

Synthese und Struktur von 1,2-Bis(organozinn-boryl)ethen-Derivaten

Synthesis and Structure of 1,2-Bis(organozinn-boryl)ethene Derivatives

P. Frankhauser, H. Pritzkow, W. Siebert*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg

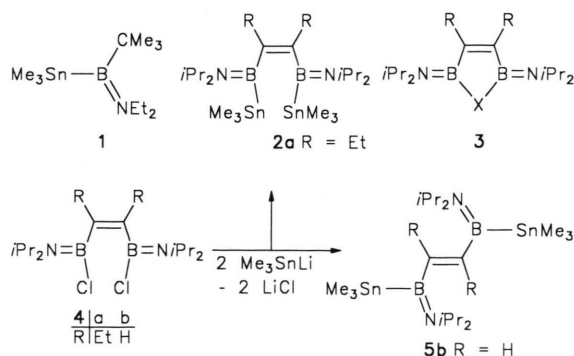
Herrn Prof. Dr. Otto J. Scherer zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **49b**, 250–254 (1994); eingegangen am 6. September 1993

cis-1,2-Bis(diisopropylamino-trimethyltin-boryl)hex-3-ene,
trans-1,2-Bis(diisopropylamino-trimethyltin-boryl)ethene

Trimethyltinlithium reacts with α -1,2-bis(diisopropylamino-chloro-boryl)ethene derivatives **4a** (R = Et) and **4b** (R = H) to give the *cis*-1,2-bis(diisopropylamino-trimethyltin-boryl)-hexene-3 (**2a**) and, surprisingly, the *trans*-1,2-bis(diisopropylamino-trimethyltin-boryl)-ethene (**5b**) respectively. The constitution of **2a** and **5b** is derived from spectroscopic data, and confirmed by X-ray structure analyses. The formation of the *trans*-product **5b** probably occurs via a radical intermediate.

Unter den zahlreichen Organostannylboranen [1] gibt es bisher nur die Verbindung **1** [2] mit einem Sn,C,N-Substitutionsmuster am Boratom. Gerade diese Substituenten bieten interessante Synthesemöglichkeiten durch Austausch der Zinn- oder Amino-Gruppen. Unser Interesse gilt Verbindungen vom Typ **2**, die zum Aufbau von Heterocyclen vom Typ **3** unter Eliminierung der Stannylgruppen dienen können. Wir berichten hier über Versuche zur Darstellung der Verbindungen **2**, wobei überraschenderweise bei R = H nicht das *cis*-Produkt **2b**, sondern die *trans*-Verbindung **5b** entsteht.



Ergebnisse und Diskussion

Synthese und Eigenschaften von **2a** und **5b**

Zur Herstellung von **2a** (R = Et) bzw. **5b** (R = H) wird die Borkomponente **4a, b** [3] bei -78°C in THF vorgelegt und eine 1,46-M-Lösung von Me_3SnLi in THF langsam zugetropft. Nach Erwärmen auf R.T. wird noch 12 h gerührt, THF entfernt, der Rückstand in *n*-Pentan aufgenommen, LiCl abfiltriert und das Rohprodukt aus *n*-Pentan umkristallisiert. Man erhält wenig empfindliches **2a, 5b** in 57- bzw. 65-proz. Ausbeute.

Die umgepolten Boratome in **2a** sollten mit Halogenphosphanen zu Phosphadiborolen reagieren, zu deren Darstellung bisher metallierte Phosphate notwendig waren [4]. Die äquimolare Umsetzung von **2a** mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2$ führte jedoch nicht zum erwarteten Heterocyclus **3** (X = PC_6H_5 , R = Et), sondern zum Cyclopolyphosphan $(\text{PC}_6\text{H}_5)_5$ und polymeren, unlöslichen Borverbindungen, deren Konstitution nicht geklärt werden konnte.

Spektroskopische Untersuchungen

Beide Verbindungen ergeben in den EI-Massenspektren keinen Molpeak, sondern Teilchen $\text{M}^+ - \text{Me}$ als Ionen größter Masse; charakteristische Fragment-Ionen sind $\text{M}^+ - \text{Sn}_x\text{Me}_y$. Die ^1H -NMR-Spektren von **2a** und **5b** zeigen jeweils ein Singulett mit $^{117/119}\text{Sn}$ -Satelliten für die Trimethylstannylgruppen. Die Methylgruppen der Diisopropylaminosubstituenten ergeben für **2a** vier, für **5b** aber nur zwei Dubletts. Die Anzahl der Signale erklärt

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. Siebert.

sich aus dem partiellen Doppelbindungscharakter der B–N-Bindung mit eingeschränkter Rotation um die Bindungsachse, wodurch das Methin-C-Atom zum prochiralen Zentrum wird. Bei der *cis*-Anordnung der Borylgruppen ist eine planare Anordnung der SnBN-Gerüste in der Ebene des *cis*-Diborylethengerüstes infolge der sterisch wirksamen Me₃Sn- und ¹Pr₂N-Substituenten nicht mehr möglich. Die Verbindung mit vier Methyl-Dublettsignalen entspricht deshalb dem *cis*-Diborylethen-Derivat. Schließt man eine Zufallsentartung aus, erklärt sich das Spektrum mit den zwei Methylgruppen-Signalen dadurch, daß eine Umlagerung in das *trans*-Produkt erfolgt ist. In dieser Konfiguration kann sich im Rahmen der NMR-Zeitskala eine Spiegelebene durch das Schweratomgerüst N(Sn)BC=CB(Sn)N ausbilden. Die Dublett-Signale entstehen durch ³J_{HH}-Kopplungen, die entsprechenden Methinprotonen ergeben zwei Septetts. Entsprechend dem prochiralen Zentrum von **2a** am α-C-Atom der Diisopropylaminogruppen zeigen die Ethylsubstituenten zwei Signale für die CH₂-Protonen, die durch ³J_{HH}- und ^{117/119}Sn-Kopplungen zu Multipletts aufgespalten werden. Die Methylgruppen der Ethylsubstituenten ergeben ein Triplett. Das Singulett der olefinischen Protonen von **5b** mit seinen ^{117/119}Sn-Satelliten ist durch die Nachbarschaft zu den B-Atomen relaxationsverbreitert. Die ¹³C{¹H}-NMR-Spektren von **2a** und **5b** haben analoge Signalmuster wie die entsprechenden ¹H-NMR-Spektren. Die Me₃Sn-Gruppen liefern ein Singulett mit ^{117/119}Sn-Satelliten im Hochfeldbereich. Die Methylgruppen der Diisopropylaminogruppen ergeben für **2a** vier und für **5b** zwei Singulets, die entsprechenden Methin-C-Atome bei **2a** und **5b** zwei Singulets. Die olefinischen C-Atome zeigen ein relaxationsverbreitertes Signal im Tieffeldbereich. Die Methyl- und Methylengruppen des Ethylsubstituenten von **2a** ergeben je ein Singulett im Alkylbereich. Im ¹¹B-NMR-Spektrum tritt jeweils ein stark verbreitertes Signal bei 48 (**2a**) und 53 ppm (**5b**) auf. Geht man davon aus, daß die Lage der chemischen Verschiebung bei ähnlichen Verbindungen in erster Näherung mit der Elektronendichte korreliert, so fügen sich die gemessenen Werte gut in die Reihe verwandter Substanzen ein, z. B. [Me₂N]₂BSnMe₃ 37,8 [5], Me₂N(Cl)BSnMe₃ 43,4 [6] und Me₂BPh 66,0 ppm [7]. Aus den NMR-Daten der beiden Verbindungen wird geschlossen, daß es sich bei **2a** um die *cis*-

und bei **5b** um die *trans*-Verbindung handelt, was durch die Kristallstrukturanalysen (s. u.) bestätigt wird.

Strukturanalysen von **2a** und **5b**

Geeignete Kristalle für die Strukturanalyse erhält man durch Kristallisation aus *n*-Pentan bei –30 °C. Verbindung **2a** enthält zwei unabhängige Moleküle. Es liegt als annähernd planares, *cis*-konfiguriertes Olefin vor. Die „beste“ Ebene durch C1, C2, C15, C17, B1 und B2 ergibt Abweichungen von maximal 0,05 bzw. 0,07 Å. Die Boratome sind leicht pyramidal konfiguriert: Legt man eine Ebene durch C1(2), N1(2), Sn1(2), dann befindet sich B1(2) *ca.* 0,1 Å über dieser Ebene. Die Doppelbindung zwischen C1 und C2 ist um 4° bzw. 7° verdreht, was auf den sterischen Anspruch der Borylsubstituenten zurückzuführen ist.

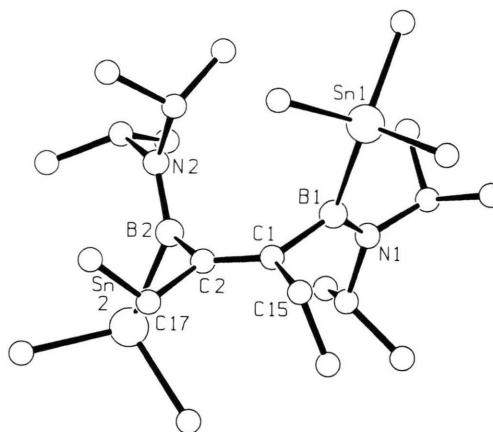


Abb. 1. Molekülstruktur von **2a** [10]. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: C1–C2 1,361, 1,336(7), C1(2)–B1 1,562–1,579(8), B–Sn 2,305–2,323(7), B–N 1,380–1,402(7); C=C–B 126,8–128,5(5), C=C–C 120,7–122,2(5), B–C–C 109,9–112,3(5), Sn–B–C 107,8–108,8(4), Sn–B–N 124,9–127,3(4), N–B–C 124,1–125,6(5).

Die Molekülstruktur von **5b** zeigt, daß das Olefin *trans*-konfiguriert vorliegt, wobei B1, C1, C2, B2 und die olefinischen H-Atome annähernd in einer Ebene liegen. Von dieser Ebene ausgehend stehen die beiden Me₃Sn- bzw. ¹Pr₂N-Gruppen auf der selben Seite. Die B–N-, B–C- und B–Sn-Bindungslängen sind vergleichbar mit den bei Verbindung **2a** gefundenen Werten.

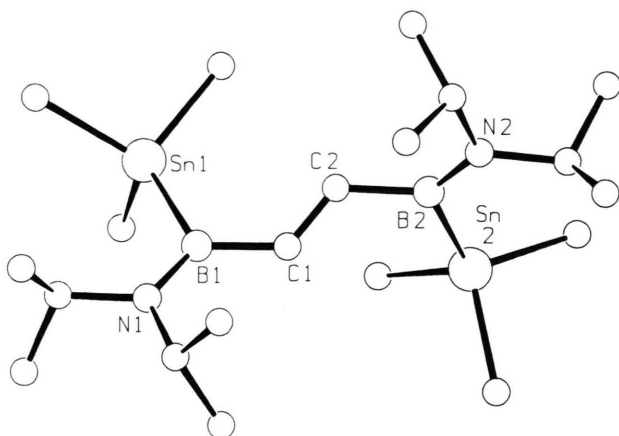


Abb. 2. Molekülstruktur von **5b** [10]. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: C1–C2 1,29(2), C1(2)–B 1,53, 1,58(2), B–Sn 2,286, 2,277(17), B–N 1,41–1,38(2); C=C–B 114,9, 116,1(16), Sn–B–C 113,9(8), 110,2(10), Sn–B–N 120,1(11), 124,1(11), N–B–C 125,7(13).

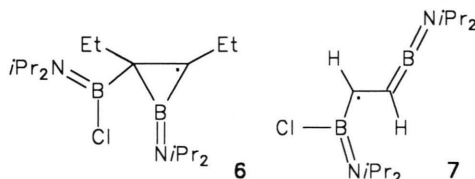
Tab. I. Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen.

	2a	5b
Formel	$C_{24}H_{56}B_2N_2Sn_2$	$C_{20}H_{48}B_2N_2Sn_2$
M	631,7	575,6
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a [Å]	10,876(6)	9,368(3)
b [Å]	18,123(10)	13,118(3)
c [Å]	18,587(10)	13,187(3)
α [°]	72,18(4)	105,06(2)
β [°]	73,18(4)	104,15(2)
γ [°]	78,36(4)	105,20(2)
Zellvolumen [Å ³]	3313	1423
Z	4	2
d [g cm ⁻³]	1,27	1,34
μ [cm ⁻¹]	14,0	16,2
Kristallgröße [mm]	0,3 × 0,3 × 0,4	0,3 × 0,6 × 0,2
Scan	ω	ω
2 θ max [°]	47	46
Reflexe gemessen	9190	3947
beobachtet ($I \geq 2\sigma(I)$)	6522	2527
hkl-Bereich	$\pm 11, \pm 18, 20$	$\pm 9, \pm 13, 14$
anisotrop	Sn, N, B, C	Sn, N, B, C
Zahl der Parameter	636	285
R	0,035	0,062
R_w ($w = 1/\sigma^2(F)$)	0,040	0,068
$\Delta\rho$ [e Å ⁻³]	0,4	1,4

Diskussion

5b zeigt im Gegensatz zu **2a** bei gleichen Synthesebedingungen eine *trans*-Isomerisierung. Zur Erklärung nehmen wir an, daß die Reaktion über radikalische Zwischenstufen verläuft. Die primäre Abstraktion eines Cl-Radikals von **4a, b** führt zu einem Boryl-Radikal, das sich je nach Substituent am olefinischen C-Atom unterschiedlich stabilisie-

ren kann. Durch den positiv induktiven Effekt der Ethylsubstituenten im Radikal [**4a-Cl**] wird eine Umlagerung der radikalischen Position vom Bor zum olefinischen C-Atom unter Dreiring-Bildung in **6** begünstigt. Dadurch bleibt die *cis*-Konfiguration erhalten, und **6** reagiert zu **2a** weiter. Bei [**4b-Cl**] ist diese Möglichkeit der Stabilisierung aufgrund des fehlenden +M-Effektes nicht gegeben und es kommt zur Bildung des Heteroallen-Radikals **7**, das eine *cis-trans*-Isomerisierung ermöglicht.



Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden in gereinigtem absolutem Lösungsmittel unter Stickstoff durchgeführt. ¹H-, ¹³C-NMR-Spektren: Bruker AC 200; ¹¹B-NMR-Spektren: Jeol-FX-90 Q. Massenspektren: Varian MAT CH7.

Bis(diisopropylamino-trimethylstannylboryl)alken **2a** und **5b**

Ansatz a): 1,50 g (4 mmol) **4a**, 6,9 ml (10 mmol) Me₃SnLi (1,46-M-Lsg. in THF); b): 2,0 g (6,2 mmol) **4b**, 8,5 ml (12,4 mmol) Me₃SnLi (1,46-M-Lsg. in THF). Zu der Zinnkomponente in 100 ml THF wird bei –78 °C das in 50 ml THF gelöste **4a, b** langsam zugetropft. Es wird 12 h bei R.T. gerührt, danach das THF im Vakuum entfernt, der verbleibende

Feststoff in *n*-Pentan aufgenommen und LiCl abgfiltriert (G-IV-Fritte). Nach Waschen des Filterkuchens mit THF werden die vereinigten Filtrate i. Vak. vom Lösungsmittel befreit und das Rohprodukt bei –30 °C aus *n*-Pentan umkristallisiert, wobei **2a** und **5b** als farblose, kurzzeitig luftbeständige Kristalle anfallen. Ausbeute: 1,50 g (2,3 mmol, 57%) **2a**, Schmp.: 124 °C; 2,3 g (4,0 mmol, 65%) **5b**, Schmp.: 120 °C.

2a: ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0,32 (s, 18 H, Sn(CH₃)₃), 0,91 (d, 6 H, ³J_{HH} = 6,7 Hz, NCHCH₃), 0,98 (t, 6 H, ³J_{HH} = 7,6 Hz, CH₂CH₃), 1,00 (d, 6 H, ³J_{HH} = 6,7 Hz, NCHCH₃), 1,13 (d, 6 H, ³J_{HH} = 6,9 Hz, NCHCH₃), 1,14 (d, 6 H, ³J_{HH} = 6,9 Hz, NCHCH₃), 1,96 (m, 2 H, CH₂CH₃), 2,48 (m, 2 H, CH₂CH₃), 3,09 (sept, 2 H, ³J_{HH} = 6,9 Hz, NCH), 4,25 (sept, 2 H, ³J_{HH} = 6,7 Hz, NCH). ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = –6,14 (s, Sn(CH₃)₃), 15,29 (s, CH₂CH₃), 22,28 (s, NCCH₃), 22,86 (s, NCCH₃), 23,99 (s, CH₂CH₃), 26,24 (s, NCCH₃), 26,37 (s, NCCH₃), 46,17 (s, NCH), 53,38 (s, NCH), 144 (br., BC). ¹¹B-NMR (C₆D₆): δ = 48 (s), b_{1/2} = 470 Hz. MS (EI): *m/e* = 617 (0,3%) [M⁺–CH₃]; 470 (3,5%) [M⁺–Sn(CH₃)₃]; 320 (100%) [M⁺–Sn₂(CH₃)₅]; 278 (38,0%) [M⁺–Sn₂(CH₃)₆–C₃H₆].

C₂₄H₅₆B₂N₂Sn₂ (631,7)

Ber. C 45,63 H 8,94 N 4,43%,

Gef. C 45,72 H 9,00 N 4,61%.

5b: ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0,38 (s, 18 H, Sn(CH₃)₃), 1,00 (d, 12 H, ³J_{HH} = 6,7 Hz, NCH–CH₃), 1,20 (d, 12 H, ³J_{HH} = 6,7 Hz, NCHCH₃), 3,29 (sept, 2 H, ³J_{HH} = 6,7 Hz, NCH), 3,80 (sept, 2 H, ³J_{HH} = 6,7 Hz, NCH), 7,08 (s, 2 H, =CH). ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = –8,37 (s, Sn(CH₃)₃), 22,83 (s, NCCH₃), 24,76 (s, NCCH₃), 48,20 (s, NCH), 57,69 (s, NCH), 151,48 (s, BC). ¹¹B-NMR (C₆D₆): δ = 52,7 (s), b_{1/2} = 478 Hz. MS (EI): *m/e* = 561 (1,7%) [M⁺–CH₃]; 413 (24,9%) [M⁺–Sn(CH₃)₃]; 263 (100%) [M⁺–Sn₂(CH₃)₅]; 247 (22,0%) [M⁺–Sn₂(CH₃)₆–C₃H₆]; 165 (61,8%) [Sn(CH₃)₃]⁺.

C₂₀H₄₈B₂N₂Sn₂ (575,6)

Ber. C 71,73 H 8,40 N 4,86%,

Gef. C 71,80 H 8,30 N 4,71%.

Umsetzung von **2a** mit C₆H₅PCl₂

Ansatz: 631 mg (1 mmol) **2a**, 179 mg (1 mmol) C₆H₅PCl₂. Zu einer Lösung von **2a** in 50 ml THF wird bei –78 °C das in 10 ml THF gelöste C₆H₅PCl₂ getropft. Nach Erwärmen auf R.T. wird vom ausgefallenen Polymeren abfiltriert. Das Filtrat wird i. Vak. vom Lösungsmittel befreit, Ausbeute 75 mg (0,14 mmol, 70%), (C₆H₅P)₅. Die Verbindung wurde durch Spektrenvergleich identifiziert.

Tab. II. Atomparameter von **2a**.

Atom	x	y	z	\bar{U}
Sn 1 a	0,22807(4)	0,15096(2)	0,00802(2)	0,066
Sn 2 a	0,44617(5)	0,32885(3)	0,22285(3)	0,084
C 1 a	0,2297(5)	0,2054(3)	0,1549(3)	0,060
C 2 a	0,3287(5)	0,1996(3)	0,1882(3)	0,055
B 1 a	0,2231(6)	0,2471(4)	0,0681(4)	0,058
B 2 a	0,4515(7)	0,2433(4)	0,1514(4)	0,059
N 1 a	0,1971(4)	0,3267(3)	0,0392(3)	0,065
C 3 a	0,1780(7)	0,3795(4)	0,0895(4)	0,082
C 4 a	0,0392(8)	0,4195(5)	0,1070(5)	0,125
C 5 a	0,2726(9)	0,4393(4)	0,0558(5)	0,120
C 6 a	0,1824(7)	0,3687(4)	–0,0415(4)	0,080
C 7 a	0,3061(7)	0,3645(4)	–0,1021(4)	0,103
C 8 a	0,0712(8)	0,3460(5)	–0,0599(5)	0,109
N 2 a	0,5567(4)	0,2249(2)	0,0932(3)	0,059
C 9 a	0,5592(6)	0,1591(3)	0,0602(3)	0,063
C 10 a	0,6604(7)	0,0903(4)	0,0831(4)	0,090
C 11 a	0,5769(7)	0,1838(4)	–0,0275(3)	0,082
C 12 a	0,6781(6)	0,2621(4)	0,0598(4)	0,078
C 13 a	0,6568(8)	0,3442(4)	0,0110(5)	0,105
C 14 a	0,7505(7)	0,2559(5)	0,1207(4)	0,105
C 15 a	0,1074(6)	0,1640(4)	0,1995(4)	0,082
C 16 a	–0,0012(7)	0,2138(5)	0,2391(5)	0,110
C 17 a	0,3222(7)	0,1522(4)	0,2731(4)	0,084
C 18 a	0,4239(9)	0,0862(5)	0,2832(5)	0,128
C 19 a	0,3181(7)	0,0411(3)	0,0695(4)	0,083
C 20 a	0,3154(8)	0,1591(5)	–0,1143(4)	0,101
C 21 a	0,0359(7)	0,1244(5)	0,0207(5)	0,119
C 22 a	0,2467(7)	0,3618(5)	0,2808(4)	0,109
C 23 a	0,5284(10)	0,4374(5)	0,1737(6)	0,140
C 24 a	0,5389(9)	0,2729(6)	0,3168(5)	0,139
Sn 1 b	1,13579(4)	0,07436(3)	0,62213(3)	0,084
Sn 2 b	0,34556(4)	0,61087(2)	0,35281(2)	0,066
C 1 b	0,8917(5)	0,1789(3)	0,6998(3)	0,057
C 2 b	0,7834(5)	0,2125(3)	0,6766(3)	0,055
B 1 b	1,0351(6)	0,1900(4)	0,6524(4)	0,060
B 2 b	0,7668(6)	0,2827(3)	0,6034(4)	0,054
N 1 b	1,0957(4)	0,2555(3)	0,6398(3)	0,064
C 3 b	1,0249(6)	0,3229(4)	0,6708(4)	0,076
C 4 b	1,0180(7)	0,3989(4)	0,6079(5)	0,100
C 5 b	1,0717(8)	0,3327(5)	0,7365(4)	0,110
C 6 b	1,2339(5)	0,2660(4)	0,6002(4)	0,082
C 7 b	1,3285(6)	0,2048(5)	0,6403(5)	0,114
C 8 b	1,2594(7)	0,2744(4)	0,5134(4)	0,100
N 2 b	0,7974(4)	0,2759(2)	0,5269(3)	0,061
C 9 b	0,8514(6)	0,1988(3)	0,5099(3)	0,071
C 10 b	0,9840(7)	0,2017(4)	0,4540(4)	0,093
C 11 b	0,7580(8)	0,1678(4)	0,4826(4)	0,101
C 12 b	0,7748(7)	0,3387(4)	0,4566(4)	0,080
C 13 b	0,8633(8)	0,4013(4)	0,4339(4)	0,104
C 14 b	0,6337(7)	0,3729(4)	0,4639(4)	0,104
C 15 b	0,8867(6)	0,1159(4)	0,7778(3)	0,084
C 16 b	0,9476(9)	0,1341(6)	0,8321(4)	0,128
C 17 b	0,6493(5)	0,1875(3)	0,7252(4)	0,076
C 18 b	0,6236(6)	0,1120(4)	0,7171(4)	0,091
C 19 b	0,9910(7)	0,0111(4)	0,6148(4)	0,098
C 20 b	1,2915(8)	0,0670(5)	0,5183(5)	0,140
C 21 b	1,2121(9)	–0,0049(5)	0,7194(5)	0,145
C 22 b	0,6784(7)	0,3729(4)	0,7640(4)	0,090
C 23 b	0,4448(6)	0,3938(4)	0,6655(5)	0,103
C 24 b	0,6878(7)	0,5101(3)	0,5847(4)	0,097

Tab. III. Atomparameter von **5b**.

Atom	x	y	z	\bar{U}
Sn 1	0,21377(11)	0,36904(8)	0,20680(7)	0,044
C 1	0,0686(17)	0,2269(13)	0,3465(11)	0,063
B 1	0,0200(18)	0,2418(12)	0,2333(12)	0,044
N 1	-0,1232(12)	0,1781(9)	0,1456(8)	0,046
C 3	0,150(2)	0,4748(14)	0,1147(14)	0,078
C 4	0,4013(18)	0,4881(14)	0,3560(12)	0,073
C 5	0,3345(1)	0,2746(15)	0,1186(14)	0,081
C 9	-0,2533(17)	0,0917(13)	0,1531(12)	0,062
C 10	-0,319(2)	0,1354(15)	0,2411(15)	0,085
C 11	-0,214(2)	-0,0125(14)	0,1617(15)	0,084
C 12	-0,1574(1)	0,1956(14)	0,0344(11)	0,070
C 13	-0,187(2)	0,0925(17)	-0,0602(13)	0,102
C 14	-0,289(2)	0,2409(18)	0,0177(17)	0,112
Sn 2	0,33656(11)	0,16231(8)	0,54429(7)	0,047
C 2	0,1431(15)	0,3012(11)	0,4443(9)	0,045
B 2	0,1963(17)	0,2802(13)	0,5579(12)	0,040
N 2	0,1688(12)	0,3289(9)	0,6537(8)	0,043
C 6	0,5324(18)	0,1931(15)	0,6888(14)	0,081
C 7	0,199(2)	-0,0132(14)	0,5049(19)	0,106
C 8	0,431(2)	0,1653(17)	0,4106(15)	0,108
C 15	0,2230(17)	0,3023(12)	0,7566(10)	0,052
C 16	0,088(2)	0,2530(14)	0,7959(13)	0,075
C 17	0,3483(18)	0,4021(15)	0,8493(11)	0,076
C 18	0,0854(16)	0,4123(12)	0,6649(12)	0,051
C 19	0,174(2)	0,5209(12)	0,6565(14)	0,073
C 20	-0,0842(17)	0,3589(15)	0,5899(13)	0,072

Kristallstrukturanalysen von **2a** und **5b** [8]

Tab. I enthält Einzelheiten zu den Strukturbestimmungen, Tab. II und III die Atomparameter. Die Intensitäten wurden mit einem Siemens-Stoe AED 2 (MoK α -Strahlung, $\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$) gemessen. Eine Absorptionskorrektur (empirisch für **2a**, numerisch für **5b**) wurde durchgeführt. Die Strukturbestimmung erfolgte mit Patterson- und Differenz-Fourier-Synthesen. Die Methylgruppen wurden als starre Gruppen behandelt, die übrigen Wasserstoffatome wurden in berechneten Lagen eingegeben. Für alle Wasserstoffatome wurden gruppenweise gemeinsame isotrope Temperaturfaktoren verfeinert. Alle Rechnungen wurden mit dem Programm SHELX-76 [9] durchgeführt.

Diese Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247), dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG gefördert.

- [1] H. Nöth, B. Wrackmeyer, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds, Springer, Berlin (1978), und dort zitierte Literatur.
- [2] R. Schwerthöffer, Dipl.-Arbeit, Universität München (1974), zitiert in [1].
- [3] W. Siebert, M. Hildenbrand, P. Hornbach, G. Karger, H. Pritzkow, Z. Naturforsch. **44b**, 1179–1186 (1989).
- [4] P. Frankhauser, M. Drieß, H. Pritzkow, W. Siebert, Chem. Ber. **125**, 1341 (1992).
- [5] J. D. Kennedy, W. McFarlane, G. S. Ryne, B. Wrackmeyer, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1975**, 306.
- [6] H. Fußstetter, H. Nöth, B. Wrackmeyer, W. McFarlane, Chem. Ber. **110**, 3172 (1977).
- [7] H. Nöth, H. Schäfer, H. Schmid, Angew. Chem. **81**, 530 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 515 (1969).
- [8] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 58104, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] G. M. Sheldrick, SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination, University of Cambridge (1976).
- [10] E. Keller, SCHAKAL-88, Universität Freiburg (1988).