

Trimethylsilyl- und Triphenylphosphanauryl-substituierte 1,3-Diboretane

Gerhard Karger, Pia Hornbach, Albrecht Krämer, Hans Pritzkow und Walter Siebert*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

Eingegangen am 30. März 1989

Key Words: Auryl substituents / 1,3-Diboretanes / Gold-substituted carbon

Die Umsetzung von 1,3-Bis(diisopropylamino)-2,4-bis(trimethylsilyl)-1,3-dihydro-1,3-diboret (**3**) mit Kalium bzw. Lithium in THF führt zum $2K^+(3)^{2-}$ bzw. gelben $2Li^+(3)^{2-}$, die mit $HN(SiMe_3)_2$ zum 1,3-Diboretan **4a** reagieren. Aus $(3)^{2-}$ und CH_2Br_2 entsteht das Isomere **4a'** mit geminalen Me_3Si -Gruppen. **3** läßt sich mit H_2/Pd zu **4a** hydrieren, ebenso wird aus 1,3-Bis(diisopropylamino)-1,3-dihydro-1,3-diboret das 1,3-Diboretan **4c** gebildet. Umsetzung von $(3)^{2-}$ mit CH_3I ergibt das 1,3-Diboretan **4b**, mit Ph_3PAuCl wird bei $-50^\circ C$ die Monogold-Verbindung **5a**, bei $0^\circ C$ die Digold-Verbindung **5b** mit geminalen Auryl-Gruppen gebildet. **4a** und **4c** sind gefaltete 1,3-Diboretane, **4a'**, **5a** und **5b** mit jeweils geminalen Me_3Si -Gruppen sind nahezu planar.

Trimethylsilyl- and Triphenylphosphineauryl-Substituted 1,3-Diboretanes

The reaction of 1,3-bis(diisopropylamino)-2,4-bis(trimethylsilyl)-1,3-dihydro-1,3-diborete (**3**) with potassium or lithium in THF leads to $2K^+(3)^{2-}$ or yellow $2Li^+(3)^{2-}$, which are protonated with $HN(SiMe_3)_2$ to yield the 1,3-diboretane **4a**. $(3)^{2-}$ and CH_2Br_2 form the isomer **4a'** having geminal Me_3Si groups. **3** is hydrogenated with H_2/Pd to **4a**, likewise the 1,3-bis(diisopropylamino)-1,3-dihydro-1,3-diborete yields the 1,3-diboretane **4c**. Reaction of $(3)^{2-}$ with CH_3I leads to the 1,3-diboretane **4b**, with Ph_3PAuCl at $-50^\circ C$ the monogold compound **5a**, at $0^\circ C$ the digold compound **5b** with geminal auryl groups are formed. **4a** and **4c** are folded 1,3-diboretanes, whereas **4a'**, **5a**, and **5b**, each having geminal Me_3Si groups, are almost planar.

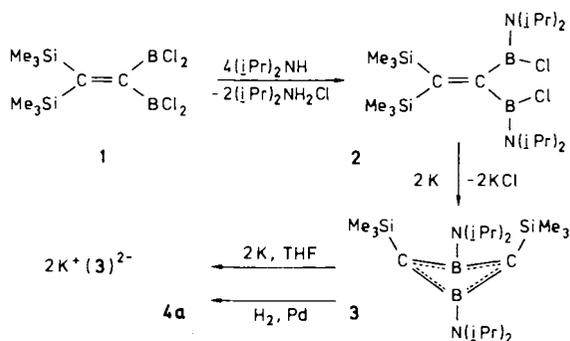
1,3-Dihydro-1,3-diborete $(CR^1)_2(BR^2)_2$ zeichnen sich durch besondere Struktur- und Bindungsverhältnisse (nichtplanare Hückel-Systeme) aus, die von Schleyer et al.¹⁾ für den Grundkörper $(CH)_2(BH)_2$ auf der Basis von ab-initio-Rechnungen vorausgesagt und inzwischen anhand mehrerer Derivate strukturell bestätigt wurden²⁻⁴⁾. Die Substituenten am Bor (R^2) und am Kohlenstoff (R^1) kontrollieren das Reaktionsverhalten dieser gefalteten nichtklassischen π -Systeme. Berndt et al.⁵⁾ haben durch sterisch wirksame Substituenten wie *tert*-Butyl und Duryl ($R^2 = CMe_3, C_6HMe_4$) den Zugang zu neuen, spektroskopisch und strukturell charakterisierten Verbindungsklassen gefunden. So führt die Umsetzung von $(Me_3SiC)_2(Me_3CB)_2$ mit Lithium zum Dianion (1,3-Diboratocyclobutadien), das als Dimeres eine Sandwichverbindung mit einer Li_4 -Schicht bildet⁶⁾. Unsere Beiträge zur Dihydrodiboret-Chemie befassen sich mit Dialkylamino-Derivaten, in denen der Elektronenmangel der Bor-Atome durch die $(B-N)\pi$ -Bindung reduziert ist. Im folgenden berichten wir über die Reduktion des 1,3-Bis(diisopropylamino)-2,4-bis(trimethylsilyl)-Derivates **3** mit Alkalimetallen und Umsetzung des gebildeten Anions mit protonenaktiven Agenzien sowie mit Triphenylphosphan-goldchlorid, wodurch 1,3-Diboretane entstehen³⁾.

Ergebnisse

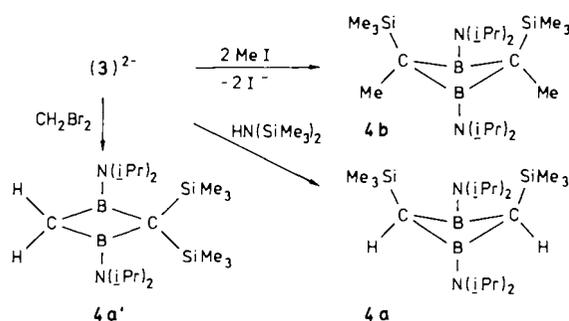
Synthesen

Das aus Bis(trimethylsilyl)acetylen und Tetrachlordiboran(4) in guter Ausbeute zugängliche 1,1-Bis(dichlorboryl)-2,2-bis(trimethylsilyl)ethen^{3,7)} (**1**) wird mittels Diisopropylamin unter Bildung von **2** (85% Ausbeute) aminiert und in THF mit Na/K-Legierung zum 1,3-Dihydro-1,3-di-

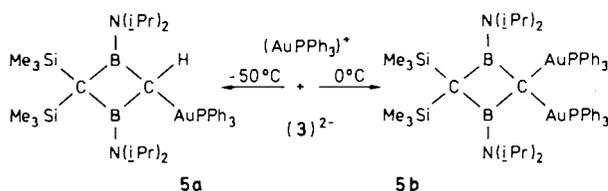
boret **3** enthalogeniert. Eine Enthalogenierung von $(Me_3Si)_2C=C(BCl_2)_2$ ergibt nicht die zu **3** analoge Chlor-Verbindung. **3** läßt sich mit zwei Äquivalenten Kalium in Petrol-ether (Siedebereich $40-60^\circ C$) zum schwerlöslichen $2K^+(3)^{2-}$ umsetzen, das nach NMR-Befunden in C_6D_6 zwei Äquivalente Tetrahydrofuran enthält. Mit Lithium entsteht gelbes, in Pentan lösliches $2Li^+(3)^{2-}$.



Das extrem luftempfindliche $2K^+(3)^{2-}$ reagiert mit protonenaktiven Agenzien wie $HCCl_3$ oder $HN(SiMe_3)_2$ zu dem 1,3-Bis(diisopropylamino)-2,4-bis(trimethylsilyl)-1,3-diboretan (**4a**) (65% Ausbeute), während mit CH_2Br_2 in geringer Ausbeute das zu **4a** isomere 2,2-Bis(trimethylsilyl)-1,3-diboretan (**4a'**) entsteht. Die Synthese von **4a** gelingt auch durch Hydrierung von **3** an Palladium/Aktivkohle mit 85% Ausbeute, ebenso läßt sich 1,3-Dihydro-1,3-bis(diisopropylamino)-1,3-diboret⁸⁾ mittels $H_2/Pd-C$ zum 1,3-Diboretan $(H_2C)_2[(Me_2CH)_2NB]_2$ (**4c**) hydrieren. Mit Methyljodid reagiert $2K^+(3)^{2-}$ zu dem dimethylierten 1,3-Diboretan **4b**.



Bei der Umsetzung von $2\text{K}^+(3)^{2-}$ mit ClAuPPh_3 im Molverhältnis 1:1 entsteht bei -50°C das farblose Monogold-Substitutionsprodukt **5a**, bei 0°C jedoch die gelbe Digold-Verbindung **5b**³⁾.



Eigenschaften und Spektren

Die Konstitutionen der Verbindungen **4a**, **4a'**, **4b**, **4c**, **5a** und **5b** ergeben sich aus den ^1H -, ^{11}B -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren (s. Exp. Teil); sie sind durch Röntgenstrukturanalysen (s. unten) für **4a**, **4a'**, **4c**, **5a** und **5b** bewiesen.

Farbloses, sauerstoff- und wasserstabiles **4a** schmilzt bei 125°C und ist in Pentan mäßig, in Benzol und THF gut löslich. Die Addition von Wasserstoff an **3** bzw. von Protonen an $(3)^{2-}$ erkennt man an dem ^1H -NMR-Signal bei $\delta = 0.69$, die Signallage der Trimethylsilyl- und Diisopropylamino-Protonen ist im Vergleich zu **3** nur geringfügig nach tieferem Feld verschoben. Das ^{11}B -NMR-Signal erfährt ebenfalls eine Tieffeldverschiebung ($\delta = 43.5$), während die Signale der Ring-Kohlenstoff-Atome eine Hochfeldverschiebung aufweisen, die allerdings mit $\Delta\delta = -11$ sehr gering ist.

Bei der Umsetzung von $(3)^{2-}$ mit CH_2Br_2 entsteht die Verbindung **4a'**, die aufgrund der NMR-Daten ein Isomeres von **4a** darstellt. Im ^1H -NMR-Spektrum ergeben die Me_3Si -Gruppen zwei Singuletts, weiterhin werden ein Signal bei $\delta = 0.64$ für zwei Protonen sowie zwei Dubletts und zwei Septetts für die Diisopropylamino-Protonen gefunden. Im ^{13}C -NMR treten ebenfalls je zwei Signale für die Me_3Si -Gruppen und die Methyl- sowie Methin-Kohlenstoff-Atome der $(\text{Me}_2\text{CH})_2\text{N}$ -Gruppen auf. Bei $\delta = 18$ erscheint ein stark verbreitertes Ring-C-Signal ($b_{1/2} = 220 \text{ Hz}$); da es sich im ^1H -entkoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum nicht verändert, sollte es sich um das $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}$ -Signal handeln. Ein separates ^{13}C -Signal für die CH_2 -Gruppe konnte nicht gefunden werden. Im Gegensatz zu **4a** sind bei geminaler Anordnung der Silyl-Substituenten zwei ^{13}C -Signale für die Methin-C-Atome der $(\text{Me}_2\text{CH})_2\text{N}$ -Gruppe aufgrund der $(\text{BN})\text{-}\pi$ -Bindung zu erwarten. Durch Umsetzung von $(3)^{2-}$ mit CH_3I entsteht **4b**, das ein Singulett bei $\delta = 1.23$ für zwei CH_3 -Gruppen zeigt. Da sowohl im ^1H - als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum gegen-

über **4a** nur eine geringfügige Änderung der chemischen Verschiebungen auftritt, schließen wir auf eine äquatoriale Lage beider Methyl-Gruppen in **4b**. Das ^1H -NMR von **4c** zeigt ein Singulett für CH_2 , zwei Dubletts und ein Septett, was durch eine rasche Ringinversion des im Festkörper nicht planaren Diboretans verursacht sein kann. Im ^1H -NMR-Spektrum der Monogold-Verbindung **5a** sind die Me_3Si -Gruppen chemisch inäquivalent, die Protonen der Diisopropylamino-Gruppen ergeben vier Dubletts sowie zwei Septetts. Einen Beweis für die Konstitution von **5a** liefert das Dublett-Signal für den am Ring gebundenen Wasserstoff ($^3J_{\text{P-H}} = 7.7 \text{ Hz}$), was typisch für Verbindungen mit einer starren H-C-AuPPh_3 Anordnung ist⁹⁾. Im ^{13}C -NMR-Spektrum werden ebenfalls zwei Signale für Me_3Si , vier Signale für die Methyl- und zwei für die Methin-Kohlenstoff-Atome der $(\text{Me}_2\text{CH})_2\text{N}$ -Gruppen gefunden. Der ^{31}P -NMR-Wert liegt mit $\delta = 39.4$ im Bereich anderer Alkylgold(I)-Phosphan-Komplexe. Auffallend ist die große Halbwertsbreite des ^{11}B -Signals von 1.5 kHz mit dem Maximum zwischen $\delta = 40$ und 50 . Während **5a** bei -50°C entsteht, bildet sich bei 0°C die gelbe Digold-Verbindung **5b**, die aus Pentan kristallisiert (Schmp. 137°C) und im Kristall gegen Luftsauerstoff stabil ist, in Lösung sich jedoch langsam unter Bildung eines Gold-Spiegels zersetzt.

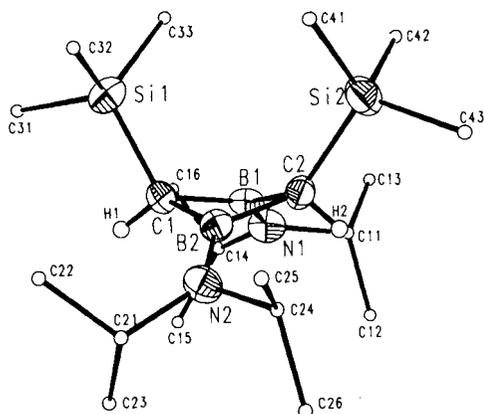
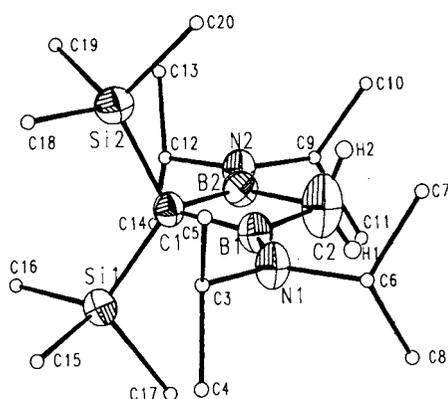
Im ^1H -NMR-Spektrum ergeben die Me_3Si -Gruppen ein Singulett bei $\delta = 0.63$, die Methyl-Gruppen des $(\text{Me}_2\text{CH})_2\text{N}$ -Substituenten ein Dublett ($\delta = 1.48$) mit Schulter bei tieferem Feld. Ein Septett bei $\delta = 4.59$ sowie ein stark verbreitertes Signal bei $\delta \approx 6.2$ entsprechen den Methin-Protonen der Diisopropylamino-Gruppe. Bei Temperaturerniedrigung auf -70°C ($[\text{D}_8]$ Toluol) zeigen die Methin-Protonen zwei Multipletts im Verhältnis 1:1. Die ungewöhnliche Tieffeldlage des „Septetts“ bei $\delta \approx 6.2$ führen wir auf den großen Anisotropieeffekt der Ph_3PAu -Gruppen zurück.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum wird ein Signal für Me_3Si und ein Signal ($\delta = 27.1$) für die Methyl-Gruppen von $(\text{Me}_2\text{CH})_2\text{N}$ gefunden. Die Methin-C-Atome ergeben zwei Signale bei $\delta = 48.3$ und 49.4 . Die ^{31}P -NMR-Verschiebung liegt bei $\delta = 36.8$; ein exakter Wert für die ^{11}B -Resonanz kann aufgrund der großen Halbhöhenbreite nicht angegeben werden. Mit den hier für **5b** angegebenen NMR-Daten korrigieren wir die publizierten Ergebnisse³⁾ einer Probe, die offensichtlich aus einem Gemisch von **5a** und **5b** bestand.

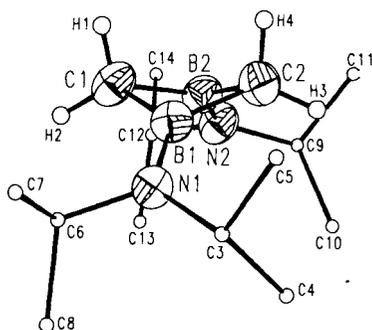
Röntgenstrukturanalysen von **4a**, **4a'**, **4c**, **5a** und **5b**

In Tab. 1 sind die Abstände und Winkel für **4a**, **4a'**, **4c**, **5a** und **5b** aufgeführt. Die Molekülstruktur von **4a** (Abb. 1) zeigt einen gefalteten Ring mit den Trimethylsilyl-Gruppen in axialer Position. Das Molekül besitzt angenähert C_{2v} -Symmetrie, wenn man von den Methyl-Gruppen absieht. Die C-B -Abstände betragen $1.58\text{--}1.59 \text{ \AA}$. Dagegen wird für das Isomere **4a'** mit geminalen Trimethylsilyl-Gruppen ein nahezu planarer Ring gefunden (Abb. 2). Der Temperaturfaktor für das H-substituierte Ringatom C2 senkrecht zur Ringebene ist aber sehr groß, so daß eine Fehlordnung in dieser Richtung nicht ausgeschlossen werden kann: Der Rest des Rings mit den voluminösen Substituenten nimmt

eine definierte Lage ein, die dazu relativ kleine CH_2 -Gruppe besetzt zwei Lagen, deren Mittel den planaren Ring ergibt. Die Abstände und Winkel für diesen Teil des Rings sind daher nicht verlässlich, die beiden anderen C1–B-Abstände sind aber länger als im Falle von **4a**.

Abb. 1. Molekülstruktur von **4a**Abb. 2. Molekülstruktur von **4a'**

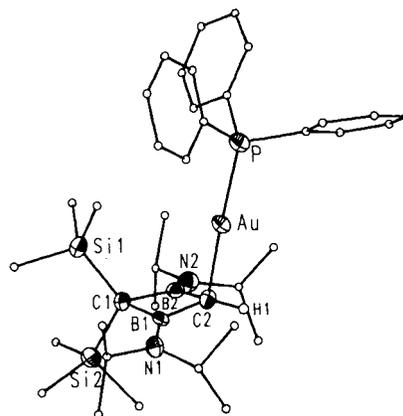
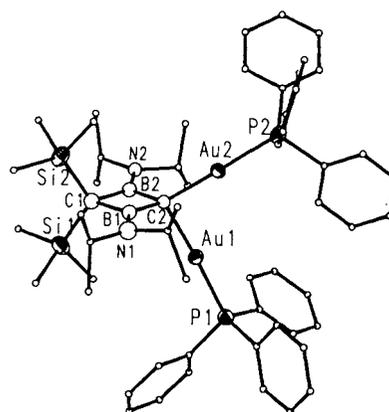
Die Geometrie des Vierrings in **4c** (Abb. 3) stimmt gut mit der von **4a** überein. Der kleinere Faltungswinkel des Ringes in **4a** ist auf die sterischen Wechselwirkungen zwischen den Trimethylsilyl-Gruppen zurückzuführen.

Abb. 3. Molekülstruktur von **4c**

Der Vierring in **5a** (Abb. 4) ist nur noch wenig gefaltet (11°) und die C–B-Abstände an dem mit zwei Trimethyl-

silyl-Gruppen substituierten Kohlenstoff-Atom C1 sind deutlich länger als die an C2, die in dem Bereich liegen, der in **4a** und **4c** gefunden wurde. Auch die Winkel im Ring an C1 und C2 unterscheiden sich: Während der Winkel B1–C1–B2 sich gegenüber den Winkeln in **4a** und **4c** nicht ändert, hat B1–C2–B2 um 7° zugenommen. Das Gold-Atom zeigt die für Alkylgold(I)-Phosphan-Komplexe typische lineare C–Au–P-Anordnung.

In **5b** (Abb. 5) ist der Vierring nahezu planar (max. Abweichung 0.015 \AA , Faltungswinkel 3°). Die Abstände und Winkel an den Ring-Kohlenstoff-Atomen stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit mit den Werten in **5a** überein. Die Geometrie der Ph_3PAu -Substituenten entspricht weitgehend den bekannten Strukturen geminal substituierter Verbindungen. Der Au–Au-Abstand von 2.98 \AA und der kleine Au–C–Au Winkel (91°) sind ein Indiz für eine Au–Au-Wechselwirkung¹⁰. Die Gold-Atome liegen nicht symmetrisch zur Ringebene, Au1 ist stärker über die Ringebene gedreht und damit in die Nähe einer Trimethylsilyl-Gruppe.

Abb. 4. Molekülstruktur von **5a**Abb. 5. Molekülstruktur von **5b**

Die Molekülstrukturen der Verbindungen **4a**, **4a'**, **4c**, **5a** und **5b** zeigen Unterschiede in der Geometrie des Vierrings. Während der Ring in **4a'**, **5a** und **5b** nahezu planar ist, er in **4a** und **4c** zwar nicht so stark wie in 1,3-Dihydro-1,3-diboretan, aber doch deutlich gefaltet. In den fünf Verbindungen

dungen sind die Bor-Atome jeweils mit Diisopropylamino-Gruppen, die Kohlenstoff-Atome aber unterschiedlich substituiert. In den drei nahezu planaren Ringen sind die Trimethylsilyl-Gruppen an dasselbe Kohlenstoff-Atom (C1), in **4a** aber an zwei Kohlenstoff-Atome gebunden. Die Trimethylsilyl-Gruppen sitzen hier aus sterischen Gründen in der axialen Position, was auch für **4b** angenommen wird. Die Lage der Diisopropylamino-Gruppe ist durch die (BN)- π -Bindung festgelegt. Dadurch bietet die äquatoriale Position am Kohlenstoff-Atom weniger Platz für die Trimethylsilyl-Gruppen. Bei zwei Trimethylsilyl-Gruppen am selben Kohlenstoff-Atom kommt es zu sterischen Wechselwirkungen mit der Diisopropylamino-Gruppe. Dies führt zu einer Ein-ebnung des Rings, wodurch die Trimethylsilyl-Gruppen symmetrisch zur Ebene durch B=NC₂ stehen und damit gleich weit entfernt. Die starke sterische Wechselwirkung bewirkt außerdem eine Verlängerung der C–B-Abstände am geminal substituierten Kohlenstoff-Atom. Wie ein Vergleich der unterschiedlich substituierten Ring-Kohlenstoff-Atome zeigt, ist die Aufweitung des Abstands allein auf sterische Effekte zurückzuführen. Eine Silyl-Gruppe allein wie in **4a** bewirkt keine Verlängerung gegenüber einem H-Atom wie in **4c**. Die Ph₃PAu-Gruppe ist im Vergleich zur Trimethylsilyl-Gruppe sterisch weniger anspruchsvoll.

Die gefaltete Ringstruktur für 1,3-Diboretane ist die energetisch günstige Konformation (Energiedifferenz ca. 10 kcal/mol zur planaren Anordnung¹¹).

Ein Vergleich der symmetrisch substituierten Diboretane **4a** und **4c** mit den entsprechend substituierten Dihydrodiboretanen^{2–4} zeigt die aufgrund von ab-initio-Berechnungen vorhergesagten Unterschiede¹¹. Die C–B Abstände in Diboretanen sind mit 1.58–1.59 Å länger als in Dihydrodiboret-Ringen (1.51–1.52 Å). Die Faltung der Ringe ist geringer (Faltungswinkel entlang C1...C2 32° bzw. 39°) als in Dihydrodiboretanen (47–59°). Beim Übergang vom Dihydrodiboret zum Diboretan nehmen die Ringwinkel am Bor stark zu (von 70–74° auf 95–97°) und am Kohlenstoff in etwas geringem Maße ab (von 89–97° auf 79–80°). In der dimeren 1,3-Diboretan–Dilithium-Verbindung⁶ 2Li⁺[(Me₃CB)₂(Me₃SiC)₂]²⁻ werden die Winkel am Bor noch größer (102°) und am Kohlenstoff kleiner (71°). Der Faltungswinkel entlang des C...C-Vektors (48°) liegt im Bereich der Faltung für 1,3-Dihydro-1,3-diborete. Durch die stark veränderten Ringwinkel finden Berndt et al.⁶ einen sehr kurzen B...B- (1.82 Å) und einen langen C...C-Abstand (2.45 Å) im Gegensatz zu 1,3-Dihydro-1,3-diboretanen, bei denen ein kurzer C...C- (1.75–1.81 Å) und ein langer B...B-Abstand (2.13–2.28 Å) auftreten. In den 1,3-Diboretanen beobachten wir keine transannularen Wechselwirkungen (B1...B2 2.02–2.12, C1...C2 2.33–2.49 Å).

Diskussion

Das nichtklassische 2- π -System **3** und das gesättigte Diboretan **4a** unterscheiden sich in Struktur und Reaktivität. Während **4a** keine Reaktion mit Luft zeigt, führt bei **3** der Kontakt mit Sauerstoff zur Bildung schwerlöslicher Produkte. Als ungesättigtes System läßt sich **3** glatt unter Bil-

dung von **4a** hydrieren und mit NaK-Legierung bzw. Li zum Dianion (**3**)²⁻ reduzieren. Die Struktur des gelben, extrem luftempfindlichen Salzes konnte wegen schlechter Kristallqualität nicht geklärt werden. Wir nehmen an, daß bei dem in Pentan löslichen Dilithiumboretanid 2Li⁺(**3**)²⁻ eine analog zu der von Berndt et al.⁶ für das Dimere 2Li⁺[(Me₃CB)₂(Me₃SiC)₂]²⁻ beschriebene Sandwich-Anordnung vorliegt.

Die unterschiedlichen elektronischen Verhältnisse in **3** und **4a** werden durch die ¹¹B- und ¹³C-NMR-Spektren charakterisiert. Im ¹¹B-NMR-Spektrum findet man eine Verschiebung von $\Delta\delta = 12.1$ nach tieferem Feld, die durch den Abzug von Elektronendichte als Folge der Ausbildung neuer σ -Bindungen in **4a** verursacht wird. Die Aufhebung des delokalisierten 2- π -Elektronensystems bewirkt erwartungsgemäß längere B–C-Bindungen (1.52 vs. 1.58 Å).

Änderungen der Winkel beruhen auf der unterschiedlichen Hybridisierung der Ring-Kohlenstoff-Atome. Eine starke Abweichung vom Tetraederwinkel wird durch die beträchtliche Ringspannung verursacht, die in **3** aufgrund der formal sp²-hybridisierten Ring-Kohlenstoff-Atome ebenfalls vorhanden sein muß. Die mit unterschiedlicher Hybridisierung einhergehende starke Verschiebung im ¹³C-NMR-Spektrum wird bei **3** und **4a** nicht beobachtet, die Differenz von 11 ppm zeigt lediglich die erwartete Tendenz an.

Wie in Tab. 1 dargelegt, wird die durch ab-initio-MO-Rechnungen von Schleyer et al.¹¹ ermittelte Struktur des (CH₂)₂(BH)₂-Systems durch die röntgenographischen Daten von **4a** und **4c** experimentell bestätigt. Dagegen weicht das isomere **4a'** beträchtlich von der vorausgesagten gefalteten Geometrie ab, was in erster Linie auf die geminale Anordnung der beiden Me₃Si-Gruppen und deren Wechselwirkung mit den Diisopropylamino-Gruppen zurückzuführen ist.

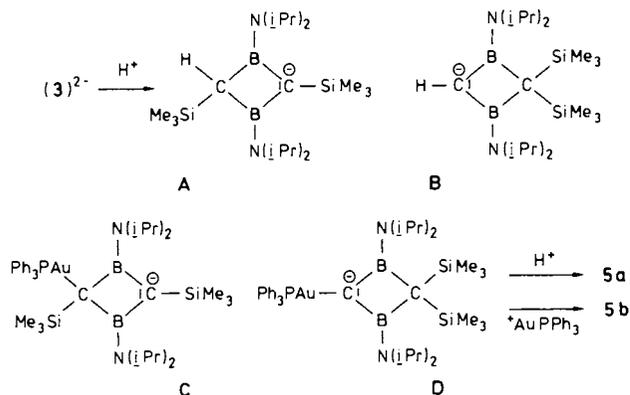
Zur Bildung von **4a'** aus (**3**)²⁻ und CH₂Br₂ nehmen wir an, daß eine Oxidation unter Me₃Si-Wanderung zu dem Carben (Me₃Si)₂C(RB)₂C: [R = (iPr)₂N] erfolgt, aus dem unter Aufnahme von Wasserstoff aus dem Lösungsmittel **4a'** entsteht. Eine analoge Carben-Zwischenstufe wird von Berndt et al.¹¹ bei der Bildung von 1,3-Diboretanen aus einem 2-*tert*-Butylborandiylboriran postuliert. Theoretische Untersuchungen am C₂B₂H₄-System ergeben für das entsprechende Carben ein lokales, durch H₃Si-Substituenten begünstigtes Energieminimum¹².

Die Bildung von **4a** durch Protonierung von (**3**)²⁻ sollte über das Monoanion **A** erfolgen, das nach Singlett-MNDO/2-Rechnungen¹³ um 10 kcal/mol stabiler als das Monoanion **B** mit geminalen Me₃Si-Gruppen ist. Wie die experimentellen Befunde zeigen, tritt keine Me₃Si-Wanderung (**A** \rightarrow **B**), sondern Protonierung von **A** zu **4a** ein.

Dagegen lagert sich das aus (**3**)²⁻ und (AuPPh₃)⁺ gebildete **C** unter Silyl-Gruppenwanderung in **D** um. Bei 0°C reagiert die zweite Triphenylphosphangold-Gruppe unter Bildung von gelbem **5b**, während bei –50°C das Monoanion **D** nicht auriert, sondern zu farblosem **5a** protoniert wird.

In **5a** ersetzt das AuPPh₃-Fragment ein Wasserstoffatom (Isolobalanalogie¹⁴) H \leftrightarrow AuPPh₃. Das Auftreten

eines kurzen Metall – Metall-Abstandes (2.98 Å) in **5b** spiegelt die große Tendenz der Gold-Atome zu $5d^{10}$ - $5d^{10}$ -Wechselwirkungen wider. Diese werden durch Einmischung der $6s^2$ -Zustände hervorgerufen¹⁵⁾, deren Energie durch relativistische Effekte abgesenkt ist¹⁶⁾. Prinzipiell sollte das Strukturelement $(\text{Ph}_3\text{P-Au})_2\text{CB}_2$ in **5b** auch zum Aufbau von Polyaureiomethanen¹⁷⁾ unter Spaltung der Kohlenstoff – Bor-Bindung geeignet sein.



Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Land Baden-Württemberg, dem Fonds der Chemischen Industrie, der BASF AG und der Degussa AG für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

NMR-Spektren: Bruker AC-200 (^1H , ^{13}C), Jeol FX-90 (^{11}B , ^{31}P); Standard: TMS (ext.), $\text{Et}_2\text{O} - \text{BF}_3$ (ext.), 85% H_3PO_4 (ext.). – Massenspektren: Varian MAT CH7, 70 eV. – Alle Versuche wurden unter nachgereinigtem Stickstoff bzw. unter Argon durchgeführt.

Nach Literaturvorschrift¹⁹⁾ wurde B_2Cl_4 hergestellt und mit $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3$ bei -80°C zu **1** umgesetzt^{3,7,20)}.

1,3-Bis(diisopropylamino)-2,4-bis(trimethylsilyl)-1,3-dihydro-1,3-diboretan (**3**): Zu 5.01 g (15 mmol) **1** in 100 ml Petrolether (PE) (Siedebereich $40 - 60^\circ\text{C}$) werden bei 0°C 6.06 g (60 mmol) $\text{HN}(\text{iPr})_2$ getropft, wobei sofort ein farblos Niederschlag entsteht. Nach 1 h Erhitzen zum Rückfluß wird $\text{H}_2\text{N}(\text{iPr})_2\text{Cl}$ abfiltriert, PE i. Vak. entfernt und **2** bei $140^\circ\text{C}/0.01$ Torr sublimiert; Ausb. 6.47 g (93%) **2**. Schmp. $94 - 96^\circ\text{C}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.33$ (s, 18H, CH_3Si), 1.18, 1.26, 1.46, 1.57 [d, je 6H, $^3J(\text{HH}) = 6.6$ Hz], 3.46, 4.24 (sept, je 2H). – $^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 35.4$. – $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 3.56$ (SiCH_3), 20.39, 22.37, 22.56, 23.80 (NCCH_3), 46.37, 52.29 (NCCH_3), 163 (CSi), 180 (CB). – MS (EI): m/z (%) = 462 (31) [M^+], 426 (12) [$\text{M}^+ - \text{HCl}$], 398 (20) [$\text{M}^+ - \text{SiMe}_3$], 354 (23) [$\text{M}^+ - \text{Me}_3\text{SiCl}$], 281 (46) [$\text{M}^+ - \text{Cl}_2\text{BNiPr}_2$], 208 (44) [$\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{BNiPr}_2^+$], 73 (56) [Me_3Si^+], 43 (100) [C_3H_7^+].

Zu 1.12 g (33 mmol) NaK_8 und 20 ml THF werden bei 0°C 6.93 g (15 mmol) **2** in 50 ml THF gegeben. Nach 6 h Rühren bei 25°C wird gebildetes NaCl/KCl -Gemisch abfiltriert, THF i. Vak. entfernt und **3** bei $120 - 130^\circ\text{C}/0.01$ Torr sublimiert; 2.35 g (40%) **3**, Schmp. 170°C (aus PE). In Benzol erfolgt bei 25°C keine Umsetzung, 30 d Erhitzen zum Rückfluß liefert 23% **3**, 20 h Reaktion in siedendem Toluol ergibt 38% **3**. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.08$ (s, 18H, CH_3Si), 1.09, 1.12 (d, je 12H, CHCH_3), 3.44 [sept, 4H, $^3J(\text{HH}) = 6.6$ Hz]. – $^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 31.4$. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.20$ (CH_3Si), 23.13, 24.85 (NCCH_3), 37 (br., CB), 49.47 (NC). – MS (EI) m/z (%) = 392 (92) [M^+], 377 (20) [$\text{M}^+ - \text{Me}$], 349 (18)

[$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$], 291 (19) [$\text{M}^+ - \text{HNiPr}_2$], 73 (99) [SiMe_3^+], 43 (100) [C_3H_7^+].

$\text{C}_{20}\text{H}_{46}\text{B}_2\text{N}_2\text{Si}_2$ (392.4) Ber. C 61.17 H 11.82 N 7.14
Gef. C 61.20 H 11.84 N 7.00

Dikalium- bzw. Dilithium-1,3-bis(diisopropylamino)-2,4-bis(trimethylsilyl)-1,3-diboretandiid [$\text{K}_2(\text{3})$, $\text{Li}_2(\text{3})$): Zu 1.50 g (44 mmol) NaK_8 in 10 ml THF werden bei 0°C 4.62 g (10 mmol) **2** in 40 ml THF getropft und 15 bzw. 25 h bei 20°C gerührt. Von gebildetem NaCl , KCl und nicht umgesetzter Legierung wird abfiltriert, THF i. Vak. entfernt und der Rückstand mit PE aufgeschlämmt. Der feine Niederschlag wird abgetrennt und i. Hochvak. getrocknet. Er enthält ca. 2 Äquivalente THF ($^1\text{H-NMR}$), die auch beim Erwärmen auf 50°C nicht zu entfernen sind. Oberhalb 150°C zersetzt sich $2\text{K}^+(\text{3})^{2-}$ zu schwarzen Produkten. Aus den rotbraunen PE-Lösungen werden **3** bzw. **4a** durch Sublimation isoliert. Ausb. (nach 15 h): 4.79 g (78%) $2\text{K}^+(\text{3})^{2-}$, 0.71 g (16%) **3**; (nach 25 h): 2.46 g (40%) $2\text{K}^+(\text{3})^{2-}$, 0.51 g (13%) **4a**.

392 mg (1.0 mmol) **3** und 75 mg (2.2 mmol) NaK_8 werden in 5 ml THF 15 h gerührt. Nach Filtration und Entfernen des THF i. Vak. wird mit PE versetzt, filtriert und der gelbliche Rückstand i. Hochvak. getrocknet; Ausb. 100 mg (16%) $2\text{K}^+(\text{3})^{2-}$. – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.26$ (s, 18H), 1.33 (d, 24H), 3.11 [sept, 4H, $^3J(\text{HH}) = 6.5$ Hz], 1.44 (m, THF), 3.53 (m, THF). – $^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 11 - 15$ (br. s, $b_{1/2} = 1.2$ kHz).

2.35 g (5.08 mmol) **2** in 30 ml THF werden zu 0.15 g (21.40 mmol) Lithium in 20 ml THF getropft, wobei nach ca. 15 min eine schwach exotherme Umsetzung einsetzt. Nach 3 d wird filtriert (nicht umgesetztes Li nach Reaktion mit H_2O mittels 0.1 N HCl bestimmt, 85% Umsatz), THF i. Vak. entfernt und in PE aufgenommen. Aus der PE-Lösung erhält man ein gelb-oranges, zähes Öl, dessen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wiederum koordiniertes THF zeigt. Umsetzung von $2\text{Li}^+(\text{3})^{2-}$ mit Ph_3PAuCl ergibt die Digold-Verbindung **5b** (Ausb. 20%).

1,3-Bis(diisopropylamino)-2,4-bis(trimethylsilyl)-1,3-diboretan (4a): a) 0.307 g (0.55 mmol) $2\text{K}^+(\text{3})^{2-}$ und 0.161 g (1.00 mmol) $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ werden in 5 ml THF 30 min gerührt, danach wird THF i. Vak. entfernt und es werden 0.128 g (65%) **4a** bei $95^\circ\text{C}/0.01$ Torr aus dem Rückstand sublimiert.

b) 0.392 g (1 mmol) **3** und 112 mg Pd/Aktivkohle werden in 30 ml PE unter H_2 (ca. 70 ml) 2 d gerührt. Nach Filtration und Entfernen des PE i. Vak. werden wenig **3** und 0.335 g (85%) **4a** sublimiert, Schmp. 125°C (aus PE bei -20°C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.10$ (s, 18H, CH_3Si), 0.69 (s, 2H, SiCH), 1.13, 1.14 (d, je 12H, CCH_3), 3.58 [sept, 4H, $^3J(\text{HH}) = 7$ Hz]. – $^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 43.5$. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.93$ (q, CH_3Si), 23.46 (q, CCH_3), 23.88 (q, CCH_3), 26 [br. d, $^1J(\text{HC}) \approx 125$ Hz], 47.94 (d, NCH). – $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.5$. – MS (EI): m/z (%) = 394 (25) [M^+], 379 (100) [$\text{M}^+ - \text{Me}$], 294 (11) [$\text{M}^+ - \text{NiPr}_2$], 73 (20) [SiMe_3^+], 43 (19) [C_3H_7^+].

$\text{C}_{20}\text{H}_{46}\text{B}_2\text{N}_2\text{Si}_2$ (394.4) Ber. C 60.90 H 12.26 N 7.10
Gef. C 60.83 H 12.15 N 6.91

1,3-Bis(diisopropylamino)-2,2-bis(trimethylsilyl)-1,3-diboretan (4a'): Zu 1.65 g (2.7 mmol) $2\text{K}^+(\text{3})^{2-}$ in 10 ml THF werden bei -90°C 0.47 g (2.7 mmol) CH_2Br_2 getropft. Beim Erwärmen auf 20°C bildet sich KBr , das abgetrennt wird. Nach Entfernen von THF i. Vak. wird **4a'** bei $140^\circ\text{C}/0.01$ Torr destilliert und aus PE bei -20°C kristallisiert; Ausb. 0.58 g (53%) **4a'**, Schmp. $35 - 37^\circ\text{C}$. – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.26, 0.27$ (s, je 9H, CH_3Si), 0.64 (s, 2H, BCH), 1.06 [d, 12H, NCCH_3 , $^3J(\text{HH}) = 6.6$ Hz], 1.28 [d, 12H, NCCH_3 , $^3J(\text{HH}) = 7$ Hz], 3.18 [sept, 2H, NCH, $^3J(\text{HH}) = 7$ Hz], 4.11 [sept, 2H, NCH, $^3J(\text{HH}) = 6.6$ Hz]. – $^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 47$. – $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.34$ (q, CH_3Si),

4.02 (q, CH₃Si), 18 (br., BC), 22.78 (q, NCCH₃), 24.89 (q, NCCH₃), 45.56 (d, NCH), 49.99 (d, NCH). — MS (EI): *m/z* (%) = 393 (100) [M⁺ - H], 379 (83) [M⁺ - Me], 294 (85) [M⁺ - NiPr₂], 73 (65) [SiMe₃⁺], 43 (64) [C₃H₇⁺].

Bei der Oxidation von 2K⁺(3)²⁻ mit CdCl₂ entstehen 4a' (43%) und Cd(0), mit TH ebenfalls 4a' (41%) und Tl(0).

Tab. 1. Abstände [Å] und Winkel [°] für 4a, 4a', 4c, 5a und 5b

	4a	4a'	4c ^{a)}	(BH) ₂ (CH ₂) ₂ ^{b)}	5a ^{b)}	5b ^{c)}
C1 - B1	1.587(5)	1.634(6)	1.589(4)	1.587	1.664(8)	1.62(3)
C1 - B2	1.582(8)	1.636(6)	1.585(4)		1.675(8)	1.64(3)
C2 - B1	1.582(8)	1.566(9)	1.579(5)		1.568(8)	1.53(3)
C2 - B2	1.591(5)	1.577(8)	1.577(4)		1.542(8)	1.55(3)
B1 - N1	1.389(5)	1.393(6)	1.379(4)		1.392(8)	1.45(3)
B2 - N2	1.395(6)	1.380(6)	1.385(3)		1.417(8)	1.41(2)
C1 - Si1	1.876(4)	1.872(3)			1.871(5)	1.893(10)
C1(2) - Si2	1.861(4)	1.872(4)			1.879(4)	1.869(10)
B1-C1-B2	79.3(3)	81.1(3)	79.1(2)	78.6	79.2(3)	80.7(12)
B1-C2-B2	79.2(3)	85.2(3)	79.7(2)		86.3(4)	86.4(13)
C1-B1-C2	96.9(3)	97.0(4)	94.5(2)	95.1	96.4(4)	97.1(15)
C1-B2-C2	96.7(3)	96.5(4)	94.8(2)		96.9(4)	95.7(14)
E1/E2 ^{d)}	32.1	4.0	39.1	36.2	12.3	3.6
E3/E4	27.6	3.6	34.3	35.1	10.9	3.2

^{a)} 4c: 1,3-[(Me₂CH)₂NB]₂(H₂C)₂. — ^{b)} C2 - Au1 2.093(5); Au1 - P1 2.275(1). — ^{c)} C2 - Au1(2) 2.084(8), 2.083(9); Au1 - P1 2.278(3); Au2 - P2 2.281(3); Au1 - Au2 2.976(1); Au1 - C2 - Au2 91.1(3). — ^{d)} Winkel zwischen den Ebenen: E1 durch C1, B1, C2; E2 durch C1, B2, C2; E3 durch B1, C1, B2; E4 durch B1, C2, B2.

1,3-Bis(diisopropylamino)-1,3-diboretan (4c): Zu einer Lösung von 0.625 g (2.5 mmol) 1,3-Diisopropylamino-1,3-dihydro-1,3-diboretan²¹⁾ in 40 ml *n*-Pentan werden 60 mg Pd/Aktivkohle (5% Pd) gegeben und 24 h H₂ in die Suspension geleitet. Nach Filtration wird die Lösung eingengt und 4c bei 5°C auskristallisiert; Ausb. 0.53 g (84%) 4c, Schmp. 48.5°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.49 (s, 4H, CH₂), 1.119 [d, 12H, ³J(HH) = 6.8 Hz], 1.121 (d, 12H, CCH₃), 3.59 (sept, 4H, NCH). — ¹¹B-NMR (CDCl₃): δ = 45. — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 17.9 (t, CH₂), 24.05 (q, CCH₃), 48.13 (d, NCH).

1,3-Bis(diisopropylamino)-2,4-dimethyl-2,4-bis(trimethylsilyl)-1,3-diboretan (4b): Bei -80°C werden 1.60 g (2.0 mmol) 2K⁺(3)²⁻ in 20 ml THF mit 0.74 g (5.2 mmol) CH₃I versetzt, wobei KI ausfällt. Nach Auftauen und Entfernen des THF i. Vak. wird 4b bei 125–130°C/0.01 Torr aus dem Rückstand sublimiert; Ausb. 0.49 g (45%) 4b, Schmp. 118°C (aus PE). — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.42 (s, 18H, CH₃Si), 1.23 (s, 6, BCCH₃), 1.37 [d, 24H, NCCH₃, ³J(HH) = 7 Hz], 4.18 (sept, 4H, NCH). — ¹¹B-NMR (C₆D₆): δ = 48.7. — ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 5.3 (CH₃Si), 19.4 (BCCH₃), 26.3 (NCCH₃), 26.5 (NCCH₃), 49.9 (NC), 50.3 (NC). — MS (EI): *m/z* (%) = 422 (19) [M⁺], 407 (28) [M⁺ - Me], 393 (82) [M⁺ - 2 Me], 307 (20) [M⁺ - MeNiPr₂⁺], 153 (100) [iPr₂NBC₃H₆⁺], 73 (59) [SiMe₃⁺], 43 (52) [C₃H₇⁺].

C₂₂H₅₂B₂N₂Si₂ (422.5) Ber. C 62.55 H 12.40 N 6.63
Gef. C 62.54 H 12.35 N 6.40

Tab. 2. Angaben zu den Röntgenstrukturanalysen

	4a	4a'	4c	5a	5b
Formel	C ₂₀ H ₄₈ B ₂ N ₂ Si ₂	C ₂₀ H ₄₈ B ₂ N ₂ Si ₂	C ₁₄ H ₃₂ B ₂ N ₂	C ₃₈ H ₆₂ AuB ₂ N ₂ PSi ₂	C ₃₆ H ₇₆ Au ₂ B ₂ N ₂ P ₂ Si ₂
Molmasse	394.41	394.41	250.05	852.67	1310.92
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin	triklin	rhombisch
Raumgruppe	P2 ₁ /a	C2/c	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	Pc2 ₁ n
Zellparameter [Å] und [°]	a = 16.970(3) b = 9.169(2) c = 19.664(4) β = 115.58(2)	a = 14.574(4) b = 12.413(5) c = 30.828(11) β = 101.19(3)	a = 6.122(3) b = 8.310(5) c = 18.795(11) α = 81.65(5) β = 81.32(4) γ = 70.46(4)	a = 9.446(1) b = 12.614(4) c = 18.509(4) α = 75.55(2) β = 88.94(1) γ = 78.63(2)	a = 15.181(2) b = 16.497(2) c = 23.115(2)
Zellvolumen [Å ³]	2760	5471	886	2093	5789
Z	4	8	2	2	4
d _{ber.} [g cm ⁻³]	0.95	0.96	0.94	1.36	1.51
μ(Mo-K _α) [cm ⁻¹]	1.31	1.32	0.50	36.28	51.83
Krist.-Gr. [mm]	0.6 · 0.3 · 0.6	0.2 · 0.6 · 0.3	0.7 · 0.7 · 0.4	0.3 · 0.5 · 0.4	0.6 · 0.6 · 0.6
2θ _{max} [°]	50	50	48	60	50
hkl-Bereich	±20, 10, 25	18, 14, ±37	±6, ±9, 21	±13, ±18, 25	13, 19, 27
Diffraktometer	Zweikreis	Vierkreis	Vierkreis	Vierkreis	Zweikreis
Strahlung	Mo-K _α	Mo-K _α	Mo-K _α	Mo-K _α	Mo-K _α
Scan	ω	Θ/2Θ	ω	ω	ω
Reflexe gemessen	4993	1616	3417	6511	4863
beobachtet	2519 (I > 2σ _I)	1547 (I > 2σ _I)	2060 (I > 2σ _I)	6511 (I > 2σ _I)	4151 (I > σ _I)
Verfeinerung ^{a)}					
anisotrop	Si, N, C, B	Si, N, C, B	N, C, B	Au, P, Si, N, C, B	Au, P, Si
isotrop	H	H	H	H	N, C, B, H
starre Gruppen	CH ₃ ^{b)}	^{b, c)}	CH ₃	CH ₃ ^{b, d)}	CH ₃ , C ₆ H ₅ ^{b)}
Zahl d. Parameter	288	245	229	465	266
R-Werte	R = 0.076 R _w = 0.063	R = 0.043 R _w = 0.035	R = 0.062 R _w = 0.039	R = 0.043 R _w = 0.033	R = 0.050 R _w = 0.040

^{a)} Bis auf die H-Atome am Ring wurden für die H-Atome gruppenweise gemeinsame isotrope Temperaturfaktoren verfeinert; die H-Atome folgender Gruppen wurden in berechneten Lagen eingegeben, aber nicht verfeinert: ^{b)} die tertiären H-Atome der C₃H₇-Gruppen; ^{c)} die H-Atome der Methyl-Gruppen; ^{d)} die H-Atome der Phenyl-Gruppen.

1,3-Bis(diisopropylamino)-2,2-bis(trimethylsilyl)-4-triphenylphosphanauryl-1,3-diboretan²²⁾ (5a): Bei -50°C werden 0.41 g (0.82 mmol) Ph_3PAuCl in 20 ml THF aus 0.50 g (0.82 mmol) $2\text{K}^+(3)^-$ in 30 ml THF innerhalb 4 h getropft, wobei sich die orangefarbene Lösung nach Dunkelrot verfärbt. Man läßt auf 20°C erwärmen, entfernt THF i. Vak., nimmt den Rückstand in 20 ml Pentan auf und filtriert. Aus der Lösung fallen bei -22°C bräunliche Kristalle aus, die umkristallisiert werden; Ausb. 0.21 g (30%) farbloses 5a, Schmp. 157°C (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.46$ (s, 9H, CH_3Si),

Tab. 3. Atomparameter für 4a

ATOM	X	Y	Z	\bar{U} ^{*)}
Si1	-0.18161(8)	-0.01156(13)	0.74630(8)	0.064
Si2	0.07470(8)	-0.04307(13)	0.75237(8)	0.069
N1	0.0154(3)	0.2465(3)	0.8768(2)	0.061
N2	-0.0991(2)	0.2474(3)	0.62391(19)	0.054
B1	-0.0233(3)	0.1777(4)	0.8072(3)	0.048
B2	-0.0756(3)	0.1786(4)	0.6932(3)	0.044
C1	-0.1222(3)	0.1614(4)	0.7472(2)	0.048
C2	0.0194(3)	0.1318(4)	0.7530(2)	0.046
C3	-0.2766(4)	0.0355(7)	0.7660(5)	0.142
C4	-0.2258(4)	-0.1111(6)	0.6549(3)	0.115
C5	-0.1143(4)	-0.1412(6)	0.8217(3)	0.125
C6	0.1128(4)	0.2612(6)	0.9162(3)	0.093
C7	0.1422(5)	0.4163(6)	0.9179(4)	0.129
C8	0.1539(4)	0.1817(7)	0.9891(4)	0.129
C9	-0.0297(4)	0.3177(6)	0.9156(3)	0.095
C10	-0.0801(4)	0.4531(6)	0.8772(4)	0.123
C11	-0.0802(5)	0.2198(7)	0.9414(4)	0.134
C12	0.0030(5)	-0.1791(6)	0.6840(5)	0.158
C13	0.1304(6)	-0.1306(8)	0.8454(4)	0.175
C14	0.1597(4)	-0.0061(8)	0.7179(5)	0.173
C15	-0.1803(3)	0.3277(5)	0.5825(3)	0.075
C16	-0.2619(3)	0.2360(6)	0.5605(3)	0.106
C17	-0.1853(4)	0.4661(5)	0.6238(3)	0.096
C18	-0.0361(4)	0.2568(6)	0.5907(3)	0.083
C19	-0.0683(5)	0.1748(8)	0.5167(4)	0.130
C20	-0.0082(4)	0.4103(7)	0.5852(4)	0.129
H1	-0.1629(18)	0.225(3)	0.7471(16)	0.015
H2	0.0596(18)	0.189(3)	0.7559(17)	0.017

Tab. 4. Atomparameter für 4a'

ATOM	X	Y	Z	\bar{U} ^{*)}
Si1	0.16643(9)	0.32582(12)	0.33732(4)	0.063
Si2	0.36519(9)	0.33826(12)	0.30813(4)	0.067
N1	0.3250(3)	0.5462(3)	0.38913(11)	0.064
N2	0.3505(2)	0.1549(3)	0.40425(11)	0.058
B1	0.3322(4)	0.4343(5)	0.38939(18)	0.057
B2	0.3443(4)	0.2640(5)	0.39555(19)	0.057
C1	0.2965(3)	0.3389(3)	0.35353(12)	0.048
C2	0.3815(9)	0.3596(5)	0.4279(3)	0.117
C3	0.2821(4)	0.6096(4)	0.35049(15)	0.080
C4	0.1994(4)	0.6764(4)	0.35925(16)	0.132
C5	0.3517(4)	0.6787(4)	0.33217(15)	0.128
C6	0.3667(4)	0.6118(4)	0.42833(16)	0.100
C7	0.4719(4)	0.6011(4)	0.44115(16)	0.138
C8	0.3177(4)	0.5950(4)	0.46695(16)	0.140
C9	0.3977(4)	0.1113(4)	0.44780(16)	0.087
C10	0.5011(4)	0.1364(4)	0.45789(16)	0.139
C11	0.3476(4)	0.1416(4)	0.48486(16)	0.138
C12	0.3104(4)	0.0716(4)	0.37248(16)	0.081
C13	0.3842(4)	-0.0069(4)	0.36199(16)	0.130
C14	0.2304(4)	0.0108(4)	0.38658(17)	0.136
C15	0.1026(3)	0.4370(4)	0.30301(15)	0.113
C16	0.1236(3)	0.2038(4)	0.30330(15)	0.113
C17	0.1181(3)	0.3225(4)	0.38898(14)	0.093
C18	0.3169(4)	0.4272(4)	0.26012(15)	0.113
C19	0.3762(4)	0.2045(4)	0.28186(14)	0.100
C20	0.4874(3)	0.3808(4)	0.33019(17)	0.121
H1	0.367(4)	0.363(5)	0.4522(16)	0.128
H2	0.444(4)	0.363(5)	0.431(2)	0.137

^{*)} \bar{U} ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten Tensors U .

Tab. 5. Atomparameter für 4c

ATOM	X	Y	Z	\bar{U} ^{*)}
N1	0.0704(3)	0.5738(3)	0.65742(11)	0.058
N2	-0.1537(4)	0.8251(3)	0.85919(12)	0.067
B1	0.1247(5)	0.6336(4)	0.71495(16)	0.061
B2	0.0230(5)	0.7487(4)	0.80753(17)	0.063
C1	0.1462(6)	0.5519(4)	0.79647(16)	0.071
C2	0.1209(6)	0.8162(4)	0.73066(16)	0.071
C3	0.0145(5)	0.6772(4)	0.58782(15)	0.069
C4	-0.2115(5)	0.8258(4)	0.59519(15)	0.097
C5	0.2165(5)	0.7389(4)	0.55126(15)	0.101
C6	0.0636(5)	0.3971(4)	0.66215(17)	0.069
C7	0.2508(5)	0.2863(4)	0.61079(16)	0.096
C8	-0.1766(5)	0.3921(4)	0.65430(17)	0.104
C9	-0.2867(6)	1.0071(4)	0.8560(2)	0.087
C10	-0.4478(5)	1.0655(4)	0.79741(17)	0.102
C11	-0.1422(6)	1.1172(4)	0.85678(19)	0.119
C12	-0.2249(7)	0.7180(5)	0.9234(2)	0.100
C13	-0.4635(8)	0.7118(5)	0.9241(2)	0.154
C14	-0.1633(7)	0.7533(5)	0.99229(19)	0.134
H1	0.296(3)	0.519(3)	0.8047(11)	0.064
H2	0.080(4)	0.459(3)	0.8165(12)	0.082
H3	0.045(3)	0.925(2)	0.7038(10)	0.051
H4	0.277(4)	0.811(3)	0.7323(11)	0.073

Tab. 6. Atomparameter für 5a

ATOM	X	Y	Z	\bar{U} ^{*)}
Au	0.58101(3)	0.52699(2)	0.242760(11)	0.042
P	0.50847(17)	0.71595(13)	0.21614(9)	0.049
Si1	1.01124(18)	0.42262(15)	0.25746(12)	0.062
Si2	1.00865(18)	0.16729(15)	0.30674(12)	0.068
N1	0.7626(5)	0.3006(4)	0.1480(3)	0.051
N2	0.7395(5)	0.3067(4)	0.4105(3)	0.054
B1	0.7649(6)	0.3231(5)	0.2178(4)	0.041
B2	0.7546(7)	0.3261(5)	0.3322(4)	0.041
C1	0.8981(5)	0.3131(4)	0.2783(3)	0.046
C2	0.6378(6)	0.3524(4)	0.2696(3)	0.039
C3	0.6248(7)	0.2908(5)	0.1135(3)	0.059
C4	0.5111(7)	0.3993(5)	0.0971(4)	0.069
C5	0.5659(8)	0.1900(5)	0.1604(4)	0.074
C6	0.8868(8)	0.2907(6)	0.0990(4)	0.082
C7	0.9111()	0.1817(8)	0.0746(6)	0.142
C8	0.8704(10)	0.3894(8)	0.0316(5)	0.127
C9	0.5976(7)	0.2961(6)	0.4455(3)	0.066
C10	0.4828(7)	0.4038(6)	0.4243(4)	0.081
C11	0.5438(9)	0.1949(6)	0.4314(4)	0.096
C12	0.8555(7)	0.2957(5)	0.4647(4)	0.067
C13	0.8331(9)	0.3942(7)	0.5017(4)	0.104
C14	0.8827(9)	0.1829(6)	0.5232(4)	0.106
C15	0.9265(7)	0.5508(6)	0.1873(4)	0.083
C16	1.0549()	0.4701(7)	0.3408(4)	0.107
C17	1.1898(8)	0.3796(8)	0.2174(7)	0.152
C18	0.8837(7)	0.0650(5)	0.3348(5)	0.090
C19	1.1306(8)	0.1154(7)	0.2346(5)	0.112
C20	1.1426(8)	0.1426(7)	0.3878(5)	0.108
C21	0.3135(6)	0.7663(4)	0.2055(3)	0.047
C22	0.2459(7)	0.8215(5)	0.1379(4)	0.070
C23	0.0953(8)	0.8554(6)	0.1322(4)	0.085
C24	0.0151(7)	0.8359(6)	0.1936(5)	0.080
C25	0.0815(7)	0.7824(6)	0.2618(4)	0.077
C26	0.2304(7)	0.7460(5)	0.2669(4)	0.067
C27	0.5824(6)	0.7877(5)	0.1318(3)	0.049
C28	0.6050(7)	0.8964(5)	0.1180(4)	0.063
C29	0.6631(7)	0.9460(6)	0.0533(4)	0.079
C30	0.6996(7)	0.8900(6)	-0.0021(4)	0.074
C31	0.6785(7)	0.7825(6)	0.0097(4)	0.073
C32	0.6211(7)	0.7319(5)	0.0755(4)	0.067
C33	0.5602(6)	0.7760(5)	0.2883(3)	0.049
C34	0.6750(7)	0.7151(6)	0.3368(4)	0.067
C35	0.7234(7)	0.7612(7)	0.3899(4)	0.079
C36	0.6601(9)	0.8639(7)	0.3973(4)	0.081
C37	0.5439(8)	0.9237(6)	0.3509(4)	0.078
C38	0.4937(7)	0.8820(5)	0.2968(4)	0.069
H1	0.535(4)	0.342(3)	0.274(2)	0.024

0.49 (s, 9H, CH₃Si), 1.26, 1.28, 1.52, 1.87 [d, je 6H, ³J(HH) = 6.5 Hz), 2.25 [d, 1H, ³J(HP) = 12 Hz), 3.59, 4.27 (sept, je 2H, NCH), 6.9–7.5 (m, 15H, C₆H₅). – ¹¹B-NMR (C₆D₆): δ = 45 (br., b_{1/2} = 1.5 kHz). – ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 4.99, 6.37 (CH₃Si), 23.12, 24.78, 25.56, 26.44 (NCCH₃), 45.99, 49.93 (NCCH₃). – ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = 39.4. – MS (EI): m/z (%) = 459 (2.3) [Ph₃PAu⁺], 393 (4.3) [M⁺ – Ph₃PAu], 392 (3.7) [M⁺ – Ph₃PAuH], 379 (12.8) [M⁺ – Ph₃PAu – Me], 262 (48.4) [Ph₃P⁺], 73 (27.1) [SiMe₃⁺], 43 (100) [C₃H₇⁺].

C₃₈H₆₂AuB₂N₂PSi₂ (852.7) Ber: C 53.53 H 7.33 N 3.39
Gef. C 53.00 H 7.29 N 3.27

Tab. 7. Atomparameter für 5b

ATOM	x	y	z	ū ^{a)}
Au1	0.63321(3)	0.0	0.21014(2)	0.043
Au2	0.76096(3)	0.00433(8)	0.30772(2)	0.041
P1	0.6317(2)	-0.0067(5)	0.11171(13)	0.044
P2	0.91075(18)	0.0027(5)	0.31565(12)	0.045
Si2	0.4737(3)	-0.0022(6)	0.42759(14)	0.058
Si1	0.3788(3)	0.0194(4)	0.30716(19)	0.061
C1	0.4866(6)	0.0083(14)	0.3475(4)	0.040
C2	0.6244(6)	0.0095(12)	0.2999(4)	0.031
B1	0.5605(16)	-0.0543(14)	0.3233(10)	0.035
B2	0.5594(16)	0.0737(14)	0.3243(10)	0.034
N1	0.5583(1)	-0.1419(9)	0.3206(6)	0.050
N2	0.5730(8)	0.1583(8)	0.3281(6)	0.034
C3	0.6784(6)	-0.0924(5)	0.0762(4)	0.038
C4	0.7443(6)	-0.1371(5)	0.1035(4)	0.055
C5	0.7842(6)	-0.2018(5)	0.0748(4)	0.057
C6	0.7582(6)	-0.2218(5)	0.0187(4)	0.085
C7	0.6923(6)	-0.1770(5)	-0.0086(4)	0.072
C8	0.6524(6)	-0.1124(5)	0.0201(4)	0.061
C9	0.6912(6)	0.0787(6)	0.0778(4)	0.050
C10	0.7342(6)	0.0718(6)	0.0248(4)	0.075
C11	0.7780(6)	0.1385(6)	0.0014(4)	0.086
C12	0.7787(6)	0.2121(6)	0.0311(4)	0.070
C13	0.7357(6)	0.2190(6)	0.0842(4)	0.094
C14	0.6919(6)	0.1523(6)	0.1075(4)	0.077
C15	0.5198(4)	-0.0013(7)	0.0833(4)	0.051
C16	0.4621(4)	-0.0603(7)	0.1041(4)	0.065
C17	0.3746(4)	-0.0611(7)	0.0857(4)	0.087
C18	0.3448(4)	-0.0028(7)	0.0466(4)	0.097
C19	0.4025(4)	0.0562(7)	0.0259(4)	0.088
C20	0.4900(4)	0.0570(7)	0.0442(4)	0.065
C21	0.9676(5)	0.0036(8)	0.2461(2)	0.047
C22	0.9195(5)	0.0237(8)	0.1968(2)	0.052
C23	0.9602(5)	0.0236(8)	0.1427(2)	0.065
C24	1.0492(5)	0.0033(8)	0.1379(2)	0.079
C25	1.0973(5)	-0.0169(8)	0.1873(2)	0.070
C26	1.0566(5)	-0.0167(8)	0.2414(2)	0.057
C27	0.9530(7)	0.0925(6)	0.3542(4)	0.045
C28	0.8958(7)	0.1255(6)	0.3951(4)	0.068
C29	0.9229(7)	0.1907(6)	0.4292(4)	0.091
C30	1.0072(7)	0.2229(6)	0.4223(4)	0.090
C31	1.0644(7)	0.1899(6)	0.3814(4)	0.077
C32	1.0373(7)	0.1247(6)	0.3473(4)	0.076
C33	0.9566(7)	-0.0817(6)	0.3548(4)	0.041
C34	0.9242(7)	-0.1579(6)	0.3398(4)	0.070
C35	0.9547(7)	-0.2269(6)	0.3685(4)	0.079
C36	1.0177(7)	-0.2195(6)	0.4122(4)	0.071
C37	1.0501(7)	-0.1432(6)	0.4271(4)	0.085
C38	1.0196(7)	-0.0743(6)	0.3985(4)	0.063
C39	0.6419(13)	-0.1877(12)	0.3074(8)	0.053
C40	0.6373(18)	-0.2167(18)	0.2417(10)	0.107
C41	0.6896(16)	-0.2454(15)	0.3443(11)	0.102
C42	0.4876(12)	-0.1956(12)	0.3412(8)	0.054
C43	0.4454(16)	-0.2403(15)	0.2898(10)	0.090
C44	0.5050(15)	-0.2491(16)	0.3938(10)	0.100
C45	0.6545(13)	0.1882(14)	0.2952(9)	0.065
C46	0.6418(17)	0.2454(15)	0.2508(11)	0.102
C47	0.7111(16)	0.2216(17)	0.3413(12)	0.119
C48	0.5073(12)	0.2129(12)	0.3535(8)	0.056
C49	0.5357(14)	0.2586(15)	0.4072(9)	0.091
C50	0.4607(13)	0.2682(11)	0.3107(8)	0.067
C51	0.3875(11)	-0.0752(12)	0.4560(8)	0.077
C52	0.5798(12)	-0.0362(13)	0.4573(9)	0.110
C53	0.4478(12)	0.0949(12)	0.4691(8)	0.085
C54	0.3987(13)	0.0552(13)	0.2322(8)	0.097
C55	0.3129(14)	-0.0789(14)	0.2976(10)	0.112
C56	0.2965(13)	0.0853(13)	0.3414(9)	0.084

C₃₆H₇₆Au₂B₂N₂P₂Si₂ (1310.9)

Ber. C 51.30 H 5.84 N 2.15 P 4.73

Gef. C 51.13 H 5.90 N 2.17 P 5.00

Röntgenstrukturanalysen von 4a, 4a', 4c, 5a und 5b²³⁾: Die Angaben sind in Tab. 2 zusammengestellt. Alle Berechnungen wurden mit den Programmen SHELX 76 und SHELXS 86²⁴⁾ durchgeführt. Die Atomformfaktoren wurden der Arbeit von Cromer und Mann²⁵⁾, die Werte für die anomale Dispersion von Au den International Tables²⁶⁾ entnommen.

CAS-Registry-Nummern

1: 105663-67-0 / 2: 105663-68-1 / 3: 105663-69-2 / 2K⁺(3)²⁻: 105663-70-5 / 2Li⁺(3)²⁻: 120638-12-2 / 4a: 105663-71-6 / 4a': 120638-11-1 / 4b: 105663-72-7 / 4c: 120638-13-3 / 5a: 120638-14-4 / 5b: 105693-62-7 / HN(SiMe₃)₂: 999-97-3 / Ph₃PAuCl: 14243-64-2 / 1,3-Diisopropylamino-1,3-dihydro-1,3-diboret: 97826-17-0

¹⁾ K. Krogh-Jespersen, D. Cremer, J. D. Dill, J. A. Pople, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 2589.

²⁾ M. Hildenbrand, H. Pritzkow, U. Zenneck, W. Siebert, *Angew. Chem.* **96** (1984) 371; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 371.

³⁾ P. Hornbach, M. Hildenbrand, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **98** (1986) 1121; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 1112.

⁴⁾ W. Siebert, A. Krämer, H. Irgartinger, unveröffentlichte Ergebnisse.

⁵⁾ R. Wehrmann, Ch. Pues, H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* **96** (1984) 372; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 372; H. Meyer, G. Schmidt-Lukasch, G. Baum, W. Massa, A. Berndt, *Z. Naturforsch., Teil B*, **43** (1988) 801.

⁶⁾ G. Schmid, G. Baum, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **98** (1986) 1123; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 1111.

⁷⁾ M. Hildenbrand, *Dissertation*, Universität Heidelberg 1986.

⁸⁾ M. Hildenbrand, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **97** (1985) 769; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 759.

⁹⁾ T. V. Baukova, Y. L. Slovokhotov, Y. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **220** (1981) 125.

¹⁰⁾ K. P. Hall, D. M. P. Mingos, *Progr. Inorg. Chem.* **32** (1984) 237.

¹¹⁾ R. Wehrmann, H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* **96** (1984) 810; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 826.

¹²⁾ P. H. M. Budzelaar, P. v. R. Schleyer, K. Krogh-Jespersen, *Angew. Chem.* **96** (1984) 809; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 809.

¹³⁾ V. Schehlmann, Universität Heidelberg, unveröffentlichte Ergebnisse.

¹⁴⁾ R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **94** (1982) 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 725.

¹⁵⁾ Y. Jiang, S. Alvarez, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 749; P. K. Mehrotra, R. Hoffmann, *ibid.* **17** (1978) 2187.

¹⁶⁾ P. Pyykkö, J. P. Desclaux, *Acc. Chem. Res.* **12** (1979) 276; K. S. Pitzer, *ibid.* **12** (1979) 271.

¹⁷⁾ F. Scherbaum, A. Grohmann, B. Huber, C. Krüger, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1602; F. Scherbaum, B. Huber, G. Müller, H. Schmid-

^{a)} \bar{U} ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten Tensors U.

- baur, *ibid.* **100** (1988) 1600; *ibid.* **27** (1988) 1600; H. Schmidbaur, F. Scherbaum, B. Huber, G. Müller, *ibid.* **100** (1988) 441; *ibid.* **27** (1988) 419.
- ¹⁸⁾ E. I. Smyslova, E. G. Perevalova, V. P. Dyadchenko, K. I. Grandberg, Y. L. Slovokhotov, Y. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **215** (1981) 269.
- ¹⁹⁾ P. L. Timms, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 830.
- ²⁰⁾ W. Siebert, M. Hildenbrand, P. Hornbach, G. Karger, H. Pritzkow, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
- ²¹⁾ P. Hornbach, *Dissertation*, Universität Heidelberg 1986.
- ²²⁾ G. Karger, *Dissertation*, Universität Heidelberg 1989.
- ²³⁾ Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-52130 (für **4a** und **5b**) bzw. CSD-53943 (für **4a'**, **4c** und **5a**), der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- ²⁴⁾ G. M. Sheldrick, *SHELX 76, A Program for Crystal Structure Determination*, Cambridge 1976; G. M. Sheldrick, *SHELXS 86*, Göttingen 1986.
- ²⁵⁾ D. T. Cromer, J. B. Mann, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **24** (1968) 321.
- ²⁶⁾ International Tables for X-ray Crystallography, Bd. IV, S. 149, The Kynoch Press, Birmingham 1974.

[103/89]