

# Darstellung, Struktur und Komplexierung von 2,2',5,5'-Tetrahydro-1,1'-bi(1*H*-1,2,5-phosphadiborol)-Derivaten

Matthias Drieß, Pascal Frankhauser, Hans Pritzkow und Walter Siebert\*

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

Eingegangen am 11. Dezember 1990

**Key Words:** 1*H*-1,2,5-Phosphadiboroles, dihydro- / 1,1'-Bi(1*H*-1,2,5-phosphadiborole) / Chromium complexes / Iron complexes

## Synthesis, Structure, and Complexation of 2,2',5,5'-Tetrahydro-1,1'-bi(1*H*-1,2,5-phosphadiborole) Derivatives

Reactions of (*Z*)-1,2-diborylethenes [HC–B(Cl)R]<sub>2</sub> with LiPH<sub>2</sub> and LiP(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> lead to the 2,5-dihydro-1*H*-1,2,5-phosphadiboroles **1a–d** in good yields. **1a, b** react with (Me<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>Hg to give yellow **2a** (56%) and **2b** (90%), which are also obtained from **1c, d** and TiCl<sub>4</sub> or C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>, respectively. The constitution of **2b** is established by an X-ray structure analysis. **2a** reacts

with Cr(CO)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub> to yield the bis(pentacarbonyl)chromium complex **4a**, whereas **2b** and Fe(CO)<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>)<sub>2</sub> form the bis(tricarbonyliron) complex **5b**. Spectroscopic studies and X-ray structure analyses of **4a** and **5b** show that in **4a** the chromium atom is η<sup>1</sup>-bound to phosphorus, whereas in **5b** the iron interacts with all atoms of the folded C<sub>2</sub>B<sub>2</sub>P ring.

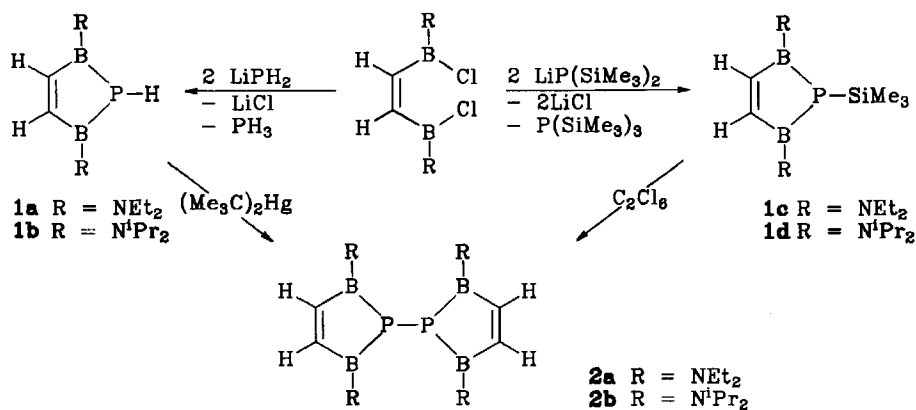
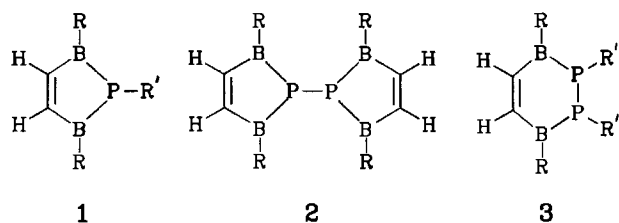
Frühere Untersuchungen haben gezeigt, daß Bor-funktionalisierte (*Z*)-1,2-Diborylethene zum Aufbau neuartiger Bor-Heterocyclen geeignet sind<sup>1,2)</sup>. Fünf- und sechsgliedrige C<sub>2</sub>B<sub>2</sub>X<sub>*n*</sub>-Ringgerüste (*n* = 1, 2) mit X = Schwefel, Stickstoff und Phosphor repräsentieren vielseitige π-Komplexliganden in der Übergangsmetallechemie, die über Olefin- und Heteroatom-Donor- sowie Bor-Akzeptor-Funktionen verfügen<sup>2)</sup>. Von Derivaten der phosphorhaltigen Heterocyclen 2,5-Dihydro-1*H*-1,2,5-phosphadiborol **1**<sup>3)</sup> und 1,2,3,6-Tetrahydro-1,2,3,6-diphosphadiborin **3**<sup>4)</sup> mit dem C<sub>2</sub>B<sub>2</sub>P- bzw. C<sub>2</sub>B<sub>2</sub>P<sub>2</sub>-Ringgerüst sind Metallkomplexe bekannt.

Die Darstellung der 2,5-Dihydro-1*H*-1,2,5-phosphadiborol-Derivate **1a–d** mit Trimethylsilyl- bzw. Wasserstoff-Substituenten am Phosphoratom haben den Zugang zum Ligandensystem **2** ermöglicht, in dem zwei C<sub>2</sub>B<sub>2</sub>P-Fünfringe über eine Phosphor-Phosphor-Bindung miteinander verknüpft sind. Nachfolgend beschreiben wir die Synthesen von **1a–d** und **2a, b** sowie die Komplexierung von **2a, b** mit Carbonylchrom- und Carbonylisen-Fragmenten.

## Darstellung und Kopplung der 2,5-Dihydro-1*H*-1,2,5-phosphadiborole **1a–d** zu **2a, b**

Durch Umsetzung von (*Z*)-Diborylethenderivaten [HC–B(Cl)R]<sub>2</sub> mit LiPH<sub>2</sub>·DME bzw. LiP(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·THF im Verhältnis 1:2 entstehen die luftempfindlichen 1,2,5-Phosphadiborole **1a–d** in guten Ausbeuten. Die Synthese der P–P-gekoppelten [C<sub>2</sub>B<sub>2</sub>P]<sub>2</sub>-Verbindungen **2a, b** gelingt ausgehend von den Derivaten **1a–d**<sup>3b)</sup>, die mit (Me<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>Hg, C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> und TiCl<sub>4</sub> nach bekannten Methoden zur Knüpfung von Phosphor-Phosphor-Bindungen<sup>5a,b)</sup> zu **2a, b** reagieren.

Als effiziente Methoden zur Herstellung von **2a, b** hat sich die Umsetzung von **1a, b** mit Di-*tert*-butylquecksilber



im Molverhältnis 2:1 erwiesen. Die Komponenten bilden in wenig Toluol unter Wärmeentwicklung und Isobutanbildung dunkelbraune Suspensionen, aus denen nach mehrstündigem Erhitzen unter Hg-Abscheidung **2a, b** erhalten werden. Die Verbindung **2a** löst sich sehr gut in aromatischen und aliphatischen Solventien, **2b** kristallisiert als gelbe Schuppen aus wenig Toluol (> 90% Ausb.). **2a** ist ein hellgelbes, viskoses Öl, das destilliert wird (56% Ausb.).

Die Darstellung von **2a, b** über die Silylverbindungen **1c, 1d** ergibt geringere Ausbeuten. Die Umsetzung von Hexachlorethan mit Trimethylsilylphosphanen ist nach Appel et al.<sup>9</sup> eine gängige Methode, um zu P–Cl- oder P–P-verknüpften Organophosphanen zu gelangen. Bei analoger Vorgehensweise entsteht aus **1c** und  $C_2Cl_6$  (Molverhältnis 2:1) bei ca.  $-50^\circ C$  in Pentan/ $CH_2Cl_2$  (1:1) ein Produktgemisch, aus dem durch destillative Aufarbeitung **2a** mit 22% Ausbeute isoliert wird. Erfolgt die Reaktion zwischen **1c** und  $C_2Cl_6$  bei  $0^\circ C$ , so verringert sich die Ausbeute an **2a** beträchtlich infolge Ringspaltung. Die Umsetzung von **1d** mit  $C_2Cl_6$  führt zu analogen Resultaten wie bei **1c**. Die Reaktion von **1c** mit  $TiCl_4$  erfordert drastische Reaktionsbedingungen (ca.  $160^\circ C/12$  h) und liefert **2a** mit 51% Ausbeute.

### NMR-Spektren und massenspektrometrische Untersuchungen von **2a, b**

**$^1H$ -NMR-Spektren:** Wegen der gehinderten Rotation um die BN-Bindung (BN- $\pi$ -Population) finden sich paarweise anisochrome Ethyl- (**2a**) bzw. Isopropylprotonen-Sorten (**2b**) der Aminogruppen. Dieses Phänomen wird auch bei anderen Amino-Bor-substituierten 1H-1,2,5-Phosphadiborolen gefunden<sup>3</sup>. Weitere Merkmale sind das Auftreten von  $^1H, ^{31}P$ -Fernkopplungen. Die Ring-CH-Protonen von **2a, b** sind chemisch und magnetisch äquivalent, so daß diese mit den unterschiedlich entfernten  $^{31}P$ -Kernen (X, X') ein Triplettssignal vom Spinsystem  $[A_2X]_2$  ergeben. Dieselben Verhältnisse werden für die (E)-Methinprotonen der Diisopropylaminogruppen (bezüglich der BN- $\pi$ -Bindung) von **2b** beobachtet, deren Signal als Triplett eines Septetts erscheint. Für die (Z)-Methinprotonen-Sorten konnte eine  $^{31}P, ^1H$ -Kopplung nicht beobachtet werden.

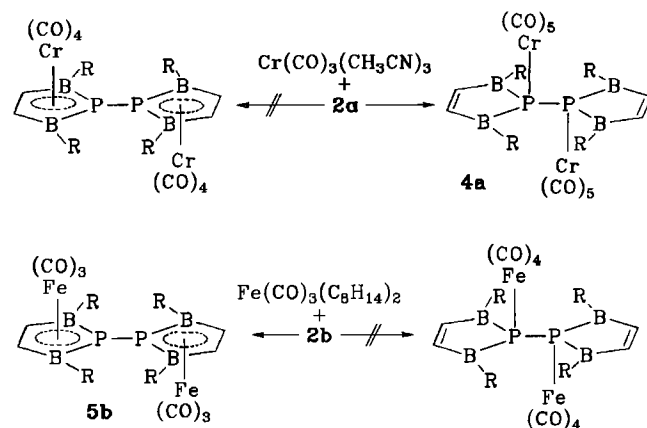
**$^{13}C$ -NMR-Spektren:** Die  $^1H$ -breitbandentkoppelten Spektren von **2a, b** zeigen ebenfalls Kopplungen. Entsprechend werden für die (E)- $^{13}C$ -Sorten der Aminogruppen (Resonanzsignal bei tieferem Feld<sup>3</sup>) Triplettssignale beobachtet. Die anderen  $^{13}C$ -Kerne [(Z)- $^{13}C$ -Sorten] treten als Singulettssignale in den Spektren auf. Für die am Bor gebundenen  $^{13}C$ -Kerne werden relaxationsverbreiterte Signale im erwarteten Bereich für  $sp^2$ -hybridisierte  $^{13}C$ -Atome gefunden.

**$^{11}B$ - und  $^{31}P$ -NMR-Spektren:** Die  $\delta^{11}B$ -Werte für **2a** (46.5) und **2b** (49.9) liegen im erwarteten Bereich für  $C_2B_2P$ -Derivate<sup>3</sup>. In den  $^{31}P\{^1H\}$ -entkoppelten NMR-Spektren finden sich  $^{11}B$ -relaxationsverbreiterte Singulettssignale (**2a**:  $\delta = -202.5$ ; **2b**:  $-195.7$ ), deren chemische Verschiebungen im Vergleich zu den entsprechenden P-H- bzw. P-SiMe<sub>3</sub>-substituierten Verbindungen **1a–d** nach wie vor relativ starke Hochfeldlage besitzen.

**Massenspektren:** Das EI-Massenspektrum von **2a** zeigt den Molekülpeak bei  $m/z = 446$  mit 35% relativer Intensität und korrekter Isotopenverteilung. Als wesentliche Fragmentierung von  $[M]^+$  wird  $[M/2]^+$ , d. h. ein  $C_2B_2P$ -Fünfringfragment gefunden ( $m/z = 223$ , 35%). Weitere Fragmentierungen sind Methylabspaltungen aus  $[M/2]^+$ . Im EI-Massenspektrum von **2b** war der Molekülpeak nicht zu beobachten. Im DCI-Verfahren mit  $CH_4$  jedoch trat der Molekülpeak bei  $m/z = 558$  in 11% relativer Intensität auf. Bei  $m/z = 280$  ist das erwartete Fragment-Ion  $[M/2 + 1]^+$  ( $I_{rel.} = 32\%$ ) nachzuweisen. Der Basispeak im Spektrum wird vom Ion  $C_3H_7^+$  verursacht.

### Komplexierung von **2a** mit $(CO)_3Cr(CH_3CN)_3$ und **2b** mit $(CO)_3Fe(C_8H_{14})_2$

Der Heterocyclentyp **2** weist zwei potentielle 4- $\pi$ -Elektronensysteme auf, die über eine P–P-Bindung miteinander verknüpft sind. Um das Komplexierungsvermögen zu testen, wurde **2a** mit  $Cr(CO)_3(CH_3CN)_3$  (Molverhältnis 1:2.2) und **2b** mit  $(CO)_3Fe(C_8H_{14})_2$  ( $C_8H_{14}$  = Cycloocten) umgesetzt. Im Falle der Reaktion mit  $Cr(CO)_3(CH_3CN)_3$  entsteht hierbei nicht der „doppelte“  $Cr(CO)_4$ -Halbsandwichkomplex, sondern der Bis- $Cr(CO)_5$ -Komplex **4a**.



**4a** wird durch mehrfaches Umkristallisieren als orange-gelbe Plättchen analysenrein erhalten (19% Ausb.). Der Komplex ist in Lösung und als Feststoff lichtempfindlich. Versuche, **4a** durch Erhitzen und UV-Bestrahlung umzuwandeln, führten nur zu Zersetzungsprodukten. Dagegen gelingt die Bildung eines „doppelten“ Halbsandwich-Komplexes **5b** durch Umsetzung von **2b** mit Tricarbonylbis(cycloocten)eisen. Die Konstitution der Komplexe **4a** und **5b** ist durch NMR- und IR-Spektren gesichert. Im  $^1H$ -NMR-Spektrum wird für **4a** dasselbe Signalmuster wie für **2a** beobachtet, während bei **5b** durch das  $Fe(CO)_3$ -Fragment die beiden Dubletts in **2b** (je 24H) zwei Dubletts (je 6H) und zwei breite Signale (24H und 12H) ergeben. Das Signal der vier Olefinprotonen in **2b** ( $\delta = 7.40$ , t) wird stark zu hohem Feld verschoben und bildet mit den Methinprotonen der Diisopropylaminogruppen einen Multiplettbereich. Im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum werden bei **4a** die Ringkohlenstoffatome im Vergleich zu **2a** nicht beeinflusst, während bei **5b** die Hochfeldverschiebung von 94 ppm eindeutig die

Beteiligung der Doppelbindung an der Komplexierung signalisiert. Das <sup>11</sup>B-NMR-Signal in **2a** erfährt durch die Komplexierung des Phosphors mit dem Cr(CO)<sub>5</sub>-Fragment keine Beeinflussung. Dagegen wird in **2b** durch Komplexbildung mit dem Fe(CO)<sub>3</sub>-Fragment eine Hochfeldverschiebung des <sup>11</sup>B-Signals von 19 ppm bewirkt, die damit auf eine *pentahapto*-Anordnung [Fe(η<sup>5</sup>-C<sub>2</sub>B<sub>2</sub>P)] hinweist. In den Komplexen **4a** und **5b** erfährt das <sup>31</sup>P-NMR-Signal von **2a**, **b** eine Verschiebung um Δδ = 43 bzw. 84 ppm.

**Kristallstrukturanalysen von 2b, 4a und 5b**

**2b:** Durch langsames Abkühlen einer 90°C warmen Lösung von **2b** in Toluol auf 25°C konnten Kristalle für eine Kristallstrukturanalyse erhalten werden. Wie im Falle anderer C<sub>2</sub>B<sub>2</sub>P-Derivate<sup>3)</sup> liegen in **2b** nicht-planar koordinierte λ<sup>3</sup>P-Atome vor. Die C<sub>2</sub>B<sub>2</sub>P-Fünfringe sind nicht eben, der Winkel zwischen den Ebenen B1–P2–B3 und B1–C5–C4–B3 beträgt 11.6°, bei 2,5-Bis(diisopropylamino)-1-phenyl-1*H*-1,2,5-phosphadiborol<sup>3)</sup> hingegen 17°. Das Molekül besitzt eine kristallographisch bedingte zweizählige Drehachse. Die beiden C<sub>2</sub>B<sub>2</sub>P-Fünfringe sind zueinander verdreht (Torsionswinkel: B1–P2–P2'–B1' 6.6°, B3–P2–P2'–B3' 167.0°). Die Boratome sind erwartungsgemäß trigonal planar koordiniert mit kurzem BN-Bindungsabstand (Tab. 2).

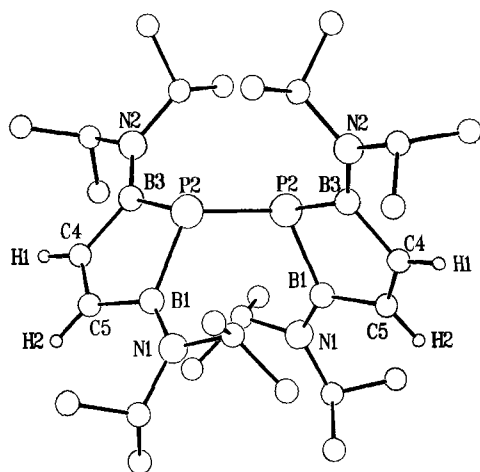


Abb. 1. Kristallstruktur von **2b**

Der P–P-Bindungsabstand (2.192 Å) ist kürzer als in Diphosphanen üblich (2.21 – 2.24 Å)<sup>6)</sup>. In einem C<sub>2</sub>B<sub>2</sub>P<sub>2</sub>-Derivat vom Typ 3 beträgt der P–P-Abstand 2.187 Å<sup>4)</sup>. Die B–P-Bindungslängen von 1.935 und 1.933 Å weichen nur unwesentlich von B–P-Einfachbindungslängen (1.95–1.98 Å)<sup>7)</sup> ab. In 2,5-Bis(diisopropylamino)-1-phenyl-1*H*-1,2,5-phosphadiborol beträgt der B–P-Abstand 1.949 Å<sup>3a)</sup>.

**4a:** Die beiden C<sub>2</sub>B<sub>2</sub>P-Fünfringe mit den Cr(CO)<sub>5</sub>-Gruppen am Phosphor sind bezüglich der P–P-Bindung um ca. 90° gegeneinander verdreht. Die Cr-Atome weisen oktaedrische Koordination auf. Die C<sub>2</sub>B<sub>2</sub>P-Ringe sind nicht eben, der Winkel zwischen den Ebenen B1–P1–B2 und B1–C1–C2–B2 beträgt 11 bzw. 12°.

Tab. 1. Atomparameter für **2b**.  $\bar{U}$  ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten Tensors  $U$

Atom	x	y	z	$\bar{U}$
B1	0.6187(3)	0.3392(2)	0.89151(16)	0.038
P2	0.56351(6)	0.30309(4)	0.80682(3)	0.033
B3	0.4757(3)	0.4089(2)	0.79635(15)	0.037
C4	0.5154(3)	0.47046(19)	0.85247(15)	0.042
C5	0.5850(3)	0.43695(19)	0.89849(15)	0.044
N1	0.3997(2)	0.42771(14)	0.74540(11)	0.043
C11	0.3797(3)	0.3647(2)	0.69234(16)	0.057
C12	0.2531(4)	0.3351(3)	0.6881(2)	0.085
C13	0.4251(4)	0.3981(3)	0.62782(16)	0.093
C14	0.3328(3)	0.5099(2)	0.73858(17)	0.054
C15	0.2488(3)	0.5222(2)	0.79499(17)	0.069
C16	0.4098(3)	0.5881(2)	0.7278(2)	0.081
N2	0.6876(2)	0.29008(14)	0.93357(11)	0.042
C21	0.7187(3)	0.1996(2)	0.91837(16)	0.048
C22	0.8482(3)	0.1906(3)	0.9024(2)	0.079
C23	0.6813(4)	0.1366(2)	0.97090(18)	0.072
C24	0.7416(3)	0.3236(2)	0.99452(17)	0.059
C25	0.8292(3)	0.3953(2)	0.9817(2)	0.082
C26	0.6496(4)	0.3483(3)	1.04429(16)	0.082

Tab. 2. Abstände [Å] und Winkel [°] für **2b**

B1–P2 1.935(3)	P2–P2' 2.192(1)	B3–N1 1.391(4)
B1–C5 1.567(4)	P2–B3 1.933(3)	C4–C5 1.341(4)
B1–N2 1.395(4)	B3–C4 1.564(4)	
C5–B1–P2 106.4(2)	B3–P2–P2' 107.0(2)	N1–B3–C4 127.6(2)
N2–B1–P2 125.8(2)	B3–P2–B1 91.4(1)	C5–C4–B3 117.2(2)
N2–B1–C5 127.4(2)	C4–B3–P2 106.5(2)	
B1–P2–P2' 115.6(2)	N1–B3–P2 125.7(2)	

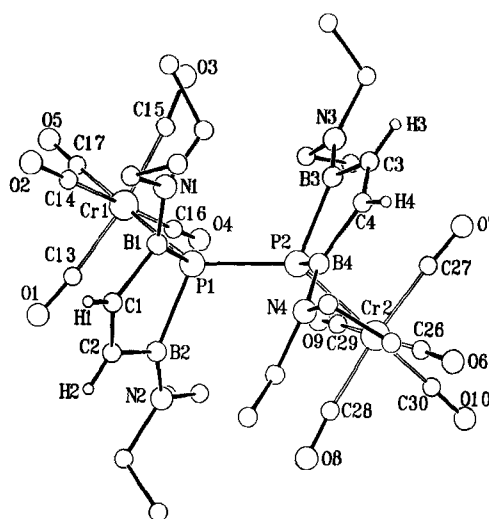


Abb. 2. Kristallstruktur von **4a**

Der P–P-Abstand (2.26 Å) zeigt die übliche Größenordnung in Diphosphan-Komplexen, die wenig abhängig von den Substituenten am Phosphor um den Mittelwert von 2.22 Å liegt<sup>8)</sup>. Bemerkenswert sind die signifikanten Unterschiede der Cr–CO-Bindungsabstände der zum Phosphor *cis*- und *trans*-ständigen CO-Gruppen.

**5b:** Wie in **4a** sind die nicht-ebenen C<sub>2</sub>B<sub>2</sub>P-Ringe bezüglich der beiden Ebenen B1–P2–B3 und B1'–P2'–B3' ca. 95° gegeneinander verdreht. Jedoch sind die Fünfringe wegen der zusätzlichen Koordination der Olefin-Einheit zum Eisen stärker gefaltet als in **4a**. Die Faltung in **5b** ist mit

Tab. 3. Atomparameter für 4a.  $\bar{U}$  siehe Tab. 1

Atom	x	y	z	$\bar{U}$
Cr1	1.13941(6)	0.14486(3)	0.34199(4)	0.053
P1	0.93579(9)	0.08934(5)	0.29328(6)	0.044
B1	0.9755(5)	-0.0004(2)	0.2960(3)	0.053
B2	0.8517(5)	0.0800(3)	0.3803(3)	0.057
C1	0.9411(5)	-0.0253(3)	0.3697(3)	0.073
C2	0.8850(5)	0.0130(3)	0.4099(3)	0.072
N1	1.0334(3)	-0.03357(17)	0.2472(2)	0.061
N2	0.7926(3)	0.12528(18)	0.41479(19)	0.061
C5	1.0645(7)	-0.1014(2)	0.2597(4)	0.091
C6	1.0032(8)	-0.1414(3)	0.1984(4)	0.135
C7	1.0738(4)	-0.0073(2)	0.1818(3)	0.069
C8	1.2107(5)	-0.0154(3)	0.1775(4)	0.109
C9	0.7504(6)	0.1120(3)	0.4865(3)	0.093
C10	0.6188(7)	0.0919(4)	0.4766(4)	0.154
C11	0.7692(5)	0.1889(2)	0.3876(3)	0.072
C12	0.8302(6)	0.2408(3)	0.4368(3)	0.092
C13	1.1054(4)	0.1440(2)	0.4403(3)	0.063
O1	1.0961(4)	0.14304(18)	0.50123(19)	0.092
C14	1.2220(5)	0.0684(3)	0.3666(3)	0.075
O2	1.2784(4)	0.02392(19)	0.3847(2)	0.112
C15	1.1963(4)	0.1406(2)	0.2505(3)	0.058
O3	1.2424(3)	0.13694(18)	0.19912(19)	0.083
C16	1.0680(5)	0.2258(3)	0.3232(3)	0.065
O4	1.0344(4)	0.27616(17)	0.3129(2)	0.099
C17	0.2867(5)	0.1860(2)	0.3784(3)	0.072
O5	0.3789(3)	0.2125(2)	0.4000(2)	0.104
Cr2	0.60598(6)	0.17393(3)	0.16373(4)	0.048
P2	0.79650(9)	0.10451(5)	0.18756(5)	0.041
B3	0.8811(4)	0.1178(2)	0.1023(3)	0.049
B4	0.7391(4)	0.0208(2)	0.1488(3)	0.050
C3	0.8335(5)	0.0643(3)	0.0469(3)	0.065
C4	0.7674(5)	0.0186(2)	0.0692(3)	0.063
N3	0.9530(3)	0.16807(16)	0.08717(18)	0.053
C18	1.0028(5)	0.1715(3)	0.0167(3)	0.075
C19	1.1201(5)	0.1342(3)	0.0185(3)	0.105
C20	0.9878(5)	0.2214(2)	0.1361(3)	0.067
C21	0.9367(6)	0.2840(2)	0.1052(3)	0.090
N4	0.6747(3)	-0.02304(16)	0.1817(2)	0.057
C22	0.6275(8)	-0.0128(3)	0.2504(4)	0.103
C23	0.5901(10)	-0.0551(4)	0.2917(5)	0.275
C24	0.6349(5)	-0.0826(2)	0.1426(3)	0.072
C25	0.5005(5)	-0.0812(3)	0.1028(3)	0.093
C26	0.5048(4)	0.1101(2)	0.1125(2)	0.055
O6	0.4352(3)	0.07524(16)	0.08043(19)	0.081
C27	0.6447(4)	0.1971(2)	0.0702(3)	0.057
O7	0.6582(3)	0.20994(17)	0.01162(18)	0.078
C28	0.5495(4)	0.1448(2)	0.2499(3)	0.059
O8	0.5065(3)	0.12608(19)	0.29779(19)	0.086
C29	0.6968(4)	0.2438(2)	0.2104(3)	0.060
O9	0.7445(4)	0.28765(16)	0.2364(2)	0.093
C30	0.4673(5)	0.2253(2)	0.1454(3)	0.066
O10	0.3805(3)	0.25754(17)	0.1348(2)	0.095

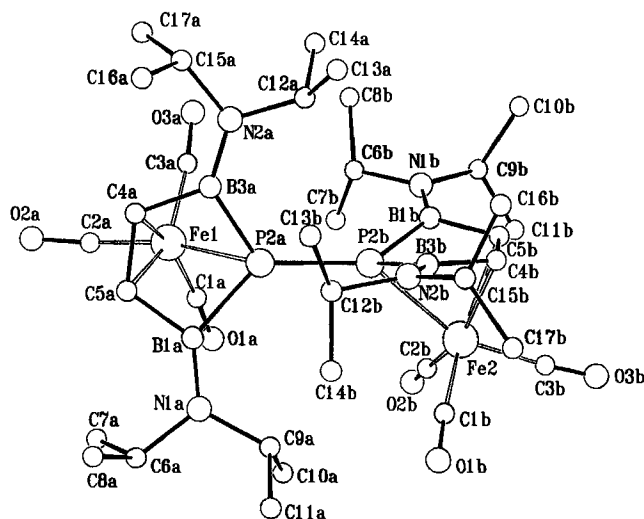


Abb. 3. Kristallstruktur von 5b

Aufgrund der ähnlichen Faltung der  $C_2B_2P$ -Fünfringe wie im Eisenkomplex  $(CO)_3Fe[(HC)_2(BNiPr_2)_2PPh]$  ist ein Übergang von  $\eta^5$ - in Richtung auf  $\eta^3$ -Komplexierung des  $C_2B_2P$ -Liganden an das  $Fe(CO)_3$ -Fragment zu verzeichnen. Der Fe-B-Abstand in 5b liegt jedoch noch im Rahmen einer schwach bindenden Wechselwirkung zwischen Eisen und Bor, was auch durch die  $^{11}B$ -NMR-Verschiebung signalisiert wird. Die Boratome zeigen im Vergleich zu den Ringkohlenstoffatomen und dem Phosphoratom deutlich vom Eisenatom weg. Aminosubstituenten am Bor setzen den Akzeptorcharakter des Boratoms herab, der für die Stärke der bindenden Metall-Bor-Wechselwirkung in Metallkomplexen mit bororganischen Liganden ausschlaggebend ist. Der verminderte Akzeptorcharakter der Boratome in 2a und 2b ist vermutlich dafür verantwortlich, daß bei der Verwendung von Chromcarbonyl-Fragmenten zur Komplexierung keine höhere Haptizität der Liganden an Chrom gefunden wird.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247), dem Land Baden-Württemberg, dem Fonds der Chemischen Industrie, der BASF AG und der Degussa AG für die Förderung dieser Arbeit.

Tab. 4. Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] für 4a

Cr1-C13	1.906(5)	P1-P2	2.264(1)	C27-O7	1.144(6)
Cr1-C14	1.880(5)	B1-C1	1.559(8)	C28-O8	1.137(6)
Cr1-C15	1.891(5)	B1-N1	1.378(7)	C29-O9	1.135(6)
Cr1-C16	1.902(5)	B2-C2	1.554(8)	C30-O10	1.154(6)
Cr1-C17	1.840(5)	B2-N2	1.374(7)	P2-B3	1.968(5)
Cr1-P1	2.524(1)	C1-C2	1.319(8)	P2-B4	1.985(5)
C13-O1	1.141(6)	Cr2-C26	1.894(4)	B3-C3	1.558(7)
C14-O2	1.148(7)	Cr2-C27	1.905(5)	B3-N3	1.383(6)
C15-O3	1.145(6)	Cr2-C28	1.900(5)	B4-C4	1.546(7)
C16-O4	1.142(6)	Cr2-C29	1.907(5)	B4-N4	1.371(6)
C17-O5	1.155(6)	Cr2-C30	1.842(5)	C3-C4	1.319(7)
P1-B1	1.965(5)	Cr2-P2	2.515(1)		
P1-B2	1.983(6)	C26-O6	1.146(5)		
B2-P1-B1	90.6(2)	C2-C1-B1	118.5(5)	C3-B3-P2	105.6(3)
P2-P1-B1	105.8(1)	C1-C2-B2	118.5(5)	C4-B4-P2	105.4(3)
P2-P1-B2	112.1(1)	B3-P2-P1	111.8(1)	C4-C3-B3	118.4(4)
C1-B1-P1	105.8(3)	B4-P2-P1	107.3(1)	C3-C4-B4	118.6(4)
C2-B2-P1	105.3(3)	B4-P2-B3	90.3(2)		

$26^\circ$  geringer als im analogen Einkernkomplex  $(CO)_3Fe[(HC)_2(BNiPr_2)_2PPh]^9$  ( $29.6^\circ$ ). Der P-P-Bindungsabstand beträgt  $2.16 \text{ \AA}$  und ist damit ca.  $0.1 \text{ \AA}$  kürzer als in 4a sowie um ca.  $0.03 \text{ \AA}$  kleiner als im freien Liganden 2b.

## Experimenteller Teil

NMR: Bruker AC-200 ( $^1H$ ,  $^{13}C$ ), Jeol FX-90 ( $^{11}B$ ,  $^{31}P$ ); Standards: TMS (extern),  $Et_2O-BF_3$  (ext.), 85proz.  $H_3PO_4$  (ext.). - IR: Perkin-Elmer 710B. - MS: Varian MAT CH7, 70 eV. - Alle Untersuchungen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Luft durchgeführt ( $N_2$  als Inertgas). - Schmelzpunkte: unkorrigiert. - PE = Petrolether.

2,5-Bis(diethylamino)-2,5-dihydro-1H-1,2,5-phosphadiborol (1a): Zu einer Lösung von 4.90 g (37.7 mmol)  $LiPH_2 \cdot DME$  in 50 ml Petrolether ( $60/75^\circ C$ ) werden bei  $-30^\circ C$  langsam unter Rühren 4.95 g (18.8 mmol)  $[HCB(Cl)NEt_2]_2$  in 10 ml PE ( $60/75^\circ C$ ) getropft. Man erwärmt auf  $0^\circ C$ , wobei eine mäßige  $PH_3$ -Entwicklung eintritt. Es wird noch 1 h bei  $20^\circ C$  gerührt, dann das  $LiCl$  abfiltriert, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und farbloses 1a bei  $65^\circ C/10^{-3}$  Torr destilliert: 3.13 g (14 mmol, 74%). -  $^1H$ -NMR (90 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 2.24$  (d, 1,  $J_{PH} = 202.8$  Hz), 1.41 (t, 6,  $J_{HH} = 7.8$  Hz), 1.61 (t, 6,  $J_{HH} = 7.8$  Hz), 3.53 (m, 8), 7.36 (br, d, 2,  $^3J_{HP} = 3.6$  Hz). -  $^{13}C$ -NMR (50 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 159$  (br, BC), 50.5 (d, NCH,



Tab. 6. Gemittelte Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] für **5b**

	Mittelwert	Bereich	esd
Fe - C1 (2,3)	1.76	1.66 - 1.83	5
Fe - B1 (3)	2.55	2.49 - 2.61	4
Fe - P2	2.37	2.35 - 2.39	1
Fe - C4 (5)	2.14	2.10 - 2.18	4
P2 - B1 (3)	1.94	1.88 - 2.00	4
P2 - P2'	2.16	2.15 - 2.16	2
B1 (3) - C5 (4)	1.54	1.47 - 1.61	5
C4 - C5	1.48	1.41 - 1.53	5
C5 (4) - B1 (3) - P2	99.0	97.3 - 102.6	25
B1 - P2 - B3	98.5	97.4 - 100.0	15
P2' - P2 - B1 (3)	131.6	130.5 - 132.4	12
	122.8	120.6 - 124.4	10
B1 (3) - C5 (4) - C4 (5)	118.3	113.8 - 120.5	25

PH<sub>3</sub>-Entwicklung beendet, dann wird LiCl abfiltriert und die Lösung bis auf 20 ml eingengt. Das ausgefallene Rohprodukt wird aus Pentan (-30°C) umkristallisiert: 8.29 g (29.6 mmol, 90%) **1b**, Schmp. 111–112°C. – <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 1.06 (d, 12,  $J_{\text{HH}}$  = 6.7 Hz), 1.16 (d, 12,  $J_{\text{HH}}$  = 6.7 Hz), 1.96 (d,  $J_{\text{PH}}$  = 203.4 Hz), 3.32 (sept, 2,  $J_{\text{HH}}$  = 6.7 Hz), 3.95 (d, sept, 2,  $^4J_{\text{PH}}$  = 2.2 Hz), 7.62 (d, 2,  $^3J_{\text{PH}}$  = 5.0 Hz). – <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 22.29 (s, CH<sub>3</sub>), 25.19 (s, CH<sub>3</sub>), 46.99 (d, NCH,  $^3J_{\text{PC}}$  = 2.5 Hz), 55.20 (d, NCH,  $^3J_{\text{PC}}$  = 5.0 Hz), 158.5 (br, BC). – <sup>11</sup>B-NMR  $\delta$  = 46.2 (s,  $b_{1/2}$  = 281 Hz). – <sup>31</sup>P-NMR  $\delta$  = -212.6 (d,  $J_{\text{PH}}$  = 203.5 Hz). – MS/EI:  $m/z$  (%) = 280 (51) [M<sup>+</sup>], 265 (21) [M<sup>+</sup> - Me], 249 (16) [M<sup>+</sup> - 2 Me + 1], 237 (100) [M<sup>+</sup> - iPr], 43 (79) [iPr<sup>+</sup>].

C<sub>14</sub>H<sub>31</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>P (279.6) Ber. C 60.08 H 11.07 N 10.01 P 11.07  
Gef. C 59.65 H 11.10 N 9.88 P 10.09

2,5-Bis(diethylamino)-2,5-dihydro-1-(trimethylsilyl)-1H-1,2,5-phosphadiborol (**1c**): Bei 0°C werden zu 2.63 g (10 mmol) [HCB(Cl)NET<sub>2</sub>]<sub>2</sub> in 30 ml Pentan 6.56 g (20 mmol) LiP(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·THF in 10 ml THF gegeben. Anschließend wird die Lösung 2 h bei 0°C, danach 5 h bei 20°C gerührt. Dann wird LiCl abfiltriert (1.66 g, quantitativ), das Lösungsmittel i.Vak. entfernt und der Rückstand fraktioniert: Sdp. 30–35°C/10<sup>-3</sup> Torr, Ausb. 2.4 g P(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (0.6 mmol, 96%); 82°C/10<sup>-3</sup> Torr, Ausb. 2.45 g (8.3 mmol, 83%) farbloses, öliges **1c**. – <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 0.98 (d, 9,  $^3J_{\text{PH}}$  = 3.4 Hz), 1.26 (2 t, 12,  $J_{\text{HH}}$  = 7.0 Hz), 3.55 (q, 4), 3.75 (dq, 4,  $^4J_{\text{PH}}$  ca. 2 Hz), 7.5 (d, 2,  $^2J_{\text{PH}}$  = 3.6 Hz). – <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 7.61 (d, SiCH<sub>3</sub>,  $^2J_{\text{PC}}$  = 3.8 Hz), 19.76 (s, CCH<sub>3</sub>), 21.34 (s, CCH<sub>3</sub>), 46.38 (d, NCH<sub>2</sub>,  $^3J_{\text{PC}}$  = 16.4 Hz), 17.61 (br, BC). – <sup>11</sup>B-NMR  $\delta$  = 48.7 (s,  $b_{1/2}$  = 253 Hz). – <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR:  $\delta$  = -254.1 (s,  $b_{1/2}$  = 85 Hz). – <sup>29</sup>Si-NMR (17.75 MHz):  $\delta$  = -10.31 (br). – MS-EI:  $m/z$  (%) = 296 (100) [M<sup>+</sup>], 281 (10) [M<sup>+</sup> - Me], 267 (55) [M<sup>+</sup> - Et], 73 (52) [SiMe<sub>3</sub><sup>+</sup>].

C<sub>13</sub>H<sub>31</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>PSi (295.6) Ber. C 52.70 H 10.47 N 9.46 P 10.47  
Gef. C 51.85 H 10.66 N 9.22 P 10.22

2,5-Bis(diisopropylamino)-2,5-dihydro-1-(trimethylsilyl)-1H-1,2,5-phosphadiborol (**1d**): Aus 3.2 g (10.03 mmol) [HCB(Cl)NiPr<sub>2</sub>]<sub>2</sub> und 6.57 (20.06 mmol) LiP(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·THF werden analog **1c** 2.5 g (10 mmol, 100%) P(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> und 3.08 g (8.75 mmol, 87.5%) **1d** erhalten, Schmp. 92–93°C (aus Pentan, 0°C). – <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 1.03 (d, 9,  $^3J_{\text{PH}}$  = 3.4 Hz), 1.65 (d, 12,  $J_{\text{HH}}$  = 7 Hz), 1.82 (d, 12), 3.58 (d sept, 2,  $^4J_{\text{PH}}$  = 2.2 Hz), 4.78 (sept, 2), 7.61 (d, 2,  $^3J_{\text{PH}}$  = 4.3 Hz). – <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 7.51 (d, SiCH<sub>3</sub>,  $^2J_{\text{PC}}$  = 5.5 Hz), 22.26 (s, CCH<sub>3</sub>), 25.95 (s, CCH<sub>3</sub>), 46.08 (s, NCH), 57.1 (d, NCH,  $^3J_{\text{PC}}$  = 17.6 Hz), 159 (br, BC). – <sup>11</sup>B-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 47.4 (s,  $b_{1/2}$  = 338 Hz). – <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = -241 ( $b_{1/2}$  = 85 Hz). – <sup>29</sup>Si-NMR (17.75 MHz):  $\delta$  = -10.0 (br). – MS/

EI:  $m/z$  (%) = 352 (30) [M<sup>+</sup>], 309 (96) [M<sup>+</sup> - iPr], 237 (100) [M<sup>+</sup> - NiPr<sub>2</sub> - Me], 73 (38) [Me<sub>3</sub>Si<sup>+</sup>], 43 (89) [iPr<sup>+</sup>].

C<sub>17</sub>H<sub>39</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>PSi (351.7) Ber. C 57.95 H 11.07 N 7.95 P 8.80  
Gef. C 57.20 H 11.07 N 7.66 P 8.62

2,2',5,5'-Tetrakis(diethylamino)-2,2',5,5'-tetrahydro-1,1'-bi(1H-1,2,5-phosphadiborol) (**2a**) und 2,2',5,5'-Tetrakis(diisopropylamino)-2,2',5,5'-tetrahydro-1,1'-bi(1H-1,2,5-phosphadiborol) (**2b**): Die in wenig Toluol gelösten Komponenten **1a** (1.42, 6.36 mmol) und (Me<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>Hg (1.00 g, 3.18 mmol) bzw. **1b** (1.00 g, 3.56 mmol) und (Me<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>Hg (0.56 g, 1.78 mmol) werden in 10 ml Toluol zusammengegeben, wobei unter Wärmeentwicklung eine braune Suspension entsteht. Anschließend wird zum Sieden erhitzt, so daß sich nach ca. 2 h Quecksilber in Form kleiner Kügelchen abscheidet. Die nun intensiv gelbe, klare Lösung wird in der Hitze vom Hg dekantiert. **2a**: Nach Abkühlen wird Toluol i.Vak. entfernt und der ölige Rückstand bei 148–150°C/10<sup>-3</sup> Torr destilliert: 0.80 g (1.79 mmol, 56%) hellgelbes Öl. – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.47 (t, 12, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.79 (t, 12, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>,  $J_{\text{HH}}$  = 7.1 Hz), 3.47 (q, 8, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.86 (q, 8, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.31 (t, 4H, CH,  $^3J_{\text{PH}}$  +  $^4J_{\text{PH}}$  = 5.9 Hz). – <sup>11</sup>B-NMR(CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 46.5 ( $b_{1/2}$  = 479 Hz). – <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 21.65 (s, CH<sub>3</sub>), 25.31 (s, CH<sub>3</sub>), 46.81 (s, NC), 52.33 (t, NC,  $^3J_{\text{PC}}$  +  $^4J_{\text{PC}}$  = 20.7 Hz), 159 (br, BC). – <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -205.2 ( $b_{1/2}$  = 85 Hz).

**2b**: Durch Abkühlung der Toluol-Lösung auf 0°C kristallisiert. **2b** nahezu quantitativ aus (990 mg, 1.77 mmol, 99%), Schmp. 289°C (Zers.). Adsorbiertes Hg wird i.Vak. (10<sup>-3</sup> Torr) bei 80°C vollständig entfernt. – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.13 (d, 24, HCCH<sub>3</sub>), 1.38 (d, 24, HCCH<sub>3</sub>,  $J_{\text{HH}}$  = 6.8 Hz), 3.38 [sept, 4, HC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 4.41 (t, sept, 4,  $J_{\text{HH}}$  = 6.8,  $^4J_{\text{PH}}$  +  $^5J_{\text{PH}}$  = 4.4 Hz), 7.40 (t, 4H, CH,  $^3J_{\text{PH}}$  +  $^4J_{\text{PH}}$  = 7.6). – <sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 48.9 ( $b_{1/2}$  = 476 Hz). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 22.15 (s, CH<sub>3</sub>), 26.03 (s, CH<sub>3</sub>), 45.48 (s, NC), 55.00 (t, NC,  $^3J_{\text{PC}}$  +  $^4J_{\text{PC}}$  = 27.3 Hz), 159 (br, BC). – <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -195.7 ( $b_{1/2}$  = 88 Hz).

C<sub>28</sub>H<sub>60</sub>B<sub>4</sub>N<sub>4</sub>P<sub>2</sub> (557.4) Ber. C 60.28 H 10.84 N 10.04 P 11.11  
Gef. C 60.20 H 10.76 N 10.10 P 11.11

#### Darstellung von **2a**, **2b** aus **1c**, **1d**

**2a**: Längeres Erhitzen von **1c** (185 mg, 0.6 mmol) und TiCl<sub>4</sub> (150 mg, 0.62 mmol) ohne Lösungsmittel bei ca. 160°C (Ölbadtemp.) führt zur allmählichen Bildung von elementarem Thallium. Nach 12 h liegen (<sup>31</sup>P-NMR-Kontrolle) ca. 90% **2a** ( $\delta$  = -204.8) und ca. 5–10% **1c** vor. Durch fraktionierende Kondensation erhält man **2a** als hellgelbes Öl; Ausb. 68 mg (0.15 mmol, 51%).

**2a** durch Umsetzung von **1c** mit C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>: Zur Lösung von **1c** (592 mg, 2.0 mmol) in 10 ml Pentan gibt man bei -50°C langsam eine Lösung von C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> (237 mg, 1.0 mmol) in 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Anschließend wird auf 0°C erwärmt und noch 2 h bei dieser Temp. gerührt. Nach Entfernen aller leichtflüchtigen Bestandteile i.Vak. wird vom Rohprodukt ein <sup>31</sup>P- und <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum aufgenommen: <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>): Signale geringer Intensität zwischen  $\delta$  = -270 und -290. Intensivstes Signal bei  $\delta$  = -205.1 (**2a**). – <sup>11</sup>B-NMR:  $\delta$  = 48.1; 34.0 (ca. 1:1). Nach fraktionierender Destillation wird **2a** mit 22% Ausb. (98 mg, 0.28 mmol) isoliert.

**2b**: Durch Umsetzung von **1d** mit C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> wird **2b** analog der Darstellung von **2a** mit 28% Ausb. erhalten.

Decacarbonyl- $\mu$ -[2,2',5,5'-tetrakis(diethylamino)-2,2',5,5'-tetrahydro-1,1'-bi(1H-1,2,5-phosphadiborol)-P,P']dichrom (**4a**): Zu einer Suspension von Cr(CO)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub> (1.71 g, 3.43 mmol) in 50 ml Methylcyclohexan wird **2a** (700 mg, 1.56 mmol) gegeben und 2 h bei 80°C erhitzt. Hierbei entsteht eine trübe gelbbraune Lösung. Es wird über eine G4-Fritte abfiltriert, das Solvens i.Vak. (10<sup>-2</sup>

Torr) entfernt und der Rückstand in 20 ml Pentan aufgenommen. Erneutes Abfiltrieren und anschließendes Kristallisieren bei  $-30^{\circ}\text{C}$  ergibt orangefarbene Kristalle von **4a**, die nochmals aus Toluol ( $-30^{\circ}\text{C}$ ) umkristallisiert werden: 253 mg (0.30 mmol, 19.5%), Schmp.  $157^{\circ}\text{C}$  (Zers.). —  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.92$  (t, 12H,  $J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz), 1.10 (t, 12H,  $J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz), 3.07 (q, 8H,  $J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz), 3.20 bis 3.66 (br, 8H), 6.99 (t, 4H,  $^3J_{\text{PH}} = 13.5$  Hz). —  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 14.59$  (s,  $\text{CH}_3$ ), 17.33 (s,  $\text{CH}_3$ ), 43.31 (s,  $\text{NCH}_2$ ), 51.50 (br,  $\text{NCH}_2$ ), 155 (br, BC), 217.66 (t, CO,  $^2J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PC}} = 7$  Hz). —  $^{11}\text{B-NMR}$   $\delta = 45.9$  (br,  $b_{1/2}$  ca. 0.85 kHz). —  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (36 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -162.7$  (s,  $b_{1/2} = 85$  Hz). — IR [ $\nu(\text{CO})$ , Pentan]: 2059 (m), 1977 (vs), 1937 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . — MS (EI):  $m/z$  (%) = 638 (8) [(M - Cr(CO) $_5$ ] $^+$ ], 610 (6) [(M - Cr(CO) $_6$ ] $^+$ ], 498 (100) [(M - Cr(CO) $_5$  - 5CO) $^+$ ], 446 (35) [(M - 2 Cr(CO) $_3$ ] $^+$ ], 223 (22) [(M - 2 Cr(CO) $_3/2$ ] $^+$ ], 52 (44) [Cr $^+$ ], 28 (100) [CO $^+$ ].

$\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{B}_4\text{Cr}_2\text{N}_4\text{O}_{10}\text{P}_2$  (829.2)

Ber. C 43.41 H 5.31 N 6.75 P 7.47

Gef. C 43.78 H 5.52 N 6.99 P 7.80

Hexacarbonyl- $\mu$ -[2,2',5,5'-tetrakis(diisopropylamino)-2,2',5,5'-tetrahydro- $\eta^3$ : $\eta^2$ -1,1'-bi(1*H*-1,2,5-phosphadiborol)]diesien (**5b**): Die

Tab. 7. Einzelheiten zu den Röntgenstrukturanalysen von **2b**, **4a**, **5b**

	<b>2b</b>	<b>4a</b>	<b>5b</b>
Formel	$\text{C}_{28}\text{H}_{60}\text{B}_4\text{N}_4\text{P}_2$	$\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{B}_4\text{Cr}_2\text{N}_4\text{O}_{10}\text{P}_2$	$\text{C}_{34}\text{H}_{60}\text{B}_4\text{Fe}_2\text{N}_4\text{O}_6\text{P}_2$
Molmasse	558.0	829.9	837.8
Kristallsystem	rhombisch	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>Pcn</i> b	<i>P2</i> $_1$ / <i>n</i>	<i>P2</i> $_1$ / <i>a</i>
Zellparameter <i>a</i>	11.415(4)	10.812(2)	21.30(2)
[Å] und [°]	<i>b</i> 15.476(6)	21.386(5)	21.09(2)
<i>c</i>	20.576(9)	18.377(4)	31.13(2)
$\beta$		100.06(2)	105.51(7)
Zellvolumen[Å $^3$ ]	3635	4148	13473
Z	4	4	12
$d_{\text{ber}}$ [g cm $^{-3}$ ]	1.02	1.32	1.24
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ [cm $^{-1}$ ]	1.09	6.0	7.1
$2\theta_{\text{max}}$ [°]	50.0	50.0	40.0
Diffraktometer	Vierkreis	Zweikreis	Vierkreis
Strahlung	Mo-K $\alpha$	Mo-K $\alpha$	Mo-K $\alpha$
Scan	$\omega$	$\omega$	$\omega$
Reflexe			
gemessen	3622	7305	13059
beobachtet	1751 ( $I > 2\sigma$ )	5476 ( $I > \sigma$ )	5416 ( $I > 2\sigma$ )
Verfeinerung			
anisotrop	P,N,C,B	Cr,P,O,N,C,B	Fe,P
isotrop	H $^a$	H $^a$	O,N,C,B
Zahl der Parameter	221	527	685
R	0.038	0.067	0.123
$R_w$	0.046	0.059	0.136
Restelektronendichte [e Å $^{-3}$ ]	0.2	0.5	0.9

<sup>a)</sup> Die H-Atome am Ring wurden in gefundenen Lagen isotrop verfeinert, die restlichen in berechneten Lagen bzw. bei  $\text{CH}_3$ -Gruppen als Teil einer starren Gruppe.

Umsetzung von **2b** (498 mg, 79 mmol) mit  $(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_{14})_2$  (640 mg, 1.78 mmol) erfolgt bei  $-20^{\circ}\text{C}$  in 50 ml Toluol, anschließend wird ca. 12 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen des Solvens i.Vak. ( $10^{-2}$ Torr) wird das Rohprodukt über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (5%  $\text{H}_2\text{O}$ ) gereinigt. Mit Toluol als Eluens erhält man **5b** als rote Fraktion, nach Einengen rote Kristalle, Ausb. 270 mg (0.32 mmol, 36%), Schmp.  $213^{\circ}\text{C}$  (Zers.). —  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.95$  (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.4$  Hz), 1.11 (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz), 1.25 (br, s, 24H), 1.36 (br, s, 12H), 2.9–4.1 (m, 12H). —  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 21.96$ , 22.3, 22.75, 23.21, 24.29, 26.12 (jeweils s,  $\text{NCCH}_3$ ), 45.09, 45.40, 53.68, 54.99 (jeweils s, NC), 62 (br, BC), 214.03 (s, CO). —  $^{11}\text{B-NMR}$  (28 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 30.8$  (s,  $b_{1/2} = 860$  Hz). —  $^{31}\text{P-NMR}$  (81 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -111.8$  (s,  $b_{1/2} = 130$  Hz). — MS (EI):  $m/z$  (%) = 838 (7) [M $^+$ ], 754 (2) [(M - 3 CO) $^+$ ], 726 (10) [(M - 4 CO) $^+$ ], 670 (100) [(M - 6 CO) $^+$ ], 614 (30) [(M - 6 CO - Fe) $^+$ ], 363 (3) [(M/2 - 2 CO) $^+$ ], 335 (34) [(M/2 - 3 CO) $^+$ ], 279 (6) [(M/2 - Fe(CO) $_3$ ] $^+$ ]. — IR [ $\nu(\text{CO})$ ] (*n*-Hexan): 2031.5, 2022.5, 1961.0, 1951.5  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{34}\text{H}_{60}\text{B}_4\text{Fe}_2\text{N}_4\text{O}_6\text{P}_2$  (837.8) Ber. C 48.74 H 7.21 N 6.68

Gef. C 49.13 H 7.65 N 6.59

Röntgenstrukturanalysen<sup>10)</sup>: Kristalldaten und Einzelheiten zu den Strukturbestimmungen sind in Tab. 7 zusammengefaßt. Wegen der schlechten Kristallqualität von **5b** konnten nur relativ wenige Reflexe gemessen werden. Daher ist die Strukturbestimmung ungenau. Die drei unabhängigen Moleküle stimmen innerhalb der Meßgenauigkeit überein. Alle Rechnungen wurden mit den Programmen SHELX 76 und SHELXS 86<sup>11)</sup> durchgeführt.

<sup>1)</sup> Übersicht: W. Siebert, *Adv. Organomet. Chem.* **18** (1980) 301; G. E. Herberich, *Compr. Organomet. Chem.* **1** (1982) 381; W. Haubold, A. Gemmler, *Chem. Ber.* **113** (1980) 3352.

<sup>2)</sup> W. Siebert, *Pure Appl. Chem.* **59** (1987) 947.

<sup>3)</sup> <sup>3a)</sup> M. Drieß, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **99** (1987) 789; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 781. — <sup>3b)</sup> M. Drieß, *Dissertation*, Universität Heidelberg, 1988.

<sup>4)</sup> M. Drieß, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.* **122** (1989) 467.

<sup>5)</sup> <sup>5a)</sup> R. Appel, K. Geisler, H. Schöler, *Chem. Ber.* **110** (1977) 367. —

<sup>5b)</sup> E. A. Abel, R. A. McLean, T. H. Sabherwal, *J. Chem. Soc. A* **1986**, 2371.

<sup>6)</sup> D. E. C. Corbridge in *The Structural Chemistry of Phosphorus*, Elsevier, Amsterdam 1974.

<sup>7)</sup> M. Feher, R. Fröhlich, K. F. Tebbe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **474** (1981) 31.

<sup>8)</sup> G. Huttner, R. Friedrich, H. Willenberg, H. D. Müller, *Angew. Chem.* **89** (1977) 268; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 260.

<sup>9)</sup> M. Drieß, P. Frankhauser, H. Pritzkow, W. Siebert, Publikation in Vorbereitung.

<sup>10)</sup> Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55184, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

<sup>11)</sup> G. M. Sheldrick, SHELX 76, *A Program for Crystal Structure Determination*, Cambridge 1976; SHELXS 86, Göttingen 1986.

[411/90]