

# Darstellung und Ligandeneigenschaften von 1,3-Dihydro-1,3-diborapentafulven-Derivaten

Volker Schäfer, Hans Pritzkow und Walter Siebert\*

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

Eingegangen am 6. September 1988

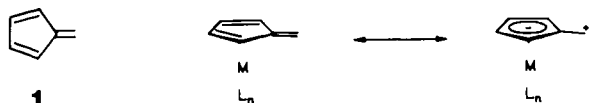
**Keywords:** Chromium complexes, tetracarbonyl / 1,3-Dihydro-1,3-diborapentafulvene derivatives / Molybdenum complexes, tetracarbonyl / Nickel sandwich complexes

Die Umsetzungen von (*Z*)-Bis(dichloroboryl)alkenen **5** mit 2-Methyl-1,1-bis(trimethylstannyl)-1-propen (**6**) ergeben die 1,3-Dihydro-1,3-diborapentafulvene **2a–c**. In **2c** werden die Chloratome durch  $N(CH_3)_2$ ,  $N(C_2H_5)_2$  und  $CH_3$  unter Bildung von **2d–f** ersetzt. Das Lewis-acide Methylderivat **2f** reagiert mit  $Cr(CO)_6$ ,  $Mo(CO)_6$  und  $Ni(C_3H_5)_2$  zu den Einkernkomplexen **7a**, **7b** und **8**. Der Tetracarbonylchromkomplex **7a** bildet mit Triethylphosphan das zwitterionische Additionsprodukt **9**. Röntgenstrukturanalysen von **7b** und **9** zeigen, daß der Heterocyclus in **7b** stärker als in **9** gefaltet ist.

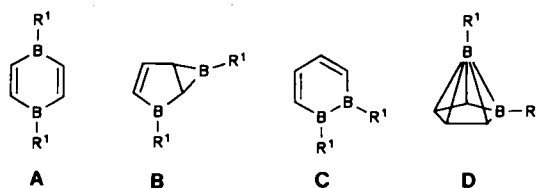
## Synthesis and Ligand Properties of 1,3-Dihydro-1,3-diborapentafulvene Derivatives

Reactions of (*Z*)-bis(dichloroboryl)alkenes **5** with 2-methyl-1,1-bis(trimethylstannyl)-1-propene (**6**) yield the 1,3-dihydro-1,3-diborapentafulvenes **2a–c**. In **2c** the chlorine atoms are substituted by  $N(CH_3)_2$ ,  $N(C_2H_5)_2$ , and  $CH_3$ , respectively, with formation of **2d–f**. The Lewis-acidic methyl derivative **2f** reacts with  $Cr(CO)_6$ ,  $Mo(CO)_6$ , and  $Ni(C_3H_5)_2$  to yield the complexes **7a**, **7b**, and **8**, respectively. The tetracarbonylchromium complex **7a** forms the zwitter-ionic addition product **9** with triethylphosphane. The X-ray structure analyses of **7b** and **9** show that the heterocycle in **7b** is bent more than in **9**.

Fulvene **1** sind wegen ihrer gekreuzt konjugierten Doppelbindungen interessante Liganden in der Übergangsmetall-Komplexchemie<sup>1)</sup>. Charakteristisch für die Bindungsverhältnisse vieler Fulvenmetall-Komplexe ist die Mesomerie zwischen der Triolefin- und der dipolaren Struktur, die auch für freies Fulven formuliert wird<sup>2)</sup>.



hexadiene **A** dar, die in die Carborane **D** umlagern<sup>4)</sup>. Weitere Isomere sind das 1,2-Dibora-3,5-cyclohexadien **C**<sup>5a)</sup> ( $R^1 = NMe_2$ ) und das 2,6-Diborabicyclo[3.1.0]hex-3-en **B**<sup>5b)</sup> [ $R^1 = N(iPr)_2$ ]. Wir berichten hier über Darstellung, Struktur und Ligandeneigenschaften von 1,3-Dihydro-1,3-diborapentafulven-Derivaten **2**<sup>6)</sup>.



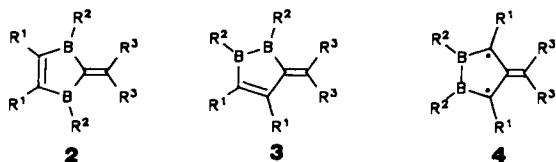
## Ergebnisse

### Darstellung und Reaktionen

Durch Umsetzung der (*Z*)-Bis(dichloroboryl)alkene<sup>7)</sup> **5a–c** bei  $-10^\circ C$  mit 2-Methyl-1,1-bis(trimethylstannyl)-1-propen (**6**)<sup>8)</sup> entstehen mit bis zu 75% Ausbeute **2a–c**. Gebildetes Chlortrimethylstannan läßt sich absublimieren und erneut zur Darstellung von **6** verwenden.

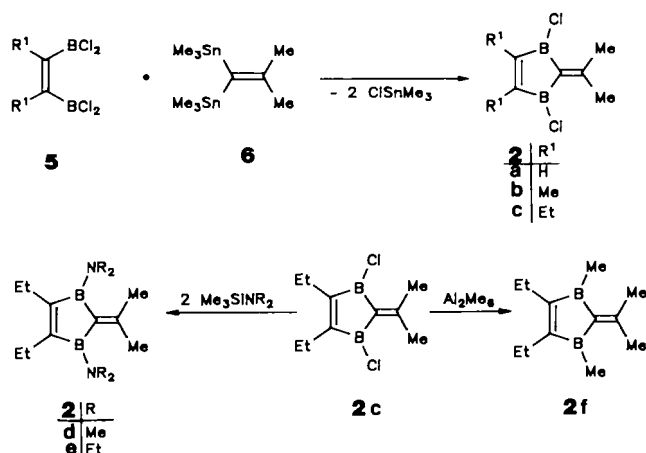
Die 1,3-Dihydro-1,3-diborapentafulvene **2a–c** zeichnen sich durch extreme Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff und Wasser aus. Während **2c** mehrere Wochen unter  $N_2$ -Schutz stabil ist, reagieren **2a** und **2b** innerhalb weniger Stunden zu polymeren Produkten. In **2c** ermöglichen die reaktiven B–Cl-Funktionen die Darstellung der Derivate **2d–f**. Die Umsetzung von **2c** mit  $Me_3SiNMe_2$  bzw.  $Me_3SiNEt_2$  in Pentan liefert bei Raumtemperatur die Aminoderivate **2d** bzw. **2e**. Mittels  $AlMe_3$  werden in **2c** die Cl-Atome

Ein Ersatz von zwei Kohlenstoffatomen in **1** durch Bor führt formal zu den Dihydrodiborapentafulvenen **2**, **3** und **4**, von denen letzteres als Diradikal (ein B–B-überbrücktes Trimethylenmethan) nicht existent, sondern im Metallkomplex stabilisierbar sein sollte. Dihydrodiborapentafulvene stellen elektronenarme Heterocyclus dar, die als Vierelektronendonatoren (endo- und exocyclische Doppelbindung) durch ihre Alkylbor-Gruppen hohe Akzeptoreigenschaften besitzen.



Unser Interesse an diesen Heterocyclus beruht auf ihrer engen strukturellen Beziehung zu Pentafulven und zu 2,3-Dihydro-1,3-diborol<sup>3)</sup>. Zudem stellen Dihydroborapentafulvene Isomere der labilen 1,4-Dialkyl-1,4-dibora-2,5-cyclo-

durch Methylgruppen unter Bildung von **2f** substituiert. Längeres Erhitzen des pyrophoren **2f** unter Stickstoff auf 120°C bewirkt Umlagerung zu einem Carboran, dessen <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum zwei Signale bei  $\delta = 16.6$  und  $-45.4$  zeigt.



Die <sup>1</sup>H- und <sup>11</sup>B-NMR-Daten von **2a–f** sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die Substitution der Ethylgruppen in 4,5-Stellung bei **2c** durch Methyl (**2b**) bzw. Wasserstoff (**2a**) zeigt, daß die chemische Verschiebung der Methylgruppen am exocyclischen C6-Atom sowie der Boratome kaum beeinflusst wird. Eine vergleichende Betrachtung der Derivate **2c–f** bezüglich  $\delta^1\text{H}$  (6-CH<sub>3</sub>) und <sup>11</sup>B gibt Informationen über die elektronischen Verhältnisse im Ring. Bei dem Chlorderivat **2c** und dem Methylderivat **2f** sind die Protonen entschirmt, bei **2d** und **2e** am besten abgeschirmt. Im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum findet man bei den Aminoverbindungen **2d** und **2e** die größte Hochfeldverschiebung. Durch die (B–N) $\pi$ -Wechselwirkung wird eine Rotationsbarriere hervorgerufen, so daß im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zwei Signale bzw. Signalgruppen für die am Stickstoff gebundenen Methyl- bzw. Ethylgruppen auftreten.

Für die Methylenprotonen der Ethylgruppen an C4,5 tritt anstelle des Quartetts in **2f** sowohl in **2d** als auch in **2e** ein breites Multiplett auf. Dies legt nahe, daß der Ring in den Aminoderivaten nicht planar ist. In den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von **2b–f** (Tab. 2) findet man bei Raumtemperatur jeweils ein scharfes charakteristisches Signal für das exocyclische

Tab. 1. <sup>1</sup>H- und <sup>11</sup>B-NMR-Daten<sup>a)</sup> der 1,3-Dihydro-1,3-diborapentafulvene **2** (LM = Lösungsmittel)

<b>2</b>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Me	<sup>11</sup> B	LM
<b>a</b>	H	Cl	7.20 (s)		2.12 (s)	62.0	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>
<b>b</b>	CH <sub>3</sub>	Cl	2.00 (s)		2.05 (s)	62.2	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>
<b>c</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	0.95 (t) 2.25 (q)		2.15 (s)	62.6	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>
<b>d</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	NMe <sub>2</sub>	0.95 (t) 2.32 (m)	2.80 (s), 2.88 (s)	1.72 (s)	39.9	CDCl <sub>3</sub>
<b>e</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	NEt <sub>2</sub>	1.02 (t) 3.13 (m)	1.03 (t), 1.08 (t) 2.28 (m), 2.55 (m) 3.12 (m), 3.40 (m)	1.42 (s)	38.5	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>
<b>f</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Me	0.98 (t) 2.34 (q)	1.08 (s)	1.99 (s)	68.6	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>

<sup>a)</sup>  $\delta$  gegen Me<sub>4</sub>Si bzw. Et<sub>2</sub>O–BF<sub>3</sub>.

Tab. 2. <sup>13</sup>C-NMR-Daten<sup>a)</sup> der 1,3-Dihydro-1,3-diborapentafulvene **2** (LM = Lösungsmittel)

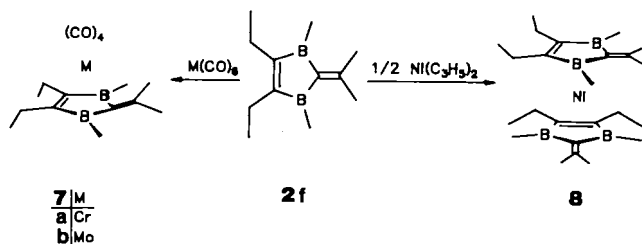
<b>2</b>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Me	C4,5	C2	C6	LM
<b>b</b>	23.5		26.4	166		175.4	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>
<b>c</b>	14.1 21.8		26.6	176	167	172.3	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>
<b>d</b>	14.0 24.3	38.8 44.4	25.8	167	153	128.0	CDCl <sub>3</sub>
<b>e</b>	15.2 23.3	15.4, 16.2 41.8, 44.8	26.7	156	166	124.8	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>
<b>f<sup>b)</sup></b>	14.7 22.2	7.4	26.4	179.3	151.8	154.6	[D <sub>8</sub> ]Toluol

<sup>a)</sup>  $\delta$  gegen Me<sub>4</sub>Si. — <sup>b)</sup> Bei  $-45^\circ\text{C}$ .

C6-Atom, das in den Derivaten **2d** und **2e** am stärksten abgeschirmt ist. Das <sup>13</sup>C-Signal des diborylierten C2-Atoms ist wegen des Quadrupoleffekts der Boratome bei Raumtemperatur als verbreitertes Signal bzw. gar nicht zu beobachten (vgl. **2b**). Erst durch Abkühlen auf  $-45^\circ\text{C}$  wird die chemische Verschiebung für das C2-Atom in **2c** gefunden. Die monoborylierten C-Atome der Ringdoppelbindung erscheinen ebenfalls als verbreitertes Signal.

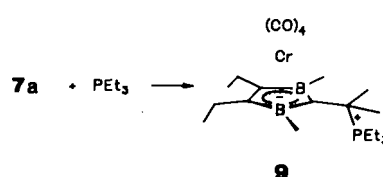
#### Ligandeneigenschaften

Die Umsetzung von **2f** mit Cr(CO)<sub>6</sub> bzw. Mo(CO)<sub>6</sub> in siedendem Toluol führt zur Bildung des orangefarbenen **7a** bzw. gelben **7b** (85 bzw. 69% Ausbeute). Während **7a** langsam unter CO-Abspaltung zerfällt, ist **7b** mehrere Monate stabil. Der Nickel-Sandwichkomplex **8** wird durch Umsetzung von **2f** mit Ni(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> im Verhältnis 2:1 erhalten. **8** ist bei Raumtemperatur labil und bildet schwarze polymere Produkte.



#### Addition von Triethylphosphan an **7a**

Die an Fulventricarbonylchrom-Komplexen<sup>9)</sup> untersuchte Anlagerung von Triethylphosphan an das exocyclische C6-Atom läßt sich auf den Tetracarbonyl(1,3-dihydro-1,3-diborapentafulven)chrom-Komplex **7a**, jedoch nicht auf **7b** übertragen. Der hellgrüne zwitterionische Komplex **9** fällt bei Zugabe des Triethylphosphans zu einer Lösung von **7a** in Pentan mit 92% Ausbeute an.



**Spektroskopische Daten der Komplexe 7–9**

Die <sup>1</sup>H-, <sup>11</sup>B- und <sup>31</sup>P-NMR Daten von 7–9 sind in Tab. 3 aufgeführt. In allen <sup>1</sup>H-NMR-Spektren findet man für die Ethylgruppen die erwarteten ABX<sub>3</sub>-Spinsysteme mit Multipletts für die AB-Teile und Triplets für den X<sub>3</sub>-Teil. Für die BCH<sub>3</sub>- und 6-CH<sub>3</sub>-Protonen wird im Vergleich zu 2f eine Hochfeldverschiebung beobachtet, die besonders in 8 markant ist. Die Resonanzen der 6-CH<sub>3</sub>-Protonen in 9 spalten durch Kopplung mit dem Phosphor-Kern zum Dublett auf. Ebenso findet man in 9 infolge der Phosphorkopplung ein Oktett für die PCH<sub>2</sub>-Protonen und ein Sextett für die PCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-Protonen. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 8 sind die beiden Bor-Methyl-Gruppen des 1,3-Diborapentafulvens nicht äquivalent und ergeben zwei Signale. Dies spricht für eine *gauche*-Anordnung der beiden 1,3-Diborapentafulvenringe, wie sie auch für einen Bis(2,3-dihydro-1,3-diborol)nikkel-Komplex durch eine Röntgenstrukturanalyse gefunden wurde<sup>10</sup>. Die Ethylgruppen an C4 und C5 sowie die Methylgruppen an C6 sind ebenfalls nicht äquivalent.

Tab. 3. <sup>1</sup>H-, <sup>11</sup>B- und <sup>31</sup>P-NMR-Daten<sup>a)</sup> der Metallkomplexe 7–9

	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	BCH <sub>3</sub>	6-CH <sub>3</sub>	PEt <sub>3</sub>	<sup>11</sup> B	<sup>31</sup> P
<b>7a</b>	1.05 (t) 1.87 (m), 2.20 (m)	0.91 (s)	1.52 (s)		34.0	
<b>7b</b>	1.08 (t) 2.13 (m), 2.22 (m)	0.98 (s)	1.65 (s)		37.2	
<b>8</b>	1.18 (t), 1.20 (t) 1.9 (m), 2.1 (m)	0.46 (s) 0.51 (s)	1.88 (s) 2.02 (s)		31.3 32.8	
<b>9<sup>b)</sup></b>	0.94 (t) 1.69 (m), 2.03 (m)	0.81 (s)	1.18 (d)	1.39 (sext) 2.24 (okt)	26.6	48.1

<sup>a)</sup> δ gegen Me<sub>4</sub>Si bzw. Et<sub>2</sub>O–BF<sub>3</sub>, Lösungsmittel C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>. – <sup>b)</sup> Lösungsmittel CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>.

Die <sup>11</sup>B-Werte für 7a, 7b und 8 liegen im erwarteten Bereich. In 9 wird aufgrund erhöhter Ladungsdichte am Bor der kleinste δ-Wert gefunden. Das <sup>31</sup>P-Signal in 9 ist im Vergleich zum freien Phosphan Tieffeld-verschoben, da der Phosphor vom dreibindigen ungeladenen Zustand in den vierbindigen positiv geladenen Phosphoniumzustand übergeht.

In den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von 7a und 7b (s. Tab. 4) sind die C<sub>4,5</sub>-Atome gegenüber dem freien 1,3-Diborapentafulven 2f besser abgeschirmt. Für C<sub>6</sub> in 7a und 7b wird in etwa die gleiche chemische Verschiebung wie im unkomplexierten 1,3-Diborapentafulven 2f gefunden (s. Tab. 2). Die Resonanzen diborylierter C<sub>2</sub>-Atome sind wegen des Quadrupoleffektes benachbarter Borkerne nicht beobachtbar. 8 und 9 lassen infolge Zersetzung keine <sup>13</sup>C-NMR-Untersuchungen zu.

In den IR-Spektren der Komplexe 7a, 7b und 9 werden jeweils vier CO-Banden gefunden. Im EI-Massenspektrum treten die Molekülpeaks für 7a, 7b bzw. 8 mit 3.2, 34.1 bzw. 7.7% rel. Intensität auf. Die Massenspektren von 7a und 7b sind gekennzeichnet durch sukzessive Abspaltung von CO-Gruppen. In 9 wird wegen der leichten Abspaltung von Triethylphosphan nur der [M<sup>+</sup> – P(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]-Peak erhalten (2% rel. Int.).

Tab. 4. <sup>13</sup>C-NMR-Daten<sup>a)</sup> der Metallkomplexe 7a und 7b

	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	BCH <sub>3</sub>	6-CH <sub>3</sub>	C <sub>4,5</sub>	C <sub>6</sub>	CO
<b>7a</b>	15.5 22.4	3.3	28.1	140	157.2	218.0, 219.2, 228.0
<b>7b</b>	16.1 22.6	1.3	28.3	139	150.3	211.1, 211.4, 217.3

<sup>a)</sup> δ gegen Me<sub>4</sub>Si, Lösungsmittel C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

**Strukturen der Komplexe 7b und 9**

In den Strukturen der beiden Komplexe 7b und 9 (Abb. 1 und 2) erkennt man die verzerrt oktaedrische Koordination des Molybdän- bzw. Chromatoms durch vier Carbonylgruppen und das Diborapentafulven, das zwei Koordinationsstellen besetzt, wobei die Metalle aber in unterschiedlicher Weise an den Ring gebunden sind.

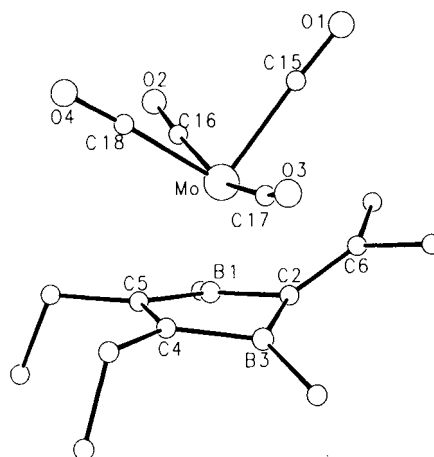


Abb. 1. Molekülstruktur von 7b

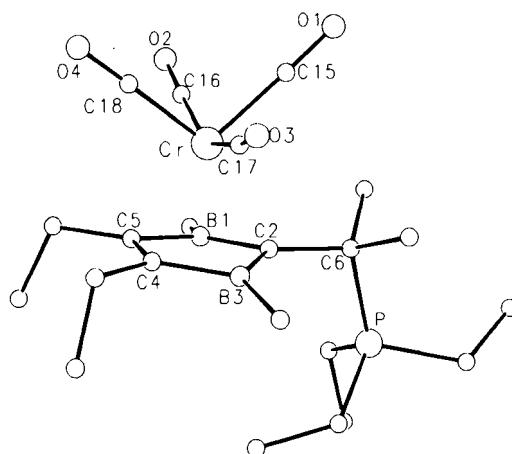


Abb. 2. Molekülstruktur von 9

In 7b ist das Molybdän an den Ring η<sup>6</sup>-gebunden. Der Abstand des exocyclischen Kohlenstoffatoms C<sub>6</sub> des Diborapentafulvens zum Molybdän erscheint mit 2.71 Å relativ lang für eine Bindung. Berücksichtigt man aber, daß die Bindung zum Molybdän über die π-Elektronen der Doppelbindung

zustandekommt und berechnet den Abstand zur Mitte der Bindung C2–C6, so erhält man mit 2.43 Å einen Wert, der im Bereich des Abstandes zwischen dem Mittelpunkt der C4–C5 Doppelbindung und dem Molybdän (2.36 Å) liegt. Die Anordnung der Doppelbindungen im Diborapentafulven ist für eine Koordination an ein Metallatom ungünstig und läßt einen kürzeren Mo–C6-Abstand nicht zu. Nur durch eine Faltung des Fulvens kann der Abstand zum Molybdän verringert werden. Abb. 3 zeigt die zweifache Windung des Fulvens um 20.1° entlang der Linie B1–B3 und um 17.3° an C2.

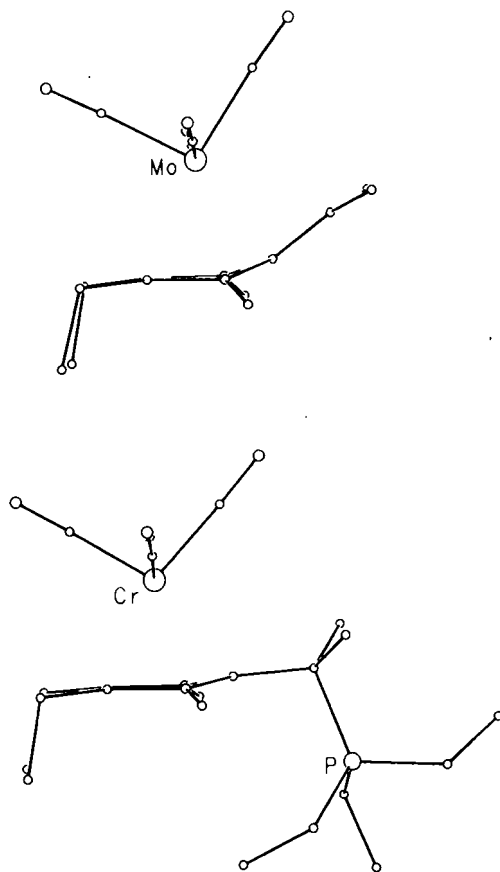


Abb. 3. Seitenansicht von **7b** (oben) und **9** (unten)

Ein Vergleich mit der Struktur von **9** bestätigt die  $\eta^6$ -Koordination. In **9** ist das Chrom nur  $\eta^5$ -gebunden, wie man aus dem für eine Bindung zu großen Abstand vom Chrom zu C6 (3.42 Å) und auch zum Mittelpunkt der C2–C6-Bindung (2.81 Å) schließen kann. Die Faltung des Rings entlang B1–B3 beträgt nur 11.8°, und die Bindung C2–C6 ist um 6.6° aus der Ebene durch B1C2B3 vom Metall weg abgewinkelt. Das Metallatom liegt hier auch nahezu (slip: 0.04 Å zu C4, C5 hin) über dem Mittelpunkt des Fünfrings, während es in **7b** um 0.1 Å zu C2 hin verschoben ist.

In beiden Strukturen liegen das Metallatom, C2, C6, C15, C18 und der Mittelpunkt der Doppelbindung C4–C5 in einer Ebene (+0.003 Å), die senkrecht zur Ebene durch das Metallatom, C16 und C17 steht. Die Abstände vom Metallatom zu C15 und C18 (*trans*-ständig zu C4–C5 oder C2–C6 bzw. C2) sind in beiden Strukturen 0.04–0.05 Å

kürzer als die zu C16 und C17. Abgesehen von der drastischen Aufweitung der C2–C6-Bindung durch die Anlage des Phosphors in **9** und der oben erwähnten Änderung des Faltungswinkels läßt sich bei den Abständen im Diborapentafulven nur für die C2–B1(3)-Bindungen eine geringfügige Veränderung in **7b** (1.58 Å) gegenüber **9** (1.54 Å) feststellen.

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

## Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter nachgereinigtem Stickstoff durchgeführt. – NMR-Spektren: Bruker AC-200, Jeol FX-90. – C,H-Analysen wurden im Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg durchgeführt. – Die Darstellung der (*Z*)-Bis(dichlorboryl)alkene **5<sup>7</sup>** und des 2-Methyl-1,1-bis(trimethylstannyl)-1-propens (**6**)<sup>8</sup> erfolgte nach Literaturvorschrift.

**1,3-Dichlor-1,3-dihydro-6,6-dimethyl-1,3-diborapentafulven (2a)**: Zu 2.6 g (6.9 mmol) **6** in 50 ml Toluol werden bei –10°C unter Rühren 1.3 g (6.9 mmol) **5a** in 25 ml Toluol getropft. Nach 2 h wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand auf 20°C erwärmt, Chlortrimethylstannan bei 10<sup>–2</sup> Torr absublimiert und **2a** bei 28°C/10<sup>–3</sup> Torr destilliert. Ausb. 0.54 g (3.12 mmol, 46%). – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 2.12 (s, 6H, 6-CH<sub>3</sub>), 7.2 (s, 2H, –CH=CH–). – <sup>11</sup>B-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 62.0.

**1,3-Dichlor-1,3-dihydro-4,5,6,6-tetramethyl-1,3-diborapentafulven (2b)**: Durchführung analog zu **2a**. Aus 2.45 g (6.42 mmol) **6** in 40 ml Toluol und 1.4 g (6.42 mmol) **5b** in 10 ml Toluol werden 0.40 g (2.0 mmol, 31%) **2b**, Sdp. 40°C/10<sup>–3</sup> Torr, isoliert. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 2.0 (s, 6H), 2.05 (s, 6H). – <sup>11</sup>B-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 62.2. – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 23.5 (CH<sub>3</sub>C), 26.4 (6-CH<sub>3</sub>), 166 (C4,5), 175.4 (C6).

**1,3-Dichlor-4,5-diethyl-1,3-dihydro-6,6-dimethyl-1,3-diborapentafulven (2c)**: Durchführung analog zu **2a**. Aus 18.6 g (48.6 mmol) **6** in 150 ml Toluol und 12 g (48.6 mmol) **5c** in 50 ml Toluol werden 9.6 g (42.1 mmol, 87%) **2c**, Sdp. 55°C/10<sup>–3</sup> Torr, isoliert. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 0.96 [t, 6H, <sup>3</sup>J(HH) = 7.6 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>], 2.15 (s, 6H, 6-CH<sub>3</sub>), 2.25 (q, 4H, CH<sub>2</sub>). – <sup>11</sup>B-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 62.6. – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 14.1 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 21.8 (CH<sub>2</sub>), 26.6 (6-CH<sub>3</sub>), 167 (C2), 172.3 (C6), 176 (C4,5, br.). – EI-MS: *m/z* (%) = 228 (M<sup>+</sup>, 100), 213 (M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>, 34.2), 198 (M<sup>+</sup> – 2CH<sub>3</sub>, 9.9), 36 (HCl<sup>+</sup>, 10.9).

**1,3-Bis(dimethylamino)-4,5-diethyl-1,3-dihydro-6,6-dimethyl-1,3-diborapentafulven (2d)**: Zu 2.0 g (8.77 mmol) **2c** in 25 ml Pentan wird bei 0°C eine Lösung von (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in 25 ml Pentan getropft. Es bildet sich ein weißer Niederschlag, der sich nach ca. 1 h Erhitzen unter Rückfluß wieder auflöst. Nach 2 h werden Pentan und (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl i. Vak. entfernt und **2d** bei 72°C/10<sup>–3</sup> Torr destilliert. Ausb. 1.53 g (6.2 mmol, 72%). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.95 [t, 6H, <sup>3</sup>J(HH) = 7.5 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>], 1.72 (s, 6H, 6-CH<sub>3</sub>), 2.2 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.4 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.8 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>), 2.88 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>). – <sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 39.9. – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 14.0 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 24.3 (CH<sub>2</sub>), 25.8 (6-CH<sub>3</sub>), 38.8 (NCH<sub>3</sub>), 44.4 (NCH<sub>3</sub>), 128 (C6), 153 (C2, br.), 167 (C4,5, br.). – EI-MS: *m/z* (%) = 246 (M<sup>+</sup>, 15.5), 231 (M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>, 18.9), 44 [N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>, 100].

**1,3-Bis(diethylamino)-4,5-diethyl-1,3-dihydro-6,6-dimethyl-1,3-diborapentafulven (2e)**: Durchführung analog zu **2d**. Aus 0.52 g (2.3 mmol) **2c** in 10 ml Pentan und 0.67 g (4.6 mmol) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiN(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>

in 10 ml Pentan werden 0.23 g (0.76 mmol) **2e**, Sdp.  $96^{\circ}\text{C}/10^{-3}$  Torr, isoliert. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.02$  [t, 6H,  $^3J(\text{HH}) = 7.5$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ], 1.03 [t, 6H,  $^3J(\text{HH}) = 7.5$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ], 1.06 [t, 6H,  $^3J(\text{HH}) = 7.6$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ], 1.42 (s, 6H, 6- $\text{CH}_3$ ), 2.28 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.55 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.13 (q, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.12 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.40 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ). —  $^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 38.5$ . —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 15.2$  ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}$ ), 15.4 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$ ), 16.2 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$ ), 23.3 ( $\text{CH}_2\text{C}$ ), 26.7 (6- $\text{CH}_3$ ), 41.8 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ), 44.8 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ), 124.8 (C6), 156 (C4,5, br.), 166 (C2, br.). — EI-MS:  $m/z$  (%) = 302 ( $\text{M}^+$ , 14.6), 287 ( $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ , 5.9), 273 ( $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CH}_3$ , 14.6), 72 [ $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2^+$ , 13.4].

**4,5-Diethyl-1,3-dihydro-1,3,6,6-tetramethyl-1,3-diborapentafulven (2f)**: Zu 7.8 g (34.2 mmol) **2c** in 10 ml Pentan werden bei  $-60^{\circ}\text{C}$  unter Rühren 1.66 g (11.4 mmol)  $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$  in 100 ml Pentan getropft. Man erwärmt auf  $20^{\circ}\text{C}$ , filtriert, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und destilliert **2f** bei  $35^{\circ}\text{C}/10^{-3}$  Torr. Ausb. 5.3 g (28.2 mmol, 82%). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.98$  [t, 6H,  $^3J(\text{HH}) = 7.6$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ], 1.08 (s, 6H,  $\text{BCH}_3$ ), 1.99 (s, 6H, 6- $\text{CH}_3$ ), 2.34 (q, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ). —  $^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 68.6$ . —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ ,  $-45^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta = 7.4$  ( $\text{BCH}_3$ ), 14.7 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 22.2 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 26.4 (6- $\text{CH}_3$ ), 151.8 (C2), 154.6 (C6), 179.3 (C4,5). — EI-MS:  $m/z$  (%) = 188 ( $\text{M}^+$ , 2.6), 108 ( $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_9\text{B}$ , 53.1).

**Tetracarbonyl( $\eta^5$ -4,5-diethyl-1,3-dihydro-1,3,6,6-tetramethyl-1,3-diborapentafulven)chrom (7a)**: 0.26 g (1.18 mmol) Hexacarbonylchrom und 0.22 g (1.17 mmol) **2f** werden in 20 ml Toluol 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der rote Rückstand in Petrolether ( $40-60^{\circ}\text{C}$ ) über eine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Säule (5%  $\text{H}_2\text{O}$ ) chromatographiert. Man erhält **7a** als orangefarbene Fraktion, aus der im Petrolether bei  $-35^{\circ}\text{C}$  rote Blättchen kristallisieren. Ausb. 0.35 g (0.99 mmol, 85%), Schmp.  $63^{\circ}\text{C}$  (Zers.). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.91$  (s, 6H,  $\text{BCH}_3$ ), 1.05 [t, 6H,  $^3J(\text{HH}) = 7.7$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ], 1.52 (s, 6H, 6- $\text{CH}_3$ ), 1.87 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.20 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ). —  $^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 34.0$ . —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 3.3$  ( $\text{BCH}_3$ , br.), 15.5 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 22.4 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 28.1 (6- $\text{CH}_3$ ), 140 (C4,5, br.), 157.2 (C6), 218.0 (CO), 219.2 (2 CO), 228.0 (CO). — EI-MS:  $m/z$  (%) = 352 ( $\text{M}^+$ , 3.2), 324 ( $\text{M}^+ - \text{CO}$ , 4), 296 ( $\text{M}^+ - 2\text{CO}$ , 4.4), 268 ( $\text{M}^+ - 3\text{CO}$ , 25.3), 240 ( $\text{M}^+ - 4\text{CO}$ , 81.7). — IR (Pentan):  $\nu_{\text{CO}} = 2026.0$   $\text{cm}^{-1}$  (s), 1960 (s), 1936.5 (s), 1907.5 (s).

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{B}_2\text{CrO}_4$  (352.0) Ber. C 54.54 H 6.25  
Gef. C 53.90 H 6.48

**Tetracarbonyl( $\eta^5$ -4,5-diethyl-1,3-dihydro-1,3,6,6-tetramethyl-1,3-diborapentafulven)molybdän (7b)**: Durchführung analog zu **7a**. Aus 0.20 g (1.06 mmol) **2f** und 0.28 g (1.06 mmol) Hexacarbonylmolybdän erhält man 0.29 g (0.72 mmol, 69%) gelbe würfelförmige Kristalle von **7b**. Schmp.  $75^{\circ}\text{C}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.99$  (s, 6H,  $\text{BCH}_3$ ), 1.09 [t, 6H,  $^3J(\text{HH}) = 7.7$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ], 1.65 (s, 6H, 6- $\text{CH}_3$ ), 2.13 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.22 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ). —  $^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 37.2$ . —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.3$  ( $\text{BCH}_3$ , br.), 16.1 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 22.6 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 28.3 (6- $\text{CH}_3$ ), 138 (C4,5, br.), 150.3 (C6), 211.1 (CO), 211.4 (2 CO), 217.3 (CO). — EI-MS:  $m/z$  (%) = 396 ( $\text{M}^+$ , 34.1), 367 ( $\text{M}^+ - \text{CO}$ , 50.6), 338 ( $\text{M}^+ - 2\text{CO}$ , 71.8), 309 ( $\text{M}^+ - 3\text{CO}$ , 94.1), 289 ( $\text{M}^+ - 4\text{CO}$ , 60). — IR (Pentan):  $\nu_{\text{CO}} = 2029.0$   $\text{cm}^{-1}$  (s), 1964.0 (s), 1920.5 (s), 1909.5 (s).

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{B}_2\text{MoO}_4$  (395.6) Ber. C 48.48 H 5.55  
Gef. C 48.33 H 5.64

**Bis( $\eta^5$ -4,5-diethyl-1,3-dihydro-1,3,6,6-tetramethyl-1,3-diborapentafulven)nickel (8)**: Zu 0.20 g (1.06 mmol) **2f** in 30 ml Diethylether werden bei Raumtemp. 0.075 g (0.53 mmol)  $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$  in 10 ml Diethylether getropft. Anschließend wird 1 h gerührt, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der dunkelrote Rückstand mit Petrolether aufgenommen und über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (5%  $\text{H}_2\text{O}$ ) chromatographiert. Man

erhält **8** als dunkelrote Fraktion, aus der bei  $-35^{\circ}\text{C}$  kleine Kristallblättchen kristallisieren. Beim Sublimieren i. Hochvak. tritt Zersetzung zu schwarzen polymeren Produkten ein. Ausb. 0.16 g (0.37 mmol, 69%) **8**, Schmp.  $85^{\circ}\text{C}$  (Zers.). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.46$  (s, 6H,  $\text{BCH}_3$ ), 0.51 (s, 6H,  $\text{BCH}_3$ ), 1.18 [t, 6H,  $^3J(\text{HH}) = 7.4$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ], 1.20 [t, 6H,  $^3J(\text{HH}) = 7.4$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ], 1.88 (s, 6H, 6- $\text{CH}_3$ ), 1.92 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.00 (s, 6H, 6- $\text{CH}_3$ ), 2.12 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ). —  $^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 31.3$ , 39.8. — EI-MS:  $m/z$  (%) = 434 ( $\text{M}^+$ , 7.8), 246 ( $\text{M}^+ - \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{B}_2$ , 38.8), 188 ( $\text{M}^+ - \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{B}_2\text{Ni}$ , 5.2).

**Tetracarbonyl[4,5-diethyl-1,3-dihydro-1,3,6,6-tetramethyl-6-(triethylphosphonio)-1,3-diborapentafulven]chromat (9)**: Zu 0.15 g (0.43 mmol) **7a** in 50 ml Hexan tropft man unter Rühren eine Lösung von 50.2 mg (0.43 mmol) Triethylphosphan in 10 ml Hexan. Das ausfallende Addukt **9** wird abgesaugt, gründlich mit Hexan gewaschen und nach Trocknen aus Acetonitril umkristallisiert. Man erhält hellgrüne Nadeln von **9**, die in Acetonitril und Nitromethan gut, in Ether und  $\text{CHCl}_3$  kaum löslich und in Toluol, Benzol und Hexan unlöslich sind. Ausb. 185 mg (0.39 mmol, 92%), Schmp. ca.  $160^{\circ}\text{C}$  (langsame Schwarzfärbung). **9** spaltet i. Vak. das Phosphan leicht wieder ab. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta = 0.81$  (s, 6H,  $\text{BCH}_3$ ), 0.94 [t, 6H,  $^3J(\text{HH}) = 7.4$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ], 1.18 [d, 6H,  $^3J(\text{PH}) = 15.9$  Hz, 6- $\text{CH}_3$ ], 1.39 [sext, 9H,  $^3J(\text{HP}) = 16$  Hz,  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ ], 1.68 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.03 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.24 [okt, 6H,  $^2J(\text{HP}) = 10$  Hz,  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ ]. —  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta = 48.1$ . —  $^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta = 26.6$ . — EI-MS:  $m/z$  (%) = 352 [ $\text{M}^+ - \text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ , 2], 324 [ $\text{M}^+ - \text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ , CO, 4.3], 296 [ $\text{M}^+ - \text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ , 2 CO, 3.1], 268 [ $\text{M}^+ - \text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ , 3 CO, 23.2], 240 [ $\text{M}^+ - \text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ , 4 CO, 81.9].

$\text{C}_{22}\text{H}_{37}\text{B}_2\text{CrO}_4\text{P}$  (469.6) Ber. C 56.21 H 7.88  
Gef. C 54.98 H 7.75

**Röntgenstrukturanalysen**<sup>11)</sup>: **7b** kristallisiert in der rhombischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$  mit den Zellparametern  $a = 10.911(1)$ ,  $b = 11.299(1)$ ,  $c = 15.383(1)$  Å,  $V = 1896.5$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $d_{\text{calc}} = 1.387$   $\text{g cm}^{-3}$ . Die Intensitätsmessung wurde mit einem Zweikreisdiffraktometer (Mo- $K_{\alpha}$ -Strahlung,  $\omega$ -scan,  $6^{\circ} < 2\theta < 60^{\circ}$ ) durchgeführt. Gemessen wurden 3039 unabhängige Reflexe mit  $I > \sigma_f$ . Eine numerische Absorptionskorrektur  $\mu(\text{Mo-}K_{\alpha}) = 6.9$   $\text{cm}^{-1}$  wurde

Tab. 5. Atomparameter für  $(\text{CO})_4\text{Mo}[\text{C}_4\text{B}_2(\text{CH}_3)_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$  (**7b**)

Atom	x	y	z	$\bar{u}$
Mo	0.856540(11)	-0.02943(2)	0.536380(11)	0.037
B1	1.06523(19)	0.0068(2)	0.4646(2)	0.043
C2	1.04693(17)	0.0572(2)	0.55954(16)	0.039
B3	0.9641(2)	0.1700(2)	0.5473(2)	0.041
C4	0.90284(18)	0.1540(2)	0.45660(18)	0.041
C5	0.9592(2)	0.0617(2)	0.41003(15)	0.043
C6	1.0604(2)	-0.0064(3)	0.63603(18)	0.050
C7	1.1722(3)	-0.0707(4)	0.4254(3)	0.074
C8	1.1299(3)	-0.1226(3)	0.6407(2)	0.066
C9	0.0289(3)	0.0415(3)	0.72443(19)	0.069
C10	0.9523(3)	0.2845(3)	0.6052(3)	0.064
C11	0.8064(2)	0.2354(3)	0.4191(2)	0.055
C12	0.8614(3)	0.3478(3)	0.3808(3)	0.081
C13	0.9292(3)	0.0290(4)	0.31716(18)	0.061
C14	1.0064(4)	0.0969(4)	0.2529(3)	0.088
O1	0.8042(2)	-0.2004(2)	0.69276(15)	0.079
O2	0.9359(2)	-0.2682(2)	0.44359(19)	0.091
O3	0.6887(2)	0.1443(3)	0.6456(2)	0.099
O4	0.61545(18)	-0.0706(3)	0.4306(2)	0.098
C15	0.8200(2)	-0.1396(3)	0.63421(19)	0.053
C16	0.9159(3)	-0.1794(2)	0.4756(2)	0.055
C17	0.7546(2)	0.0874(3)	0.6062(2)	0.059
C18	0.7025(2)	-0.0567(3)	0.4710(2)	0.062

Tab. 6. Abstände (Å) und Winkel (°) für  $(\text{CO})_4\text{Mo}[\text{C}_4\text{B}_2(\text{CH}_3)_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$  (7b)

Mo - B1	2.563 (2)	Mo - C2	2.324 (2)
Mo - B3	2.546 (3)	Mo - C4	2.461 (2)
Mo - C5	2.469 (2)	Mo - C6	2.714 (3)
Mo - C15	1.994 (3)	Mo - C16	2.041 (3)
Mo - C17	2.033 (3)	Mo - C18	1.983 (3)
O1 - C15	1.146 (4)	O2 - C16	1.139 (4)
O3 - C17	1.139 (4)	O4 - C18	1.146 (4)
B1 - C2	1.580 (4)	B1 - C5	1.558 (3)
C2 - B3	1.574 (3)	C2 - C6	1.387 (4)
B3 - C4	1.558 (4)	C4 - C5	1.407 (3)
C16 - Mo	-C15 83.7 (1)	C17 - Mo	-C15 84.1 (1)
C17 - Mo	-C16 162.7 (1)	C18 - Mo	-C15 96.7 (1)
C18 - Mo	-C16 84.7 (1)	C18 - Mo	-C17 84.6 (1)
B1 - Mo	-C16 69.7 (1)	C2 - Mo	-C15 109.0 (1)
C2 - Mo	-C18 154.3 (1)	C4 - Mo	-C15 160.6 (1)
C4 - Mo	-C18 93.0 (1)	C5 - Mo	-C15 161.0 (1)
C5 - Mo	-C18 92.9 (1)	O1 - C15 - Mo	176.4 (2)
O2 - C16 - Mo	172.1 (2)	O3 - C17 - Mo	173.2 (2)
O4 - C18 - Mo	177.5 (3)	C5 - B1 - C2	105.1 (1)
B3 - C2 - B1	104.7 (2)	C6 - C2 - B1	125.7 (1)
C6 - C2 - B3	125.6 (2)	C4 - B3 - C2	105.0 (2)
C5 - C4 - B3	110.8 (1)	C4 - C5 - B1	110.2 (2)
C8 - C6 - C2	122.8 (2)	C9 - C6 - C2	123.8 (2)
C9 - C6 - C8	112.5 (2)		

Tab. 7. Atomparameter für  $(\text{CO})_4\text{Cr}[\text{C}_4\text{B}_2(\text{CH}_3)_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$  (9)

Atom	x	y	z	$\bar{u}$
Cr	0.44216(11)	0.0	0.49004(11)	0.048
P	0.8775(2)	0.13746(11)	0.89914(17)	0.048
B1	0.7002(9)	0.0646(5)	0.5203(8)	0.042
C2	0.6687(7)	0.0506(4)	0.6701(6)	0.041
B3	0.6728(10)	-0.0401(5)	0.6944(8)	0.048
C4	0.6706(7)	-0.0784(4)	0.5424(7)	0.045
C5	0.6852(7)	-0.0193(4)	0.4440(6)	0.048
C6	0.6601(7)	0.1132(4)	0.7867(6)	0.045
C7	0.7492(7)	0.1415(4)	0.4417(6)	0.059
C8	0.5735(8)	0.0844(4)	0.8974(6)	0.065
C9	0.5789(7)	0.1915(4)	0.7146(7)	0.058
C10	0.6895(10)	-0.0964(4)	0.8365(7)	0.072
C11	0.6689(8)	-0.1657(4)	0.5109(8)	0.071
C12	0.8405(10)	-0.2017(5)	0.5771(8)	0.113
C13	0.7008(8)	-0.0350(4)	0.2916(6)	0.063
C14	0.8787(8)	-0.0445(5)	0.2963(7)	0.088
C15	0.2814(8)	0.0590(4)	0.5354(7)	0.062
O1	0.1786(6)	0.0958(3)	0.5594(6)	0.093
C16	0.4084(8)	0.0783(5)	0.3428(7)	0.065
O2	0.3720(6)	0.1238(4)	0.2465(5)	0.105
C17	0.3692(8)	-0.0765(4)	0.6001(8)	0.068
O3	0.3057(7)	-0.1229(4)	0.6524(7)	0.120
C18	0.3216(8)	-0.0607(5)	0.3312(8)	0.068
O4	0.2492(6)	-0.0997(3)	0.2332(6)	0.099
C19	0.9791(8)	0.2008(4)	0.7995(7)	0.063
C20	1.1545(9)	0.2252(5)	0.8878(9)	0.088
C21	1.0019(8)	0.0499(4)	0.9614(7)	0.065
C22	1.0826(8)	0.0110(5)	0.8541(7)	0.077
C23	0.8880(8)	0.1861(4)	1.0751(6)	0.070
C24	0.7988(11)	0.2646(5)	1.0696(9)	0.095

durchgeführt. Kristallgröße 0.6 · 0.4 · 0.3 mm. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst. Die Verfeinerung (Nicht-Wasserstoffatome anisotrop, Wasserstoffatome isotrop, Methylgruppen als starre Gruppen, 259 Variabel) ergab  $R = 0.027$  und  $R_w = 0.025$  ( $w = 1/\sigma^2$ ). In Tab. 5 sind die Atomparameter, in Tab. 6 ausgewählte Abstände und Winkel aufgeführt.

9 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1$ , mit den Zellparametern  $a = 8.522(1)$ ,  $b = 16.882(3)$ ,  $c = 9.414(2)$  Å,  $\beta = 107.98(1)^\circ$ ,  $V = 1288$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $d_{\text{calc}} = 1.212$  gcm<sup>-3</sup>. Die Intensitätsmessung wurde mit einem Vierkreisdiffraktometer (Mo- $K_\alpha$ -Strahlung,  $\omega$ -scan,  $6^\circ < 2\theta < 50^\circ$ ) durchgeführt. Es wurden 1942 unabhängige Reflexe mit  $I > \sigma(I)$  gemessen. Eine empirische Absorptionskorrektur  $\mu(\text{Mo-}K_\alpha) = 5.2$  cm<sup>-1</sup> wurde durchgeführt. Kristallgröße 0.4 · 0.3 · 0.5 mm. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst. Die Verfeinerung (Nicht-Wasserstoffatome anisotrop, Wasserstoffatome isotrop, Methylgruppen als starre Gruppen, 301 Variable) ergab  $R = 0.061$ ,  $R_w = 0.031$  ( $w = 1/\sigma^2$ ). In Tab. 7 sind die Atomparameter, in Tab. 8 ausgewählte Abstände und Winkel aufgeführt.

Alle Berechnungen wurden mit dem Programmsystem SHELX 76<sup>12)</sup> durchgeführt.

Tab. 8. Abstände (Å) und Winkel (°) für  $(\text{CO})_4\text{Cr}[\text{C}_4\text{B}_2(\text{CH}_3)_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$  (9)

Cr - B1	2.391 (8)	Cr - C2	2.305 (5)
Cr - B3	2.385 (7)	Cr - C4	2.279 (6)
Cr - C5	2.267 (6)	Cr - C15	1.848 (8)
Cr - C16	1.873 (7)	Cr - C17	1.878 (8)
Cr - C18	1.842 (7)	B1 - C2	1.533 (10)
B1 - C5	1.576 (10)	C2 - B3	1.548 (10)
C2 - C6	1.541 (9)	B3 - C4	1.565 (10)
C4 - C5	1.393 (9)	C6 - C8	1.531 (10)
C6 - C9	1.548 (8)	C6 - P	1.874 (6)
C15 - O1	1.152 (9)	C16 - O2	1.154 (9)
C17 - O3	1.146 (10)	C18 - O4	1.146 (8)
P - C19	1.809 (7)	P - C21	1.807 (7)
P - C23	1.826 (7)		
C15 - Cr - C2	98.2 (2)	C15 - Cr - C4	155.3 (2)
C15 - Cr - C5	155.3 (2)	C16 - Cr - C15	80.5 (3)
C17 - Cr - C15	81.3 (3)	C17 - Cr - C16	153.2 (2)
C18 - Cr - C2	159.1 (2)	C18 - Cr - C4	94.4 (2)
C18 - Cr - C5	94.5 (2)	C18 - Cr - C15	102.7 (3)
C18 - Cr - C16	82.7 (3)	C18 - Cr - C17	82.4 (3)
C5 - B1 - C2	105.6 (5)	B3 - C2 - B1	106.6 (5)
C6 - C2 - B1	127.6 (5)	C6 - C2 - B3	125.3 (5)
C6 - C2 - B3	125.3 (5)	C4 - B3 - C2	106.3 (5)
C5 - C4 - B3	109.5 (5)	C4 - C5 - B1	110.6 (5)
C8 - C6 - C2	113.9 (5)	C9 - C6 - C2	112.7 (4)
C9 - C6 - C8	109.0 (5)	P - C6 - C2	107.2 (4)
P - C6 - C8	106.6 (3)	P - C6 - C9	106.9 (3)
O1 - C15 - Cr	178.0 (5)	O2 - C16 - Cr	173.2 (5)
O3 - C17 - Cr	171.1 (5)	O4 - C18 - Cr	178.5 (6)
C19 - P - C6	112.6 (2)	C21 - P - C6	112.5 (2)
C23 - P - C6	112.0 (3)		

## CAS-Registry-Nummern

2a: 117678-75-8 / 2b: 117678-76-9 / 2c: 112375-17-4 / 2d: 117678-77-0 / 2e: 117678-78-1 / 2f: 112375-18-5 / 5a: 18447-36-4 / 5b: 117678-79-2 / 5c: 112375-16-3 / 6: 103670-41-3 / 7a: 112375-19-6 / 7b: 112375-20-9 / 8: 117653-65-3 / 9: 117678-80-5 /  $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$ : 2083-91-2 /  $\text{Me}_3\text{SiNEt}_2$ : 996-50-9 /  $\text{Al}_2\text{Me}_6$ : 15632-54-9 /  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ : 12077-85-9 /  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ : 13007-92-6 /  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ : 13939-06-5 /  $\text{PEt}_3$ : 554-70-1

<sup>1)</sup> R. C. Kerber, D. J. Ehntholt, *Synthesis* 9 (1970) 449.

<sup>2)</sup> K. Hafner, K. H. Häfner, C. König, M. Kreuder, G. Ploss, G. Schulz, E. Sturm und K. H. Vöpel, *Angew. Chem.* 75 (1963) 35; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2 (1963) 123; P. Yates in H. Hart, G. J. Karabatsos, *Advances in Alicyclic Chemistry*, Bd. 2, S. 59, Academic Press, New York 1968; D. Lloyd, *Non-benzenoid Conjugated Carbocyclic Compounds*, S. 46, Elsevier, Amsterdam 1984.

<sup>3)</sup> W. Siebert, *Angew. Chem.* 97 (1985) 924; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 943 und dort zitierte Literatur.

- <sup>4)</sup> G. E. Herberich in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Bd. 1, S. 399f., Pergamon Press, Oxford 1982; G. E. Herberich, B. Heßner, *Chem. Ber.* **115** (1982) 3115.
- <sup>5)</sup> <sup>5a)</sup> G. E. Herberich, H. Ohst, H. Mayer, *Angew. Chem.* **96** (1984) 975; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 969. — <sup>5b)</sup> G. E. Herberich, B. Heßner, M. Hostalek, *Angew. Chem.* **98** (1986) 637; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 637.
- <sup>6)</sup> V. Schäfer, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **100** (1988) 272; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 299.
- <sup>7)</sup> <sup>7a)</sup> T. D. Coyle, J. J. Ritter, *Adv. Organomet. Chem.* **10** (1972) 237. — <sup>7b)</sup> M. Hildenbrand, *Dissertation*, Universität Heidelberg, 1986.
- <sup>8)</sup> T. N. Mitchell, W. Reimann, *Organometallics* **5** (1986) 1991.
- <sup>9)</sup> O. Koch, F. Edelmann, U. Behrens, *Chem. Ber.* **115** (1982) 1313.
- <sup>10)</sup> T. Kuhlmann, H. Pritzkow, U. Zenneck, W. Siebert, *Angew. Chem.* **96** (1984) 994; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 965.
- <sup>11)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52712 für **7b** und CSD-53378 für **9**, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- <sup>12)</sup> G. M. Sheldrick, SHELX 76, *A Program for Crystal Structure Determination*, Univ. of Cambridge, England 1976.

[240/88]