

# Über die Komplexbildung von 1,3,2,4-Diphosphadiboretanen mit Pentacarbonylchrom sowie über die Darstellung und Reaktivität von Borylidenphosphan-Komplexen

Gerald Linti<sup>a</sup>, Heinrich Nöth<sup>\*a</sup> und Robert T. Paine<sup>b</sup>

Institut für Anorganische Chemie der Universität München<sup>a</sup>,  
Meiserstraße 1, W-8000 München 2

Department of Chemistry, University of New Mexico<sup>b</sup>,  
Albuquerque, USA

Eingegangen am 3. September 1992

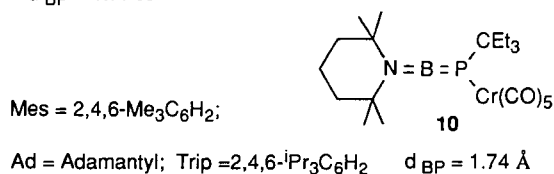
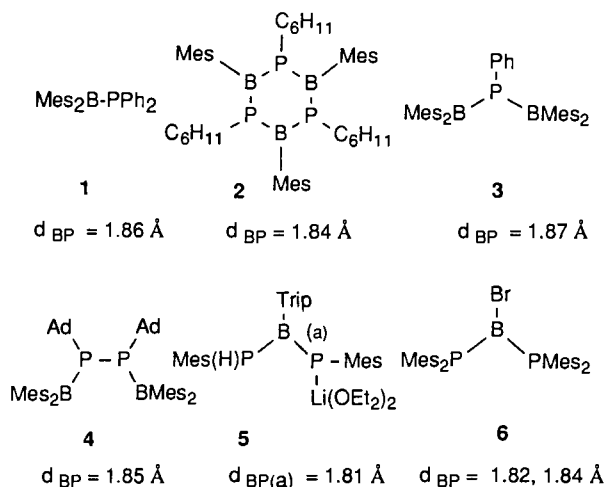
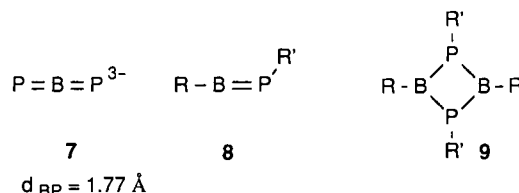
**Key Words:** 1,3,2,4-Diphosphadiboretanes, 2,4-bis(dialkylamino)- / Boranes, (dialkylamino)bis(alkylphosphanyl)- / Chromium, pentacarbonyl[2,3-bis(dialkylamino)-1,3,2,4-diphosphadiboretane] complexes / Chromium, pentacarbonyl[(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)phosphane-*P*]-

**Contributions to the Chemistry of Boron, 216<sup>[1]</sup>.** – On the Complex Formation of 1,3,2,4-Diphosphadiboretanes with Pentacarbonylchromium and the Preparation and Reactivity of Borylidenephosphane Complexes

2,4-Bis(dialkylamino)-1,3,2,4-diphosphadiboretanes ( $R_2NBP-CMe_3)_2$  with sterically undemanding amino substituents are prepared together with the corresponding bis(phosphanyl)-boranes  $R_2NB(PHCMe_3)_2$  by the reaction of  $R_2NBCl_2$  with  $Li-P(H)CMe_3$ . Complexes of 1,3,2,4-diphosphadiboretanes with one or two pentacarbonylchromium fragments were obtained by the reaction of the ligands with  $Cr(CO)_5 \cdot THF$  or  $Cr(CO)_5 \cdot NMe_3$ . If substituents are sterically demanding, cycloreversion is observed with formation of [(aminoborylidene)phosphanyl-*P*]pentacarbonylchromium compounds  $tmpB=PR[Cr(CO)_5]$  (**10**, **29**) with an allene-like structure. Complex **29** may also be prepared by HCl elimination from tmp-

$B(Cl)-P(H)CMe_3[Cr(CO)_5]$  (**34**) with lithium diisopropylamide. This reaction can be reversed by the addition of HCl. The diphosphadiboretane **11** reacts with HCl, ethanol, and secondary amines with cleavage of all BP bonds. The X-ray structures of complexes  $(Et_2NB-PCMe_3)_2[Cr(CO)_5]_2$  (**23**) and  $(iPr_2NB-PCEt_3)_2[Cr(CO)_5]$  (**25**) as well as of the diphosphadiboretanes  $(Me_2NB-PCMe_3)_2$  (**11**) and  $(iPr_2NB-PCEt_3)_2$  (**24**) are presented. The intra ring angles of **23** remain almost unchanged upon complexation. In contrast, the  $B_2P_2$  ring of **25** is slightly folded and its noncoordinated P atom approaches a planar environment.

In den letzten Jahren wurde eine Reihe von Verbindungen beschrieben, die Doppelbindungen zwischen Bor- und Phosphor-Atomen enthalten. Beispiele sind die Verbindungen **1–6**<sup>[2–6]</sup>. Das monomere Phosphanylboran **1** besitzt eine BP-Bindungslänge von 1.86 Å und trotz pyramidal konfiguriertem Phosphor-Atom eine Konformation, die einen



Bor-Phosphor-pp( $\pi$ )-Bindungsanteil nicht ausschließt. Das Triphosphatriborinan **2** mit planar koordinierten Bor- und Phosphor-Atomen und relativ kurzen Bor-Phosphor-Abständen (Mittel: 1.84 Å) belegt das Vorliegen eines pp( $\pi$ )-BP-Doppelbindungsanteils überzeugender. Das Molekül ist das schwerere Homologe des Borazins (RBNR'<sub>3</sub>). Planar koordinierte Phosphor-Atome und kurze Bor-Phosphor-Bindungen liegen auch in dem Diborylphosphan **3**, im Diboryldiphosphan **4** – formal ein Butadienabkömmling – und im Heteroallyl-Anion **5** vor, während das Bis(phosphanyl)-

boran **6**<sup>[7]</sup> trotz kurzer Bor-Phosphor-Bindungen noch zwei pyramidalisierte Phosphor-Atome enthält. Gemeinsames Merkmal dieser sechs Verbindungen sind dreifach koordinierte Bor- und Phosphor-Atome.

Ein Beispiel für eine Verbindung mit Bor-Phosphor-Doppelbindungen mit zweifachkoordiniertem B-Atom liegt in dem Salz  $K_3BP_2$  (**7**)<sup>[8]</sup> vor. Trotz Einführung sterisch anspruchsvoller Substituenten R und R' (R = tmp, R' = C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>tBu<sub>3</sub>) war es bisher nicht möglich, Borylidenphosphane **8** zugänglich zu machen. Bei den Versuchen zu ihrer Darstellung erhielt man ihre Dimeren, die 1,3,2,4-Diphosphadiboretane **9**<sup>[9]</sup>. Will man die Diphosphadiboretan-Bildung unterdrücken, dann sind entweder noch stärker raumerfüllende Substituenten oder ein anderes Stabilisierungskonzept erforderlich. Letzteres fanden wir in der koordinativen Inanspruchnahme des freien Elektronenpaares am Phosphor-Atom durch ein Metallcarbonylfragment. So gelang uns vor kurzem die Isolierung und strukturelle Charakterisierung des ersten Borylidenphosphans als Pentacarbonylchrom-Komplex **10**, bei dem eine Doppelbindung zwischen einem zweifachkoordinierten Bor-Atom und einem dreifach koordinierten Phosphor-Atom vorliegt<sup>[10]</sup>.

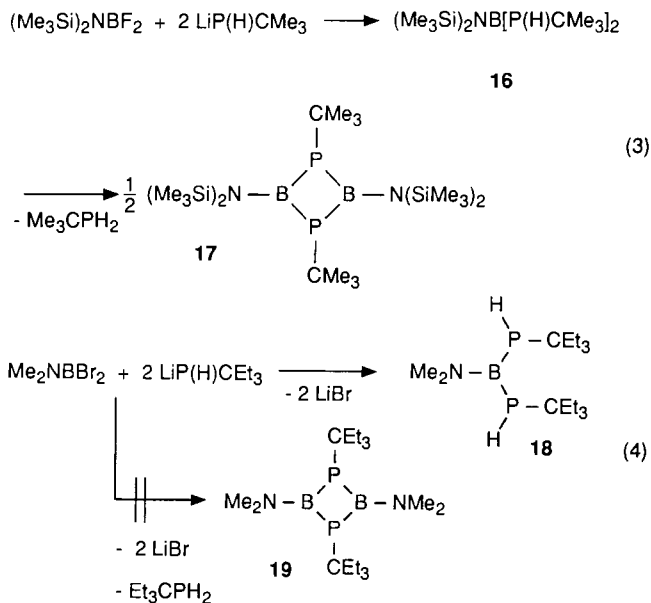
In dieser Arbeit beschreiben wir Versuche, die zur Auslotung dieses Konzepts dienen. Voraussetzung dazu war die Verfügbarkeit von Diphosphadiboretanen mit Aminsubstituenten unterschiedlichen Raumanpruchs.

#### Reaktionen zur Darstellung von (R<sub>2</sub>NBPR')<sub>2</sub>

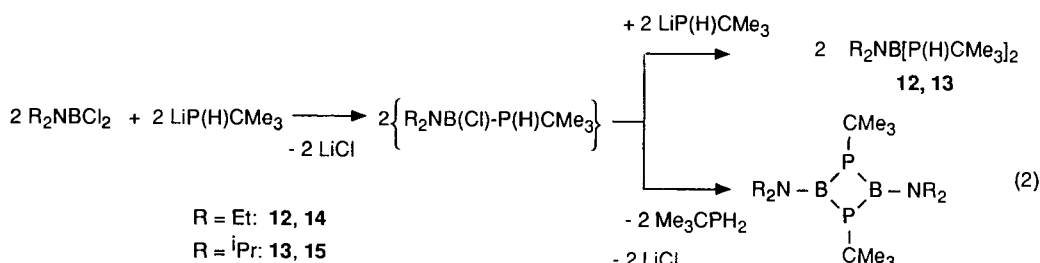
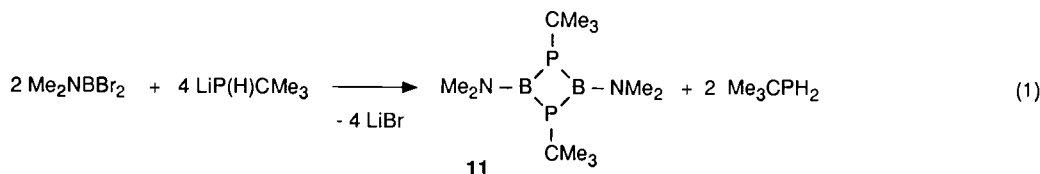
Bei der Umsetzung von Me<sub>2</sub>NBBR<sub>2</sub> mit zwei Äquivalenten LiP(H)CMe<sub>3</sub> bildet sich gemäß Gl. (1) in einheitlicher Reaktion 1,3-Di-*tert*-butyl-2,4-bis(dimethylamino)-1,3,2,4-diphosphadiboretan (**11**) neben *tert*-Butylphosphan<sup>[9a]</sup>. Eine Bis(*tert*-butylphosphanyl)(dimethylamino)boran-Zwischenstufe konnte <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden. Bei Ersatz der Dimethylamino-Gruppe gegen die größeren Diethyl- und Diisopropylamino-Gruppen entstehen nach Gl. (2) jedoch die Bis(phosphanyl)borane **12** und **13** etwa zur Hälfte neben den Diphosphadiboretanen **14** und **15**. Erhitzen unter Rückfluß in Petrolether und selbst Erhitzen von **13** in Substanz im Vakuum auf 100 °C führt nicht

zur Abspaltung von *tert*-Butylphosphan. **13** läßt sich vielmehr unzersetzt beim Sdp. 85 °C/10<sup>-2</sup> Torr destillieren.

Im Gegensatz dazu steht das Bis(phosphanyl)boran **16**, dessen Bildung in der Reaktionslösung <sup>11</sup>B- und <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch eindeutig nachgewiesen werden kann. Bei Raumtemperatur zersetzt sich **16** in Lösung innerhalb weniger Tage gemäß Gl. (3) zu 2,4-Bis[bis(trimethylsilyl)amino]-1,3-di-*tert*-butyl-1,3,2,4-diphosphadiboretan (**17**)<sup>[9b]</sup> und *tert*-Butylphosphan.



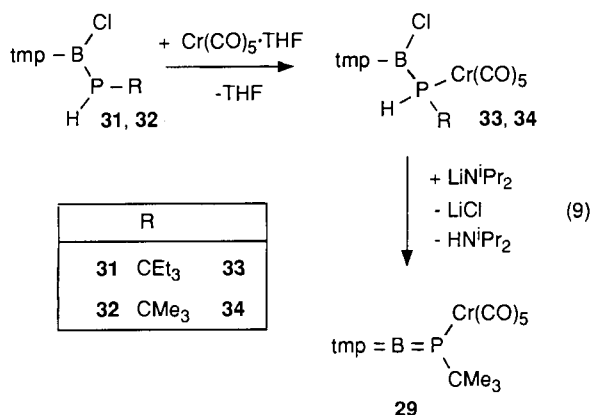
Wird anstelle von Lithium-*tert*-butylphosphid das sperrigere Lithium-1,1-diethylpropylphosphid mit Dibrom(dimethylamino)boran umgesetzt, so entsteht nach Gl. (4) nur das Bis(phosphanyl)boran **18**, aber kein Diphosphadiboretan **19**. Boran **18** eliminiert bis 150 °C kein H<sub>2</sub>PCEt<sub>3</sub>. Diese Befunde lassen sich so deuten, daß bei Substituenten R<sub>2</sub>N mit kleinem Raumbedarf Bis(phosphanyl)borane nicht Zwischenprodukte der Diphosphadiboretan-Bildung sind, sondern Aminohalogenphosphanylborane, aus denen das zweite Äquivalent LiP(H)CMe<sub>3</sub> HX unter Bildung von Li-





zerfallen, so wäre nicht einzusehen, weshalb die Monomeren nicht das Metallfragment addieren könnten.

Nach der erfolgreichen Synthese von **10**, **29** und **30** – unter Berücksichtigung der hier aufgezeigten Substituentenwahl – reizte die Frage, ob diese Borylidenphosphanmetallcarbonyle auf anderem Wege darstellbar sind. Dabei war es naheliegend, von einem Phosphanylboran auszugehen, und zwar von solchen, die durch HX-Eliminierung letztlich Diphosphadiboretane liefern.

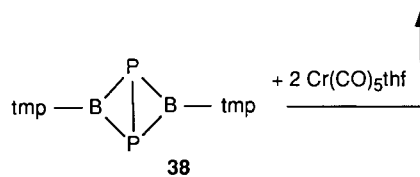
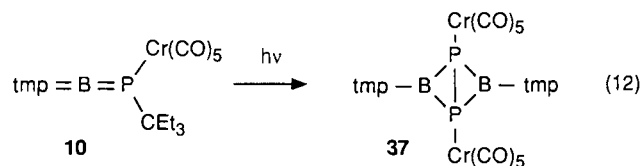
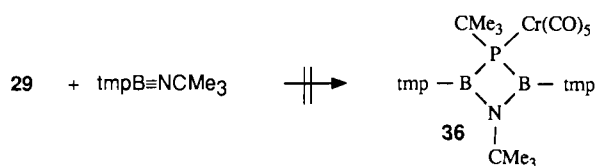
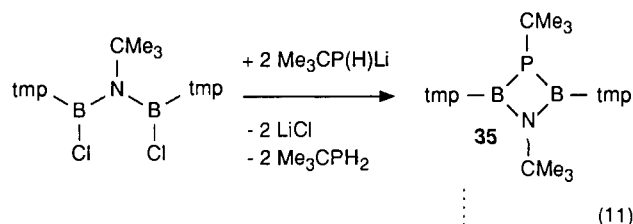
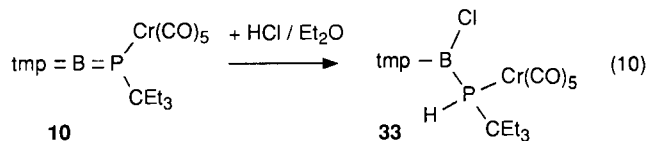


Derartige Phosphanylborane wie **31** und **32** lassen sich gemäß Gl. (9) glatt mit (CO)<sub>5</sub>Cr · THF in die Pentacarbonylchrom-Komplexe **33** und **34** umwandeln. Zur HCl-Eliminierung aus **33** und **34** konnten die Basen LiN(SiMe<sub>3</sub>)CMe<sub>3</sub> und NaN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, die sich zur Darstellung der Diphosphadiboretane eignen<sup>[9]</sup>, nicht verwendet werden. Die Lösungen verfärbten sich nach Zugabe der Reaktionspartner bei -78 °C dunkelrot bis schwarzbraun, <sup>11</sup>B- und <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch war aber keinerlei Umsetzung erkennbar. Die eingetretene Verfärbung kann auf einem Angriff der Silylamide an den Carbonylgruppen und Bildung von Isonitrilkomplexen beruhen<sup>[11]</sup>. Ebenso bewirkte *n*-Butyllithium keine Dehydrohalogenierung, obwohl sich diese Base zur Deprotonierung von sekundären Phosphankomplexen bewährt hat<sup>[12]</sup>. Jedoch konnte bei der Umsetzung von **34** mit Lithium-diisopropylamid in Tetrahydrofuran der Borylidenphosphan-Komplex **29** NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Trotz Zugabe der Base bei -78 °C färbte sich die Lösung wieder schwarzrot, der Umsatz zu **29** betrug nur etwa 50%. Daneben wurde <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch noch unumgesetztes **34** gefunden. Selbst nach Zugabe von weiterem Lithium-diisopropylamid wurde der Anteil an **29** nicht größer.

#### Einige Reaktionen von tmpB=P(R')[Cr(CO)<sub>5</sub>]

Die kinetische Stabilisierung reaktiver Moleküle durch sperrige Substituenten mindert meist deren Reaktivität. Um zu prüfen, ob dies auch für die hier untersuchten Verbindungen zutrifft, wurden einige Reaktionen mit **10** und **29** durchgeführt. Die Umsetzung von **10** mit einer Lösung von Chlorwasserstoff in Diethylether kehrt die Bildung der Borylidenphosphane nach Gl. (9) um, d. h. **33** entsteht nach Gl. (10). Das aus [tmpB(Cl)]<sub>2</sub>NCMe<sub>3</sub> und LiP(H)CMe<sub>3</sub> synthetisierte 1,3,2,4-Azaphosphadiboretidin **35**<sup>[13a]</sup> kann als

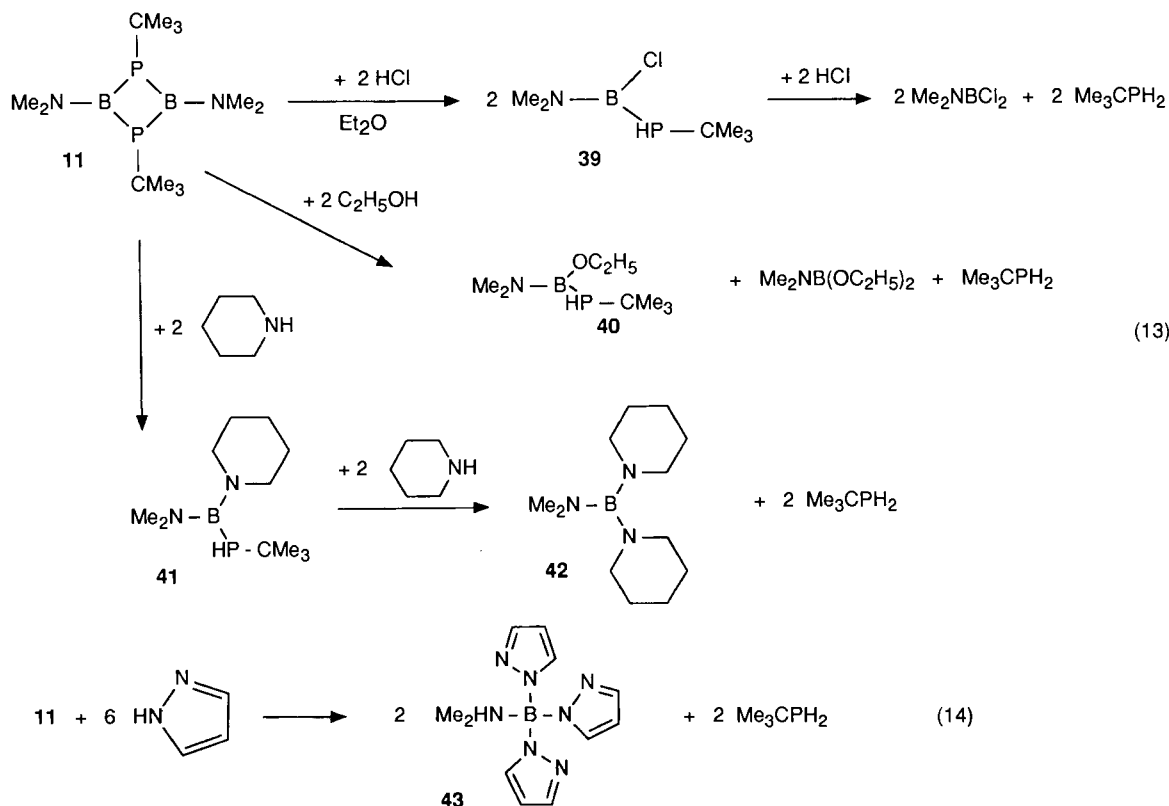
Cycloadditionsprodukt des Borylidenphosphans tmpB=P(CMe<sub>3</sub>) mit tmpB≡NCMe<sub>3</sub><sup>[13b]</sup> aufgefaßt werden. Daher könnte die Einwirkung von **29** auf tmpB≡NCMe<sub>3</sub> gemäß Gl. (11) zu dem Azaphosphadiboretan-Komplex **36** führen. Aber selbst nach über einer Woche war keine Reaktion festzustellen; lediglich ein Teil des Aminoiminoborans dimerisierte.



**10** erwies sich als photolabil. Bei Belichtung mit einer Hochdruck-Quecksilberdampf-Lampe bildete sich in 8 h der Bis(pentacarbonylchrom)-Komplex **37** des 2,4-Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-1,3,2,4-diphosphadiborabicyclo[1.1.0]butans nach Gl. (12). **37** und nicht komplexiertes **38** waren bisher durch Photolyse von 1,3,2,4-Diphosphadiboretanen wie **20** erhalten worden<sup>[14]</sup>. Dieser Befund bedeutet jedoch nicht, daß **38** über tmpB=P(CMe<sub>3</sub>) aus **20** gebildet wird. Die Photolyse von **20** ist nach maximal einer Stunde Belichtung beendet und führt unter Homolyse der P-C-Bindung zum Bicyclus **38**; die Photolyse von **10** verläuft dagegen sehr langsam.

#### Einige Reaktionen von Diphosphadiboretanen

Um einen Einblick in das Reaktionsverhalten von **9** zu erhalten, wurde das Dimethylaminoderivat **11** mit proto-



nenaktiven Verbindungen umgesetzt. Aminsubstituierte Diphosphadiboretane besitzen zwei verschiedene basische Zentren, die Stickstoff- und die Phosphor-Atome. Wären die Stickstoff-Atome stärker basisch als die Phosphor-Atome, würde sich die Möglichkeit eröffnen, die Aminogruppen gegen funktionelle Gruppen wie Halogene auszutauschen. Andernfalls käme es zur Spaltung von Bor-Phosphor-Bindungen und damit zur Bildung nichtcyclischer Phosphanylborane.

**11** reagiert mit Chlorwasserstoff in Ether bei  $-65^{\circ}\text{C}$  unter Ringöffnung über das Phosphanylboran **39** [ $\delta^{11}\text{B} = 40.3$ , d,  $^1J(\text{PB}) = 46$  Hz;  $\delta^{31}\text{P} = -74.7$ , d,  $^1J(\text{PH}) = 213$  Hz] zu  $\text{Me}_2\text{NBCl}_2$  ( $\delta^{11}\text{B} = 30.6^{[15]}$ ) und *tert*-Butylphosphan gemäß Gl. (13). Werden dabei weniger als vier Äquivalente Chlorwasserstoff eingesetzt, wird neben **39** noch Dichlor(dimethylamino)boran erhalten. Ethanol reagiert mit **11** zu (*tert*-Butylphosphanyl)(dimethylamino)ethoxyboran (**40**) [ $\delta^{11}\text{B} = 33.3$ ,  $\delta^{31}\text{P} = -74.7$ , d,  $^1J(\text{PH}) = 234$  Hz]. Nebenprodukte sind (Dimethylamino)diethoxyboran ( $\delta^{11}\text{B} = 20.7^{[15]}$ ) und *tert*-Butylphosphan ( $\delta^{31}\text{P} = -80.5$ ), d.h. man erhält Produkte der Spaltung sämtlicher Bor-Phosphor-Bindungen. Durch Umsetzung von **11** mit Piperidin sollte getestet werden, ob Amine analog zu Gl. (13) reagieren oder ob eine Umaminierung erfolgt. Die Umsetzung nach Gl. (13) liefert ein Gemisch von **11**, (*tert*-Butylphosphino)(dimethylamino)piperidinoboran (**41**) und (Dimethylamino)dipiperidinoboran (**42**) bei Einsatz von zwei Äquivalenten Piperidin. Das Gemisch aus **11** und **41** läßt sich mit Piperidin in **42** überführen.

Pyrazol reagiert mit **11** ebenfalls unter Spaltung der Bor-Phosphor-Bindungen. Die Umsetzung erfolgt jedoch nicht

im Molverhältnis 1:4, sondern 1:6 (Gl. 14). Isoliert wird (Dimethylamino)-tri-1-pyrazolylboran (**43**)<sup>[16]</sup>, das bereits von Niedenzu et al. bei der Umsetzung von Tris(dimethylamino)boran mit Pyrazol erhalten wurde.

Diese Ergebnisse belegen, daß gegenüber dem Proton stets der Phosphor das nucleophile Zentrum ist. Somit sind die Reaktionsprodukte nicht thermodynamisch, sondern kinetisch determiniert. Das „freie“ Elektronenpaar des Stickstoffs ist offenbar so sehr in die Bor-Stickstoff-pp( $\pi$ )-Bindung involviert, daß der elektrophile Angriff nicht am N-Atom, sondern am P-Atom stattfindet. Zwei weitere Befunde stützen die These, daß der Primärschritt dieser Reaktionen wirklich der Angriff am Phosphor-Atom ist und nicht eine vorhergehende Adduktbildung eines nucleophilen Teilchens an den Boratomen. **11** bildet kein Addukt mehr mit Pyridin, wohl aber mit Methyljodid ein Phosponiumsalz, das allerdings nicht stabil ist.

### NMR-Spektren

In den  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren liegen die Signale der Bis(phosphanyl)borane **13** und **16** um 3 bzw. 5 ppm bei höheren Frequenzen als die der Diphosphadiboretane **15** und **17**, während das Paar **12**, **14** nahezu die gleiche chemische Verschiebung aufweist. Analog nimmt auch im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum die Verschiebungsdifferenz  $\Delta^{31}\text{P}$  zwischen nichtcyclischer und heterocyclischer Verbindung bei zunehmender Sperrigkeit der Reste von 4 (**12**, **14**) über 7 (**13**, **15**) auf 32 ppm (**16**, **17**) zu. Dabei liegt die Resonanz der Bis(phosphanyl)borane **13** und **16** bei niedrigeren Frequenzen. Die Verbindungen **11**, **14** und **15** liefern sowohl im  $^{11}\text{B}$ - als auch im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum Signale bei höheren Frequenzen als die

sperriger substituierten Vertreter wie (tmpBPCEt<sub>3</sub>)<sup>[9a]</sup> mit  $\delta^{11}\text{B} = 66.1$  und  $\delta^{31}\text{P} = -20.0$ . Dies läßt auf eine stärkere Bor-Stickstoff-pp( $\pi$ )-Wechselwirkung beim kleineren Substituenten schließen. Die <sup>13</sup>C- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (Tab. 1) stehen mit den Strukturvorschlägen in Einklang. Auffallend sind in den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren der Diphosphadiboretane und Bis(phosphanyl)borane die Harris-Pseudotriplets des X-Teils eines AA'X-Spinsystems mit großer AA'-Kopplung<sup>[17]</sup>.

Tab. 1. NMR-Daten der Bis(phosphanyl)borane und Diphosphadiboretane (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)

	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{31}\text{P}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$
12	49.6	-53.0 <sup>[a]</sup> (300)	46.7 <sup>[b]</sup> NCH <sub>2</sub>	3.27 NCH <sub>2</sub>
			34.6 <sup>[c]</sup> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	3.02 <sup>[a]</sup> PH
			30.6 C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1.29 C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
			15.9 CH <sub>3</sub>	0.91 CH <sub>3</sub>
13	49.2 (230)	-54.8 <sup>[d]</sup> (100)	52.3 NCH	3.92 NCH
			34.9 <sup>[e]</sup> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	3.27 <sup>[d]</sup> PH
			30.7 C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1.40 C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
			23.7 CH <sub>3</sub>	1.13 CH <sub>3</sub>
14	48.9 (230)	-49.1 (130)	46.7 NCH <sub>2</sub>	3.40 NCH <sub>2</sub>
			34.3 <sup>[f]</sup> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1.35 <sup>[g]</sup> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
			33.5 C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1.02 CH <sub>3</sub>
			14.8 CH <sub>3</sub>	
15	45.8 (260)	-48.0 (100)	53.2 <sup>[h]</sup> NCH	4.03 NCH
			34.3 <sup>[i]</sup> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1.43 <sup>[k]</sup> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
			33.1 <sup>[j]</sup> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1.27 CH <sub>3</sub>
			24.4 CH <sub>3</sub>	
24	55.1 (320)	-68.9 (105)	55.7 <sup>[l]</sup> NCH	4.44 CH
			25.0 NCHCH <sub>3</sub>	1.33 CHCH <sub>3</sub>
			49.7 CCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1.61 CH <sub>2</sub>
			30.4 CCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1.05 CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
			9.3 <sup>[m]</sup> CCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	

<sup>[a]</sup> <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 220 Hz. — <sup>[b]</sup> t, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 9 Hz. — <sup>[c]</sup> N = 12 Hz. — <sup>[d]</sup> <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 220 Hz. — <sup>[e]</sup> N = 13 Hz. — <sup>[f]</sup> N = 30 Hz. — <sup>[g]</sup> N = 11 Hz. — <sup>[h]</sup> <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 8 Hz. — <sup>[i]</sup> N = 30 Hz. — <sup>[j]</sup> N = 12 Hz. — <sup>[k]</sup> N = 11 Hz. — <sup>[l]</sup> t, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 9 Hz. — <sup>[m]</sup> N = 9 Hz.

Die Überführung eines 1,3,2,4-Diphosphadiboretans<sup>[9]</sup> in einen Pentacarbonylchrom-Komplex (vgl. Tab. 2) bewirkt eine um 5–9 ppm bessere Abschirmung des Bor-Kerns. Dies geht auf eine induktive Verstärkung der Bor-Stickstoff-pp( $\pi$ )-Bindung durch die Metallcarbonyl-Fragmente zurück<sup>[14]</sup>.

Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum treten für die einkernigen Komplexe **21**, **22**, **25** und **27** zwei Signale für ihre Phosphor-Atome auf. Eine <sup>2</sup>J(PP)-Kopplung wird nur bei **25** beobachtet. Bei den übrigen Komplexen liegen zu große Linienbreiten vor. Auffällig ist, daß die Koordinationsverschiebung zwischen komplexgebundenem und nicht komplexgebundenem Phosphor-Atom nur sehr gering ist (3–13

ppm). Dies ist überraschend, denn bei Phosphankomplexen ist sonst eine Entschirmung von 60–70 ppm üblich<sup>[18,19]</sup>. Wir führen diese geringe Verschiebungsdifferenz auf eine schwache, d. h. lange Phosphor-Chrom-Bindung zurück. **25** unterscheidet sich somit von **21** und **22** dadurch, daß sowohl die Verschiebungsänderungen in den <sup>11</sup>B- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektren hier am größten sind, als auch, daß hier die <sup>2</sup>J(PP)-Kopplung beobachtbar ist. Dies weist auf eine Besonderheit in der Molekülstruktur hin, die bei der Diskussion der Struktur von **25** erläutert wird. Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum von **23** tritt erwartungsgemäß nur ein Singulett auf. Die <sup>13</sup>C- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **23** sprechen für ein symmetrisches Molekül, da nur einfache Signalsätze beobachtet werden. Die <sup>13</sup>C- wie <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **21** belegen zwei verschiedene *tert*-Butylgruppen und Dimethylaminogruppen, was ein unsymmetrisches Molekül nahelegt. Die quartären Kohlenstoff-Atome, aber auch die Carbonyl-Kohlenstoff-Atome konnten nicht beobachtet werden: die Probe mußte aufgrund der geringen Löslichkeit von **21** mit der DEPT-Pulsfolge vermessen werden. Für die Atome der CEt<sub>3</sub>-Gruppen von **25** werden im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum sechs Signale beobachtet, ferner zwei für die stickstoffgebundenen Koh-

Tab. 2. NMR-Daten der Diphosphadiboretan-Komplexe (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> bzw. CDCl<sub>3</sub>)

	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{31}\text{P}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$
21	45.9 (300)	-42.0 (300)	45.6 <sup>[a]</sup> NMe <sub>2</sub>	2.82 <sup>[e]</sup> NMe <sub>2</sub>
			45.3 <sup>[b]</sup> NMe <sub>2</sub>	2.68 NMe <sub>2</sub>
			-34.5 CMe <sub>3</sub>	1.30 <sup>[f]</sup> CMe <sub>3</sub>
			32.9 <sup>[d]</sup> CMe <sub>3</sub>	1.15 <sup>[f]</sup> CMe <sub>3</sub>
22*	44.5 (400)	-41.1 (170)	222.9 <sup>[h]</sup> , 218.3 <sup>[i]</sup> CO	3.48 NCH <sub>2</sub>
			45.6 <sup>[j]</sup> NCH <sub>2</sub>	1.17 CH <sub>3</sub>
			38.4 <sup>[k]</sup> , 37.8 <sup>[l]</sup> CMe <sub>3</sub>	1.42 CMe <sub>3</sub>
			34.1 <sup>[m]</sup> , 32.0 <sup>[n]</sup> CMe <sub>3</sub>	1.26 CMe <sub>3</sub>
			13.7, 13.2 CH <sub>3</sub>	
23*	43.7 (400)	-27.2 (140)	222.0, 217.9 CO	
			45.1 <sup>[g]</sup> NCH <sub>2</sub>	
			37.5 CMe <sub>3</sub>	
			33.9 CMe <sub>3</sub>	
25	46.4 (420)	-58.7 <sup>[o]</sup> -45.2 <sup>[o]</sup>	224.4 <sup>[p]</sup> , 219.2 <sup>[q]</sup> CO	4.23 CH
			57.1 <sup>[r]</sup> , 55.5 CH	1.54 CH <sub>3</sub>
			46.3 <sup>[s]</sup> , 46.5 <sup>[t]</sup> C	1.23 CH <sub>3</sub>
			31.2 <sup>[u]</sup> , 30.4 <sup>[v]</sup> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1.85 CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
			26.1, 25.6, 24.8, 23.8, 10.9 <sup>[w]</sup> , 9.6 <sup>[x]</sup> CH <sub>3</sub>	1.64 CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
			1.01 CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	
			1.07 CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	

<sup>[a]</sup> <sup>3</sup>J<sub>P(A)C</sub> = <sup>3</sup>J<sub>P(B)C</sub> = 8 Hz. — <sup>[b]</sup> <sup>3</sup>J<sub>P(A)C</sub> = 7, <sup>3</sup>J<sub>P(B)C</sub> = 8 Hz. — <sup>[c]</sup> <sup>2</sup>J<sub>P(B)C</sub> = 7 Hz. — <sup>[d]</sup> <sup>2</sup>J<sub>P(A)C</sub> = 5 Hz. — <sup>[e]</sup> <sup>4</sup>J<sub>PH</sub> = 1.5 Hz. — <sup>[f]</sup> <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 9.5, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 0.5 Hz. — <sup>[g]</sup> <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 8 Hz. — <sup>[h]</sup> <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 6 Hz, CO-axial. — <sup>[i]</sup> <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 8 Hz, CO-äquatorial. — <sup>[j]</sup> <sup>3</sup>J<sub>P(A)C</sub> = 9, <sup>3</sup>J<sub>P(B)C</sub> = 17 Hz. — <sup>[k]</sup> <sup>1</sup>J<sub>P(A)C</sub> = 6 Hz. — <sup>[l]</sup> <sup>1</sup>J<sub>P(B)C</sub> = 30 Hz. — <sup>[m]</sup> <sup>2</sup>J<sub>P(B)C</sub> = 7 Hz. — <sup>[n]</sup> <sup>2</sup>J<sub>P(A)C</sub> = 5 Hz. — <sup>[o]</sup> <sup>2</sup>J<sub>P(A)P(B)</sub> = 176 Hz. — <sup>[p]</sup> <sup>2</sup>J<sub>P(A)C</sub> = 8 Hz, CO-axial. — <sup>[q]</sup> <sup>2</sup>J<sub>P(A)C</sub> = 9 Hz, CO-äquatorial. — <sup>[r]</sup> <sup>3</sup>J<sub>P(B)C</sub> = 14 Hz. — <sup>[s]</sup> <sup>1</sup>J<sub>P(A)C</sub> = 3 Hz. — <sup>[t]</sup> <sup>1</sup>J<sub>P(B)C</sub> = 10 Hz. — <sup>[u]</sup> <sup>2</sup>J<sub>P(B)C</sub> = 5 Hz. — <sup>[v]</sup> <sup>2</sup>J<sub>P(A)C</sub> = 4 Hz. — <sup>[w]</sup> N = 6 Hz. — <sup>[x]</sup> <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 7 Hz.

lenstoff-Atome. Die Methylgruppen der Diisopropylamino-Gruppen spalten in vier Resonanzen auf. Dies ist eine Konsequenz der gehinderten Rotation um die BN-Bindung.

Beim (Aminoboryliden)phosphan-Komplex **10** ändert sich an der Abschirmung des Bor-Atoms verglichen mit **20** nur wenig;  $\Delta^{11}\text{B}$  beträgt erstaunlicherweise nur 3 ppm, obwohl das Bor-Atom von der Koordinationszahl 3 in **20** zur Zweifachkoordination übergeht. Deutlich größer fällt  $\Delta^{31}\text{P}$  mit einer Hochfeldverschiebung von 25 ppm aus.  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zeigen durch das Auftreten von zwei Signalen für die tmp-Methylgruppen eine gehinderte Rotation um die BN-Bindung an. Die NMR-Daten allein ergeben aber noch keinen überzeugenden Beleg für den Strukturvorschlag **10**. Läge in **10** eine echte Bor-Phosphor-Doppelbindung vor, so müßte das  $\text{C}_2\text{NBP}(\text{Cr})\text{C}$ -Gerüst in Analogie zum Stickstoff-Homologen  $\text{tmp}=\text{B}=\text{N}(\text{CMe}_3)\text{Cr}(\text{CO})_5$ <sup>[20]</sup> Allen-Struktur aufweisen. Isoelektronisch zu **10** sind die Phosphaallene, z. B.  $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{PAr}$  (Ar =  $\text{C}_6\text{H}_2\text{tBu}_3$ )<sup>[21,22]</sup> bzw. besser ihre  $\eta^1$ -Komplexe<sup>[23,24]</sup>. Diese zeigen im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum eine Verschiebung um 100 ppm zu höheren Frequenzen. Im Vergleich mit Phospha-Alkenen und ihren  $\eta^1$ -Komplexen<sup>[25,26]</sup> liegt das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal von **10** bei erheblich niedrigeren Frequenzen. Die Verbindungen **29** und **30** zeigen NMR-spektroskopisch ganz ähnliche Eigenschaften.

In den  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren von **33** und **34** liegen die Signale verglichen mit **31** und **32** um 5–6 ppm bei höherem Feld. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum tritt die bei der Belegung des freien Elektronenpaars am P-Atom mit Übergangsmetallen typische Tieffeldverschiebung<sup>[18,19]</sup> auf. In den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wird für die Carbonyl-Kohlenstoff-Atome je ein Dublett gefunden, d. h. es ist keine Unterscheidung axial-äquatorial möglich. Die restlichen Signale sind in ihrer Lage im Vergleich zu den freien Aminohalogenphosphanboranen kaum verändert. Die Einführung des Chromcarbonylsubstituenten bewirkt aber eine Vermehrung der Zahl der Signale für die tmp-Kohlenstoff-Atome. Dies ist entweder durch Rotationshinderung oder aber auch durch die Diastereotypie aufgrund des chiralen Phosphor-Atoms erklärbar.

### IR-Spektren

Das IR-Spektrum des Diphosphadiboretan-Komplexes **21** weist drei Banden im Carbonylbereich (2040, 1987 und  $1940\text{ cm}^{-1}$ ) auf. Ihre Lage ist vergleichbar mit entsprechenden Absorptionen der Pentacarbonylchrom-Komplexe einfacher Phosphane wie  $(i\text{Pr}_3\text{P})\text{Cr}(\text{CO})_5$ <sup>[27]</sup> und  $\text{Ph}_3\text{PCr}(\text{CO})_5$ <sup>[28]</sup> bzw. der Phospanylborane  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BPPPh}_2\text{Cr}(\text{CO})_5$ <sup>[29]</sup> und  $\text{tmpBN}(\text{CMe}_3)\text{P}(i\text{Pr})\text{Cr}(\text{CO})_5$ <sup>[30]</sup>. Ein analoges Bandenmuster zeigen auch **22** und **25**, allerdings sind zwei der drei CO-Valenzschwingungen im Vergleich zu **21** zu kleineren Wellenzahlen verschoben (**22**: 2049, 1928,  $1898\text{ cm}^{-1}$ ; **25**: 2048, 1925,  $1900\text{ cm}^{-1}$ ). Dies entspricht einer geringeren  $\pi$ -Akzeptor-Fähigkeit der jeweiligen Phosphor-Atome.

**10** ist neben den Carbonyl-Valenzschwingungen bei 2053, 1979, 1943, 1926 und  $1913\text{ cm}^{-1}$  durch zwei Banden für das NBP-Hetero-Allen-Gerüst bei 1607 und  $1566\text{ cm}^{-1}$  (**29**:

$1611, 1570\text{ cm}^{-1}$ ) charakterisiert. Die „Allen“-Banden liegen bei kleineren Wellenzahlen als die des (Tetramethylfluor-enyliden)borans mit NBC-Allen-Struktur ( $1717\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[31]</sup>. Das Phospha-Allen  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{C}=\text{PAr}$ <sup>[32]</sup> liefert Banden bei 1650,  $1685\text{ cm}^{-1}$ . Die Bindung im NBP-Gerüst ist somit schwächer als im isoelektronischen CCP-System.

Der Aminohalogenphosphanboran-Komplex **33** besitzt eine PH-Valenzschwingung bei  $2340\text{ cm}^{-1}$ . Im Carbonylbereich treten drei Banden bei 2060, 1985 und  $1935\text{ cm}^{-1}$  auf. Das IR-Spektrum von **34** ist mit den entsprechenden Banden bei 2347, 2061, 1996 und  $1934\text{ cm}^{-1}$  dem von **33** erwartungsgemäß sehr ähnlich.

### Molekülstrukturen

Von den Diphosphadiboretanen **11** und **24** wurden Röntgenstrukturanalysen angefertigt, um den Einfluß der Substituenten auf die Ringkonformation und die Ringgeometrie bei den Komplexverbindungen **23** und **25** mit denen der Diphosphadiboretane vergleichen zu können. Bei den Verbindungen **11** und **24** liegen Diphosphadiboretane mit *trans*-ständigen Phosphor-Substituenten vor. Das  $\text{B}_2\text{P}_2$ -Ringgerüst ist in allen Fällen planar gebaut und rautenförmig verzerrt (s. Abb. 1 und 2). Es liegt ein kristallographisches Inversionszentrum vor. An den Phosphor-Atomen besitzt die Raute spitze Innenwinkel mit etwa  $83^\circ$ , an den Bor-Atomen stumpfe um  $97^\circ$ . Die etwa  $1.40\text{ \AA}$  langen B–N-Bindungen und die geringe Verdrillung der  $\text{C}_2\text{N}$ -Ebene gegen die Bor-Phosphor-Ringebene ( $7$  bzw.  $14^\circ$ ) sprechen für eine gute Bor-Stickstoff- $\text{pp}(\pi)$ -Wechselwirkung. Die Bor-Stickstoff-Bindungen sind kürzer als in  $(\text{tmpBPCEt}_3)_2$ <sup>[9a]</sup> und typisch für Monoaminoborane ohne elektronenziehende Substituenten am Bor-Atom<sup>[33]</sup>.

Diese beiden Verbindungen unterscheiden sich damit von anderen bereits bekannten Diphosphadiboretanen mit Alkyl- bzw. Arylgruppen an den Phosphor-Atomen und sperrigen Aminoresten wie 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino- oder

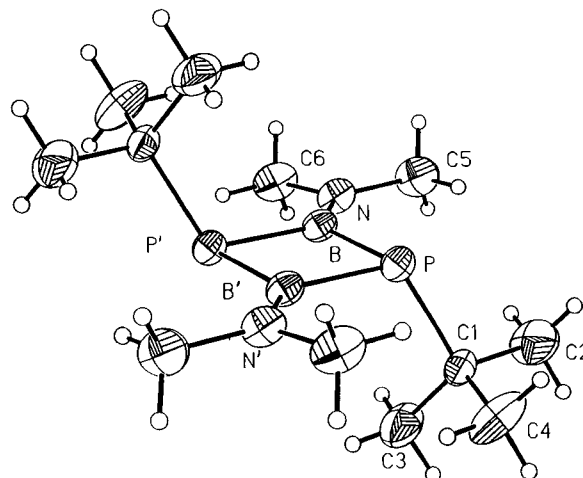


Abb. 1. ORTEP-Plot der Molekülstruktur von **11** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 30% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] (Standardabweichungen in Klammern): B–P 1.926(3), B–P' 1.928(4), B–N 1.389(4); B–P–B' 82.7, P–B–P' 97.3(2), C1–P–B 113.3(2), C1–P–B' 113.0(1)

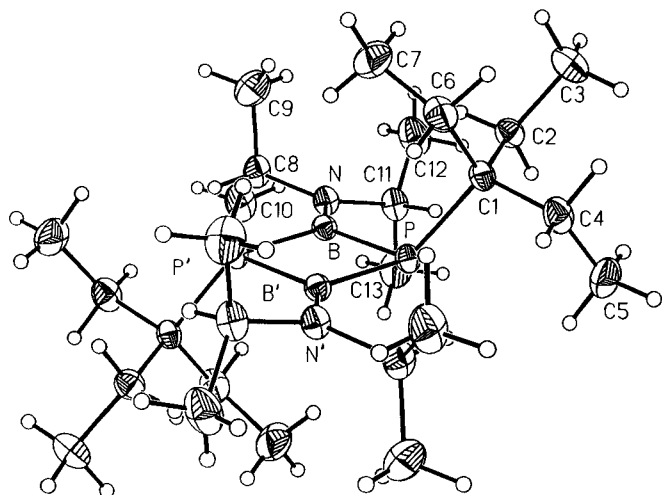


Abb. 2. ORTEP-Plot der Molekülstruktur von **24** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 30% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] (Standardabweichungen in Klammern): B–P 1.93(1), B–P' 1.93(1), B–N 1.409(8); B–P–B' 84.1(3), P–B–P' 95.9(3), C1–P–B 115.9(3), C1–P–B' 118.1(3)

Di-*tert*-butylamino-Gruppen an den Bor-Atomen. Exemplarisch sei hier **20**<sup>[9b]</sup> genannt. Dessen Ringgerüst ist mit Innenwinkeln von 88.9 bzw. 91.1° und B–P-Bindungs-längen von 1.916 bzw. 1.933 Å nahezu quadratisch. Die Verdrehung der C<sub>2</sub>N-Ebene zur Ringebene beträgt beachtliche 46.5°. Die Ringgeometrie in **11** und **24** ist vergleichbar mit der der Diphosphadiboretane (tmpBPSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und (iPr<sub>2</sub>NBPSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>[9b]</sup> mit ebenfalls rautenförmig verzerrten B<sub>2</sub>P<sub>2</sub>-Ringen.

Ein Vergleich zwischen den B<sub>2</sub>P<sub>2</sub>-Ringparametern und den <sup>31</sup>P-NMR-Daten zeigt, daß die P-Atome in den quadratischen Ringgerüsten stärker als in den rautenförmigen entschirmt sind. Quantitativ kann man dies in einem Auftrag des exocyclischen BPC-Winkels gegen die Differenz Δ<sup>31</sup>P der Verschiebung des freien Phosphans R'PH<sub>2</sub> und der des Diphosphadiboretans erkennen (s. Abb. 3). Der Kurvenverlauf belegt die Abhängigkeit der chemischen Ver-

schiebung von den Bindungswinkeln. Eine zunehmende Abweichung von den idealen Bindungswinkeln in Phosphan (PH<sub>3</sub>: Winkel HPH = 93.5°<sup>[34]</sup>) bewirkt eine größere Entschirmung. Dabei bedingen kleine Winkeländerungen große Änderungen in der Entschirmungsdifferenz. Dies unter der Voraussetzung, daß die Molekülstruktur im Kristall ohne zu großen Fehler auch für die Lösung gilt. Einen analogen Einfluß des exocyclischen Bindungswinkels auf die <sup>31</sup>P-NMR-Verschiebung findet man auch bei Cyclopolyposphanen<sup>[25,35]</sup>.

Das Molekül **23** besitzt wie **11**, **24** und **20** ein kristallographisches Inversionszentrum. Dadurch resultiert *trans*-Stellung der Pentacarbonylchrom-Gruppen und ein planares Bor-Phosphor-Ringgerüst (s. Abb. 4). Der Bor-Phosphor-Abstand ist aufgrund der höheren Koordinationszahl des Phosphor-Atoms um 0.04 Å länger als in vergleichbaren Diphosphadiboretanen wie **11**, während die Ringinnenwinkel nahezu gleich bleiben.

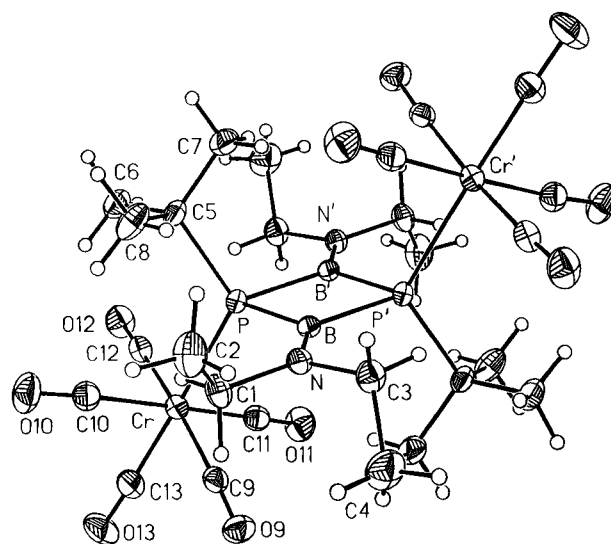


Abb. 4. ORTEP-Plot der Molekülstruktur von **23** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 30% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] (Standardabweichungen in Klammern): Cr–P 2.492(1), B–P 1.975(2), B–P' 1.972(2), B–N 1.372(2), P–C5 1.919(2); P–B–P' 97.6(1), B–P–B' 82.4(1), B–P–C5 111.3(1), B'–P–C5 110.1(1), Cr–P–C5 117.9(1), B–P–Cr 115.3(1), B'–P–Cr 114.5(1)

Ebenso sind bei dem einfachen Pentacarbonylchrom-Komplex **25** (Abb. 5) die vom metallbelegten Phosphor-Atom ausgehenden Bor-Phosphor-Bindungen deutlich länger (ca. 2.0 Å) als die beiden anderen, die um 0.04 Å kürzer als im freien **24** sind. Der Heterocyclus bleibt nahezu planar [Torsionswinkel P(2)B(1)–P(1)B(2) 3.2(1)°]. Die endo- und exocyclischen Bindungswinkel am chromgebundenen P(1) sind erheblich kleiner als am nicht komplexierten Phosphor-Atom P(2). Letzteres nähert sich mit einer Winkelsumme von 351.4° der Planarität. Diese Verzerrung der Ringgeometrie als Folge der sterischen Beanspruchung des Moleküls durch das Pentacarbonylchrom-Fragment kann als erster Schritt zur Ringspaltung gesehen werden, wie sie bei **10** gefunden wird. Die Phosphor-Chrom-Abstände sind in den

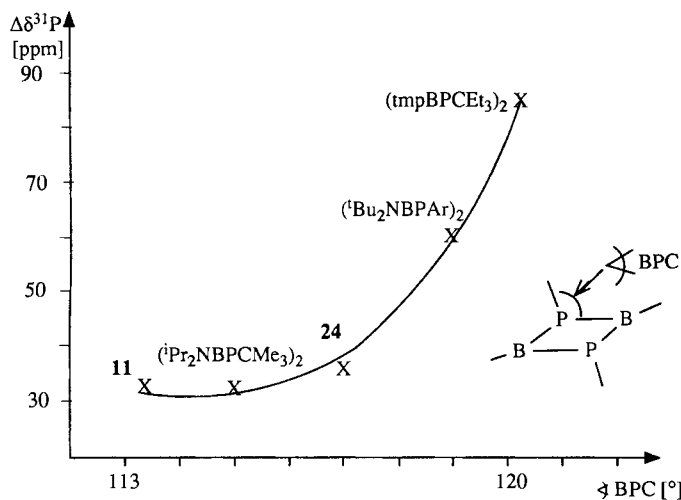


Abb. 3. Abhängigkeit der Entschirmung im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum (Δ<sup>31</sup>P = δ<sup>31</sup>PRPH<sub>2</sub> – δ<sup>31</sup>P(RBPR')<sub>2</sub>) bei Diphosphadiboretanen **9** vom BPC-Bindungswinkel



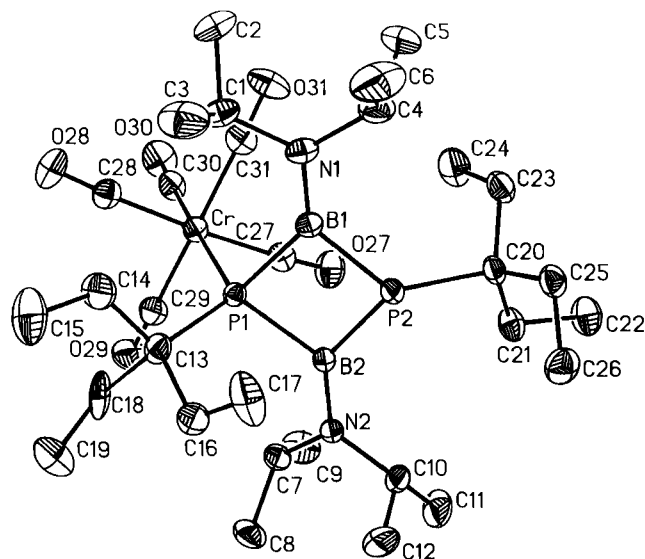


Abb. 5. ORTEP-Plot der Molekülstruktur von **25** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 30% Wahrscheinlichkeit. Gezeigt ist nur eine Orientierung der fehlgeordneten  $\text{CET}_3$ -Gruppe, die Wasserstoff-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] (Standardabweichungen in Klammern): Cr–P1 2.520(1), B1–P1 1.997(3), B2–P1 1.980(3), B1–P2 1.881(3), B2–P2 1.885(3), B1–N1 1.400(4), B2–N2 1.395(4), P1–C13 1.943(3), P2–C20 1.905(3); P1–B1–P2 91.8(1), P1–B2–P2 92.2(1), B1–P1–B2 84.9(1), B1–P2–B2 90.9(1), B1–P1–C13 116.1(2), B2–P1–C13 109.9(1), Cr–P1–C13 119.8(1), B1–P2–C20 132.1(1), B2–P2–C20 128.4(1), B1–P1–Cr 108.1(1), B2–P1–Cr 112.9(1).

Molekülen **23** und **25** um mehr als 0.1 Å länger als in Phosphan-Komplexen  $\text{R}_3\text{PCr}(\text{CO})_5$ <sup>[36]</sup>. Dies war nach den <sup>31</sup>P-NMR-Daten auch zu erwarten, die eine schwächere Phosphor-Chrom-Bindung nahelegen. Bedingt ist dies wohl durch den sterischen Anspruch des Phosphan-Liganden.

Die vorliegende Arbeit wurde unterstützt durch den *Fonds der chemischen Industrie*, die *BASF Aktiengesellschaft* und die *Chemietall GmbH*. Hierfür danken wir ebenso wie Frau E. Hanatschek und Frau K. Linti für die Mithilfe bei den spektroskopischen Untersuchungen. Ein *NATO-Grant* förderte die Zusammenarbeit unserer Arbeitsgruppen.

## Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden unter nachgereinigtem Stickstoff oder im Vakuum mittels Schlenk-Technik durchgeführt. – IR: Nicolet FTIR Model 6000. – NMR: Jeol FX90, Jeol GSX270 und Bruker ACP200 (Standards: <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C: TMS, <sup>11</sup>B:  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ , <sup>31</sup>P: 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). – Röntgen-Strukturanalysen: Syntex-R3-Diffraktometer, SHELXTL-Plus-Software zur Strukturlösung. – Elementaranalysen: Mikrochemisches Labor des Instituts. – Die im folgenden nicht beschriebenen 1,3,2,4-Diphosphadiboretane und Phosphanylborane wurden nach Literaturvorschriften<sup>[9]</sup> dargestellt.

*Bis(tert-butylphosphanyl)(diethylamino)boran (12) und 1,3-Di-tert-butyl-2,4-bis(diethylamino)-1,3,2,4-diphosphadiboretan (14)*: Eine Lösung von 9.61 g (61.5 mmol)  $\text{Et}_2\text{NBCl}_2$  wurde bei  $-20^\circ\text{C}$  unter Rühren zu einer Suspension von 11.99 g (124.9 mmol)  $\text{LiP}(\text{H})\text{CMe}_3$  in 100 ml Hexan getropft. Nach Rühren über Nacht wurde filtriert und alles Flüchtige im Ölpumpenvak. abkondensiert. Nach Aufnehmen des flüssigen Rückstands in 20 ml Toluol kristallisierten bei  $-20^\circ\text{C}$  4.04 g gelbes **14** (38%), Schmp. 118–120°C.

Nach Entfernen des Toluols von der Mutterlauge blieb eine zähe gelbe Flüssigkeit zurück, die bei  $85^\circ\text{C}/10^{-2}$  Torr destillierte; Ausb. 4.64 g (28%) farbloses **12**.

**12**:  $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{BNP}_2$  (261.1) Ber. C 55.19 H 11.58 N 5.36  
Gef. C 54.62 H 11.93 N 6.19

**14**:  $\text{C}_{16}\text{H}_{38}\text{B}_2\text{N}_2\text{P}_2$  (342.0) Ber. C 56.18 H 11.20 N 8.19  
Gef. C 55.93 H 11.20 N 8.10

*Bis(tert-butylphosphanyl)(diisopropylamino)boran (13) und 1,3-Di-tert-butyl-2,4-bis(diisopropylamino)-1,3,2,4-diphosphadiboretan (15)*: Zu einer Suspension von 5.52 g (57.5 mmol)  $\text{LiP}(\text{H})\text{CMe}_3$  in 100 ml Petrolether wurde unter Rühren bei  $-30^\circ\text{C}$  langsam eine Lösung von 5.24 g (28.8 mmol)  $i\text{Pr}_2\text{NBCl}_2$  in 25 ml Petrolether getropft. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemp. zeigte ein <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum die Bildung von **13** und **15** an ( $\delta^{11}\text{B} = 50.4, 46.8$ ; Intensitätsverhältnis  $\approx 2:1$ ). 4stdg. Erhitzen unter Rückfluß änderte am Produktverhältnis nichts. Nach Filtrieren und Reduzieren des Volumens der gelben Lösung auf ein Drittel kristallisierten bei  $-20^\circ\text{C}$  3.47 g (63%) **15** in gelben Kristallen, Schmp. 132–134°C. Von der Mutterlauge wurden dann alle flüchtigen Bestandteile bei  $10^{-2}$  Torr abkondensiert. Dabei blieben 2.52 g (30%) NMR-spektroskopisch reines **13** als sehr zähes gelbes Öl zurück.

**13**:  $\text{C}_{14}\text{H}_{34}\text{BNP}_2$  (289.2) Ber. C 58.15 H 11.85 N 4.84  
Gef. C 57.53 H 11.51 N 6.01

**15**:  $\text{C}_{20}\text{H}_{46}\text{B}_2\text{N}_2\text{P}_2$  (398.2) Ber. C 60.33 H 11.64 N 7.04  
Gef. C 59.55 H 11.64 N 7.04

*Pentacarbonyl-[1,3-di-tert-butyl-2,4-bis(dimethylamino)-1,3,2,4-diphosphadiboretan-P]-chrom(0) (21)*: Eine Suspension von 0.31 g (1.1 mmol) **11** und 0.58 g (2.7 mmol) Hexacarbonylchrom in 50 ml Hexan wurde mit einer Quecksilberdampfampe (Hanovia S200W) unter Eiskühlung 1 h bestrahlt. Dann war die CO-Entwicklung beendet [Gasbürette: 27 ml (1.2 mmol)]. Der Zusatz von 5 ml THF und erneutes Belichten lieferte weitere 18 ml (0.8 mmol) CO-Gas. Nach Destillieren des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand mit 20 ml Hexan extrahiert. **21** fiel aus der Lösung bei  $-78^\circ\text{C}$  als sandfarbenes Pulver an. Ausb. 0.36 g **21** (70%), Schmp. 120°C (Zers.).

$\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{B}_2\text{CrN}_2\text{O}_5\text{P}_2$  (478.0) Ber. C 42.72 H 6.33 N 5.86  
Gef. C 39.17 H 6.10 N 5.24

*Pentacarbonyl-[1,3-di-tert-butyl-2,4-bis(diethylamino)-1,3,2,4-diphosphadiboretan-P]-chrom (22) und  $\mu$ -[1,3-Di-tert-butyl-2,4-bis(diethylamino)-1,3,2,4-diphosphadiboretan-P,P']-bis-(pentacarbonylchrom) (23)*: Eine Lösung von 0.61 g (1.8 mmol)  $(\text{Et}_2\text{NBPCMe}_3)_2$  **14** und 0.45 g (1.8 mmol)  $\text{Cr}(\text{CO})_5 \cdot \text{NMe}_3$ <sup>[37]</sup> in 30 ml Pentan wurde 2 d bei Raumtemp. gerührt und dann auf  $0^\circ\text{C}$  abgekühlt. Dabei fielen 80 mg **23** (6%) als intensiv gelbe, stark lichtbrechende Kristalle vom Schmp. 207–210°C aus. Die Mutterlauge wurde danach auf etwa die Hälfte eingengt und auf  $-20^\circ\text{C}$  gekühlt. Dabei kristallisierten 0.38 g **22** (40%), Schmp. 130–135°C.

**22**:  $\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{B}_2\text{CrN}_2\text{O}_5\text{P}_2$  (534.1) Ber. C 47.22 H 7.17 N 5.25  
Gef. C 47.05 H 6.90 N 5.47

**23**:  $\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{B}_2\text{Cr}_2\text{N}_2\text{O}_{10}\text{P}_2$  (726.1) Ber. C 43.01 H 5.28 N 3.86  
Gef. C 41.02 H 5.41 N 3.25

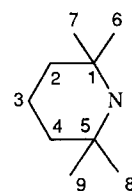
*[1,3-Bis(1,1-diethylpropyl)-2,4-bis(diisopropylamino)-1,3,2,4-diphosphadiboretan-P]pentacarbonylchrom (25)*: Eine Suspension von 0.54 g (2.5 mmol) Hexacarbonylchrom in 50 ml THF wurde mit einer Quecksilberdampfampe bis zum Ende der Gasentwicklung bestrahlt und die orange gefärbte Lösung zu 0.46 g (1.0 mmol)  $(i\text{Pr}_2\text{NBPCEt}_3)_2$  (**24**) pipettiert. Anschließend wurde noch 1 d bei Raumtemp. gerührt. Dann hatte die Lösung eine gelbe Farbe angenommen. Alles Flüchtige wurde nun abkondensiert und der Rückstand aus 20 ml Pentan umkristallisiert. Bei  $-20^\circ\text{C}$  fielen aus

der Lösung 0.41 g **25** (64%) in gelben Kristallen vom Schmp. 145–150°C (Zers.) aus.

$C_{31}H_{58}B_2CrN_2O_5P_2$  (674.3) Ber. C 55.21 H 8.67 N 4.15  
Gef. C 55.31 H 8.94 N 4.22

*Pentacarbonyl*{(1,1-diethylpropyl)[(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boryliden]phosphan-P}chrom(0) (**10**): 1.52 g (6.9 mmol) Hexacarbonylchrom wurden in 50 ml THF mit einer Quecksilberdampftauchtampe bestrahlt. Nach dem Ende der Gasentwicklung wurde die Lösung zu 0.67 g (1.2 mmol) **20** in 20 ml Hexan pipettiert, und es wurde 5 d gerührt. Dann war die Reaktion gemäß  $^{31}P$ -NMR-Kontrolle beendet. Von der nunmehr rotorange gefärbten Lösung wurde i. Vak. alles Flüchtige abkondensiert und der Rückstand mit 50 ml Pentan extrahiert. Nach Filtrieren der gelben Lösung kristallisierten bei –20°C 0.97 g **10** (86%) in intensiv gelben Prismen, Schmp. 95–98°C. – NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta^{11}B = 62.9$  ( $h_{1/2} = 540$  Hz). –  $\delta^{31}P = -45.3$ . –  $\delta^1H = 1.32, 1.16, 1.06$  (tmp), 1.63 ( $CH_2CH_3$ ), 0.88 ( $CH_2CH_3$ ). –  $\delta^{13}C = 218.3$  [ $^2J(PC) = 14$  Hz, CO], 212.9 (CO), 55.9 [ $^3J(PC) = 9$  Hz, C-1,5], 37.9 (C-2,4), 33.4, 32.4 [ $^4J(PC) = 3$  bzw. 2 Hz, C-6 bis -9], 16.5 (C-3), 46.7 [ $C(CH_2CH_3)_3$ ], 30.4

[ $^2J(PC) = 3$  Hz,  $C(CH_2CH_3)_3$ ], 9.3 [ $^3J(PC) = 5$  Hz,  $C(CH_2CH_3)_3$ ]. Numerierung der tmp-Kohlenstoff-Atome gemäß Formel.



$C_{21}H_{33}BCrNO_5P$  (473.3) Ber. C 53.29 H 7.03 N 2.96  
Gef. C 51.20 H 6.73 N 2.68

{*tert*-Butyl[(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boryliden]phosphan-P}pentacarbonylchrom(0) (**29**): Die Darstellung erfolgte analog **10** aus 1.10 g (4.8 mmol)  $Cr(CO)_6$  und 1.05 g (2.2 mmol) (tmpB-PCMe $_3$ ) $_2$  (**28**). Die Reaktion war nach 4tägigem Rühren beendet. Ausb. 1.20 g **29** (63%), orangegelbe Kristalle, Schmp. 60–62°C. – NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta^{11}B = 67.0$  ( $h_{1/2} = 450$  Hz). –  $\delta^{31}P = -29.3$ . –  $\delta^1H = 1.41$  (tmp-CH $_2$ ), 1.24 (tmp-CH $_3$ ), 1.19 [ $C(CH_3)_3$ ].

Tab. 3. Kristallographische Daten von **11**, **24**, **23** und **25** sowie Angaben zur Datensammlung und Verfeinerung

Verbindung	<b>11</b>	<b>24</b>	<b>23</b>	<b>25</b>
	$C_{12}H_{30}B_2N_2P_2$	$C_{26}H_{58}B_2N_2P_2$	$C_{26}H_{38}B_2Cr_2N_2O_{10}P$	$C_{31}H_{58}B_2CrN_2O_5P_2$
Molmasse	286.0	482.3	726.1	674.3
a [Å]	10.264(3)	13.313(4)	10.849(2)	11.132(2)
b [Å]	9.921(2)	16.636(6)	12.257(2)	18.650(4)
c [Å]	10.295(4)	14.271(4)	13.197(2)	18.448(4)
b [°]	118.35(2)	-	97.66(1)	94.42(2)
V [Å $^3$ ]	922.6(5)	3161(2)	1739.2(5)	3819(1)
Z	2	4	2	4
$\rho_{ber}$ [g/cm $^{-3}$ ]	1.03	1.01	1.39	1.17
Raumgruppe	P 2 $_1$ /n	P bca	P 2 $_1$ /n	P 2 $_1$ /n
$\mu$ [cm $^{-1}$ ]	2.18	1.48	7.5	4.1
F(000)	312	1072	752	1448
Kristallgröße [mm]	.28x.28x.28	.40x.35x.35	.40x.40x.50	.30x.35x.42
Meßtemperatur [°C]	20	20	20	20
Reflexbreite/Untergrund [°]	1.0/.5	1.1/.55	.8/.4	1.2/.5
Meßgeschwindigkeit [°/min]	1.8 - 29.3	2.0 - 29.3	1.8 - 29.3	2.5 - 29.3
Meßbereich 2 $\theta$ [°]	2 - 52	2 - 48	2 - 50	4 - 50
reziprokes Gitter	hk±l	±hkl	hk±l	hk±l
gemessene Reflexe	1862	2977	3367	7372
beobachtete Reflexe	1334	1742	2693	5517
mit I > ns(I)	3	3	3	4
R	.054	.0564	.0288	.0443
R $_w$	.079	.0605	.0322	.0443
g	.0024	.0013	.00038	unit weights
GOOF	1.25	1.38	1.34	1.38
verfeinerte Parameter	82	202	256	415
größte Restelektronendichte [e/Å $^3$ ]	.21	.31	.21	.51

–  $\delta^{13}\text{C} = 218.5$  [ $^2\text{J}(\text{PC}) = 14$  Hz, CO],  $56.1$  [ $^3\text{J}(\text{PC}) = 9$  Hz, C-1,5],  $37.9$  (C-2, 4),  $33.1$ ,  $32.8$  (C-6 bis -9),  $16.5$  (C-3),  $34.5$  [ $^2\text{J}(\text{PC}) = 5$  Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>],  $29.5$  [C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].

C<sub>18</sub>H<sub>27</sub>BCrNO<sub>5</sub>P (431.2) Ber. C 50.14 H 6.31 N 3.25  
Gef. C 46.50 H 6.39 N 2.72

*Pentacarbonyl*{(1,1-diethylpropyl)[(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boryliden]phosphan-P}wolfram(0) (**30**): Darstellung analog **10** aus 4.0 g (11.0 mmol) W(CO)<sub>6</sub> und 1.62 g (2.9 mmol) (tmpB–PCEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**20**). Ausb. 0.4 g **30** (17%), braungelbe Kristalle. Die Verbindung wurde nicht analysenrein erhalten. – NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta^{11}\text{B} = 66.0$ . –  $\delta^{31}\text{P} = -81.6$ .

*Pentacarbonyl*{chlor[(1,1-diethylpropyl)phosphanyl](2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran}chrom(0) (**33**): Eine Suspension von 2.49 g (11.3 mmol) Cr(CO)<sub>6</sub> in 50 ml THF wurde mit einer Quecksilberdampfampe bis zum Ende der Gasentwicklung bestrahlt. Die danach orangefarbene Lösung pipettierte man zu 1.53 g (4.8 mmol) tmp(Cl)BP(H)CEt<sub>3</sub> (**31**) in 50 ml Hexan. Nach Rühren über Nacht lag eine hellgelbe Lösung vor. Bei 10<sup>-1</sup> Torr wurden alle flüchtigen Bestandteile verjagt, und der gelbe Rückstand wurde mit 50 ml Hexan extrahiert. Bei –78°C fielen aus dem Extrakt 1.09 g **26** (77%) als dunkelgelbes Pulver aus. Schmp. 61–68°C. – NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta^{11}\text{B} = 41.3$  ( $h_{1/2} = 370$  Hz). –  $\delta^{31}\text{P} = -15.7$  [ $^1\text{J}(\text{PH}) = 305$  Hz,  $h_{1/2} = 190$  Hz]. –  $\delta^1\text{H} = 4.46$  (PH), 1.39, 1.34 (tmp), 1.78 [ $^3\text{J}(\text{PH}) = 14$  Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>], 0.84 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). –  $\delta^{13}\text{C} = 207.7$  [ $^2\text{J}(\text{PC}) = 10$  Hz, CO], 35.5, 35.1 (C-2,4), 33.0, 31.6 (C-6 bis -9), 14.2 (C-3), 44.5 [ $^1\text{J}(\text{PC}) = 20$  Hz, C(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 30.6 [ $^2\text{J}(\text{PC}) = 5$  Hz, C(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 9.7 [ $^3\text{J}(\text{PC}) = 5$  Hz, C(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].

C<sub>21</sub>H<sub>34</sub>BClCrNO<sub>5</sub>P (509.7) Ber. C 49.48 H 6.72 N 2.75  
Gef. C 47.69 H 6.29 N 2.50

*Pentacarbonyl*{chlor[(1,1-dimethylethyl)phosphanyl](2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran}chrom(0) (**34**): Darstellung wie **33** aus 4.50 g (20.5 mmol) Cr(CO)<sub>6</sub> und 3.39 g (12.3 mmol) tmp(Cl)BP(H)CMe<sub>3</sub> (**32**) Ausb. 4.58 g **34** (80%), gelbes Kristallpulver, Schmp. 61°C. – NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta^{11}\text{B} = 39.7$  ( $h_{1/2} = 350$  Hz). –  $\delta^{31}\text{P} = 3.6$  [ $^1\text{J}(\text{PH}) = 307$  Hz,  $h_{1/2} = 270$  Hz]. –  $\delta^1\text{H} = 4.09$  (PH), 1.38 [ $^3\text{J}(\text{PH}) = 1$  Hz, CH<sub>3</sub>], 1.29, 1.13 (tmp). –  $\delta^{13}\text{C} = 218.2$  [ $^2\text{J}(\text{PC}) = 12$  Hz, CO], 59.6, 57.4 (C-1,5), 35.5 (C-2,4), 33.4, 33.2, 33.1 (C-6 bis -9), 14.0 (C-3), 31.4 [ $^2\text{J}(\text{PC}) = 3$  Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 30.0 [ $^1\text{J}(\text{PC}) = 75$  Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].

C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>BClCrNO<sub>5</sub>P (467.6) Ber. C 46.23 H 6.04 N 3.00  
Gef. C 46.80 H 6.13 N 3.38

*Umsetzung von 34 mit Lithium-diisopropylamid*: Zu 0.68 g (1.45 mmol) **34**, gelöst in 20 ml THF, wurde bei –78°C unter Rühren langsam eine Lösung von 0.16 g (1.49 mmol) Lithium-diisopropylamid in 10 ml THF getropft. Die Mischung verfärbte sich dabei von hellgelb nach dunkelgelb. Nach 1 h wurde die Mischung unter weiterem Rühren langsam auf Raumtemp. erwärmt. Es hatte sich tmpB = PCMe<sub>3</sub> · Cr(CO)<sub>5</sub> (**29**) gebildet, daneben waren im <sup>11</sup>B- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum noch Signale für unumgesetztes **34** ( $\delta^{11}\text{B} = 39.5$ ;  $\delta^{31}\text{P} = 2.5$ ) zu sehen. Zu der nunmehr dunkelroten Lösung wurden weitere 0.11 g (1.03 mmol) Lithium-diisopropylamid gegeben. NMR-Kontrolle zeigte aber keine Änderung im Produktverhältnis an. Daher wurde die Mischung noch 5 h unter Rückfluß gehalten, was ebenfalls keine Änderung erbrachte.

{2,4-Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-1,3-diphospha-2,4-diborabicyclo[1.1.0]butan-P,P'}bis(pentacarbonylchrom) (**37**): Eine Lösung von 0.35 g (0.70 mmol) **10** in 50 ml Hexan wurde mit einer Hg-Tauchlampe 8 h bei Raumtemp. belichtet. Dann war nach <sup>11</sup>B- und <sup>31</sup>P-NMR-Kontrolle kein **10** mehr nachweisbar. Es wurde auf 20 ml eingengt. Beim Abkühlen auf –20°C fielen 0.14 g **37** (53%) als beigelbes Pulver aus; Schmp. 190–200°C (Zers.). – NMR

Tab. 4. Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope thermische Parameter  $U_{\text{eq}}$  ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) von **11**.  $U_{\text{eq}}$  ist als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors definiert

	x	y	z	U(eq)
P	155(1)	5899(1)	6172(1)	55(1)
B	228(4)	3994(3)	5849(4)	55(1)
C(1)	-1500(3)	6411(3)	6417(3)	60(1)
C(2)	-1174(6)	6147(5)	7997(5)	119(3)
C(3)	-2860(4)	5629(5)	5397(6)	131(3)
C(4)	-1793(6)	7892(4)	6094(6)	118(3)
N	458(3)	2900(3)	6775(3)	65(1)
C(5)	893(5)	3023(5)	8344(4)	93(2)
C(6)	319(4)	1498(3)	6297(4)	85(2)

Tab. 5. Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope thermische Parameter  $U_{\text{eq}}$  ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) von **24**.  $U_{\text{eq}}$  ist als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors definiert

	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
P	120(1)	5106(1)	-991(1)	39(1)
B	104(2)	5766(2)	120(1)	38(1)
N	180(2)	6601(1)	268(2)	44(1)
C(1)	1341(2)	5052(2)	-1704(2)	42(1)
C(2)	1686(2)	5924(2)	-1898(2)	50(1)
C(3)	2645(3)	6007(3)	-2481(4)	76(2)
C(4)	1150(3)	4603(2)	-2640(2)	58(1)
C(5)	358(3)	4946(3)	-3279(3)	85(2)
C(6)	2156(3)	4570(2)	-1173(3)	62(1)
C(7)	2582(3)	4956(3)	-292(3)	92(2)
C(8)	335(3)	6893(2)	1241(2)	57(1)
C(9)	1423(3)	7078(3)	1463(3)	90(2)
C(10)	-376(3)	7564(2)	1546(3)	79(2)
C(11)	95(3)	7161(2)	-531(2)	53(1)
C(12)	907(3)	7806(2)	-589(3)	82(2)
C(13)	-959(3)	7522(2)	-627(3)	78(2)

Tab. 6. Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope thermische Parameter  $U_{\text{eq}}$  ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) von **23**.  $U_{\text{eq}}$  ist als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors definiert

	x	y	z	U(eq)
Cr	1100(1)	4748(1)	7601(1)	38(1)
B	694(2)	5856(2)	10212(1)	32(1)
P	979(1)	4506(1)	9460(1)	32(1)
N	1391(1)	6782(1)	10422(1)	36(1)
C(1)	2604(2)	6979(2)	10063(2)	47(1)
C(2)	3646(2)	7222(3)	10914(2)	70(1)
C(3)	970(2)	7691(2)	11021(2)	49(1)
C(4)	861(3)	8779(2)	10483(3)	77(1)
C(5)	2203(2)	3598(2)	10232(2)	42(1)
C(6)	2563(3)	2642(2)	9598(2)	57(1)
C(7)	1682(3)	3153(2)	11168(2)	60(1)
C(8)	3361(2)	4271(3)	10586(3)	67(1)
C(9)	1024(2)	6292(2)	7730(1)	42(1)
O(9)	973(2)	7221(1)	7755(1)	59(1)
C(10)	2868(2)	4778(2)	7842(2)	52(1)
O(10)	3925(2)	4799(2)	7916(2)	82(1)
C(11)	-650(2)	4647(2)	7280(2)	47(1)
O(11)	-1695(2)	4541(2)	7046(2)	72(1)
C(12)	1110(2)	3233(2)	7343(2)	46(1)
O(12)	1069(2)	2338(1)	7100(1)	68(1)
C(13)	1259(2)	4931(2)	6229(2)	54(1)
O(13)	1385(2)	5020(2)	5386(1)	83(1)

Tab. 7. Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope thermische Parameter  $U_{eq}$  ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) von **25**.  $U_{eq}$  ist als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors definiert

	x	y	z	$U_{eq}$
B(1)	745(3)	6734(2)	1519(2)	38(1)
P(1)	974(1)	6502(1)	2578(1)	34(1)
B(2)	-342(3)	5802(2)	2364(2)	35(1)
P(2)	-559(1)	6094(1)	1384(1)	45(1)
N(1)	1343(2)	7187(1)	1061(1)	47(1)
C(1)	2423(3)	7597(2)	1337(2)	61(1)
C(2)	2402(4)	8398(2)	1146(3)	83(2)
C(3)	3615(4)	7281(3)	1136(3)	101(2)
C(4)	888(4)	7242(2)	282(2)	69(1)
C(5)	204(5)	7940(2)	90(3)	101(2)
C(6)	1842(5)	7104(3)	-253(2)	118(3)
N(2)	-821(2)	5251(1)	2765(1)	41(1)
C(7)	-761(3)	5286(2)	3569(2)	51(1)
C(8)	-299(4)	4608(2)	3959(2)	74(2)
C(9)	-1939(4)	5533(2)	3867(2)	82(2)
C(10)	-1385(3)	4624(2)	2370(2)	60(1)
C(11)	-2614(4)	4410(3)	2584(3)	103(2)
C(12)	-537(5)	3976(2)	2358(3)	94(2)
C(13)	2453(3)	6002(2)	2895(2)	56(1)
C(14)	3500(3)	6480(3)	2824(3)	89(2)
C(15)	4778(3)	6212(3)	2956(3)	112(2)
C(16)	2409(6)	5227(3)	2669(4)	63(2)
C(16A)	2707(10)	5541(6)	2108(6)	65(4)
C(17)	2458(8)	5096(6)	1880(5)	97(4)
C(17A)	3210(21)	4916(9)	2058(12)	176(13)
C(18)	2330(9)	5719(8)	3599(7)	165(7)
C(18A)	2395(12)	5959(8)	3910(7)	76(4)
C(19)	3249(6)	5430(3)	4187(4)	143(3)
C(20)	-2010(3)	6124(2)	766(2)	45(1)
C(21)	-3027(3)	5810(2)	1192(2)	61(1)
C(22)	-4264(3)	5788(3)	775(2)	83(2)
C(23)	-2303(4)	6899(2)	520(2)	65(1)
C(24)	-2561(4)	7439(2)	1108(2)	91(2)
C(25)	-1828(3)	5680(2)	78(2)	55(1)
C(26)	-1636(4)	4879(2)	189(2)	72(1)
Cr	323(1)	7576(1)	3279(1)	42(1)
C(27)	-1313(3)	7304(2)	3087(2)	54(1)
O(27)	-2311(2)	7191(2)	2989(2)	82(1)
C(28)	1930(3)	7905(2)	3448(2)	54(1)
O(28)	2873(3)	8141(2)	3554(2)	83(1)
C(29)	368(3)	7082(2)	4176(2)	57(1)
O(29)	318(3)	6830(2)	4738(1)	88(1)
C(30)	-187(3)	8364(2)	3777(2)	59(1)
O(30)	-518(3)	8858(2)	4075(2)	91(1)
C(31)	134(3)	8157(2)	2437(2)	55(1)
O(31)	-47(3)	8552(2)	1967(2)	86(1)

( $C_6D_6$ ; die Daten sind identisch mit denen einer authentischen Probe<sup>[14]</sup>):  $\delta^{11}B = 40.4$ . —  $\delta^{31}P = -181.1$ . —  $\delta^1H = 1.35$  ( $CH_3$ ), 1.15 ( $CH_2$ ). —  $\delta^{13}C = 57.9$  (C1,5), 38.9 (C-2,4), 33.8 (C-6 bis -9), 16.3 (C-3).

(Dimethylamino)dipiperidinoboran (**42**): Zu 0.55 g (1.9 mmol) in 20 ml Hexan gelöstem **11** wurde unter Rühren langsam eine Lösung von 0.66 g (7.8 mmol) Piperidin in 5 ml Hexan getropft und anschließend 4 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wurde alles flüchtige abkondensiert, wobei 0.80 g **42** (93%) als farbloses, sehr zähes Öl zurückblieb. Eine Abtrennung von **41**, das in geringer Menge als Verunreinigung vorlag, durch Ausfrieren aus Pentan gelang nicht. — NMR von **42** ( $C_6D_6$ ):  $\delta^{11}B = 26.2$  (130 Hz). —  $\delta^1H = 2.56$  ( $NMe_2$ ), 2.92, 1.46 (m, pip). —  $\delta^{13}C = 48.5$  [ $N(CH_2CH_2)_2CH_2$ ], 39.7 ( $NCH_3$ ), 28.1 [ $N(CH_2CH_2)_2CH_2$ ], 26.2 [ $N(CH_2CH_2)_2CH_2$ ].

$C_{12}H_{26}BN_3$  (223.3) Ber. C 64.58 H 11.74 N 18.83  
Gef. C 60.17 H 11.36 N 16.29

Dimethylamin-tri-1-pyrazolylboran (**43**)<sup>[16]</sup>: Zu einer Lösung von 0.90 g **11** (3.2 mmol) in 20 ml Hexan wurde bei Raumtemp. langsam

unter Rühren eine Lösung von 1.29 g (18.9 mmol) Pyrazol in 20 ml Benzol getropft. Dabei bildete sich ein farblos Niederschlag, der abgefrittet wurde. Dieser lieferte, aus Dichlormethan umkristallisiert, 1.22 g **43** (75%) in farblosen Nadelchen, Schmp. 152–153 °C (Lit.<sup>[16]</sup> 172–173 °C, Zers.). — NMR ( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta^{11}B = 1.0$ . —  $\delta^1H = 9.68$  (br., NH), 7.70, 7.05 (NCH), 6.24 (CH), 2.64 ( $NCH_3$ ). —  $\delta^{13}C = 143.8$ , 137.0 (NCH), 107.2 (CH), 41.37 ( $NCH_3$ ).

$C_{11}H_{16}BN_7$  (257.1) Ber. C 51.39 H 6.27 N 38.13  
Gef. C 51.03 H 6.38 N 37.30

Röntgenstrukturbestimmungen: Die Kristalle wurden unter Argon in Glaskapillaren eingeschmolzen. Lp-Korrektur, jedoch keine Absorptionskorrektur außer bei **23** (min./max. Transm. 0.597/0.640) und **25** (min./max. Transm. 0.790/0.823). Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden und Differenz-Fourier-Synthese ermittelt. Nichtwasserstoff-Atome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren in die Verfeinerung einbezogen, Wasserstoff-Atome isotrop mit  $U_i = 1.2 U_i$  des zugehörigen Kohlenstoff-Atoms. Bei **25** trat eine Fehlordnung in einer  $CEt_3$ -Gruppe auf, die durch Splitten der Positionen für C16, C17 und C18 beschrieben werden kann. Eine Zusammenfassung der kristallographischen Daten und Angaben zur Datensammlung und Verfeinerung sind in Tab. 3 angegeben. Die Tab. 4–7 enthalten die Koordinaten der Nichtwasserstoff-Atome<sup>[38]</sup>.

<sup>[1]</sup> 215. Mitteilung: H. Nöth, S. Staude, M. Thomann, R. T. Paine, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 611–618.

<sup>[2]</sup> X. Feng, M. Olmstead, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 4615–4616.

<sup>[3]</sup> <sup>[3a]</sup> H. V. R. Dias, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1320–1321; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1270–1271. — <sup>[3b]</sup> H. V. R. Dias, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 144–148.

<sup>[4]</sup> R. A. Bartlett, H. V. R. Dias, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3919–3922.

<sup>[5]</sup> D. C. Pestana, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6887–6888.

<sup>[6]</sup> <sup>[6a]</sup> R. A. Bartlett, X. Feng, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6817–6819. — <sup>[6b]</sup> R. A. Bartlett, H. V. R. Dias, X. Feng, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1306–1311.

<sup>[7]</sup> H. H. Karsch, G. Hanika, B. Huber, K. Meindl, S. König, C. Krüger, G. Müller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 373–375.

<sup>[8]</sup> H. G. von Schnering, M. Somer, M. Hartweg, K. Peters, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 63–64; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 65–66.

<sup>[9]</sup> <sup>[9a]</sup> P. Kölle, H. Nöth, R. T. Paine, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 2681–2685. — <sup>[9b]</sup> P. Kölle, G. Linti, H. Nöth, G. L. Wood, C. K. Narula, R. T. Paine, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 871–879.

<sup>[10]</sup> G. Linti, H. Nöth, K. Polborn, R. T. Paine, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 715–717; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 682–683.

<sup>[11]</sup> U. Wannagat, H. Seyffert, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 457–458; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, *4*, 438–439.

<sup>[12]</sup> <sup>[12a]</sup> O. Stelzer, E. Unger, *Chem. Ber.* **1975**, *108*, 2232–2241. — <sup>[12b]</sup> P. M. Treichel, W. M. Douglas, W. K. Dean, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1615–1617.

<sup>[13]</sup> <sup>[13a]</sup> P. Kölle, H. Nöth, R. T. Paine, W. Rattay, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1988**, *43*, 1439–1446. — <sup>[13b]</sup> H. Nöth, S. Weber, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1983**, *38*, 1460–1465.

<sup>[14]</sup> P. Kölle, G. Linti, H. Nöth, K. Polborn, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *355*, 7–18.

<sup>[15]</sup> H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Nuclear Magnetic Resonance of Boron Compounds in NMR-Basic Principles and Progress*, (Hrsg.: P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld) Bd. 14, Springer Verlag, Heidelberg, New York, **1978**.

<sup>[16]</sup> K. Niedenzu, S. S. Seelig, W. Weber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, *483*, 51–57.

<sup>[17]</sup> G. Hägele, K. Harris, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1972**, *76*, 910–912.

<sup>[18]</sup> M. Baudler, J. Hahn, C. Krüger, Y. H. Tsay, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1982**, *37*, 797–805.

<sup>[19]</sup> <sup>[19a]</sup> A. Marinetti, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4484–4485. — <sup>[19b]</sup> A. Marinetti, F. Mathey, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 45–46.

- [20] H. Nöth, W. Rattay, U. Wietelmann, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 859–861.
- [21] R. Appel, P. Fölling, B. Josten, M. Siray, V. Winkhaus, F. Knoch, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 620–621; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 619–620.
- [22] M. Yoshifuji, K. Toyota, K. Shibayama, N. Inamoto, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 1809–1812.
- [23] R. Appel, F. Knoch, V. Winkhaus, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *307*, 93–95.
- [24] M. Yoshifuji, K. Shibayama, T. Hashida, K. Toyota, T. Niitsu, I. Matsuda, T. Sato, N. Inamoto, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *311*, C63–C67.
- [25] J. G. Verkade, L. D. Quin, *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis in Methods in Stereochemical Analysis*, (Hrsg.: A. P. Marchand) VCH Publishers Inc., Deerfield Beach, **1987**.
- [26] J. F. Nixon, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1327–1362.
- [27] M. Baudler, F. Salzer, J. Hahn, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1982**, *37*, 1529–1533.
- [28] F. A. Cotton, C. S. Kraihanzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 4432–4438.
- [29] H. Nöth, S. N. Sze, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1978**, *33*, 1313–1317.
- [30] P. Kölle, Dissertation, Universität München, **1987**.
- [31] B. Glaser, Dissertation, Universität München, **1984**.
- [32] G. Märkl, P. Kreitmeier, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1411–1412; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1360–1361.
- [33] H. Hess, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1969**, *25*, 2334–2349.
- [34] Holleman-Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91–100. Aufl., W. deGruyter, Berlin, New York, **1985**.
- [35] J. Hahn, M. Baudler, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1982**, *37*, 797–805.
- [36] A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, Supplement S. 1–83.
- [37] W. Strohmeier, J. F. Guttenberger, H. Blumenthal, G. Albert, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 3419–3424.
- [38] Weitere Einzelheiten zu den Röntgenstrukturbestimmungen sind auf Anfrage beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56770, der Autoren und des Zeitschriftentitels erhältlich.

[346/92]