Siderophor-artigen Liganden [1].
- [9] F. Vögtle, E. Weber, *Angew. Chem.* **91** (1979) 813; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 753.
- [10] E. Steckhan, M. Franke, S. Grammenudi, F. Vögtle, noch unveröffentlichte elektrochemische Studien am  $\text{Rh}^{3+}$ -Komplex von **9b**.
- [11] E. Steckhan, *Angew. Chem.* **98** (1986) 681; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 693.
- [12] T. Merz, H. Wirtz, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **98** (1986) 549; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 567; H. Schrage, J. Franke, F. Vögtle, E. Steckhan, *ibid.* **98** (1986) 335 bzw. **25** (1986) 336.
- [13] W. Kißener, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **97** (1985) 782; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 794; B. Klieser, F. Vögtle, *ibid.* **94** (1982) 632 bzw. **21** (1982) 618; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 1392.

## Ein gefaltetes und ein planares 1,3-Diboretan\*\*

Von **Pia Hornbach, Manfred Hildenbrand, Hans Pritzkow und Walter Siebert\***

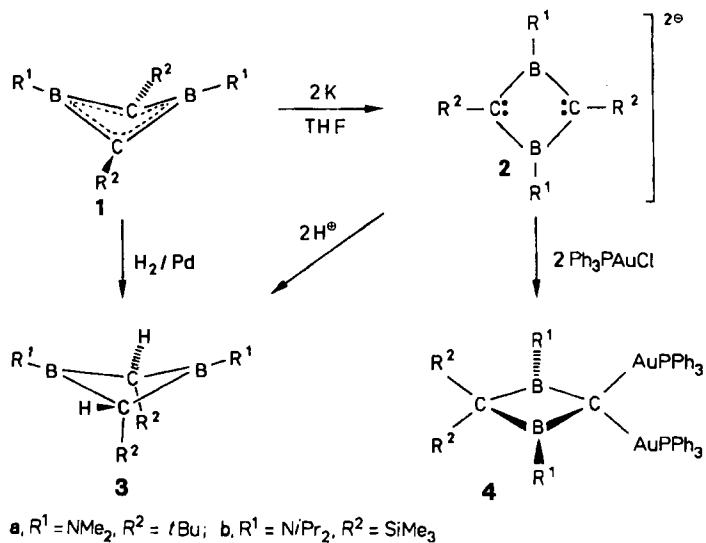
1,3-Diboretane wurden von **Berndt et al.** bereits beschrieben<sup>[1]</sup>, doch berichten wir nun über die ersten strukturell abgesicherten Beispiele dieser Verbindungsklasse (**3b** und **4b**).

Die 1,3-Dihydro-1,3-diboretate **1a**<sup>[2]</sup> und **1b** reagieren mit Na/K-Legierung in Tetrahydrofuran (THF) zu Radikal-anionen<sup>[3]</sup>. **1b**  $\text{O}^\bullet$  ( $a^{(11)\text{B}} = 8.6$ ,  $a^{(29)\text{Si}} \approx 8.7$  G,  $g = 2.0029$ ) wird darüber hinaus zum diamagnetischen Dianion **2b**

[\*] Prof. Dr. W. Siebert, P. Hornbach, Dr. M. Hildenbrand, Dr. H. Pritzkow  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG gefördert.

weiter reduziert, das als pulvriges, reaktives Dikaliumsalz mit nur zwei koordinierten THF-Molekülen (NMR-Spektren) isoliert werden kann. Dies spricht für eine gute Abschirmung der  $K^+$ -Ionen durch das Anion (vgl. hierzu<sup>[4]</sup>). Protonierung von **2b** mit schwach aciden Verbindungen ( $HCCl_3$ ,  $HN(SiMe_3)_2$ ) führt zum farblosen 1,3-Bis(diisopropylamino)-2,4-bis(trimethylsilyl)-1,3-diboretan **3b** (Ausbeute 65%), das auch durch Hydrierung von **1b** an Pd/Aktivkohle erhalten wird (Ausbeute 85%). Umsetzung von **2b** mit Iodmethan ergibt **3b** mit Me statt H. Laut NMR-



Spektrum sind die B-Atome von **3b** um 12.1 ppm relativ zu denen von **1b** entschirmt; für die C-Atome im Ring wird eine Hochfeldverschiebung von  $\delta = 37$  nach  $\delta = 26$  gefunden. Diese Daten sind in Einklang mit dem Verlust von  $\pi$ -Elektronendichte im Ring.

Die Röntgen-Strukturanalyse (Abb. 1)<sup>[5a]</sup> zeigt, daß die Faltung des Vierrings entlang C1C2 mit  $32^\circ$  wesentlich geringer ist als in **1a** ( $52^\circ$ )<sup>[2]</sup> und **1b** ( $59^\circ$ )<sup>[5b]</sup>; sie stimmt mit dem für das 1,3-Diboretan  $C_2B_2H_6$  berechneten Wert von

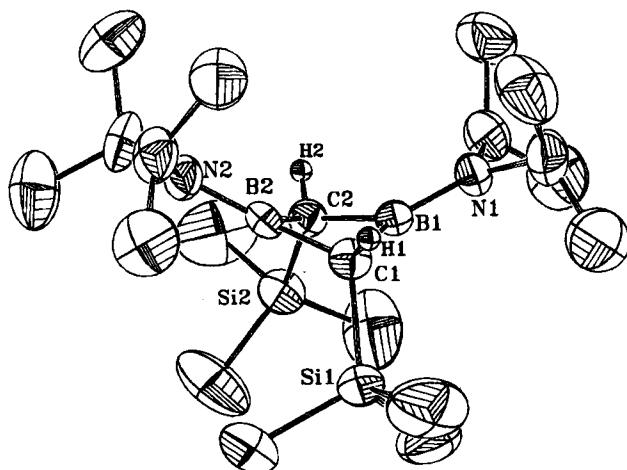


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung der Struktur von **3b** im Kristall (Schwingungselipsoide mit 40% Wahrscheinlichkeit, Methyl- und Isopropyl-H-Atome weggelassen). Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] (Standardabweichungen 0.01  $\text{\AA}$  bzw. 0.5°); in Klammern: berechnete Werte für  $C_2B_2H_6$  [6]: BC 1.58–1.59 (1.587), BN 1.39, C(Ring)Si 1.87; BCB 79.3 (78.6), CBC 96.8 (95.1); Faltungswinkel 32.2 (36.2); zum Vergleich **1b** (Standardabweichungen 0.005  $\text{\AA}$  bzw. 0.1°): BC 1.518 und 1.523, BN 1.388, C–C 1.805; BCB 89.0, CBC 72.8; Faltungswinkel 59.

36.2°<sup>[6]</sup> gut überein. Der ungesättigte (**1b**) und der gesättigte Ring (**3b**) unterscheiden sich in den B–C-Abständen (1.520 bzw. 1.585  $\text{\AA}$ , (B–C) $\pi$ -Bindung in **1b**) und in den Winkeln (CBC = 72.8 bzw. 96.8°). Die Struktur des Vierlings in **3b** ähnelt der im Dilithium-1,3-diboretandiid  $[(Me_3Si-C-B)_2(Me_3Si-C)_2]_2Li_4$ <sup>[4]</sup>, in dem sich die Silylgruppen jedoch in äquatorialer Position befinden.

Zur weiteren Charakterisierung wurde das Dianion **2b** mit  $Ph_3PAuCl$  umgesetzt. Es fallen braune und gelbe Kristalle an, die gegenüber Luft wenig empfindlich sind, sich aber beim Sublimieren zersetzen. Bei den braunen Kristallen handelt es sich um **4b**, das durch Silylgruppenwanderung (vgl. <sup>[11]</sup>) und geminale Substitution entsteht und laut Röntgen-Strukturanalyse (Abb. 2)<sup>[7]</sup> überraschenderweise planar vorliegt: Die Faltung des Vierrings entlang C1C2 beträgt nur 3°, was auf die sterische Hinderung durch die großen Substituenten zurückgeführt wird. Wegen der unterschiedlichen Substituenten an C1 und C2 sind die B–C-Abstände nicht mehr gleich lang: Die B–C2-Bindungen sind kürzer als die B–C1-Bindungen.

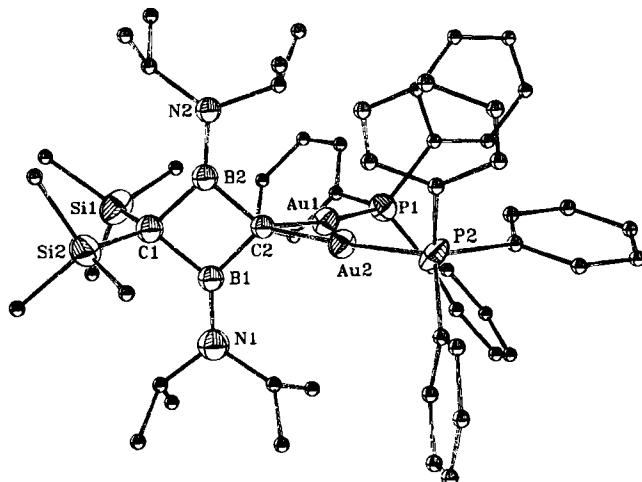


Abb. 2. ORTEP-Zeichnung der Struktur von **4b** im Kristall (Schwingungselipsoide mit 40% Wahrscheinlichkeit, Phenyl-, Methyl- und Isopropyl-C-Atome mit willkürlichem Radius). Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] (Standardabweichungen 0.03  $\text{\AA}$  bzw. 1°): B1C2 1.53, B2C2 1.55, B1C1 1.62, B2C1 1.64; B1C1B2 81, B1C2B2 86, C1B1C2 97, C1B2C2 96; Faltungswinkel 3.

Die Geometrie der  $Ph_3PAu$ -Substituenten an C2 entspricht weitgehend der bei anderen Strukturen mit geminalen  $Ph_3PAu$ -Gruppen<sup>[8]</sup>. Nur ist der Au–Au-Abstand hier mit 2.98  $\text{\AA}$  länger, zeigt aber immer noch deutliche Au–Au-Wechselwirkungen an. Au1 und Au2 sind nicht symmetrisch zur Vierringebene angeordnet, sondern so, daß Au1 näher bei Si1 ist. Dadurch werden sowohl die Silylgruppen als auch P1 und P2 magnetisch inäquivalent. Ein Phenylring an P1 beeinflußt die Methyl-Gruppen an Si1 durch seinen Anisotropieeffekt.

Unsere Ergebnisse bestätigen die berechnete<sup>[6]</sup> Diboretan-Struktur, sie zeigen aber auch, daß eine planare Anordnung ebenfalls möglich ist.

#### Arbeitsvorschriften

**1b:** Das durch Addition von  $B_2Cl_4$  an  $Me_3Si-C\equiv C-SiMe_3$  erhaltene  $(Me_3Si)_2C=C(BCl_2)_2$  [3] reagiert mit  $HNiPr_2$  zu  $(Me_3Si)_2C=C(BClNiPr_2)_2$ . Dessen Umsetzung mit Na/K-Legierung in THF oder siedendem Toluol (6–20 h) führt analog zu der in [1] beschriebenen Reaktion von  $(Me_3Si)_2C=C(BClBu)_2$  zu **1b**: 40% Ausbeute,  $K_p = 120$ – $130^\circ\text{C}/0.01$  Torr,  $F_p = 170^\circ\text{C}$  (Zers.).  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 0.08$  (s, 18 H;  $SiCH_3$ ), 1.09, 1.12 (d, je 12 H;  $NCCH_3$ ), 3.44 (sept, 4 H,  $^3J(HH) = 6.6$  Hz; NCH);  $^{11}\text{B-NMR}$  ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 31.4$ ;  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 1.20$  ( $SiCH_3$ ), 23.13

(NCCH<sub>3</sub>), 24.85 (NCCH<sub>3</sub>), 37 (breit; CB), 49.47 (NCCH<sub>3</sub>); MS: *m/z* 392 (*M*<sup>0</sup>, 93%), 319 ([*M* - SiMe<sub>3</sub>]<sup>0</sup>, 47%).

2b: a) 392 mg (1 mmol) 1b werden mit 74 mg (0.2 mmol) NaK in 10 mL THF gerührt. Nach 15 h wird filtriert, THF entfernt und der Rückstand mit Petrolether (PE) gewaschen. Weißes Dikaliumsalz von 2b wird im Vakuum getrocknet. Ausbeute 16%. b) 4.62 g (10 mmol) (Me<sub>2</sub>Si)<sub>2</sub>C=C(BClNiPr<sub>2</sub>)<sub>2</sub> werden mit 1.48 g (4.4 mmol) NaK in THF umgesetzt. Nach 15–25 h wird filtriert, THF entfernt, der Rückstand mit PE gewaschen und getrocknet. Ausbeute 65–80%. <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.26 (s, 18 H; SiCH<sub>3</sub>), 1.33 (d, 24 H; NCCH<sub>3</sub>), 3.11 (sept, 4 H, <sup>3</sup>J(HH) = 6.5 Hz; NCH); <sup>11</sup>B-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ ≈ 12 (Halbhöhenbreite ca. 1200 Hz); <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 8.08 (q; SiCH<sub>3</sub>), 46.9 (breit; CB), 25.39 (q; NCCH<sub>3</sub>), 67.88 (d; NCCH<sub>3</sub>); <sup>29</sup>Si-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -20.6.

3b: 392 mg (1 mmol) 1b werden mit 112 mg Pd/Aktivkohle in PE unter H<sub>2</sub>-Atmosphäre 2 d gerührt. Nach Filtration wird 3b bei 100°C/0.01 Torr sublimiert. Fp = 125°C. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.10 (s, 18 H; SiCH<sub>3</sub>), 0.69 (s, 2 H; BCH), 1.13 (d, 12 H; NCCH<sub>3</sub>), 1.14 (d, 12 H; NCCH<sub>3</sub>), 3.58 (sept, 4 H; NCH); <sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 43.5; <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.93 (SiCH<sub>3</sub>), 23.46 (NCCH<sub>3</sub>), 23.88 (NCCH<sub>3</sub>), 26 (breit; CB), 47.94 (NCCH<sub>3</sub>); <sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.5.

3b mit Me statt H: Zu 1.6 g (2.6 mmol) 2b in THF werden bei -80°C 740 mg (5.2 mmol) MeI gegeben. Dabei fällt sofort KI aus. Durch Sublimation bei 125–130°C/0.01 Torr erhält man farblose Kristalle. Fp = 118°C, Ausbeute: 494 mg (1.17 mmol, 45%). <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.42 (s, 18 H; SiCH<sub>3</sub>), 1.22 (s, 6 H; BCC<sub>3</sub>), 1.37 (d, 24 H, <sup>3</sup>J(HH) = 7 Hz; NCCH<sub>3</sub>), 4.18 (sept, 4 H; NCH); <sup>11</sup>B-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 48.7; <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 5.3 (s; SiCH<sub>3</sub>), 19.4 (s; BCC<sub>3</sub>), 26.3 (s; NCCH<sub>3</sub>), 26.5 (s; NCCH<sub>3</sub>), 49.9 (s; NCCH<sub>3</sub>), 50.3 (s; NCCH<sub>3</sub>); MS: *m/z* 422 (*M*<sup>0</sup>, 19%), 407 ([*M* - Me]<sup>0</sup>, 28%).

4b: 307 mg (0.5 mmol) 2b in 30 mL THF werden bei -90°C mit 494 mg (1 mmol) Ph<sub>3</sub>PAuCl in 10 mL THF versetzt. Die orange Reaktionslösung färbt sich ab -65°C dunkelrot. Bei Raumtemperatur wird THF entfernt, der Rückstand mit PE aufgenommen, filtriert, und das eingeengte Filtrat mit Toluol/Pentan versetzt. Beim Abkühlen fallen braune und wenig gelbe Kristalle an. Ausbeute: 230 mg 4b (35%); Fp = 154°C (Zers.). (Die Konstitution der gelben Kristalle ist unbekannt.) <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.46 (s, 9 H; SiCH<sub>3</sub>), 0.49 (s, 9 H; SiCH<sub>3</sub>), 1.26, 1.28, 1.52, 1.87 (d, je 6 H, <sup>3</sup>J(HH) = 6.5 Hz; NCCH<sub>3</sub>), 3.59 (sept, 2 H; NCH), 4.27 (sept, 2 H; NCH); <sup>11</sup>B-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 45.9; <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 37.8, 41.2.

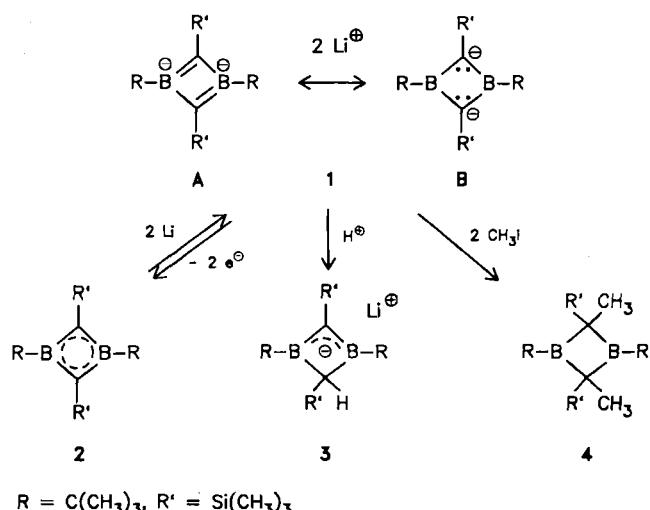
Eingegangen am 2. September,  
ergänzte Fassung am 25. September 1986 [Z 1918]

## Ein 1,3-Diboratacyclobutadien und sein Dimer, eine Sandwichverbindung mit Li<sub>4</sub>-Schicht\*\*

Von Günter Schmidt, Gerhard Baum, Werner Massa und Armin Berndt\*

Professor Wilhelm Paul Neumann zum 60. Geburtstag gewidmet

Das 1,3-Diboratacyclobutadien (1,3-Diboretandiid) 1 entsteht neben ca. 5% Produkten unbekannter Struktur bei der Reduktion des 1,3-Dihydro-1,3-diborets 2<sup>[1]</sup> mit Lithiumulpulver in Toluol; es wird als Lithiumsalz nach einmaligem Umkristallisieren in Form gelber Kristalle rein erhalten. Durch [NiCl<sub>2</sub>(P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] wird 1 zu 2 reoxidiert, von Bis(trimethylsilyl)amin in Ethern rasch, von Ethern selbst langsam zum 1,3-Diboretanid 3 monoprotoniert. Mit zwei Äquivalenten Methyliodid reagiert 1 einheitlich zum – vermutlich *cis*-konfigurierten – 1,3-Diboretan 4.



R = C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, R' = Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

Die Strukturen der Verbindungen 1, 3 und 4 ergeben sich aus ihren <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>11</sup>B-NMR-Spektren<sup>[2]</sup> sowie ihrer Bildungsweise; die Struktur von 1 folgt auch aus den beschriebenen Reaktionen und einer Röntgen-Strukturanalyse. Die stärkere Abschirmung der B-Atome in 1 ( $\delta^{(11)}\text{B}$  = 42) verglichen mit 4 ( $\delta^{(11)}\text{B}$  = 81) beweist eine erhebliche negative  $\pi$ -Ladung an den B-Atomen (1,3-Diboratacyclobutadien-Grenzstruktur 1A). Die Ring-C-Atome in 1 ( $\delta^{(13)}\text{C}$  = 93.5) sind gegenüber denen des Tetra-*tert*-butylcyclobutadiens ( $\delta^{(13)}\text{C}$  = 152.7)<sup>[4]</sup> um 59 ppm zu höherem Feld verschoben, eine Folge der hohen negativen  $\pi$ -Ladung an den C-Atomen (1,3-Diboretandiid-Grenzstruktur 1B)<sup>[5]</sup>.

1 kristallisiert als Dimer in einer Struktur<sup>[6]</sup>, die die strukturelle Vielfalt von Organolithiumverbindungen<sup>[7]</sup> um einen neuen Typ erweitert: Eine Schicht von vier Li-Atomen (stärkste Abweichung aus der gemeinsamen Ebene 0.013 Å) verbrückt zwei Vierringe (Abb. 1). Die Abstände der Li-Atome in der Li<sub>4</sub>-Schicht sind zum Teil (Li3-Li1 2.33, Li3-Li2 2.47 Å) kürzer als in Li<sub>4</sub>-Tetraedern tetramerer Lithiumverbindungen (im Mittel 2.56 Å<sup>[7]</sup>). Das dimere 1 ist durch eine Pseudo-C<sub>2</sub>-Achse in der Li<sub>4</sub>-Ebene durch Li2 und Li3 charakterisiert. Im folgenden sind deshalb Mittelwerte der geometrischen Daten beider Teilmoleküle angegeben. Die Ringe sind ekliptisch angeordnet, wobei

- [1] R. Wehrmann, H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* 96 (1984) 810; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 826.
- [2] M. Hildenbrand, H. Pritzkow, U. Zenneck, W. Siebert, *Angew. Chem.* 96 (1984) 371; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 371.
- [3] M. Hildenbrand, *Dissertation*, Universität Heidelberg 1986.
- [4] G. Schmidt, G. Baum, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1123; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) Nr. 12.
- [5] a) 3b: monoklin,  $P2_1/a$ ,  $a = 16.970(3)$ ,  $b = 9.169(2)$ ,  $c = 19.664(4)$  Å,  $\beta = 115.58(2)$ °,  $V = 2759.8$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ . 2519 unabhängige Reflexe beobachtet mit  $I \geq 2\sigma(I)$ ; Zwei-Kreisdiagramm, Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung,  $\omega$ -Scan, Verfeinerung Si,N,C,B anisotrop, Methylgruppen als starre Gruppen,  $R = 0.076$ ,  $R_w = 0.063$  ( $w = \sigma(F)^{-2}$ ). Siehe auch [9]. b) 1b: monoklin,  $C2/c$ ,  $a = 18.409(3)$ ,  $b = 9.287(2)$ ,  $c = 17.101(3)$  Å,  $\beta = 105.53(2)$ °,  $V = 2817.0$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ . 1943 unabhängige Reflexe beobachtet mit  $I \geq 2\sigma(I)$ ; Zwei-Kreisdiagramm, Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung,  $\omega$ -Scan, Verfeinerung Si,N,C,B anisotrop, Methylgruppen als starre Gruppen,  $R = 0.065$ ,  $R_w = 0.059$ . Siehe auch [9].
- [6] K. Krogh-Jespersen, D. Cremer, J. D. Dill, J. A. Popie, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2589.
- [7] 4b: rhombisch,  $P2_1/n$ ,  $a = 15.181(2)$ ,  $b = 16.497(2)$ ,  $c = 23.115(2)$  Å,  $V = 5789$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ . 4151 unabhängige Reflexe beobachtet mit  $I \geq 2\sigma(I)$ ; Zwei-Kreisdiagramm, Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung,  $\omega$ -Scan, Verfeinerung Au, P, Si anisotrop, N, C, B isotrop, Phenylringe als starre Gruppen, H-Atome in berechneten Lagen (bzw. für Methyl-H als starre Gruppen),  $R = 0.050$ ,  $R_w = 0.040$ . Siehe auch [9].
- [8] J. Vincente, M. T. Chicote, J. A. Cayuelas, J. Fernandez-Baeza, P. G. Jones, G. M. Sheldrick, P. Espinet, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1985, 1163; E. I. Smyslova, E. G. Perevalova, V. P. Dyadchenko, K. I. Grandberg, Yu. L. Slovokhotov, Yu. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* 215 (1981) 269.
- [9] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52130, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

\* Prof. Dr. A. Berndt, G. Schmidt, G. Baum, Priv.-Doz. Dr. W. Massa  
Fachbereich Chemie der Universität  
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

\*\* Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.