

Übergangsmetall-Komplexierungen an cyclischen Organobor-Phosphor-Verbindungen¹⁾

Roland Köster^a, Günter Seidel^a, Roland Boese^b und Bernd Wrackmeyer^c

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung^a,
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim an der Ruhr

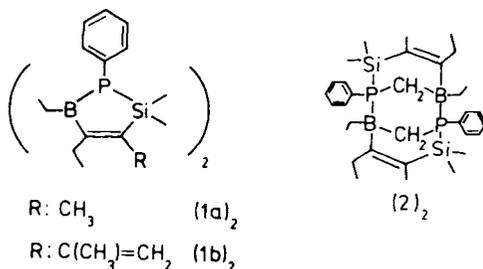
Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen^b,
Universitätsstraße 5–7, D-4300 Essen

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth^c,
Universitätsstraße 30, D-8580 Bayreuth

Eingegangen am 13. Mai 1988

Die dimeren 4,5-Diethyl-2,5-dihydro-2,2-dimethyl-3-organo-1-phenyl-1,2,5-phosphasilaborole $[\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{CR}=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ [R = CH₃: (1a)₂; R = C(CH₃)=CH₂: (1b)₂] bilden mit (Ligand)Übergangsmetall-Verbindungen (CH₃CN)₃Cr(CO)₃, Cr(CO)₆; (CH₃CN)₃Mo(CO)₃; (CH₃CN)₃W(CO)₃; Fe(CO)₅, Fe₂(CO)₉; Ru₃(CO)₁₂; C₃H₅Co(C₂H₄)₂; Ni(C₁₂H₁₈) thermisch oder beim Belichten η¹-P-Komplexe [(OC)₅Cr-η¹-1a (Röntgenstrukturanalyse); (OC)₅Mo-η¹-1a; (OC)₅W-η¹-1a], η²-C₂-Komplexe [(OC)₃Cr-η²-1a, (OC)₃Cr-η²-1a'; (OC)₃W-η²-1a, (OC)₃W-η²-1a'] und vor allem η⁴-C₂PB-Komplexe [(OC)₄Cr-η⁴-1a; (OC)₄Mo-η⁴-1a; (OC)₄W-η⁴-1a; (OC)₃Fe-η⁴-1a, b, (OC)₃Fe-η⁴-1b'; (OC)₃Ru-η⁴-1a, b, (OC)₃Ru-η⁴-1b'; C₃H₅Co-η⁴-1a, b; Ni(η⁴-1a)₂ (Röntgenstrukturanalyse), Ni₂(η³, η⁴-1b)₂]. Thermisch erfolgt Phenyl/Ethyl-Substituentenaustausch zwischen P- und B-Atom unter Bildung isomerer η⁴-C₂PB-Komplexe [(OC)₃Fe-η⁴-iso-1a, b, (OC)₃Ru-η⁴-iso-1a, b]. – Aus dem dimeren 4,5-Diethyl-1,2,5,6-tetrahydro-2,2,3-trimethyl-1-phenyl-1,2,5-phosphasilaborin (2)₂ erhält man mit M(CO)₆ (M = Cr, Mo, W) beim UV-Belichten nach anschließendem Erwärmen in THF die kristallisierten η¹-P-Komplexverbindungen (OC)₅M-η¹-2 (M = Cr, Mo, W). – Die neuen Übergangsmetall-Komplexe werden massenspektrometrisch und NMR-spektroskopisch (¹H, ¹³C, ¹¹B, ²⁹Si, ³¹P) mit entsprechenden Übergangsmetall-Komplexen der C₂SiElB-Heterocyclen (El = NR, S, Se) verglichen.

Kürzlich beschrieben wir²⁾ die Herstellung der beiden dimeren hexaorganosubstituierten 2,5-Dihydro-1,2,5-phosphasilaborole (1a)₂ und (1b)₂ sowie des hexaorganosubstituierten 1,2,5,6-Tetrahydro-1,2,5-phosphasilaborins (2)₂.



Jetzt haben wir die Verbindungen (1a)₂, (1b)₂ und (2)₂ mit verschiedenen Übergangsmetall-Verbindungen umgesetzt

Transition Metal Complexations to Cyclic Organoboron Phosphorus Compounds¹⁾

The dimeric 4,5-diethyl-2,5-dihydro-2,2-dimethyl-3-organo-1-phenyl-1,2,5-phosphasilaboroles $[\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{CR}=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ [R = CH₃: (1a)₂; R = C(CH₃)=CH₂: (1b)₂] react with (ligand)transition metal compounds (CH₃CN)₃Cr(CO)₃, Cr(CO)₆; (CH₃CN)₃Mo(CO)₃; (CH₃CN)₃W(CO)₃; Fe(CO)₅, Fe₂(CO)₉; Ru₃(CO)₁₂; C₃H₅Co(C₂H₄)₂; Ni(C₁₂H₁₈) thermally or photochemically to form η¹-P complexes [(OC)₅Cr-η¹-1a (X-ray analysis); (OC)₅Mo-η¹-1a; (OC)₅W-η¹-1a], η²-C₂ complexes [(OC)₃Cr-η²-1a, (OC)₃Cr-η²-1a'; (OC)₃W-η²-1a, (OC)₃W-η²-1a'] and mainly η⁴-C₂PB complexes [(OC)₄Cr-η⁴-1a; (OC)₄Mo-η⁴-1a; (OC)₄W-η⁴-1a; (OC)₃Fe-η⁴-1a, b, (OC)₃Fe-η⁴-1b'; (OC)₃Ru-η⁴-1a, b, (OC)₃Ru-η⁴-1b'; C₃H₅Co-η⁴-1a, b; Ni(η⁴-1a)₂ (X-ray analysis), Ni₂(η³, η⁴-1b)₂]. In addition to these complexes the isomerized η⁴-C₂PB complexes (OC)₃Fe-η⁴-iso-1a, b and (OC)₃Ru-η⁴-iso-1a, b are formed thermally by an exchange of the phenyl and ethyl substituents at the P and B atom. – The crystallized η¹-P complexes (OC)₅M-η¹-2 (M = Cr, Mo, W) are formed photochemically followed by heating from the dimeric 4,5-diethyl-1,2,5,6-tetrahydro-2,2,3-trimethyl-1-phenyl-1,2,5-phosphasilaborin (2)₂ and M(CO)₆ (M = Cr, Mo, W). – The new transition metal complexes are compared by mass spectrometry and by the NMR data (¹H, ¹³C, ¹¹B, ²⁹Si, ³¹P) with the corresponding transition metal complexes of the C₂SiElB heterocycles (El = NR, S, Se).

und stellten fest, daß die π-Komplexierungen der einfach ungesättigten fünfgliedrigen C₂SiPB-Heterocyclen denen der C₂SiNB-Ringverbindungen^{3–7)} ähnlich sind. Außerdem gibt es Phosphor-spezifische Komplexierungen. Die Ergebnisse über die η¹- und η⁴-Komplexierungen der (Ligand)Übergangsmetalle an 1a bzw. 1b sowie über die η¹-Komplexierung bestimmter Carbonylmetall-Fragmente an 2 werden nachfolgend mitgeteilt.

Herstellung der (Ligand)Übergangsmetall-π-C₂SiPB-Komplexe

π-Komplexierungen cyclischer Organobor-Phosphor-Verbindungen⁸⁾ waren bis vor kurzem nicht bekannt. Erstmals wurde 1986 in einem Vortragsreferat⁹⁾ über Übergangsmetall-Verbindungen mit dem einfach ungesättigten C₂B₂P-Fünfring¹⁰⁾ berichtet.

Nach bekannten Methoden⁴⁾ haben wir Neutralliganden wie Kohlenmonoxid, Ethen und *ttt*-1,5,9-Cyclododecatrien aus verschiedenen (Ligand)Übergangsmetall(0)- und Übergangsmetall(I)-Verbindungen mit Hilfe von **(1a)**₂ bzw. **(1b)**₂ verdrängt und gelangten so zu den neuen Übergangsmetall- π -**1a**- bzw. - π -**1b**-Komplexen. Chrom-, Molybdän-, Wolfram-, Eisen-, Ruthenium-, Cobalt- und Nickel-Verbindungen sind eingesetzt worden. Im Anschluß an die Reaktionen mit dem Vierelektronenligand **1a** wird auf Reaktionen des Sechselektronenliganden **1b** mit den Übergangsmetall-Verbindungen eingegangen.

Komplexierungen von **1a** an Übergangsmetall-Koordinationszentren

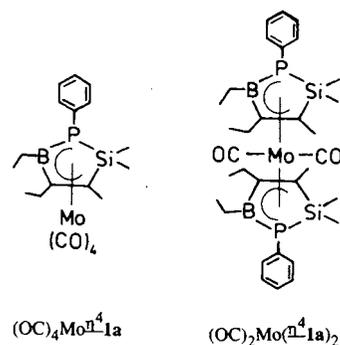
Erhitzt man 1 mol dimeres 4,5-Diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1-phenyl-1,2,5-phosphasilaborol [**(1a)**₂] mit ca. 2 mol Tris(acetonitril)tricarboxylchrom, hergestellt aus Cr(CO)₆ und Acetonitril¹¹⁾, in siedendem Tetrahydrofuran, so wird die anfangs rote Lösung unter Freisetzen von Acetonitril gelbbraun. Mit ca. 90% Ausbeute erhält man entsprechend Gl. (a₁) zwei verschiedene Carbonylchrom-Komplexe des monomeren **1a** (¹¹B-NMR). Massenspektrometrisch (vgl. Tab. 1) sowie NMR-spektroskopisch (vgl. Tab. 2 und 3) lassen sich ca. 15% (OC)₅Cr- η^1 -**1a** mit an das P-Atom gebundenem (OC)₅Cr-Fragment und ca. 85% (OC)₄Cr- η^4 -**1a** mit η^4 -Bindung an der C₂PB-Gruppierung identifizieren.

Die photochemische Komplexierung von Carbonylchrom-Liganden mit der **1a**-Ringverbindung erfolgt in THF beim Einwirken von überschüssigem Hexacarbonylchrom auf **(1a)**₂. In ca. 0.5 h bildet sich bei Raumtemperatur eine orangebraune Lösung mit vier verschiedenen Carbonyl-

chrom-Komplexverbindungen entsprechend Gl. (a₂). Das gelbe Feststoffgemisch besteht aus ca. 44% (OC)₅Cr- η^1 -**1a** und ca. 26% (OC)₄Cr- η^4 -**1a** (vgl. Tab. 3). Außerdem weisen die ¹¹B- und ³¹P-NMR-Daten auf ca. 30% der η^2 -Kohlenstoffligand-Verbindungen¹²⁾ (OC)₅Cr- η^2 -**1a** und (OC)₅Cr- η^2 -**1a'** hin. Kristallisiertes (OC)₅Cr- η^1 -**1a** läßt sich aus dem Gemisch leicht isolieren. Die Röntgenstrukturanalyse (vgl. Abb. 1) bestätigte die η^1 -Bindung des (OC)₅Cr-Fragments an das Phosphor-Atom.

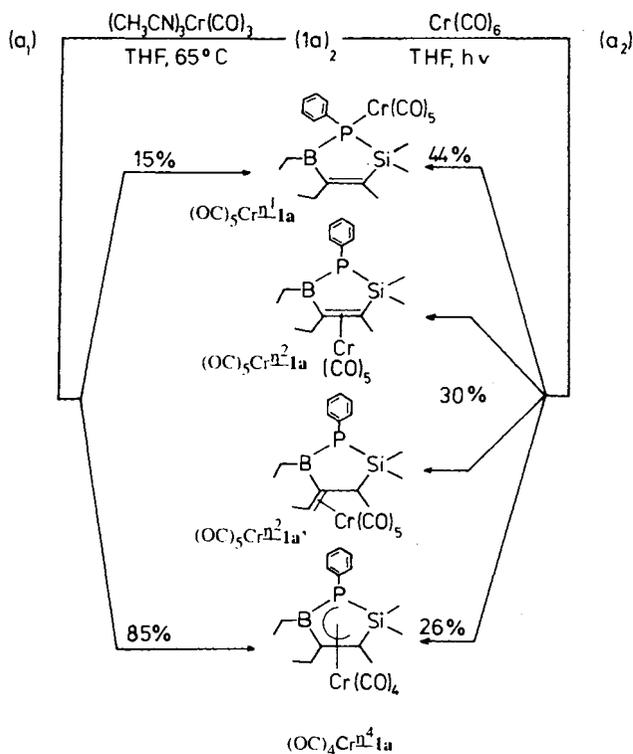
Im Gegensatz zur Reaktion des 2,5-Dihydro-1-phenyl-1,2,5-azasilaborols^{6,7)} mit (CH₃CN)₃Cr(CO)₃ wird bei der Reaktion von **(1a)**₂ mit (CH₃CN)₃Cr(CO)₃ somit kein (OC)₃Cr-Fragment an der Phenylgruppe komplexiert.

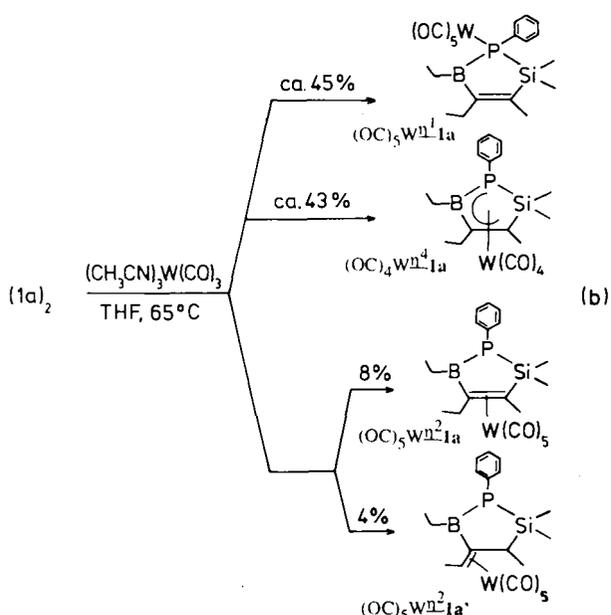
Die Tris(acetonitril)tricarboxylchrom-, -molybdän- und -wolfram-Verbindungen verhalten sich gegenüber **(1a)**₂ weitestgehend analog. Bei Einwirkung von etwa der doppelten Molmenge (CH₃CN)₃Mo(CO)₃ auf **(1a)**₂ in siedendem THF wird (OC)₄Mo(η^4 -**1a**) gebildet, das vermutlich (OC)₂Mo(η^4 -**1a**)₂ enthält.



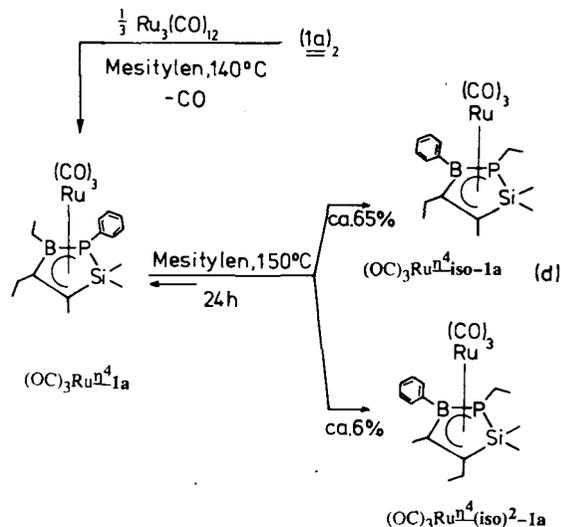
Mit (CH₃CN)₃W(CO)₃ erhält man entsprechend Gl. (b) aus **(1a)**₂ ein Gemisch aus vier **1a**-Wolfram-Komplexverbindungen. ¹¹B- und ³¹P-NMR-spektroskopisch (vgl. Tab. 3) lassen sich (OC)₅W- η^1 -**1a** (ca. 45%), (OC)₄W- η^4 -**1a** (ca. 43%) und das Gemisch (ca. 12%) von (OC)₅W- η^2 -**1a** und (OC)₅W- η^2 -**1a'** identifizieren. η^2 -Kohlenstoffliganden an Pentacarbonylwolfram sind lange bekannt¹³⁾.

Beim Erhitzen äquimolarer Mengen **(1a)**₂ und Nonacarbonyldiisen in Mesitylen auf ca. 160°C wird Kohlenmonoxid wie bei bekannten Prozeduren⁴⁾ freigesetzt. Aus der dunkelroten Lösung erhält man mit 64% Ausbeute eine orangefarbene, hochviskose Flüssigkeit, die aus zwei massenspektrometrisch nachgewiesenen (vgl. Tab. 1), im Verhältnis 7:3 gaschromatographisch trennbaren, isomeren Tricarbonylisen-**1a**-Verbindungen besteht [vgl. Gl. (c₂)]. Die Heteroatom-NMR-Daten (vgl. Tab. 3) belegen, daß es sich bei der Hauptkomponente (ca. 70%) um (OC)₃Fe- η^4 -**1a** handelt, das in Analogie zum (OC)₃Fe- π -Komplex des Stickstoff-analogen 2,5-Dihydro-1,2,5-azasilaborols³⁾ anfällt. Vollkommen unerwartet bildet sich das Isomer (OC)₃Fe- η^4 -*iso-1a*, bei dem die Substituenten am Phosphor- und Bor-Atom miteinander ausgetauscht sind. Beim Belichten⁴⁾ eines Gemischs aus **(1a)**₂ und Pentacarbonylisen in THF wird dagegen ausschließlich (OC)₃Fe- η^4 -**1a** gebildet; vgl. Gl. (c₁). In siedendem Hexan erfolgt photochemisch keine Reaktion von **(1a)**₂ mit Fe(CO)₅.



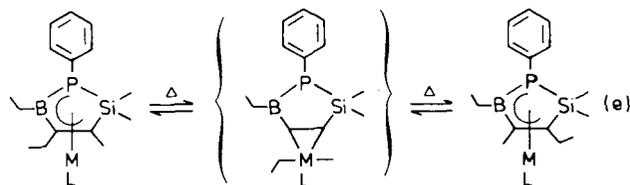
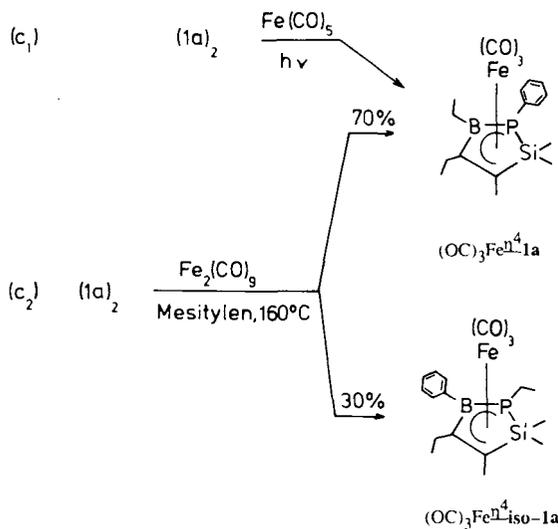


und Ethylgruppen nachweisen (¹³C-NMR; vgl. Tab. 3); vgl. Gl. (d).



Der intramolekulare Phenyl/Alkyl-Austausch zwischen Phosphor- und Bor-Atom¹⁴⁾ tritt in Gegenwart des Übergangsmetalls beim Erhitzen ein. Diese Aussage wird durch weiter unten geschilderte Versuche mit Carbonylruthenium-Verbindungen gestützt.

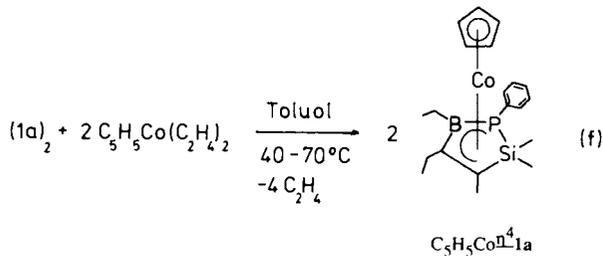
Der in der Hitze stattfindende Platztausch der Organo-Reste am Übergangsmetall-komplexierten 2,5-Dihydro-1,2,5-phosphasilaborol sollte über Zwischenstufen erfolgen, an denen das Übergangsmetall unmittelbar beteiligt ist. Wir vermuten, daß die Methyl- und Ethylgruppe aus der 3- und 4-Stellung des C₂SiPB-Rings direkt an das Ruthenium-Atom gebunden werden. Nach der oxidativen Addition am Metall [vgl. Gl. (e)] erfolgt reduktive Eliminierung unter Übertragung der beiden Alkylreste auf die 3- und 4-Position am Heterocyclus. Die Rückreaktion kann invers zum ursprünglichen Substitutionsmuster ablaufen.



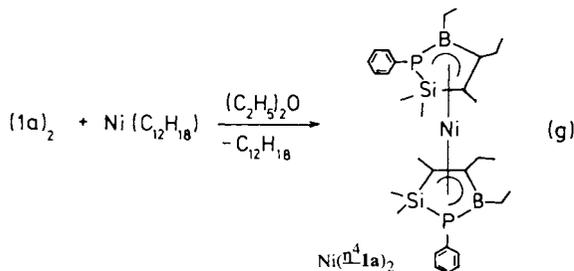
Der relativ ergiebige Phenyl/Ethyl-Platzwechsel zwischen Phosphor- und Bor-Atom am 1a-Ring dürfte über entsprechende Zwischenstufen verlaufen. Nach Abschluß unserer experimentellen Arbeiten wurde bekannt, daß auch bei der Bildung substituierter *closo*-BCo₃P-Verbindungen, einem vollkommen anderen Übergangsmetall-(BP)-System, eine Phenylgruppe vom Phosphor-Atom auf das Bor-Atom übertragen wird¹⁵⁾. Der von den Autoren vermutete Reaktionsweg unterscheidet sich allerdings drastisch von dem hier postulierten.

Die Reaktion von (1a)₂ mit (η⁵-Cyclopentadienyl)bis(ethen)cobalt verläuft in Analogie zu den η⁴-Komplexierungen an die einfach ungesättigten C₂SiSB⁻¹¹⁾ bzw. C₂SiSeB⁻¹⁶⁾ und C₂SiNB^{-3,4)}Fünfringe. Man erhält bei 40–70°C in Toluol unter C₂H₄-Abspaltung nach Gl. (f) i. Vak. unzersetztes destillierbares, schwarzbraunes C₃H₅Co-η⁴-1a mit 54% Ausbeute. Zusammensetzung und Struktur von C₃H₅Co-η⁴-1a ergeben sich aus dem Massenspektrum und aus den NMR-Daten (vgl. Tab. 1–3).

(1a)₂ reagiert mit Ru₃(CO)₁₂ in Mesitylen bei ca. 140°C unter Abspalten von Kohlenmonoxid. Mit 88% Ausbeute erhält man nach 1.5 h die rotbraune, massenspektrometrisch und NMR-spektroskopisch gekennzeichnete (vgl. Tab. 1, 3) Verbindung (OC)₃Ru-η⁴-1a [vgl. Gl. (d)]. Der η⁴-Komplex fällt in isomerenfreier, reiner Form an. Erhitzt man (OC)₃Ru-η⁴-1a in Mesitylen ca. 24 h auf 150°C, so isomerisiert die Verbindung zu einem Gemisch aus ca. 29% Edukt und ca. 65% (OC)₃Ru-η⁴-iso-1a mit am Phosphor- und Bor-Atom ausgetauschten Phenyl- und Ethylresten (¹³C-NMR vgl. Tab. 3). Im Produktgemisch lassen sich außerdem ca. 6% eines weiteren Isomers (OC)₃Ru-η⁴-iso-1a mit zwischen 3- und 4-Stellung am C₂SiPB-Cyclus ausgetauschten Methyl-



Äquimolare Mengen (Cyclododecatrien)nickel und **(1a)**₂ reagieren in Diethylether oberhalb $-75^\circ C$ bis maximal Raumtemperatur unter Freisetzen von Cyclododecatrien. Man isoliert die tiefdunkelrote, kristallisierte Sandwich-Verbindung $Ni(\eta^4-1a)_2$ mit 30% Ausbeute, vgl. Gl. (g).



Die Struktur des massenspektrometrisch (vgl. Tab. 1) und NMR-spektroskopisch (vgl. Tab. 2, 3) identifizierten $Ni(\eta^4-1a)_2$ ermittelte man außerdem im festen Zustand mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse (vgl. Abb. 1). Die Verbindung liegt in der *meso*-Form vor und ist somit analog aufgebaut wie die Sandwich-Verbindungen mit den Gerüstatomen $Ni(C_2SiSB)_2^{11)}$ und $Ni(C_2SiSeB)_2^{16)}$. Beide 2,5-Dihydro-1,2,5-phosphasilaborol-Ringe des kristallisierten *meso*- $Ni(\eta^4-1a)_2$ stehen in einer bestimmten gestaffelten Konformation zueinander.

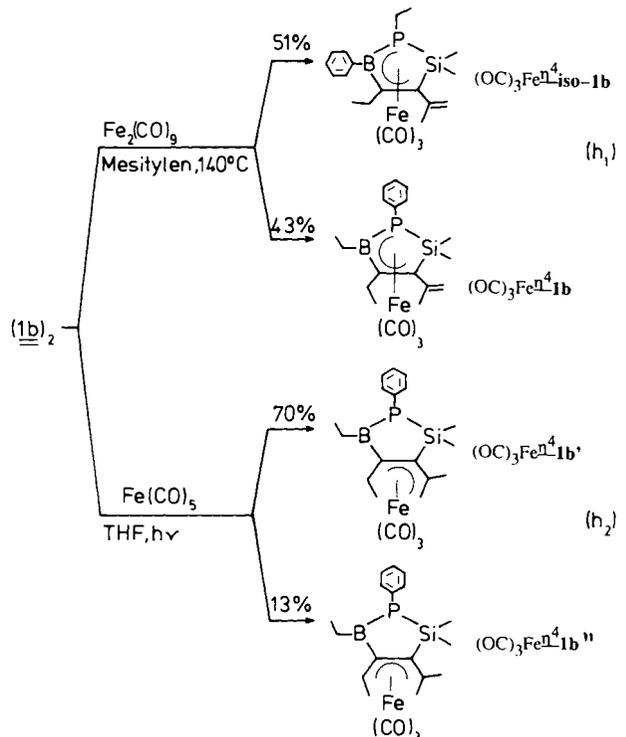
Komplexierungen von **1b** an Übergangsmetall-Koordinationszentren

Die π -Komplexierung des Sechselektronenliganden **1b** an die Übergangsmetall-Fragmente $(OC)_3Fe$, $(OC)_3Ru$ und C_5H_5Co sollte vor allem klären, ob am C_2SiPB -Ring die η^4 -Fixierung wie bei den entsprechenden C_2SiNB -Ringverbindungen^{3,4,6,7)} bevorzugt endo- oder exocyclisch erfolgt.

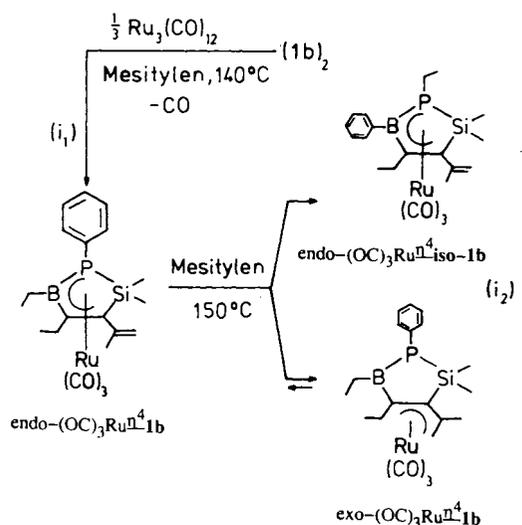
Beim Erhitzen von **(1b)**₂ und $Fe_2(CO)_9$ in Mesitylen auf $130-160^\circ C$ erhält man unter CO-Abspaltung entsprechend Gl. (h₁) nach ca. 6 h ein gaschromatographisch trennbares^{6,17)} Isomerengemisch von zwei Hauptkomponenten (43%, 51%), die ¹³C-NMR-spektroskopisch als Tricarbonylisen-**1b**- π -Komplexe $(OC)_3Fe-\eta^4-1b$ und $(OC)_3Fe-\eta^4-iso-1b$ identifiziert werden können (vgl. Tab. 2, 4). Außerdem bilden sich entsprechend Gl. (h₁) zwei unbekannte Verbindungen mit jeweils ca. 3% Anteil im Gemisch.

Belichtet man bei $20^\circ C$ eine Lösung von **(1b)**₂ und $Fe(CO)_5$ in THF, so bildet sich unter CO-Abspaltung ein dunkelrotes Gemisch aus drei (³¹P-NMR) η^4 -Komplexverbindungen. Neben 17% nicht zugeordneter Verbindung [$\delta(^{31}P) = -85.5$] fallen im Verhältnis ca. 5:1 die isomeren Komplexe $(OC)_3Fe-\eta^4-1b'$ und $(OC)_3Fe-\eta^4-1b''$ mit jeweils

exocyclisch gebundenem $(OC)_3Fe$ -Fragment an, vgl. Gl. (h₂). Das unter Phenyl/Ethyl-Austausch isomerisierte $(OC)_3Fe-\eta^4-iso-1b$ wird bei Belichtung nicht gebildet.

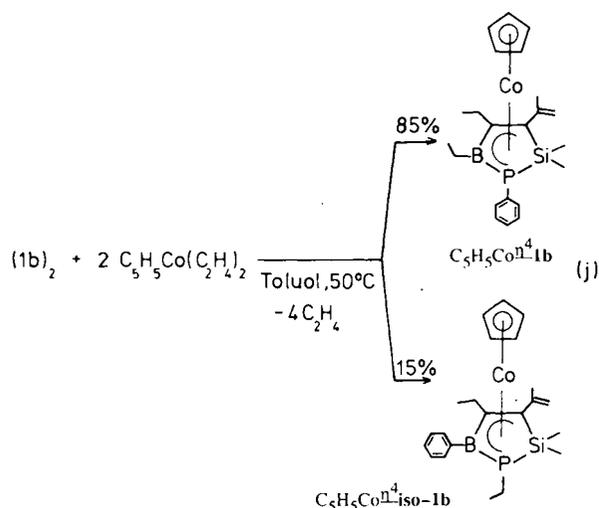


Das $(OC)_3Ru$ -Fragment wird im **1b**-Ring komplexiert, wenn die orangefarbene Suspension von 1 mol $Ru_3(CO)_{12}$ mit der etwa 1.5fachen Molmenge **(1b)**₂ in Mesitylen auf $80-100^\circ C$ erhitzt wird. Unter CO-Abspaltung bildet sich eine dunkelrote Lösung, aus der sich mit 94% Ausbeute einheitliches, kristallisiertes $(OC)_3Ru-\eta^4-1b$ isolieren läßt. Das $(OC)_3Ru$ -Fragment wird dabei ausschließlich endocyclisch an den **1b**-Liganden gebunden [vgl. Gl. (i₁)]. $(OC)_3Ru-\eta^4-1b$ läßt sich aber beim 24stdg. Erhitzen in Mesitylen bei ca. $150^\circ C$ teilweise zu $(OC)_3Ru-\eta^4-iso-1b$ isomerisieren [vgl. Gl. (i₂)]. Neben etwa 83% Ausgangsverbindung enthält das Gemisch danach zwei gaschromatographisch trennbare Iso-

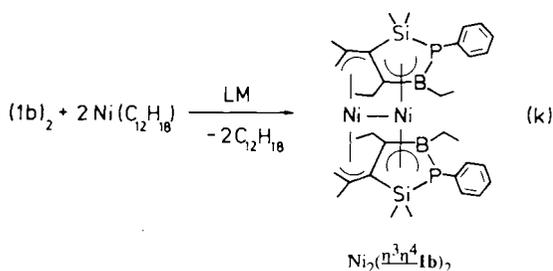


mere, bei denen es sich um *endo*-(OC)₃Ru-η⁴-**1b** (ca. 11%) und *exo*-(OC)₃Ru-η⁴-**1b** (ca. 6%) handelt. Offensichtlich stehen *endo*-(OC)₃Ru-η⁴-**1b** und *exo*-(OC)₃Ru-η⁴-**1b** oberhalb ca. 120°C ähnlich wie die Aza-Analoga^{3,4,6} miteinander im Gleichgewicht¹⁸.

Das C₅H₅Co-Fragment konnte bisher an den **1b**-Ring nur endocyclisch π-komplexiert werden. Beim Erwärmen einer Toluol-Lösung von (**1b**)₂ mit der doppelten Molmenge C₅H₅Co(C₂H₄)₂ auf ca. 50°C werden innerhalb von 1.5 h nahezu 2 mol Ethen freigesetzt. Das Rohprodukt enthält ausschließlich C₅H₅Co-η⁴-**1b**. Nach der Destillation i. Vak. bei ca. 170°C isoliert man mit 55% Ausbeute entsprechend Gl. (j) ein ³¹P-NMR-spektroskopisch identifiziertes Gemisch aus ca. 85% C₅H₅Co-η⁴-**1b**-Komplex und ca. 15% C₅H₅Co-η⁴-*iso*-**1b**-Komplex. Beim Isomer sind Phenyl- und Ethyl-Rest am Phosphor- und Bor-Atom miteinander vertauscht (vgl. Tab. 4).



Äquimolare Mengen **1b** und (Cyclododecatrien)nickel (CDT-Ni) reagieren unter Verdrängen von CDT nach Gl. (k) zum Dinickel-Sandwich-Komplex Ni₂(η³η⁴-**1b**)₂.

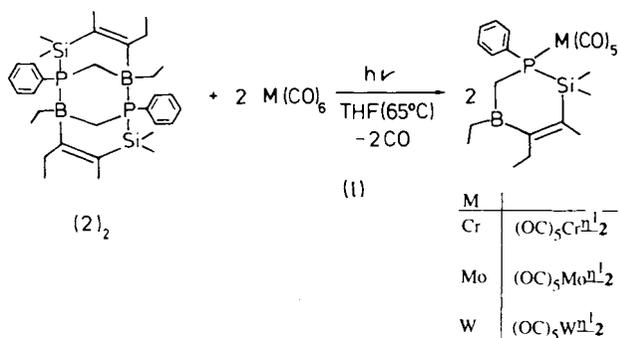


Aufgrund der NMR-Daten (vgl. Tab. 2, 4) sind die beiden Metall-Atome an den 3-Isopropenyl-C₂SiPB-Ringen wie beim entsprechenden Stickstoff-Heterocyclus komplexiert. Die Struktur von Ni₂(π-**1b**)₂ dürfte der der bekannten Sandwich-artigen Dinickel-Verbindung mit zwei 3-Isopropenyl-C₂SiNB-Heterocyclen⁹ weitgehend entsprechen, so daß auch in Ni₂(π-**1b**)₂ jeweils zwei η³- und η⁴-Verknüpfungen zwischen den zwei Ni-Atomen und den beiden **1b**-Ringen als Ni₂(η³η⁴-**1b**)₂ vorliegen.

Komplexierungen von **2** an Carbonylmetall-Fragmenten

Die Reaktivität des aus (**1a**)₂ mit Methyltriphenylphosphoran (MTPP) leicht zugänglichen (PB)₂-dimeren 4,5-Diethyl-1,2,5,6-tetrahydro-2,2,3-trimethyl-1-phenyl-1,2,5-phosphasilaborins (**2**)₂² untersuchten wir gegenüber den Hexacarbonyl-Verbindungen des Chroms, Molybdäns und Wolframs sowie gegenüber Pentacarbonylenen, um die Komplexierungseigenschaften von (**2**)₂ mit denen von (**1a**)₂ zu vergleichen. Am monomeren **2** sollten η¹- und η²-Komplexierungen möglich sein, falls auch (**2**)₂ wie (**1a**)₂ in Gegenwart der Carbonyl-Übergangsmetalle dissoziiert.

Wir stellten fest, daß Cr(CO)₆ bei Raumtemperatur in THF unter UV-Belichtung mit (**2**)₂ nach ca. 1/2 h mit 30% Umsatz (¹¹B-, ³¹P-NMR; vgl. Tab. 3) reagiert. Nach 3stdg. Erwärmen unter THF-Rückfluß erhöht sich der Umsatz zum orangegelben Pentacarbonylchrom-2 [(OC)₅Cr-η¹-**2**] auf ca. 90%. Aufgrund der Daten ist in der Verbindung das Chrom-Atom des (OC)₅Cr-Fragments an das Phosphor-Atom von **2** η¹-gebunden. Bei der Reaktion bildet sich keine weitere Verbindung. Reines (OC)₅Cr-η¹-**2** läßt sich mit ca. 50% Ausbeute als gelbe, kristallisierte Verbindung isolieren.



Belichtet man bei Raumtemperatur ein ca. 1:6-Gemisch aus (**2**)₂ und Mo(CO)₆ in THF, so spaltet sich CO ab. (**2**)₂ bleibt unverändert (¹¹B-NMR). Nach 3.5 h Erwärmen der zuvor belichteten Lösung unter THF-Rückfluß wird (**2**)₂ quantitativ in (OC)₅Mo-η¹-**2** als einziges Produkt (¹¹B-, ³¹P-NMR) umgewandelt und läßt sich mit > 50% Ausbeute isolieren. W(CO)₆ reagiert mit (**2**)₂ analog unter Bildung von (OC)₅W-η¹-**2**. Keine weitere Wolframkomplex-Verbindung von **2** ist nachzuweisen.

Eine THF-Lösung aus Fe(CO)₅ und (**2**)₂ reagiert beim UV-Belichten nicht unter Komplexierung. (**2**)₂ bleibt dabei unverändert. Unter CO-Abspaltung bildet sich Fe₂(CO)₉.

Charakterisierung der (Ligand)Übergangsmetall-Komplexe von **1a**, **b** und **2**

Massenspektrometrische Ergebnisse

Sämtliche (Ligand)Übergangsmetall-π-**1a**- und -**1b**-Komplexe sowie die η¹-Komplexverbindungen von **2** lassen sich durch das Molekül-Ion M⁺ identifizieren (vgl. Tab. 1). Der Molekülpeak hat allerdings sehr unterschiedliche Intensität. Bei C₅H₅Co-η⁴-**1a**, C₅H₅Co-η⁴-**1b** und beim Sandwichkom-

plex $\text{Ni}(\eta^4\text{-1a})_2$ ist M^+ der Basispeak, bei $(\text{OC})_3\text{Fe}\eta^4\text{-iso-1a}$ macht die relative Intensität von M^+ nur ca. 4% der Totalionisation aus.

Tab. 1. Auszüge aus den Massenspektren der (Ligand)Übergangsmetall-Komplexe von **1a**, **1b** und **2**

Verbindung		Gef. m/z (% rel. Intensität) ^{a)}		
Bezeichnung	Molmasse	M^+	Basispeak	Weitere charakteristische Bruchstückmassen
$(\text{OC})_5\text{Cr}\eta^4\text{-1a}$	466.3	466 (16)	324	438 (2), 410 (5), 382 (10), 354 (41), 326 (52), 52 (72)
$(\text{OC})_4\text{Cr}\eta^4\text{-1a}$	438.3	438 (7)	52	410 (2), 382 (3), 354 (24), 326 (31), 324 (79)
$(\text{OC})_4\text{Mo}\eta^4\text{-1a}$	482.2	484 (4)	41	456 (6), 428 (11), 400 (10), 370 (21), 135 (20), 28 (92)
$(\text{OC})_3\text{Fe}\eta^4\text{-1a}$	414.1	414 (7)	330	386 (8), 358 (25), 302 (17), 130 (17), 28 (13)
$(\text{OC})_3\text{Fe}\eta^4\text{-iso-1a}$	414.1	414 (4)	302	386 (3), 358 (38), 330 (23), 130 (17), 28 (49)
$(\text{OC})_3\text{Ru}\eta^4\text{-1a}$	459.3	460 (23)	374	432 (48), 404 (28), 376 (64), 135 (28)
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}\eta^4\text{-1a}$	398.3	398 (100)	398	383 (32), 369 (14), 135 (15), 124 (8)
$\text{Ni}(\eta^4\text{-1a})_2$	607.1	606 (100)	606	577 (9), 332 (19), 304 (23), 274 (16), 236 (19), 135 (35)
$(\text{OC})_3\text{Fe}\eta^4\text{-1b/iso-1b}$ Isomerenmisch	440.0	440 (17)	356	412 (7), 384 (43), 341 (9), 328 (66)
$(\text{OC})_3\text{Ru}\eta^4\text{-1b}$	485.4	486 (10)	402	458 (28), 430 (5), 28 (69)
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}\eta^4\text{-1b}$	424.2	424 (100)	424	409 (11), 395 (22), 135 (36)
$\text{Ni}_2(\eta^4\text{-1b})_2$ ^{b)}	717.9	716 (15)	43 ^{b)}	b)
$(\text{OC})_5\text{Cr}\eta^4\text{-2}$	480.3	480 (10)	338	452 (3), 424 (6), 396 (<1), 368 (14), 135 (14), 52 (56)
$(\text{OC})_5\text{Mo}\eta^4\text{-2}$	524.2	526 (5)	28	498 (3), 470 (8), 440 (14), 412 (35), 384 (58), 288 (21), 135 (31)
$(\text{OC})_5\text{W}\eta^4\text{-2}$	612.3	612 (7)	59	584 (3), 556 (10), 528 (15), 526 (20), 500 (29), 498 (43), 470 (35), 468 (36), 135 (36), 73 (63)

a) EI-Massenspektren (70 eV). Angegeben ist jeweils die Masse mit dem häufigsten natürlichen Isotop ^{12}C , ^1H , ^{11}B , ^{14}N , ^{16}O , ^{28}Si , ^{52}Cr , ^{56}Fe , ^{58}Ni , ^{98}Mo , ^{102}Ru und ^{184}W . — b) EI-Massenspektrum; Probe (feinste Kristalle) direkt auf den Emittor aufgetragen und sehr rasch aufgeheizt.

Der Vergleich der Massenspektren von $(\text{OC})_5\text{Cr}\eta^4\text{-1a}$ und $(\text{OC})_5\text{Cr}\eta^4\text{-2}$ zeigt, daß sich die Massen der Basispeaks und die Hauptbruchstückmassen beider Verbindungen um jeweils 14 Masseneinheiten (CH_2) voneinander unterscheiden. Bei beiden Komplexverbindungen setzt der Zerfall im Massenspektrometer an der $(\text{OC})_5\text{Cr}$ -Gruppierung ein.

In den Massenspektren der Carbonyl- η^4 -Komplexe findet man neben den Peaks für die stufenweise CO-Abspaltung den CO-freien Peak für $\text{M}\eta^4\text{-1a}$ [z.B. $\text{Cr}\eta^4\text{-1a}$ (326), $\text{Fe}\eta^4\text{-1a}$ (330)]. Die Neutralmasse 28 wird aber offensichtlich nicht nur als CO, sondern auch als C_2H_4 abgespalten, da im Massenspektrum von $(\text{OC})_3\text{Fe}\eta^4\text{-1a}$ bzw. $(\text{OC})_3\text{Fe}\eta^4\text{-iso-1a}$ auch $m/z = 302$ mit allerdings sehr unterschiedlicher Intensität nachgewiesen wird. In einigen Spektren findet sich als Basispeak $[\text{M}\eta^4\text{-1a} - 2\text{H}]^+$, so z.B. bei $(\text{OC})_5\text{Cr}\eta^4\text{-1a}$ $m/z = 324$ und bei $(\text{OC})_3\text{Ru}\eta^4\text{-1a}$ $m/z = 374$.

Die Massenspektren der beiden $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}$ -Verbindungen $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}\eta^4\text{-1a}$ und **-1b** sind durch ein intensitätsstarkes

Molekül-Ion $[\text{M}]^+$ sowie durch die Bruchstückmassen $m/z = [\text{M} - 15]^+$ und $[\text{M} - 29]^+$ gekennzeichnet. Wie bei den Carbonyl-Komplexen tritt auch hier $m/z = 135$ auf, das wir nicht zuordnen können. $m/z = 135$ ist unabhängig vom Fremdliganden und vom Übergangsmetall und stammt somit offensichtlich aus **1a** bzw. **1b**.

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der (Ligand)Übergangsmetall-Komplexe von **1a** und **1b** (vgl. Tab. 2) bestätigen die Zusammensetzung der Verbindungen.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Signallagen findet man im Erwartungsbereich. Die Komplexierung am Übergangsmetall ergibt sich aus der Signalaufspaltung der beiden am Si-Atom gebundenen Methyl-Gruppen. Zwischen den Verbindungen $\text{LM}\eta^4\text{-1a, b}$ und $\text{LM}\eta^4\text{-iso-1a, b}$ läßt sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kaum differenzieren. Einige Phenylprotonen der $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}$ -Gruppierung bei den $\text{LM}\eta^4\text{-iso-1a, b}$ -Verbindungen sind gegenüber denen von $\text{LM}\eta^5\text{-1a, b}$ — unabhängig vom Übergangsmetall (Fe, Ru) — um lediglich $\Delta\delta \approx 0.2$ ppm entschirmt, was auf den relativen Elektronenmangel des Bor-Atoms hinweist. Auf eine weitere Analyse der teilweise komplexen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren und auf die Diskussion der zahlreichen Kopplungskonstanten $^nJ(^{31}\text{P}^1\text{H})$ und $^nJ(^{31}\text{P}^{13}\text{C})$ wird hier verzichtet.

NMR-Spektren der Gerüstatome

Auch alle ^{13}C - und Heteroatom-NMR-Daten (vgl. Tab. 3 und 4) stehen im Einklang mit den Strukturvorschlägen für die Übergangsmetall-Komplexe. Die isomeren Komplexe *endo-L_nM-iso-1a* bzw. **-1b** etc. lassen sich auch aus den ^{13}C -, ^{29}Si - und ^{31}P -NMR-Spektren identifizieren.

Die Zuordnung der ^{13}C -NMR-Spektren beruht auf den üblichen Methoden¹⁹. Zusätzlich dient die größere Linienbreite der $^{13}\text{C}^{4,5}$ -Resonanzen infolge der partiell relaxierten skalaren Kopplung $^1J(^{13}\text{C}^{11}\text{B})$ als Kriterium^{20,21}. Werden die Messungen bei niedriger Temperatur durchgeführt, werden diese ^{13}C -Resonanzen schärfer (gleiches gilt für die ^{31}P -Resonanzen), da die Effizienz der Quadrupolrelaxation des ^{11}B -Kerns zunimmt^{20,21}. Für Übergangsmetall- π -Komplexe ist die Änderung der magnetischen Abschirmung der an der Komplexierung beteiligten Kerne von Interesse. Mangels Daten für die monomeren freien Liganden **1a, b** ist eine eingehendere Betrachtung nicht möglich. Die $\delta(^{11}\text{B})$ - und die $\delta(^{13}\text{C}^{3,4})$ -Werte liegen im Erwartungsbereich^{20–24}.

Eine eingehende Diskussion des Einflusses verschiedener Metallfragmente L_nM auf $\delta(^{11}\text{B})$ -, $\delta(^{13}\text{C}^{3,4})$ -, $\delta(^{29}\text{Si})$ - und $\delta(\text{X})$ -Werte ($\text{X} = ^{14/15}\text{N}$, ^{31}P , ^{77}Se) von 1,2,5-Heterosilaborol-Komplexen wird an anderer Stelle folgen^{6,16}. Auffallend sind die relativ konstanten Werte für $\delta(^{31}\text{P})$ und für die Kopplungskonstanten $^1J(^{31}\text{P}^{29}\text{Si})$ im Vergleich zu dem großen Bereich von $\delta(^{29}\text{Si})$ in Abhängigkeit von L_nM . Der große Bereich der $\delta(^{29}\text{Si})$ -Werte ist um so bemerkenswerter, als alle direkten Strukturinformationen zeigen, daß keine bindenden L_nM -Si-Wechselwirkungen bestehen; vgl. auch die $\delta(^{29}\text{Si})$ -Werte und Molekülstrukturen von 1,2,5-Thiasilaborol-Komplexen¹¹.

Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Daten der (Ligand)Übergangsmetall-Komplexe von **1a**, **1b** und **2**

Verbindung in CD_2Cl_2	200 MHz (20°C)	$\delta^1\text{H}$ (ppm) [$^nJ_{\text{PH}}$ (Hz)]					
		H1'	H2'	H3' H3'' H3'''	H4' H4''	H5' H5''	Hx
$(\text{OC})_5\text{Cr-}\eta^1\text{-1a}$	—	7.56; 7.41	0.64 [6.0] 0.12 [3.9]	2.10 [2.3] —	2.52 1.10	2.08; 1.84 1.08	—
$(\text{OC})_4\text{Cr-}\eta^1\text{-1a}$	—	7.32	0.89 [7.3] 0.46 [5.5]	1.81 [1.7] —	2.63 1.08	1.8 [1.56] 1.08	—
$(\text{OC})_4\text{Mo-}\eta^1\text{-1a}$	—	n.b.	0.62 0.48	unübersichtliches Spektrum			—
$(\text{OC})_3\text{Fe-}\eta^1\text{-1a}$	400 MHz	7.5; 7.3	0.86 [6.7] 0.31 [7.8]	1.55 [1.3] —	2.58; 1.5 1.17	2.15; 1.5 1.21	—
$(\text{OC})_3\text{Fe-}\eta^1\text{-iso-1a}$	400 MHz	1.92; ca. 1.7 1.22	0.84 [6.5] 0.30 [7.2]	1.54 [1.0] —	2.79; 1.6 0.99	7.67; 7.5; 7.3 —	—
$(\text{OC})_3\text{Ru-}\eta^1\text{-1a}$	—	7.4	0.78 [7.0] 0.35 [7.4]	1.66 [1.7] —	2.64 ^{a)} ; 1.56 1.18	2.27; 1.46 1.12	—
$(\text{OC})_3\text{Ru-}\eta^1\text{-iso-1a}$	—	1.92 ^{b)} [10.7] 1.76 [12.2] 1.13 [21.4]	0.78 [6.9] 0.33 [7.2]	1.64 [1.6] —	2.75; 2.27 [3.0] 1.00	7.64; 7.33 7.25	—
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Co-}\eta^1\text{-1a}$	—	7.50; 7.93	1.0 [7.0] 0.0 [6.0]	1.30 [1.2] —	2.66; 1.87 1.09	1.71 1.22	4.42 (C_5H_5)
$\text{Ni}(\eta^1\text{-1a})_2$	— (-30°C)	7.41; 7.27	0.35 [7.3] 0.13 [4.3]	1.26 [6.8] —	2.23; 1.84 0.93	0.93	—
$(\text{OC})_3\text{Fe-}\eta^1\text{-1b}$	—	7.53; 7.34	0.78 0.42	— 5.02; 4.78 1.92	2.58; 1.59 ca. 1.3	1.95 1.28	—
$(\text{OC})_3\text{Fe-}\eta^1\text{-iso-1b}$	—	ca. 1.3; 1.02	0.75 0.42	— 5.02; 4.74 1.89	2.84; 1.74 ca. 1.3	7.71; 7.34	—
$(\text{OC})_3\text{Ru-}\eta^1\text{-1b}$	—	7.5; 7.4	0.67 [6.8] 0.46 [7.5]	— 5.03; 4.71 1.90	2.66; 2.03 1.30	1.81 1.13	—
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Co-}\eta^1\text{-1b}$	—	7.54; 7.3	0.97 [5.9] 0.10 [7.6]	— 5.03; 4.81 1.88	2.64; 1.7 1.22	1.7 1.29	4.51 (C_5H_5)
$\text{Ni}_2(\eta^3\eta^1\text{-1b})_2$	— (-50°C)	7.20	0.33 [3.2] -0.51 [7.5]	— 4.56; 2.08 ^{c)} 1.63	2.47; 1.91 0.99	1.74 1.42	—
$(\text{OC})_5\text{Cr-}\eta^1\text{-2}$	—	7.34	0.73 [6.6] 0.14 [4.3]	2.04 [0.9] —	2.47 0.96	1.53 1.14	2.56 ^{d)} [5.8] H6a 2.23 ^{e)} [12.5] H6b
$(\text{OC})_5\text{Mo-}\eta^1\text{-2}$	—	7.41	0.64 [7.0] 0.06 [3.9]	2.01 [1.0] —	2.45 0.95	1.51 1.12	2.57 ^{f)} [5.1] H6a 2.25 ^{g)} [11.9] H6b
$(\text{OC})_5\text{W-}\eta^1\text{-2}$	—	7.43	0.70 [6.9] 0.13 [4.4]	2.07 [1.2] —	2.50 1.00	1.56 1.17	2.74 ^{h)} [6.3] H6a 2.59 ⁱ⁾ [n.b.] H6b

a) $^nJ_{\text{HH}} = 7.3; -12.7; 7.6$ Hz. — b) $^nJ_{\text{HH}} = -14.5; 7.6$ Hz. — c) $J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz. — d) $^2J_{\text{HH}} = 16.6$ Hz. — e) $J_{\text{HH}} = 16.8$ Hz. — f) $J_{\text{HH}} = 16.2$ Hz. — g) $J_{\text{HH}} = 16.0$ Hz. — h) $J_{\text{HH}} = 16.3$ Hz. — i) $J_{\text{HH}} = 12.5$ Hz.

In den η^1 -Komplexen $(\text{OC})_5\text{Cr-1a}$ und **2** finden sich die charakteristischen $\delta(^{11}\text{B})$ -Werte für trigonal planar umgebene Bor-Atome^{20,21)}, und ebenso liegen die $^{13}\text{C}^3$ -Resonanzen bei relativ hohen Frequenzen [vgl. mit **(1a)**₂ und **(2)**₂]. Die Bindungsverhältnisse z.B. in $(\text{OC})_5\text{Cr-1a}$ erinnern somit an die Situation in **1a-AlCl**₃, wo eine P–Al-Bindung vorliegt [$\delta(^{11}\text{B}) = 81.6$; $\delta(^{13}\text{C}^3) = 179.4$]²⁾.

Röntgenstrukturanalysen

Das gelbe $(\text{OC})_5\text{Cr-}\eta^1\text{-1a}$ mit pentaorganosubstituiertem 1*H*-2,5-Dihydro-1,2,5-phosphasilaborol-Ring (vgl. Abb. 1)²⁵⁾ kristallisiert orthorhombisch (vgl. Tab. 7). Die Geometrie des C_2SiPB -Rings dürfte der von **1a-AlCl**₃ analog sein. In Abb. 1 ist ein *R*-Molekül der beiden enantiomeren $(\text{OC})_5\text{Cr-}$

Tab. 3. ^{13}C - und Heteroatom-NMR-Daten der (Ligand)Übergangsmetall-Komplexe von **1a** und **2** (LM = Lösungsmittel)

Verbindung	$\delta^{11}\text{B}^{\text{a-c}}$ (ppm) 32.1 MHz (LM)	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm) [$^1J_{\text{PC}}$ (Hz)] 75.4 MHz						$\delta^{29}\text{Si}$ (ppm) [J_{PSi} (Hz)] 39.7 MHz (LM)	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm) 40.5 MHz (LM)
		C^1 (CD_2Cl_2 , 20°C)	$\text{C}^{2'}$ [J_{SiC} (Hz)]	C_3^3	C_4^4 , [br] C_4^4	C_5^5 , [br]	C^6		
(1a) ₂ ²⁾ (zum Vergleich) (C_7D_8)	-1.4 ^{b)}	131.8 [33.6] i 135.1 [6.1] o 128.1 [8.2] m 128.3 p	-1.0 [7.1] 0.6 [6.1]	139.0 [37.6] 14.6	169 25.8 [11.2] 13.3	12.6 12.1 [24.4]	—	16.1 [33.8] (C_7D_8)	-83.8 (C_7D_8)
(OC) ₅ Cr ^h 1a	77.4 (CD_2Cl_2)	131.0 [25.2] i 135.0 [8.5] o 129.0 [9.2] m 129.4 [2.1] p	-2.9 [9.3] 0.0 [5.1]	169.4 [18.7] 16.8 [2.7]	166 23.8 [5.1] 13.7	19 9.4 [3.6]	223.4 [7.1] 217.8 [10.1] im Verh. 1:4	11.1 [36.4] (C_6D_6)	-85.3 (CD_2Cl_2 , -50°C)
(OC) ₄ Cr ^h 1a	21.4 ^{c)} (C_6D_6)	124.1 [39.9] i 133.8 [10.3] o 128.8 [12.0] m 129.4 [3.6] p (CD_2Cl_2 , -30°C)	-2.9 [10.6] 7.4 [4.5]	107.9 [32.6] 15.1 [11.2]	117.2 24.1 [7.4] 15.5	8.5 13.0	231 (br) (CO)	n.g.	-103.5 (CD_2Cl_2)
(OC) ₃ Mo ^h 1a	20.0; 25 (sh) (CD_2Cl_2)	n.g.						n.g.	-117.6 (84% ig) ^{d)}
(OC) ₃ Fe ^h 1a		124.5 [39.1] i 137.5 [9.2] o 129.4 [11.8] m 127.8 p	-4.2 [6.5] 6.5 [9.2]	67.2 [31.2] 16.0 [13.4]	109 23.9 [12.3] 17.0	6.5 14.4 [2.9]	214.6 [2.1] (CO)	29.7 [47.9]	-83.6 (CD_2Cl_2 , -50°C)
(OC) ₃ Fe ^h _{iso} 1a	13.1 ^{c)} (C_5H_5)	8.3 [17.4] 14.0 [4.9]	-3.1 [7.2] 6.8 [8.2]	66.2 [28.5] 16.3 [12.3]	112 23.2 [10.4] 16.5	139 135.8 [5.0] o 130.5 [3.4] m 127.1 p	214.4 [1.9] (CO)	30.7 [42.5]	-78.0 (CD_2Cl_2 , -50°C)
(OC) ₃ Ru ^h 1a	12.5 ^{b)} (CD_2Cl_2)	124.6 [39.6] i 134.8 [10.6] o 129.3 [12.1] m 130.2 [3.7] p	-3.8 [7.5] 5.3 6.6 [9.1]	60.4 [30.5] 16.3 [13.2]	110.3 23.9 [11.0] 17.5	6.6 15.1	201.3 [9.6] (CO)	40.9 [48.0] (CD_2Cl_2)	-97.8 (CD_2Cl_2 , -50°C)
(OC) ₃ Ru ^h _{iso} 1a	10.1 ^{c)} (C_6D_6) 128.4 MHz	7.8 [18.1] 14.5 [4.4]	-3.6 [8.3] 6.9 [8.4]	59.8 [28.0] 16.4 [12.3]	113.8 23.3 [9.3] 16.9	140 136.0 [4.3] o 127.8 m 126.8 p	200.9 [8.9] (CO)	38.2 [44.3] (C_6D_6)	-98.0 (CD_2Cl_2 , -50°C)
(OC) ₃ Ru ^h (iso) ₂ 1a	10.1 ^{c)} (C_6D_6)	7.7 [18.9] 14.5	-2.8 [7.4] 9.7 [9.5]	70.3 [27.4] 27.3 [11.6] 17.6 [n.b.]	n.b. n.b.	n.b.	n.b.	38.0 [48.8]	-101.8 (CD_2Cl_2 , -50°C)
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}^{\text{h}}$ 1a	15.9 ^{b)} (CD_2Cl_2)	128.1 [39.1] i 133.6 [9.7] o 128.5 [11.5] m 128.4 [3.6] p	-2.0 [6.6] 5.4 [12.2]	52.8 [34.3] 16.6 [11.3]	98.3 24.2 [11.7] 16.5 [n.b.]	8.1 15.1 [3.3]	80.1 (C_5H_5)	2.7 [51.2] (CD_2Cl_2)	-96.9 (br) (CD_2Cl_2)
Ni^{h} 1a ₂	26.3 ^{c)} (CD_2Cl_2 , -40°C) 96.3 MHz	129.5 [20.3] i 132.6 [9.1] o 128.4 [10.3] m 127.2 p (CD_2Cl_2 , -40°C)	-3.8 [12.4] 2.8 [10.0]	89.0 [43.3] 15.1	118.2 22.6 15.1	8.7 11.5 [10.3]	—	n.g.	-100.3 (CD_2Cl_2 , -50°C)
(2) ₂ ²⁾ (zum Vergleich) (C_6D_6)	-9.5 ^{b)}	133.6 [22.4] i 131.3 [7.7] o 128.7 [8.3] m 128.9 [2.3] p	-1.6 [11.0] -1.8 [3.5] (C_6D_6)	132.0 [19.8] 17.2	171 27.4 14.0 [3.0]	15.6 11.2	7.2 [br] (C_6^6)	-10.9 [37.3] (C_6D_6)	-64.9 (C_7D_8)
(OC) ₅ Cr ^h 2	73.4 ^{c)} (CD_2Cl_2) 64.2 MHz	137.3 [22.7] i 129.7 [9.6] o 128.6 [8.3] m 128.4 p	-5.0 [3.2] -3.3 [12.1]	153.9 [9.6] 18.0 [3.9]	161.5 24.1 13.7	21.1 [9.5] 9.1	19.1 [10.7] (C_6^6) 222.5 [7.9] 217.3 [12.3] im Verh. 1:4	-4.8 [35.4] (C_6D_6)	-47.1 (CD_2Cl_2)
(OC) ₅ Mo ^h 2	74.3 ^{c)} (CD_2Cl_2) 64.2 MHz	137.9 [21.9] i 130.5 [10.4] o 129.0 [8.7] m 128.7 [1.8] p	-4.7 [3.5] -2.5 [14.0]	154.3 [8.7] 18.3 [3.6]	164 24.8 14.2	21.7 9.2	20.3 [br] (C_6^6) 211.2 [20.1] 206.7 [7.8] im Verh. 1:4	n.g.	-67.4 (CD_2Cl_2)
(OC) ₅ W ^h 2	74.2 ^{c)} (CD_2Cl_2) 64.2 MHz	137.4 [26.7] i 130.5 [9.9] o 129.1 [9.0] m 129.0 [2.7] p	-4.7 [4.5] -2.5 [13.5]	154.1 [9.2] 18.4 [3.5]	162.7 24.7 14.2	21.6 9.2	21.6 [14.2] (C_6^6) 198.1 [6.1] 200.4 [18.1] im Verh. 1:4	n.g.	-85.5 (CD_2Cl_2)

a) Halbhöhenbreite $h_{1/2} = 50-150$ Hz. — b) $h_{1/2} = 160-300$ Hz. — c) $h_{1/2} > 300$ Hz. — d) Verunreinigungen: $\delta(^{31}\text{P}) = -109.5$ (9%), -133.9 (3%), -47.2 (4%).

Tab. 4. ^{13}C - und Heteroatom-NMR-Daten der (Ligand)Übergangsmetall- η^4 -3-isopropenyl- C_2SiPB -Komplexe (LM = Lösungsmittel)

Verbindung	$\delta^{11}\text{B}$ (ppm) 32.1 MHz (LM)	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm) [$^n\text{J}_{\text{PC}}$ (Hz)] < $^n\text{J}_{\text{PC}}$ + $^m\text{J}_{\text{P}^m\text{C}}$ > 75.4 MHz						$\delta^{29}\text{Si}$ (ppm) [J_{PSi} (Hz)] 39.7 MHz (LM)	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm) 40.5 MHz (LM)
		$\text{C}^{1\text{x}}$ (CD_2Cl_2)	$\text{C}^{2\text{x}}$	$\text{C}^{3\text{x}}$ $\text{C}^{3\text{x}'}\dots$ $\text{C}^{3\text{x}''}\dots$	$\text{C}^{4\text{x}}$ [br] $\text{C}^{4\text{x}'}$ $\text{C}^{4\text{x}''}$	$\text{C}^{5\text{x}}$ [br]	C^{x}		
(Ib) ₂ (zum Vergleich)	-1.4 (C_6D_6 , 80°C)	130.9 <33.5> i 135.4 <7.0> o 128.3 <9.0> m 128.6 p	-0.8 <7.5> 1.6 <7.0>	150.0 <38.8> 148.2 110.6 25.0	169 27 <10.5> 15.0 <24.1>	13.0 12.3 <24.1>	—	17.5 [31.8] (C_6D_6 , 45°C)	-82 (CD_2Cl_2)
(OC) ₃ $\text{Fe}\eta^4\text{-Ib}$ (endo)	12.0 (+ sh) (CD_2Cl_2)	124.2 [38.6] i 134.9 [9.7] o 129.5 [11.9] m 130.7 [3.7] p	-4.0 [6.6] 7.9 [9.7]	82.6 [30.9] 146.0 [10.9] 116.9 27.1	107.2 26.5 [11.7] 18.3 [1.4]	6.6 14.0 [3.5]	214.2 (CO)	n.g.	-86.4 (CD_2Cl_2 , -80°C)
(OC) ₃ $\text{Fe}\eta^4\text{-iso-Ib}$ (endo)	n.b.	8.3 [17.2] 14.0 [4.9]	-3.9 [7.0] 8.5 [9.3]	81.6 [28.7] 146.0 [11.8] 116.9 27.1	110.5 25.3 [10.2] 17.6 [1.2]	139 i 135.6 [5.4] o 128.0 m 127.3 p	214.1 (CO)	n.g.	-79.7 (CD_2Cl_2 , -80°C)
(OC) ₃ $\text{Ru}\eta^4\text{-Ib}$ (endo)	12.4 (CDCl_3)	124.2 [39.6] i 134.8 [10.5] o 129.3 [11.9] m 130.2 [3.3] p	-3.8 [7.4] 8.1 [9.5]	77.6 [30.6] 146.2 [10.8] 118.0 27.8	109 26.2 [10.6] 18.7	6.4 14.9 [3.8]	ca. 200 (CO)	n.g.	-98.8 (CD_2Cl_2 , -50°C)
(OC) ₃ $\text{Ru}\eta^4\text{-iso-Ib}$ (endo)	n.b.	7.7 [17.3] 14.4 [4.1]	-3.6 [8.1] 8.6 [10.2]	n.b. n.b. 117.9 27.8	n.b. 25.2 [9.2] 18.1	[n.b.] i 135.8 [5.1] o 129.0 m 126.9 p	n.b.	n.g.	n.b.
(OC) ₃ $\text{Ru}\eta^4\text{-Ib}$ (exo)	n.b.	n.b. i 133.8 [11.2] o 128.9 [10.2] m 126.9 p	n.b.	n.b. n.b. 39.6 [15.3] 26.7	n.b. 28.2 [17.3] 17.3	n.b.	n.b.	n.g.	n.b.
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}\eta^4\text{-Ib}$	15.8 (C_6D_6) 128 MHz	128.0 [37.9] i 133.5 [9.5] o 128.7 [11.5] m 128.7 [3.2] p	-0.3 [6.6] 6.6 [13.0]	67.9 [34.3] 148.5 [10.0] 113.3 26.6	96.5 26.9 [11.1] 17.6 [1.0]	8.5 15.1	80.4 (C_5H_5)	-4.3 [45.2] (C_6D_6)	-99.7 (CD_2Cl_2 , -50°C)
$\text{Ni}_2(\eta^3\eta^4\text{-Ib})_2$	28.1 (CD_2Cl_2 , -50°C)	129.2 <19.3> i 131.7 <11.4> o 128.2 <10.0> m 127.2 p	4.1 <13.7> 5.7 <10.5>	73.9 <38.1> 105.3 <8.0> 63.9 26.1	84 28.6 <15.5> 19.2	9.6 13.1 <5.9>	—	n.g.	-71.5 (CD_2Cl_2 , -50°C)

$\eta^1\text{-1a}$ -Moleküle dargestellt, von denen vier in der Elementarzelle ($Z = 8$) vorliegen²⁶⁾. Die Bindungsparameter im (OC)₅ $\text{Cr}\eta^1\text{-1a}$ sind in guter Übereinstimmung mit den Erfahrungswerten. Die im Vergleich zu sämtlichen $\text{Cr}-\text{C}$ -Ab-

ständen verkürzte $\text{Cr}-\text{C}(5)$ -Bindungslänge (vgl. Tab. 5) folgt aus dem sog. *trans*-Effekt.

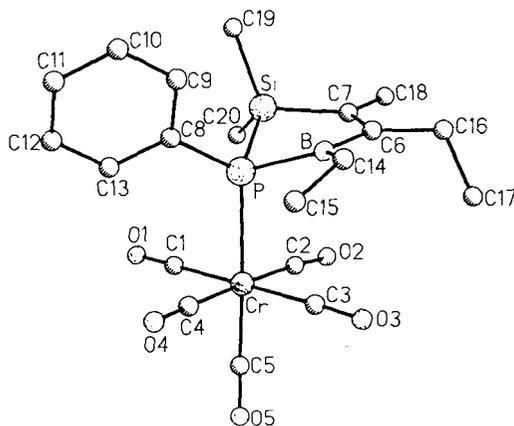
Tab. 5. Ausgewählte Abstände und Winkel in (OC)₅ $\text{Cr}\eta^1\text{-1a}$ ^{a)}

Abb. 1. Molekülstruktur von (*R*)-Pentacarbonyl(η^1 -4,5-diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1-phenyl-1,2,5-phosphasilaborol)chrom [(*R*)-(OC)₅ $\text{Cr}\eta^1\text{-1a}$]

Atomabstände ^{b)} (pm)		Winkel ^{b)} (°)	
P - Si	225.1(2)	P - Si - C(7)	93.4(2)
Si - C(7)	188.3(6)	Si - C(7) - C(6)	117.0(4)
C(6) - C(7)	134.8(8)	B - C(6) - C(7)	119.2(5)
B - C(6)	156.8(9)	P - B - C(6)	110.9(4)
B - P	193.2(7)	B - P - Si	90.8(2)
Cr - P	244.8(2)	Cr - P - C(8)	119.1(2)
P - C(8)	184.4(6)	Cr - P - Si	116.5(1)
Cr - C(1)	190.5(6)	Cr - P - B	106.8(2)
Cr - C(2)	187.7(6)	P - Cr - C(1)	86.9(2)
Cr - C(5)	184.2(6)	P - Cr - C(3)	93.8(2)
Si - C(19)	186.7(6)	P - Cr - C(5)	178.1(2)
Si - C(20)	185.1(7)	C(1) - Cr - C(2)	91.1(2)
C(7) - C(18)	150.5(9)	C(1) - Cr - C(3)	178.6(2)
C(6) - C(16)	150.6(9)	Si - P - C(8)	108.6(2)
B - C(14)	154.6(9)	P - Si - C(19)	111.8(2)
O(1) - C(1)	113.3(8)	P - Si - C(20)	115.2(2)
O(5) - C(2)	113.8(7)	Si - C(7) - C(18)	118.1(4)
O(5) - C(5)	118.0(8)	C(6) - C(7) - C(18)	124.9(6)
		B - C(14) - C(15)	120.2(5)

^{a)} Numerierung der Atome vgl. Abb. 1. — ^{b)} Standardabweichungen in Klammern.

Ausgewählte Atomabstände und -winkel von $(OC)_5Cr-\eta^1-1a$ sind in Tab. 5, die Atomkoordinaten in Tab. 8 aufgenommen²⁶⁾.

Das tiefdunkelrote *meso*-Ni(η^4-1a)₂ (vgl. Tab. 7) hat die Molekülstruktur eines Sandwichs (vgl. Abb. 2)²⁵⁾ und ähnelt damit der Nickel-Verbindung mit zwei C₂SiNB-Fünfringen³⁾ bzw. den beiden Nickel-Sandwich-Verbindungen mit jeweils zwei C₂SiSB-¹¹⁾ und C₂SiSeB-¹⁶⁾Cyclen.

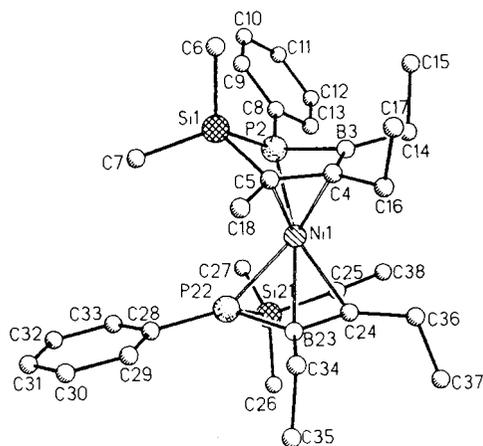


Abb. 2. Röntgenographisch bestimmte Molekülstruktur von *meso*-Bis(4,5-diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1-phenyl-1,2,5-phosphasilaborol)nickel [*meso*-Ni(η^4-1a)₂] in gestaffelter Konformation

Ausgewählte Atomabstände und -winkel sind in Tab. 6, Atomkoordinaten und thermische Parameter in Tab. 9 zu finden^{2,6)}.

Tab. 6. Ausgewählte Abstände und Winkel in *meso*-Ni(η^4-1a)₂^{a)}

Atomabstände ^{b)} (pm)		Winkel ^{b)} (°)	
Ni1 - P2	228.5(5)	P2 - Ni1 - P22	116.5(2)
Ni1 - Si1	302.2	Si1 - Ni1 - Si2	124.5
Ni1 - C5	214.3(13)	C5 - Ni1 - C25	166.2(6)
Ni1 - C4	207.9(14)	C4 - Ni - C24	109.7(5)
Ni1 - B3	224.3(17)	B3 - Ni1 - B23	144.7(7)
P2 - Si1	220.6(6)	P2 - Si1 - C5	86.0(5)
Si1 - C5	188.2(15)	Si1 - C5 - C4	116.7(11)
C5 - C4	138.8(19)	C5 - C4 - B3	116.7(13)
C4 - B3	152.1(22)	C4 - B3 - P2	107.6(11)
B3 - P2	190.4(20)	B2 - P2 - Si1	93.5(5)
P2 - C8	181.1(11)	Si1 - P2 - C8	125.4(4)
Si1 - C6	183.9(18)	C6 - Si1 - C7	110.3(8)
Si1 - C7	188.0(18)	Si1 - C5 - C18	113.9(10)
C5 - C18	154.6(22)	C5 - C4 - C16	119.3(13)
C4 - C16	150.3(22)	C4 - B3 - C14	127.8(15)
B3 - C14	159.0(25)		
Interplanarwinkel (°)			
C6SiC7 / P2B3C4C5		84.9	
P2B3C4C5 / P22B23C24C25		7.2	
C8 - C13 / P2B3C4C5		54.2	

^{a)} Numerierung der Atome vgl. Abb. 2. — ^{b)} Standardabweichungen in Klammern.

Das in Ni(η^4-1a)₂ zu beiden Seiten η^4 -artig an die **1a**-Ringe gebundene Nickel-Atom liegt im Kristall zwischen zwei im entgegengesetzten Drehsinn (BP/PB) zueinander

stehenden C₂SiPB-Ringen. Ni(η^4-1a)₂ ist somit wie bei den entsprechenden (C₂SiSB)₂-¹¹⁾ und (C₂SiSeB)₂-¹⁶⁾Nickel-Verbindungen das *meso*-Isomer. Im Kristall liegt das Molekül in einer gestaffelten Konformation vor (vgl. Abb. 2).

Wir danken Herrn Dr. D. Schlosser, Chemische Fabrik Pfersee GmbH, Augsburg für seine Unterstützung bei der Messung der ²⁹Si-NMR-Spektren.

Experimenteller Teil

Sämtliche Reaktionen und Messungen führte man bei striktem Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit unter Inertgas (z. B. Argon) durch. — Elementaranalysen (C, H, B, Co, Cr, Fe, Ni, P, Ru, Si, W): Firma Dornis und Kolbe in Mülheim an der Ruhr.

Geräte: DSC-Analysen: DuPont 1090. — IR: Perkin-Elmer 297. — MS^{27a)}: Finnigan MAT CH 5 (flüssige und feste Proben), CEC-103 (Gasanalysen). — ¹H-NMR^{27b)}: Bruker AM 200. — ¹¹B-NMR^{27b)}: Bruker AC-200 (64.2 MHz): $\delta(^{11}B) = 0$ für (C₂H₅)₂O-BF₃ extern. — ¹³C-NMR^{27b)}: Bruker AC-200 (50.2 MHz) und WM 300 (75.4 MHz). — ²⁹Si-NMR^{27c)}: Bruker AC-200 (39.8 MHz), Aufnahmen mittels refokussierender INEPT-Pulssequenz²⁸⁾ und ¹H-Entkopplung; $\delta(^{29}Si) = 0$ für (CH₃)₄Si extern. — ³¹P-NMR^{27b)}: Bruker AC-200 (81 MHz) und WP 80 FT (32.4 MHz). — Belichtungsapparatur: Hg-Mittel-Hochdrucklampe^{27d)} HPK 125 W/L, Philips.

Edukte: (**1a**)₂²⁾, (**1b**)₂²⁾, (**2**)₂²⁾, (CH₃CN)₃Cr(CO)₃²³⁾, (CH₃CN)₃Mo(CO)₃²⁹⁾, (CH₃CN)₃W(CO)₃²⁹⁾, C₅H₅Co(C₂H₄)₂³⁰⁾ und (C₁₂H₁₈)Ni³¹⁾ stellte man nach Literaturvorschrift her. — Bezogen wurden Cr(CO)₆, Mo(CO)₆ und W(CO)₆ (Fluka) sowie Fe₂(CO)₉, Fe(CO)₅ und Ru(CO)₁₂ (Ventron). — Sämtliche Lösungsmittel (Pentan, Hexan, Toluol, Mesitylen, Diethylether, Tetrahydrofuran) machte man vor Gebrauch luft- und wasserfrei und bewahrte sie unter Argon als Schutzgas auf.

(Ligand) Übergangsmetall- π -Komplexe aus (**1a**)₂

Pentacarbonyl($\eta^1-4,5$ -diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1-phenyl-1,2,5-phosphasilaborol)chrom [(OC)₅Cr- η^1-1a] und Tetracarbonyl($\eta^1-4,5$ -diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1-phenyl-1,2,5-phosphasilaborol)chrom [(OC)₄Cr- η^1-1a]: Die rote Lösung von 1.18 g (2.15 mmol) (**1a**)₂ und 1.11 g (4.28 mmol) (CH₃CN)₃Cr(CO)₃ in 150 ml THF erhitzt man 6 h zum Sieden. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei 12 Torr nimmt man den schmierigen Rückstand in Pentan auf, filtriert von braunschwarzem Festprodukt und engt das gelbbraune Filtrat weitgehend ein. Nach nochmaligem Abfiltrieren von wenig beigefarbener Festsubstanz wird nach vollständigem Vertreiben des Lösungsmittels i. Vak. bei 0.001 Torr getrocknet. Man erhält 1.71 g (ca. 90%) braunes, hochviskoses Gemisch aus ca. 15% (OC)₅Cr- η^1-1a und ca. 85% (OC)₄Cr- η^1-1a (¹¹B-NMR: $\delta = 77.4; 21.4$; ³¹P-NMR: $-85.2; -100.3$); vgl. Tab. 1, 2 und 3. — IR (Paraffin): 2010 cm⁻¹, 1950, 1930, 1915 (CO).

Oligocarbonyl($\eta^4-4,5$ -diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1-phenyl-1,2,5-phosphasilaborol)chrom-Verbindungen: Die farblose Lösung von 0.96 g (4.36 mmol) Cr(CO)₆ und 0.73 g (1.33 mmol) (**1a**)₂ in 70 ml THF wird 25 min belichtet, wobei 50.8 Nml (2.27 mmol) CO freigesetzt werden. Die Lösung wird orangebraun. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei 12 Torr nimmt man den festen Rückstand in ca. 15 ml Pentan auf, filtriert vom ausgefallenen Feststoff [0.57 g mit Schmp. 199–200 °C: verunreinigtes (**1a**)₂] ab und erhält nach Einengen des Filtrats (12 Torr) und Trocknen (0.001 Torr) gelbes, leicht zähes Gemisch [¹¹B-NMR (C₆D₆) und ³¹P-NMR (CD₂Cl₂)] aus ca. 44% (OC)₅Cr- η^1-1a [$\delta(^{11}B) = 77.4$; $\delta(^{31}P) = -85.3$], ca. 26% (OC)₄Cr- η^1-1a [$\delta(^{11}B) = 21.4$; $\delta(^{31}P) = -103.5$]

Tab. 7. Daten zu den Kristallstrukturanalysen von $(OC)_5Cr-\eta^1-1a$ und $meso-Ni(\eta^4-1a)_2$ ²⁶⁾

Daten	$(OC)_5Cr-\eta^1-1a$	$meso-Ni(\eta^4-1a)_2$
Summenformel	$C_{20}H_{24}BCrO_5PSi$	$C_{30}H_{48}B_2NiP_2Si_2$
Molmasse	466.3	607.1
Kristalldaten		
Größe [mm]	0.28 x 0.13 x 0.12	0.17 x 0.15 x 0.11
System	orthorhombisch	monoklin
Farbe	gelb	tiefdunkelrot
Zelldimensionen		
Achsen [Å]	a 13.062(5) b 21.096(12) c 16.810(8)	9.586(4) 14.343(11) 25.699(19)
Winkel [°]	α 90 β 90 γ 90	90 99.42(5)
Volumen [Å ³]	4632(4)	3485(4)
Ber. Dichte [gcm ⁻³]	1.339	1.21
Raumgruppe (Nr. Int. Tables)	P bca (61)	P2 ₁ /c (14)
Z	8	4
Diffraktometer	Nicolet R3m/V	Nicolet R3m/V
μ (Mo-K α) [mm ⁻¹]	0.63	0.73
λ [Å]	0.71069	0.71069
Meltemperatur [°C]	-158	20
Datensammlung	ω -scan	ω -scan
F(000)	1936	1296
Anzahl der Reflexe gemessen	3358	5075
unabhängig	2943	4571
beobachtet	2430 [$F_o \geq 4\sigma(F)$]	1665 [$F_o \geq 4\sigma(F)$]
$\sin \theta/\lambda_{max}$	0.5384	0.5384
Verfeinerte Parameter	132	222
Strukturlösung	Direkte Methode	Direkte Methode
Rechner	MicroVAX II	MicroVAX II
Programmsystem	SHELXL-PLUS	SHELXL-PLUS
R	0.076	0.08
R_w	0.080	0.066
max. Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0.79	0.45

Tab. 8. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) [Å] und thermische Parameter ($\times 10^{-1}$) [pm] von $(OC)_5Cr-\eta^1-1a$ (mit Standardabweichungen in Klammern)²⁶⁾

Atom	x	y	z	U_{eq}
Cr	1092(1)	6050(1)	5547(1)	14(1)*
B	2971(5)	7213(3)	5159(4)	15(1)
P	2837(1)	6301(1)	5121(1)	12(1)*
Si	4075(1)	6193(1)	6042(1)	16(1)*
O(1)	1811(3)	4689(2)	5738(3)	32(1)
O(2)	1599(3)	6350(2)	7255(2)	28(1)
O(3)	336(3)	7397(2)	5441(3)	27(1)
O(4)	474(3)	5875(2)	3822(3)	31(1)
O(5)	-1049(3)	5703(2)	6071(3)	32(1)
C(1)	1543(4)	5196(3)	5656(3)	18(1)
C(2)	1434(4)	6224(3)	6609(3)	15(1)
C(3)	642(5)	6893(3)	5467(3)	17(1)
C(4)	718(5)	5934(3)	4474(3)	17(1)
C(5)	-214(5)	5833(3)	5858(3)	21(1)
C(6)	3387(4)	7434(3)	5989(3)	17(1)
C(7)	3865(4)	7010(3)	6461(3)	18(1)
C(8)	3309(4)	5980(3)	4169(3)	15(1)
C(9)	4064(4)	6292(3)	3756(3)	18(1)
C(10)	4426(5)	6042(3)	3031(4)	21(1)
C(11)	4038(5)	5476(3)	2761(4)	21(1)
C(12)	3302(5)	5162(3)	3188(4)	24(1)
C(13)	2936(4)	5405(3)	3898(3)	18(1)
C(14)	2643(5)	7666(3)	4483(3)	21(1)
C(15)	1990(5)	7422(3)	3796(4)	27(2)
C(16)	3265(5)	8120(3)	6214(4)	22(1)
C(17)	2207(5)	8268(3)	6573(4)	31(2)
C(18)	4268(5)	7150(3)	7282(4)	29(2)
C(19)	5365(5)	6100(3)	5578(4)	22(1)
C(20)	3879(5)	5539(3)	6760(4)	26(2)

* Äquivalente isotrope U , berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

und ca. 30% Gemisch [$\delta(^{11}B) = 51.0; 45.4; \delta(^{31}P) = -25.4; -35.0$] von $(OC)_5Cr-\eta^2-1a$ und $(OC)_5Cr-\eta^1-1a'$.

Isolierung von $(CO)_5Cr-\eta^1-1a$: Man nimmt das Gemisch in wenig Pentan auf, filtriert von wenig beigefarbener Festsubstanz ab und erhält beim langsamen Abkühlen auf ca. $-80^\circ C$ gelbes $(OC)_5Cr-\eta^1-1a$ mit Schmp. $113-116^\circ C$; DSC: $114-115^\circ C$. – IR (Paraffin): 2060 cm^{-1} , 1985, 1940 (CO). – MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 1–3. – Röntgenstrukturanalyse s. Abb. 1 und Tab. 5, 7 und 8.



Ber. C 51.51 H 5.19 B 2.32 Cr 11.15 P 6.65 Si 6.03

Gef. C 51.48 H 5.12 B 2.33 Cr 11.06 P 6.73 Si 5.92

Tetracarbonyl($\eta^4-4,5$ -diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1-phenyl-1,2,5-phosphasilaborol)molybdän $[(OC)_4Mo-\eta^4-1a]$: Die orangefarbene Lösung aus 2.18 g (3.98 mmol) $(1a)_2$ und 2.41 g (7.95 mmol) $(CH_3CN)_3Mo(CO)_3$ in 150 ml THF wird während 6 h Rückflußkochen rotbraun. Nach Entfernen des THF nimmt man den Rückstand in 20 ml Pentan auf, filtriert von 1.27 g verunreinigtem $(1a)_2$ (beigefarben) ab und erhält aus dem Filtrat [$\delta(^{31}P) = -109.9; -111.2; -114.1; -117.5$] unter Rühren bei Raumtemp. einen dunkelgelben Niederschlag. Filtrieren und Trocknen i.Vak. liefert 0.35 g Gemisch aus $(OC)_4Mo-\eta^4-1a$ und $(OC)_2Mo(\eta^4-1a)_2$ (Molmasse 700.4; MS: Gef. $m/z = 702$). Aus wenig Toluol/Pentan (1:1) wird umkristallisiert: Orange-gelbe Kristalle von $(OC)_4Mo-\eta^4-1a$ mit Schmp. $131-133^\circ C$ (Dunkelfärbung $>90^\circ C$).

Oligocarbonyl($\eta^4-4,5$ -diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1-phenyl-1,2,5-phosphasilaborol)wolfram-Verbindungen $[(OC)_5W-\eta^1-1a, (OC)_4W-\eta^4-1a, (OC)_3W-\eta^2-1a, (OC)_2W-\eta^2-1a'$: 1.55 g (3.96 mmol) $(CH_3CN)_3W(CO)_3$ und 1.11 g (2.02 mmol) $(1a)_2$ erhitzt man 6 h in

180 ml THF unter Rückfluß. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei 12 Torr nimmt man den fest-flüssigen Rückstand in wenig Pentan auf, filtriert von wenig Niederschlag und engt erneut ein: 1.56 g rotbraunes, hochviskoses Gemisch aus [$\delta(^{11}B), C_6D_6$: 75.0 (ca. 45%), 19.9 (ca. 40%), 50.7 und 46.0 (ca. 15%); $\delta(^{31}P), CD_2Cl_2, -50^\circ C$: -111.2 (ca. 45%), -128.7 (ca. 40%), -87.1 und 79.3 (ca. 15%)] ca. 45% $(OC)_5W-\eta^1-1a$, ca. 40% $(OC)_4W-\eta^4-1a$ und ca. 15% Gemisch aus $(OC)_5W-\eta^2-1a, (OC)_3W-\eta^2-1a'$. – NMR-Daten vgl. Tab. 3.

Tricarbonyl($\eta^4-4,5$ -diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1-phenyl-1,2,5-phosphasilaborol)eisen $[(OC)_3Fe-\eta^4-1a]$ und Tricarbonyl($\eta^4-1,4$ -diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-5-phenyl-1,2,5-phosphasilaborol)eisen $[(OC)_3Fe-\eta^4-iso-1a]$: 0.72 g (1.98 mmol) $Fe_2(CO)_9$ und 1.15 g (2.10 mmol) $(1a)_2$ erhitzt man in 40 ml Mesitylen ca. 8 h unter Rückfluß (ca. $160^\circ C$), wobei sich 99.3 Nml (75%) CO abspalten. Nach Einengen der dunkelroten Lösung destillieren 1.05 g (64%) orangefarbenes, hochviskoses Gemisch aus (GC, MS; in Heptan) 30% $(OC)_3Fe-\eta^4-iso-1a$ und 70% $(OC)_3Fe-\eta^4-1a$ mit Sdp. ca. $100-110^\circ C/0.001$ Torr. – MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 1–3.



Ber. C 52.21 H 5.84 B 2.61 Fe 13.48 P 7.49 Si 6.79

Gef. C 52.23 H 5.60 B 2.51 Fe 13.60 P 7.45 Si 6.68

Tricarbonyl($\eta^4-4,5$ -diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1-phenyl-1,2,5-phosphasilaborol)eisen $[(OC)_3Fe-\eta^4-1a]$: Die gelbe Lösung von 0.64 g (1.2 mmol) $(1a)_2$ und 0.50 g (2.25 mmol) $Fe(CO)_5$ in 150 ml THF spaltet beim Belichten innerhalb 5.5 h 119 Nml CO (in 40 min 65 ml) ab und wird dunkelrot. Nach Einengen bei 14 Torr nimmt man den hochviskosen Rückstand in Pentan/Diethylether auf und filtriert von wenig farblosen Partikeln ab. Man engt ein und destilliert i.Vak. 0.28 g (29%) dunkelrotes, öliges 96proz.

(GC) $(OC)_3Fe-\eta^4-1a$ mit Sdp. 105–110°C/0.001 Torr ab. MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 1–3.

$C_{18}H_{24}BFeO_3PSi$ (414.1)

Ber. C 52.21 H 5.84 B 2.61 Fe 13.48 P 7.49 Si 6.79

Gef. C 52.40 H 5.76 B 2.71 Fe 13.30 P 7.61 Si 6.65

Bemerkung: In siedendem Hexan reagieren $(1a)_2$ und $Fe(CO)_5$ beim UV-Belichten nicht unter Komplexbildung. Unter CO-Abspaltung bildet sich $Fe_2(CO)_9$.

Tricarbonyl($\eta^4-4,5$ -diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1-phenyl-1,2,5-phosphasilaborol)ruthenium $[(OC)_3Ru-\eta^4-1a]$: 0.92 g (1.44 mmol) $Ru_3(CO)_{12}$ und 1.15 g (2.10 mmol) $(1a)_2$ entwickeln in 15 ml Mesitylen innerhalb 1.5 h bei 140°C 108 Nml (4.8 mmol) CO. Aus der orangefarbenen Suspension erhält man eine dunkelrote Lösung, aus der nach Einengen bei 0.001 Torr/Bad <60°C 1.74 g (88%) rotbraunes, viskoses $(OC)_3Ru-\eta^4-1a$ gewonnen werden. — IR (Paraffin): 2040 cm^{-1} , 1950 (CO). — MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 1–3.

$C_{18}H_{24}BO_3PRuSi$ (459.3)

Ber. C 47.07 H 5.27 B 2.35 P 6.75 Ru 22.01 Si 6.12

Gef. C 47.48 H 5.36 B 2.40 P 6.97 Ru 22.74 Si 6.21

Tricarbonyl($\eta^4-1,4$ -diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-5-phenyl-1,2,5-phosphasilaborol)ruthenium $[(OC)_3Ru-\eta^4-iso-1a]$ und *Tricarbonyl*-($\eta^4-1,3$ -diethyl-2,5-dihydro-2,2,4-trimethyl-5-phenyl-1,2,5-phosphasilaborol)ruthenium $[(OC)_3Ru-\eta^4-(iso)^2-1a]$: Ca. 4 g $(OC)_3Ru-\eta^4-1a$ in 10 ml Mesitylen werden 24 h auf 150°C erhitzt, wobei die dunkelrote Lösung dunkelbraun wird. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei 0.001 Torr nimmt man den Rückstand in Pentan auf, filtriert von wenig Schwebstoffen ab und engt erneut ein. Nach Trocknen bei 0.001 Torr verbleiben 4 g hochviskoses Gemisch aus $(OC)_3Ru-\eta^4-1a$, $(OC)_3Ru-\eta^4-iso-1a$ und $(OC)_3Ru-\eta^4-(iso)^2-1a$ im Verhältnis ca. 29:65:6 (^{13}C -NMR, vgl. Tab. 3).

(η^5 -Cyclopentadienyl)($\eta^4-4,5$ -diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1-phenyl-1,2,5-phosphasilaborol)cobalt ($C_5H_5Co-\eta^4-1a$): 0.65 g (1.19 mmol) $(1a)_2$ und 0.49 g (2.72 mmol) $C_5H_5Co(C_2H_4)_2$ entwickeln in 20 ml Toluol bei 40–70°C in 20 min 79.5 Nml (75%) C_2H_4 . Die rotbraune Lösung wird dunkelbraun. Man engt bei 0.001 Torr ein, nimmt den viskosen Rückstand in 3 ml Pentan auf, hebert nach Kristallisation bei –78°C von 0.15 g (borfreien) dunkelbraunen Kristallen ab und engt die Mutterlauge erneut ein. In die Vorlage (Bad <160°C) destillieren 0.51 g (54%) schwarzbraunes, hochviskoses $C_5H_5Co-\eta^4-1a$ (ca. 0.001 Torr Dampfdruck bei 110–120°C). — MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 1–3.

$C_{20}H_{29}BCoPSi$ (398.3)

Ber. C 60.31 H 7.33 B 2.71 Co 14.79 P 7.78 Si 7.05

Gef. C 60.15 H 7.38 B 2.68 Co 14.88 P 7.63 Si 7.21

meso-Bis($\eta^4-4,5$ -diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1-phenyl-1,2,5-phosphasilaborol)nickel [*meso-Ni*(η^4-1a) $_2$]: 2.0 g (3.65 mmol) $(1a)_2$ und 0.81 g (3.67 mmol) (Cyclododecatrien)nickel vereinigt man bei –75°C in 80 ml Diethylether und erwärmt die orangefarbene Suspension unter Rühren langsam auf Raumtemp. Die dunkelrote Lösung wird nach 6 h Rühren bei Raumtemp. von wenig elementarem Nickel abfiltriert und das Filtrat bei 14 Torr größtenteils eingengt. Von der grauweißen Festsubstanz wird filtriert. Man erhält aus der eingeeengten Etherlösung beim Abkühlen von 0 auf ca. –80°C 0.67 g (30%) schwarzrote Kristalle mit Schmp. 155–156°C, DSC: 154°C. — MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 1–3; Röntgenstrukturanalyse s. Abb. 2 sowie Tab. 6, 7 und 9.

$C_{30}H_{48}B_2NiP_2Si_2$ (607.1)

Ber. C 59.35 H 7.97 B 3.56 Ni 9.67 P 10.23 Si 9.26

Gef. C 59.44 H 7.85 B 3.41 Ni 9.79 P 10.20 Si 9.34

Tab. 9. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) [\AA] und thermische Parameter ($\times 10^{-1}$) [pm] von *meso-Ni*(η^4-1a) $_2$ (mit Standardabweichungen in Klammern)

Atom	x	y	z	U_{eq}
Ni(1)	3643(2)	2887(1)	1177(1)	37(1)*
Si(1)	884(5)	2940(4)	415(2)	64(2)*
P(2)	1740(4)	1909(3)	1021(2)	49(2)*
B(3)	3295(20)	1597(12)	679(7)	47(8)*
C(4)	3709(13)	2470(10)	406(6)	51(6)*
C(5)	2781(14)	3218(10)	375(5)	49(6)*
C(6)	-52(20)	2467(14)	-211(7)	120(8)
C(7)	-155(17)	3923(12)	647(7)	82(6)
C(9)	-653(12)	808(7)	1023(3)	78(6)
C(10)	-1400	61	1190	92(6)
C(11)	-731	-547	1576	78(6)
C(12)	684	-409	1794	87(6)
C(13)	1430	338	1627	63(5)
C(8)	762	946	1241	43(4)
C(14)	4056(16)	608(13)	719(7)	71(6)
C(15)	3106(21)	-39(14)	334(7)	117(8)
C(16)	4975(15)	2530(12)	132(7)	63(5)
C(17)	4545(18)	2362(12)	-475(6)	89(6)
C(18)	2994(17)	4185(11)	135(6)	70(6)
Si(21)	3907(4)	3166(3)	2341(2)	45(2)*
P(22)	3423(4)	4160(3)	1689(2)	43(2)*
B(23)	5145(17)	4035(13)	1443(7)	39(7)*
C(24)	5718(13)	3045(11)	1592(5)	41(6)*
C(25)	4963(14)	2503(10)	1902(5)	50(6)*
C(26)	4980(17)	3607(12)	2957(6)	75(6)
C(27)	2359(14)	2527(10)	2510(6)	58(5)
C(29)	2745(8)	6013(8)	1431(3)	58(5)
C(30)	1967	6827	1459	68(5)
C(31)	909	6855	1772	72(5)
C(32)	629	6068	2057	75(6)
C(33)	1407	5253	2029	68(5)
C(28)	2465	5225	1715	41(4)
C(34)	5891(17)	4785(12)	1129(6)	64(5)
C(35)	6789(17)	5429(12)	1530(7)	97(7)
C(36)	7032(18)	2644(11)	1401(6)	52(5)
C(37)	8349(15)	2879(13)	1803(6)	80(6)
C(38)	5401(15)	1507(9)	2070(6)	48(5)

* Äquivalente isotrope U , berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

(Ligand) Übergangsmetall- π -Komplexe aus $(1b)_2$

Tricarbonyl($\eta^4-4,5$ -diethyl-2,5-dihydro-3-isopropenyl-2,2-dimethyl-1-phenyl-1,2,5-phosphasilaborol)eisen $[(OC)_3Fe-\eta^4-1b]$ und *Tricarbonyl*-($\eta^4-1,4$ -diethyl-2,5-dihydro-3-isopropenyl-2,2-dimethyl-5-phenyl-1,2,5-phosphasilaborol)eisen $[(OC)_3Fe-\eta^4-iso-1b]$: 0.97 g (2.67 mmol) $Fe_2(CO)_9$ und 1.80 g (3.00 mmol) $(1b)_2$ in 40 ml Mesitylen entwickeln bei 130–160°C innerhalb von 6 h 177 Nml (99%) CO. Nach Abfiltrieren von wenig elementarem Eisen engt man bei 0.001 Torr ein und erhält 2.42 g dunkelbraunen, hochviskosen Rückstand, der ein Isomerengemisch aus [% (GC): $\delta(^{31}P)$] $(OC)_3Fe-\eta^4-1b$ (43; –86.4), $(OC)_3Fe-\eta^4-iso-1b$ (51; –79.7) und zwei unbekannt Verbindungen (je ca. 3; –80.8, –85.4) enthält. — MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 1, 2 und 4.

$C_{20}H_{26}BFeO_3PSi$ (440.0)

Ber. C 54.49 H 5.95 B 2.45 Fe 12.68 P 7.05 Si 6.39

Gef. C 54.60 H 5.99 B 2.36 Fe 12.51 P 7.00 Si 6.49

Isomere Tricarbonyl($\eta^4-4,5$ -diethyl-2,5-dihydro-3-isopropenyl-2,2-dimethyl-1-phenyl-1,2,5-phosphasilaborol)eisen-Verbindungen: Die THF-Lösung von $(1b)_2$ und $Fe(CO)_5$ liefert um 20°C beim Belichten unter Oligomerisation des THF ein dunkelrotes, öliges Gemisch aus [$\delta(^{31}P)$] 70% $(OC)_3Fe-\eta^4-1b'$ (–62.9), 13% $(OC)_3Fe-\eta^4-1b''$ (–69.9) und 17% unbekannte Verbindung (–85.5).

Tricarbonyl($\eta^4-4,5$ -diethyl-2,5-dihydro-3-isopropenyl-2,2-dimethyl-1-phenyl-1,2,5-phosphasilaborol)ruthenium $[(OC)_3Ru-\eta^4-1b]$: 1.19 g (1.86 mmol) $Ru_3(CO)_{12}$ und 1.70 g (2.83 mmol) $(1b)_2$ in Mesitylen entwickeln in 40 min ab 80°C langsam, bei 100°C zügig

150 Nml (6.70 mmol) CO. Nach Einengen bei 0.001 Torr nimmt man den dunkelroten, viskosen Rückstand in wenig Pentan auf, filtriert von wenig Schwebstoffen ab und erhält nach Abdestillieren des Pentans 2.55 g (94%) dunkelrotes, viskoses $(OC)_3Ru-\eta^4-1b$, das nach längerem Stehenlassen bei Raumtemp. kristallisiert. — MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 1, 2 und 4. — IR (Hexan): 2040 cm^{-1} , 1975 (sh: 1980) (CO); 1615 (sh: 1605), 1580 (C=C).

$C_{20}H_{26}BO_3PRuSi$ (485.4)

Ber. C 49.48 H 5.39 B 2.22 P 6.38 Ru 20.83 Si 5.78

Gef. C 49.56 H 5.20 B 2.23 P 6.37 Ru 20.70 Si 5.62

Isomerisierung von $(OC)_3Ru-\eta^4-1b$ durch Erhitzen: Nach 24 h Erhitzen einer Lösung von $(OC)_3Ru-\eta^4-1b$ in Mesitylen auf 150°C erhält man eine Lösung, in der 83% $(OC)_3Ru-\eta^4-1b$, 11% $(OC)_3Ru-\eta^4-iso-1b$ und 6% *exo*- $(OC)_3Ru-\eta^4-1b$ enthalten sind (^{13}C -NMR vgl. Tab. 4). ^{31}P -NMR-Spektroskopisch läßt sich die Isomerisierung nicht nachweisen.

$(\eta^5$ -Cyclopentadienyl)(η^4 -4,5-diethyl-2,5-dihydro-3-isopropenyl-2,2-dimethyl-1-phenyl-1,2,5-phosphasilaborol)cobalt [$C_5H_5Co-\eta^4-1b$] und $(\eta^5$ -Cyclopentadienyl)(η^4 -1,4-diethyl-2,5-dihydro-3-isopropenyl-2,2-dimethyl-5-phenyl-1,2,5-phosphasilaborol)cobalt ($C_5H_5Co-\eta^4-iso-1b$): Die Lösung aus 1.02 g (1.70 mmol) $(1b)_2$ und 0.59 g (3.28 mmol) $C_5H_5Co(C_2H_5)_2$ in 15 ml Toluol entwickelt beim Erwärmen bis 50°C in ca. 80 min 99.4 Nml (68%) C_2H_4 . Nach Einengen der dunkelbraunen Lösung nimmt man den Rückstand in Pentan auf, filtriert von wenig grauweißer Festsubstanz ab und erhält nach Entfernen des Pentans i. Vak. 1.20 g braunes, viskoses, einheitliches (^{31}P -NMR) $C_5H_5Co-\eta^4-1b$. Nach der Destillation bei 0.001 Torr gewinnt man 0.77 g (55%) grünbraunes, hochviskoses Gemisch (^{31}P -NMR) aus ca. 85% $C_5H_5Co-\eta^4-1b$ und ca. 15% $C_5H_5Co-\eta^4-iso-1b$ [$\delta(^{31}P) = -103.5$ (CD_2Cl_2 , -50°C)] mit Sdp. ca. 155°C. — MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 1, 2, und 4.

$C_{22}H_{31}BCoPSi$ (424.2)

Ber. C 62.28 H 7.36 B 2.55 Co 13.88 P 7.31 Si 6.62

Gef. C 62.41 H 7.49 B 2.40 Co 13.74 P 7.38 Si 6.70

Bis(η^3, η^4 -4,5-diethyl-2,5-dihydro-3-isopropenyl-2,2-dimethyl-1-phenyl-1,2,5-phosphasilaborol)dinickel [$Ni_2(\eta^3, \eta^4-1b)_2$]: 0.68 g (1.13 mmol) $(1b)_2$ und 0.53 g (2.40 mmol) CDT-Ni vereinigt man bei -78°C in 80 ml Diethylether und läßt langsam auf ca. 0°C erwärmen. Die anfangs dunkelrote Lösung wird braun. Nach 3 h Rühren bei Raumtemp. engt man i. Vak. (14 und 0.001 Torr) ein, nimmt den Rückstand in Pentan auf und filtriert von wenig schwarzem Feststoff ab. Aus einer sehr konzentrierten Pentanlösung erhält man beim langsamen Abkühlen auf -78°C 0.2 g (25%) dunkelbraunes $Ni_2(\eta^3, \eta^4-1b)_2$ mit Schmp. 147–148°C. — MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 1, 2 und 4.

$C_{34}H_{52}B_2Ni_2P_2Si_2$ (717.9)

Ber. C 56.89 H 7.30 B 3.01 Ni 16.35 P 8.63 Si 7.82

Gef. C 56.61 H 7.56 B 2.94 Ni 16.18 P 8.66 Si 7.88

Pentacarbonyl-Übergangsmetall- η^1 -Komplexe aus $(2)_2$:

Pentacarbonyl(η^1 -4,5-diethyl-1,2,5,6-tetrahydro-2,2,3-trimethyl-1-phenyl-1,2,5-phosphasilaborin)chrom [$(OC)_5Cr-\eta^1-2$]: Beim UV-Belichten einer farblosen Lösung von 0.47 g (0.82 mmol) $(2)_2$ und 0.51 g (2.32 mmol) $Cr(CO)_6$ in 70 ml THF werden bei Raumtemp. in 35 min 41.9 ml (1.87 mmol) CO freigesetzt. Die orangefarbene Lösung engt man bei $\leq -30^\circ C/0.001$ Torr ein und beläßt bei $< -10^\circ C$ den orangegelben, festen Rückstand (bei ca. 20°C Zers. unter Schwarzverfärbung), der aus $(2)_2$ und $(OC)_5Cr-\eta^1-2$ im Verhältnis ca. 7:3 (^{11}B -, ^{31}P -NMR; vgl. Tab. 3) besteht. Nach Aufnehmen in 50 ml THF und 3 h Rückflußkochen erhält man eine orangefarbene Lösung, die nach Einengen (0.001 Torr) ein Gemisch aus $(2)_2$ und $(OC)_5Cr-\eta^1-2$ im Verhältnis ca. 1:9 (^{11}B -, ^{31}P -NMR) liefert.

Das schmierige orangegelbe Produkt wird in ca. 8 ml Pentan aufgenommen. Nach Abfiltrieren von wenig Feststoff erhält man beim langsamen Abkühlen des Filtrats auf ca. -78°C 0.35 g (44.5%) gelbes $(OC)_5Cr-\eta^1-2$ mit Schmp. 73–75°C. — MS- und NMR-Spektren vgl. Tab. 1–3.

$C_{21}H_{26}BCrO_5PSi$ (480.3)

Ber. C 52.21 H 5.45 B 2.25 Cr 10.83 P 6.45 Si 5.85

Gef. C 52.35 H 5.67 B 2.31 Cr 10.68 P 6.49 Si 5.75

Pentacarbonyl(η^1 -4,5-diethyl-1,2,5,6-tetrahydro-2,2,3-trimethyl-1-phenyl-1,2,5-phosphasilaborin)molybdän [$(OC)_5Mo-\eta^1-2$]: Beim UV-Belichten einer farblosen Lösung aus 0.68 g (1.18 mmol) $(2)_2$ und 0.90 g (3.41 mmol) $Mo(CO)_6$ in 70 ml THF spalten sich in 20 min 29 ml CO ab. Die gelbe Lösung [$\delta(^{11}B) = -9.5$ von $(2)_2$] erhitzt man 3.5 h unter Rückfluß und engt dann ein. Der feste Rückstand [$\delta(^{11}B) = 73.8$; $\delta(^{31}P) = -66.3$] wird in Pentan aufgenommen und die Lösung von der beigefarbenen Festsubstanz abfiltriert. Aus dem Filtrat erhält man beim langsamen Abkühlen 0.67 g (54%) schwachgelbes $(OC)_5Mo-\eta^1-2$ mit Schmp. 70 bis 73°C. — MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 1–3.

$C_{21}H_{26}BMoO_5PSi$ (524.2)

Ber. C 48.11 H 5.00 B 2.06 Mo 18.30 P 5.91 Si 5.36

Gef. C 48.08 H 5.16 B 2.07 Mo 18.03 P 6.03 Si 5.19

Pentacarbonyl(η^1 -4,5-diethyl-1,2,5,6-tetrahydro-2,2,3-trimethyl-1-phenyl-1,2,5-phosphasilaborin)wolfram [$(OC)_5W-\eta^1-2$]: Die farblose Lösung von 0.97 g (1.68 mmol) $(2)_2$ und 1.87 g (5.31 mmol) $W(CO)_6$ in 70 ml THF wird beim UV-Belichten nach 1 h unter Abspalten von 115 ml CO orangegelb [$\delta(^{11}B) = -9.9$ von $(2)_2$]. Nach 4.5 h Erhitzen unter Rückfluß [$\delta(^{11}B) = 74.2$ von $(OC)_5W-\eta^1-2$] engt man ein, nimmt den Rückstand in Pentan auf und filtriert von wenig Feststoff (beigefarben) ab. Einengen i. Vak. liefert 0.83 g (33%) braungelbes, wachsartiges $(OC)_5W-\eta^1-2$, das sich aus Pentan beim langsamen Abkühlen auf -78°C kristallisieren läßt; braungelbe Kristalle mit Schmp. 82.5–84°C. — MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 1–3.

$C_{21}H_{26}BO_5PSiW$ (612.3)

Ber. C 41.19 H 4.28 B 1.76 P 5.06 Si 4.59 W 30.04

Gef. C 41.22 H 4.33 B 1.61 P 4.95 Si 4.60 W 30.30

$(2)_2$ und $Fe(CO)_5$, beim UV-Belichten: Die Lösung aus 0.52 g (0.90 mmol) $(2)_2$ und 0.61 g (3.1 mmol) $Fe(CO)_5$ in 70 ml THF spaltet beim Belichten in 6.5 h 34 ml CO ab. Nach Einengen enthält der aus der dunkelroten Lösung gewonnene Rückstand ausschließlich $(2)_2$ (^{11}B -, ^{31}P -NMR).

¹⁾ 85. Mitteilung über Borverbindungen; 84. Mitteilung: M. Yalpani, J. Serwatowski, R. Köster, *Chem. Ber.*, im Druck.

²⁾ R. Köster, G. Seidel, G. Müller, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1381.

³⁾ R. Köster, G. Seidel, S. Amirkhalili, R. Boese, G. Schmid, *Chem. Ber.* **115** (1982) 738.

⁴⁾ G. Schmid, R. Köster, Übergangsmetall-(Organobor-Stickstoff)- π -Komplexe, in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/3c (R. Köster, Ed.), S. 70ff., Thieme, Stuttgart 1984.

⁵⁾ R. Köster, G. Seidel, *Angew. Chem.* **94** (1982) 225; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 207.

⁶⁾ R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.*, Manuskript in Vorbereitung.

⁷⁾ C. Krüger, G. Müller, A. Jiang, R. Boese, G. Seidel, R. Köster, *Chem. Ber.*, Manuskript in Vorbereitung.

⁸⁾ R. Köster, Organobor-Phosphor- und -Arsen-Verbindungen, in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/3b (R. Köster, Ed.), S. 386ff., Thieme, Stuttgart 1983.

- ⁹⁾ M. Drieß, W. Siebert, X. Int. Conf. Phosphorus Chemistry, Bonn 1986.
- ¹⁰⁾ M. Drieß, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **99** (1987) 789; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 781.
- ¹¹⁾ R. Köster, G. Seidel, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **121** (1988) 709.
- ¹²⁾ R. Davis, L. A. P. Kane-Maguire, Chromium Compounds with η^2 - η^8 Carbon Ligands, in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (G. Wilkinson, F. G. A. Stone, Eds.), Vol. 3, S. 954–956, Pergamon Press, London 1982.
- ¹³⁾ R. Davis, L. A. P. Kane-Maguire, Tungsten Compounds with η^2 - η^8 Carbon Ligands, in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (G. Wilkinson, F. G. A. Stone, Eds.), Vol. 3, S. 1322–1326, Pergamon Press, London 1982.
- ¹⁴⁾ Vgl. R. Köster, Umwandlung von Organobor-Verbindungen, in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/3c (R. Köster, Ed.), S. 359, Thieme, Stuttgart 1984.
- ¹⁵⁾ J. Feilong, T. P. Fehlner, A. L. Rheingold, *Angew. Chem.* **100** (1988) 400; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 424.
- ¹⁶⁾ R. Köster, G. Seidel, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1955, nachstehend.
- ¹⁷⁾ B. Wrackmeyer, R. Köster, Analytik der Organobor-Verbindungen, in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/3c (R. Köster, Ed.), S. 384, Thieme, Stuttgart 1984; Hinweis auf die GC-Trennung der isomeren $(OC)_3Fe-\eta^4-(3\text{-Isopropenyl})-C_2SiNB-\pi$ -Komplexe.
- ¹⁸⁾ Bei *endo/exo*- $(OC)_3Ru-\eta^4-1b$ läßt sich die Isomerisierung ^{13}C -NMR-spektroskopisch nachweisen (April 1985): R. Köster, G. Seidel, R. Mynott, unveröffentlicht.
- ¹⁹⁾ H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, ^{13}C -NMR-Spektroskopie, Thieme, Stuttgart 1984.
- ²⁰⁾ Vgl. Lit.¹⁷⁾, S. 405 ff.
- ²¹⁾ B. Wrackmeyer, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **20** (1988) 61.
- ²²⁾ R. Köster, G. Seidel, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **120** (1987) 669.
- ²³⁾ R. Köster, G. Seidel, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **121** (1988) 597.
- ²⁴⁾ R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.*, Manuskript in Vorbereitung.
- ²⁵⁾ Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturen von $(OC)_3Cr-\eta^1-1a$ und von *meso*- $Ni(\eta^4-1a)_2$ können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53162, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- ²⁶⁾ G. M. Sheldrick, SHELXTL-PLUS, Ein komplettes Programmsystem zum Lösen, Verfeinern und Darstellen von Kristallstrukturen aus Beugungsdaten, Universität Göttingen 1985.
- ²⁷⁾ ^{27a)} MS-Daten: D. Henneberg, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr. — ^{27b)} NMR-Kartei, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr. — ^{27c)} Messungen bei der Chemischen Fabrik Pfersee GmbH in D-8900 Augsburg. — ^{27d)} Vgl. H.-D. Scharf, J. Fleischhauer, J. Aretz, Apparative Hilfsmittel zur Ausführung photochemischer Reaktionen, in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. IV/5a, S. 41 ff., Thieme, Stuttgart 1975.
- ²⁸⁾ ^{28a)} D. P. Burum, R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **39** (1980) 163. — ^{28b)} G. A. Morris, *J. Magn. Reson.* **41** (1980) 185.
- ²⁹⁾ $(CH_3CN)_3Mo(CO)_3$ und $(CH_3CN)_3W(CO)_3$ wurden wie $(CH_3CN)_3Cr(CO)_3$ ²³⁾ hergestellt.
- ³⁰⁾ K. Jonas, *Adv. Organomet. Chem.* **19** (1981) 97, dort S. 114.
- ³¹⁾ B. Bogdanović, M. Kröner, G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.* **699** (1966) 1.

[123/88]