

1,2-Azaborolyl-Komplexe, XXVIII^[1]**(η^5 -1-*tert*-Butyl-2-methyl-1,2-azaborolyl)carbonyl-Phosphan- und -Olefin-Cobalt-Komplexe**

Günter Schmid*, Bert Kilanowski, Roland Boese und Dieter Bläser

Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen,
Universitätsstraße 5–7, W-4300 Essen 1

Eingegangen 7. Oktober 1992

Key Words: 1,2-Azaborole ligand / Cobalt complexes**1,2-Azaborolyl Complexes, XXVIII^[1]. – (η^5 -1-*tert*-Butyl-2-methyl-1,2-azaborolyl)carbonyl Phosphane and -Olefin Cobalt Complexes**

By using (η^5 -1-*tert*-butyl-2-methyl-1,2-azaborolyl)dicarbonyl-cobalt [η^5 -AbCo(CO)₂] (**1**) as starting material, various phosphane and olefin derivatives of the type AbCo(CO)L are synthesized. The phosphanes L = PMe₃, PEt₃, P(*n*Pr)₃, P(*n*Bu)₃, and P(OPh)₃ give, due to the chirality of **1**, the enantiomeric compounds **2–6**, whereas the phosphanes P(*t*Bu)MePh, P(OsBu)Ph₂, and PPh₂[OCH(CH₃)CO₂CH₃] form the diastereoisomers **7–9**. The orange-red, oily and volatile compounds are isolated with yields between 30 and 60%. The mechanism of formation of [η^5 -AbCo(CO)PMe₃] (**2**) has been studied by means of intermediates at low temperatures. To avoid a 20e configuration when PMe₃ is added to **1**, the allyl complex [η^3 -AbCo(CO)₂PMe₃] (**2a**) is formed. With an excess of PMe₃ it can even be transferred into the mono-hapto complex [η^1 -Ab-

Co(CO)₂(PMe₃)₂] (**2b**) with a Co–C-3 σ bond. **2a** as well as **2b** change to [η^5 -AbCo(CO)PMe₃] (**2**) when warmed up to room temperature. In contrast to substitution reactions of [Cp-Co(CO)₂] where intermediates have never been observed, here an addition-elimination process is proved. With dimethyl maleate, maleic anhydride, and methylmaleic anhydride three olefin complexes **10**, **11**, and **12** are obtained. However, **10** contains the fumaric ester, due to a *cis-trans* isomerisation during the complexation. X-ray structure analyses prove the molecular structures of **11** and **12**. The original goal of this project, namely to prepare pure enantiomeric [η^5 -AbCo(CO)olefin] half-sandwich complexes in order to study the stereoselective influence of the Ab ring on addition reactions to the olefin ligands could not yet be reached.

Durch die Prochiralität des 1,2-Azaborolyl (Ab)-Systems werden bei der Kombination mit einem Übergangsmetall M enantiomere AbM-Halbsandwich-Fragmente, mit einem weiteren Ab-Ring oder anderen chiralen Einheiten Diastereoisomere gebildet. Die Besonderheit von AbM-Komplexen liegt darin, daß sie, einmal in enantiomerenreiner Form erhalten, nicht mehr racemisieren. Hierzu müßte sich nämlich der Ab-Ring vom Metall lösen und mit der anderen Ringseite wieder koordinieren, was bei diesen überwiegend kovalent aufgebauten Übergangsmetallkomplexen nie beobachtet wurde. So stellen AbM-Systeme potentielle Kandidaten zum Studium stereoselektiver Vorgänge dar.

In einer ersten Mitteilung haben wir kürzlich über enantiomerenreine 1,2-Azaborolyl-Eisenkomplexe berichtet^[2]. An diesen konnte der stereoselektive Einfluß des Ab-Ringes eindeutig nachgewiesen werden. In Fortsetzung dieser Arbeiten soll nunmehr der Zugang zu enantiomerenreinen Ab-Olefin-Cobalt-Komplexen gesucht werden, um an ihnen nucleophile oder gegebenenfalls elektrophile Additionsreaktionen zu studieren, die zu enantiomerenreinen Derivaten führen sollten. Hierzu galt unser Interesse zunächst der Suche nach Möglichkeiten, enantiomerenreine Ab-Olefin-Cobalt-Komplexe darzustellen. Wie bei den Eisenkomplexen setzt dies die Synthese diastereoisomerer Vorläufer voraus, aus denen nach erfolgter Trennung enantiomerenreine Ole-

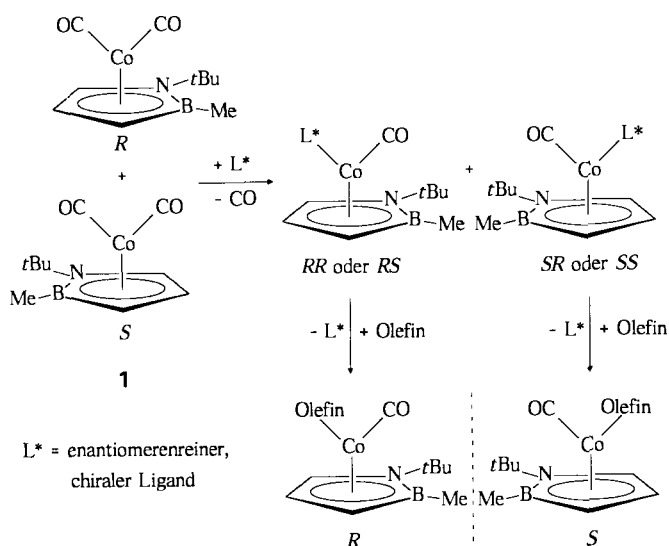
finkomplexe erhalten werden können. Als chirale Hilfsliganden wählten wir Amine und Phosphane, die, möglicherweise über weitere Zwischenstufen, durch geeignete Olefine ersetzt werden sollten.

Ergebnisse

Aus früheren Arbeiten ist uns der prinzipielle Zugang sowohl zu Ab-Phosphan-^[3] als auch zu Ab-Olefin-Cobalt-Komplexen^[4–6] bekannt. Als Ausgangssubstanz wählten wir im vorliegenden Fall [AbCo(CO)₂] (**1**). Entsprechend Schema 1 sollten über chirale Amine oder Phosphane L* diastereomere [AbCo(CO)L*]-Komplexe synthetisiert und in diesen nach erfolgter Trennung L* durch geeignete Olefine ersetzt werden.

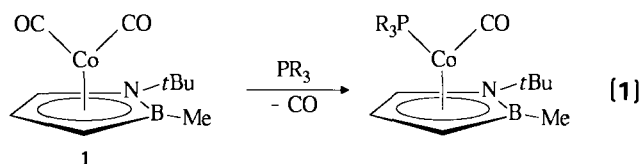
Die Verwendung chiraler Amine L* erschien naheliegend, da sich Amine bekanntlich leicht wieder substituieren lassen. Versuche, aus **1** mit Triethylamin, Chinuclidin, Dimethylformamid, Allyldimethylamin und Tetramethylethylen-diamin (TMEDA) entsprechende Komplexe zu synthetisieren, scheiterten jedoch allesamt. Sowohl mehrtägige thermische als auch photochemische Umsetzungen bei –40°C oder Raumtemperatur führten nicht zur Umsetzung der Reaktanden. Im Falle des Dimethylformamids trat unter Photolysebedingungen vollständige Zersetzung ein. Offensicht-

Schema 1



lich ist die Koordination starker σ -Donatoren an das Cobaltatom nicht mehr möglich. Wie wir wissen, ist Ab gegenüber dem isoelektronischen Cyclopentadienyl-Liganden ein stärkerer σ -Donor, so daß zusätzliche N- σ -Donatoren das Cobaltatom elektronisch wohl überladen würden. Zur Ermittlung der Reaktionsbedingungen wählten wir bei der Synthese von Phosphankomplexen zunächst ebenfalls achirale Phosphane und Phosphite. Trialkylphosphane R_3P ($R = \text{Me, Et, } n\text{Pr, } n\text{Bu}$) reagieren mit 1 in Petrolether gemäß (1) bereits bei Raumtemperatur unter Substitution einer CO-Gruppe.

Bei Verwendung von $P(t\text{Bu})\text{MePh}$ sind leicht erhöhte Reaktionstemperaturen erforderlich (siedender Diethylether), während sich 8 und 9 wiederum bei Raumtemperatur bilden. Die durchschnittlichen Ausbeuten liegen zwischen ca. 30 und 60%. 2–9 stellen orangerote bis rote ölige Flüssigkeiten dar, die sich im Vakuum bei Temperaturen zwischen 100 und 150 °C, z. T. auch bei über 300 °C, verflüchtigen lassen. 7–9 treten erwartungsgemäß in Form von Diastereomeren auf. Aus den NMR-Daten geht das Verhältnis von 1:1 hervor. Zweitsubstitution konnte in keinem Fall beobachtet werden, da die verbleibende CO-Gruppe nach der Erstsitution fester gebunden ist. Dies wird durch die



	PR_3
2	PMe_3
3	PEt_3
4	$\text{P}(n\text{Pr})_3$
5	$\text{P}(n\text{Bu})_3$
6	$\text{P}(\text{O}i\text{Pr})_3$
7	$\text{P}t\text{BuMePh}$
8	$\text{P}Os\text{BuPh}_2$
9	$\text{PPh}_2\text{OCH}(\text{Me})\text{CO}_2\text{Me}$

langwellige Verschiebung der $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen gegenüber 1 dokumentiert: 1 2020, 1955, 2–5, 7–9 1910–1935, 6 1954 cm^{-1} .

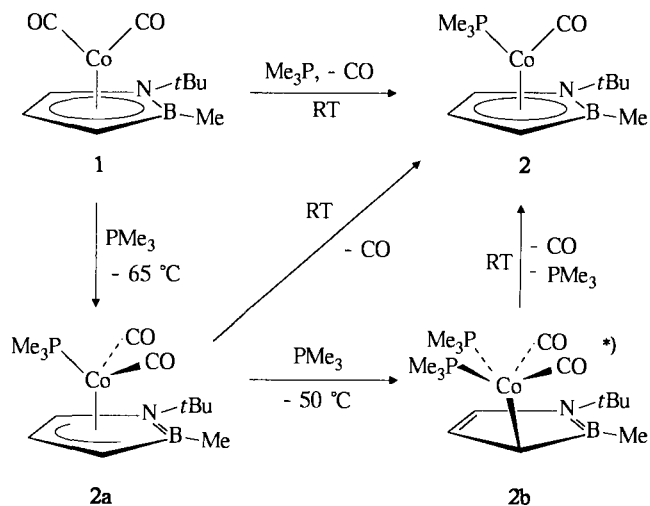
Die ^1H -, ^{13}C -, ^{11}B - und ^{31}P -NMR-Daten der Komplexe 2–6 stimmen mit den Erwartungen überein. Sie bestätigen die erwartete Zusammensetzung und Struktur der Komplexe. Die Verbindungen 7–9 mit chiralen Phosphanliganden weisen erwartungsgemäß die meisten ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale doppelt auf, was die Existenz von Diastereomeren bestätigt. Die Signale stehen allesamt ebenfalls in Übereinstimmung mit der Erwartung.

Zum Mechanismus der Bildung der Phosphankomplexe

Am Beispiel der CO-Substitution in $[\text{AbCo}(\text{CO})_2]$ (1) durch PMe_3 ist es gelungen, Aussagen über den Reaktionsablauf zu machen, weil Zwischenprodukte auf dem Weg zu 2 charakterisiert werden konnten.

Setzt man 1 bei -65°C mit PMe_3 um, so bildet sich zunächst der NMR-spektroskopisch nachweisbare η^3 -1,2-Azaborolyl-Komplex 2a, in welchem der Ab-Ligand nur über C-3, C-4 und C-5 am Cobalt gebunden ist. Verwendet man PMe_3 im Überschuß, so bildet sich bei -50°C im Verlauf von 2 Stunden der η^1 -Komplex 2b.

Schema 2



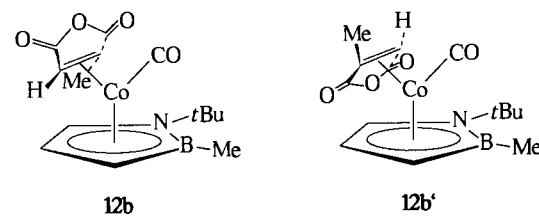
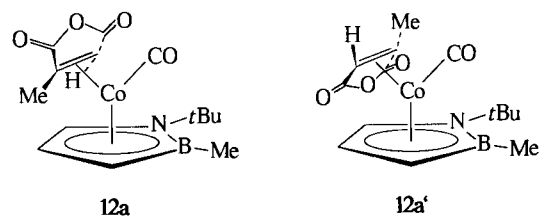
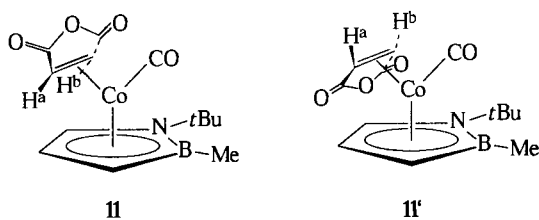
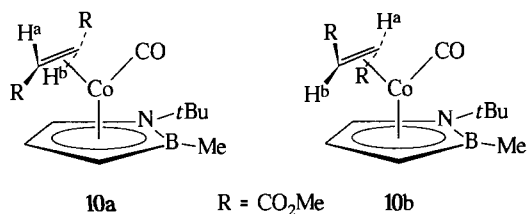
RT: Raumtemperatur

*) Die Stereochemie am Cobaltatom konnte bisher nicht gesichert werden.

Im Gegensatz zu Reaktionen von $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ mit Phosphanen oder Olefinen^[7–9] kann hier definitiv nachgewiesen werden, daß die Substitution eines Liganden in einer dem Cyclopentadienyl-Cobalt-Komplex analogen 1,2-Azaborolyl-Verbindung nach einem Additions-Eliminierungs-Mechanismus abläuft. Dabei weicht der Komplex im Übergangszustand einer $20e^-$ -Konfiguration durch Bildung eines En-Allyl-Systems mit η^3 -Koordinierung aus. Diese Beobachtung erinnert an den sogenannten Indenyl-effekt^[10–13]. Bei der CO-Substitution in Indenyl-carbonyl-

aber auch in Fluorenyl-carbonyl-Komplexen durch Phosphane und Phosphite werden η^3 -Indenyl- und η^3 - bzw. η^1 -Fluorenyl-Übergangszustände beobachtet.

Während im Edukt **1** und im Produkt $[\eta^5\text{-AbCo(CO)PMe}_3]$ (**2**) die ^{13}C -NMR-Signale der Ringkohlenstoffatome C-3, C-4 und C-5 im Bereich $\delta = 80\text{--}90$ liegen und somit von einer weitgehenden Delokalisierung der π -Elektronen ausgegangen werden kann, beobachtet man im η^3 -Komplex **2a** bereits eine starke Trennung der Signale. Das dem Bor benachbarte Kohlenstoff-Atom C-3 weist eine stärkere Abschirmung – welche sich durch eine Hochfeldverschiebung von 30 ppm gegenüber dem Edukt bemerkbar macht – auf, während C-5 durch seine unmittelbare Nähe zum elektro-negativen Stickstoff bereits stark entschirmt wird. Dieser Effekt setzt sich bei der Bildung des η^1 -Komplexes **2b** noch weiter fort. Man erhält für C-4 und C-5 ^{13}C -NMR-Resonanzen im olefinischen Bereich, während C-3 eine für sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatome typische Verschiebung zeigt. Auffallend ist die recht große $^5J_{\text{P},\text{C-3}}$ -Kopplung von 1.5 Hz, während 3- und 4-H keine Kopplung mit den ^{31}P -Kernen aufweisen. Das ^{13}C -NMR-Signal der PMe_3 -Gruppen wird durch die Kopplung mit den zwei ^{31}P -Kernen zum Pseudo-Triplett aufgespalten.



Von uns früher beschriebene Ab-Olefin-Cobalt-Komplexe wie $[\eta^5\text{-AbCo}(\eta^{2,2}\text{-COD})]$ oder $[\eta^5\text{-AbCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ sind für chemische Reaktionen am Olefin entweder zu inert, wie im Falle des Cyclooctadienkomplexes, oder zu labil, wie der Ethenkomplex. Zur Beantwortung der Frage, ob z.B. Olefine mit stark elektronenziehenden Substituenten für spätere Reaktionen geeignet sind, wählten wir Maleinsäure-dimethylester, Maleinsäureanhydrid und Methylmaleinsäureanhydrid (Citraconsäureanhydrid) als Reaktionspartner für $[\eta^5\text{-AbCo}(\text{CO})_2]$ (**1**). Dieses setzt sich mit diesen Alkenen in siedendem Methylcyclohexan zu den Olefinkomplexen **10**, **11** und **12** um.

Nach Chromatographie an silanisierendem Kieselgel erhält man **10** als rotbraunen Feststoff mit 35% Ausbeute als Gemisch zweier Diastereomere **10a** und **10b** im Verhältnis 4:1, wobei im Zuge der Koordination eine *cis-trans*-Isomerisierung des Maleinsäureesters zum Fumarsäureester eintritt, wie an der Größe der Kopplungskonstante $^3J_{\text{H}^a,\text{H}^b} = 10$ Hz festzustellen ist. Wird gleich Fumarsäure-dimethylester anstelle des Maleinsäureesters verwendet, findet erwartungsgemäß keine Isomerisierung statt. Konsequenterweise treten sämtliche ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale doppelt auf.

Der Maleinsäureanhydrid-Komplex **11** bildet sich mit 28% Ausbeute in Form dunkelroter Kristalle. Laut ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren werden zwei Formen beobachtet, die jedoch nicht auf Diastereomeren-, sondern auf Rotamerenbildung in Lösung beruhen. Da die olefinischen Protonen unterschiedliche Umgebungen aufweisen, beobachtet man zwei Dubletts. Das Verhältnis der beiden Formen **11** und **11'** wurde zu 4:1 ermittelt.

12 kann nur mit 12% Ausbeute in Form roter Kristalle isoliert werden, hauptsächlich weil eine fortlaufende, möglicherweise Cobalt-katalysierte Polymerisation des Citraconsäureanhydrids stattfindet. Die vollständige Abtrennung polymerer Anteile gelang bisher nicht. Die NMR-Spektren von **12** sind komplex. Durch den prochiralen Charakter des Olefins werden bei der Koordinierung Diastereomere gebildet (**12a**, **12b**), so daß alle Signale doppelt auftreten sollten. Bei Anwesenheit von Rotameren, wie sie der Maleinsäureanhydrid-Komplex **11** zeigt, ist mit einer weiteren Verdoppelung der Signale zu rechnen. Es werden jedoch nur drei der vier möglichen Spezies beobachtet. Von diesen treten zwei stets im gleichen Verhältnis auf und können sicher einem Rotamerenpaar zugeordnet werden (**12a**, **12a'**). Für das andere Diastereomer von **12** wird dagegen nur das röntgenstrukturanalytisch charakterisierte **11'**-analoge Rotamer **12b'** beobachtet. Modellbetrachtungen zeigen, daß bei Bildung eines Rotameren **12b** die Protonen der CH_3 -Gruppe des Citraconsäureanhydrids und der *tert*-Butyl-Gruppe des Ab-Ringes in stark repulsive Positionen geraten würden, was offensichtlich vermieden wird. Ein aus den Röntgenstrukturdaten von **11** und **12b'** erstelltes Molekülmodell von **12b** ergibt einen kürzesten Abstand der betreffenden Protonen von nur 150 pm.

Der kristalline Charakter von **11** und **12b'** erlaubte die Durchführung der ersten Röntgenstrukturanalysen von AbCo-Halbsandwich-Komplexen.

Röntgenstrukturanalysen von **11** und **12b'**

Abb. 1 zeigt die Molekülstruktur des Maleinsäureanhydrid-Komplexes **11**, Abb. 2 diejenige des Methylderivates in Form des Rotameren **12b'**.

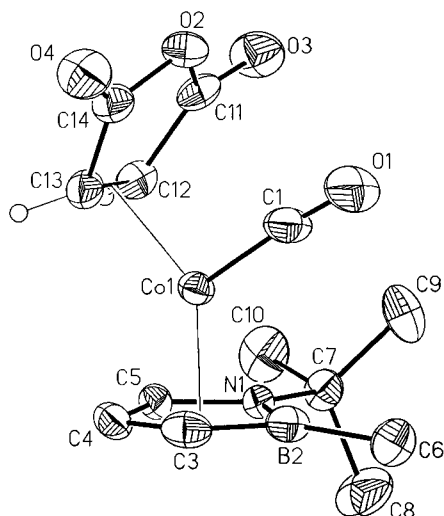


Abb. 1. Molekülstruktur von **11**. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] (in Klammern Standardabweichungen): Co1–N1 206.6(2), Co1–B2 221.8(7), Co1–C3 213.4(6), Co1–C4 210.7(3), Co1–C5 203.6(5), Co1–C1 175.2(5), Co1–C12 200.4(6), Co1–C13 202.3(4), N1–B2 149.6(13), B2–C3 153.8(6), C3–C4 137.5(12), C4–C5 141.5(9), C5–N1 140.1(7), C1–O1 114.5(7), C12–C13 140.0(6), Co1–Ab-Ringmitte 171.9, Slip Ab-Ringmitte–Co1 10.1; Ab-Ringmitte–Co1–Lot Ab-Ring 3.4, Interplanarwinkel Ab-Ring–Maleinsäureanhydrid 60.9, Ab-Ringmitte–Co1–C1 123.9, Ringebene Maleinsäureanhydrid–Co1–C1 27.0, Ringebene Maleinsäureanhydrid–C12–H12 27.6, Ringebene Maleinsäureanhydrid–C13–H13 19.8

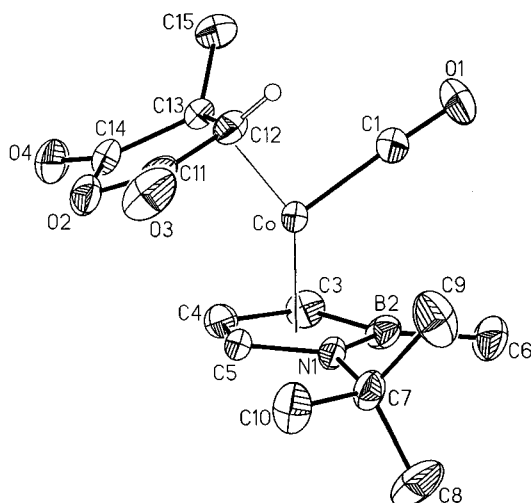


Abb. 2. Molekülstruktur von **12b'**. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] (in Klammern Standardabweichungen): Co1–N1 210.1(3), Co1–B2 220.2(5), Co1–C3 212.2(5), Co1–C4 208.7(5), Co1–C5 203.0(4), Co1–C1 175.3(5), Co1–C12 203.8(4), Co1–C13 202.2(4), N1–B2 150.1(6), B2–C3 150.8(7), C3–C4 139.8(6), C4–C5 140.8(6), C5–N1 138.4(5), C1–O1 113.7(7), C12–C13 142.2(6), Co1–Ab-Ringmitte 171.7, Slip Ab-Ringmitte–Co1 8.3; Ab-Ringmitte–Co1–Lot Ab-Ring 2.8, Interplanarwinkel Ab-Ring–Maleinsäureanhydrid 26.8, Ab-Ringmitte–Co1–C1 125.5, Ringebene Maleinsäureanhydrid–Co1–C1 8.4, Ringebene Maleinsäureanhydrid–C12–H12 18.8, Ringebene Maleinsäureanhydrid–C13–C15 26.5

Die beiden Moleküle **11** und **12b'** unterscheiden sich im wesentlichen in der Anordnung des Olefins. Während in **11** der Anhydrid-Teil des Liganden vom Ab-Ring wegzeigt, ist er im Methylderivat **12b'** diesem zugewandt. Ab-Ring und Ringebene des Maleinsäureanhydrids bilden in **11** einen Interplanarwinkel von 60.9°. Das Co-Atom ist 10.1 pm aus der Ringmitte in Richtung C3C4C5 verschoben.

In **12b'** liegt das Rotamere eines Diastereoisomeren vor, in welchem der methylierte Maleinsäureanhydrid (Citraconsäure)-Ligand derart angeordnet ist, daß die Methylgruppe nicht in Richtung der *tert*-Butylgruppe des Ab-Ringes zeigt. In dem nicht beobachteten Rotamer **12b** würden, wie schon erwähnt, die Protonen der Methylgruppe des Citraconsäureanhydrids und der *tert*-Butylgruppe repulsive Positionen einnehmen. Die übrigen Atompositionen, Abstände und Winkel entsprechen weitestgehend denjenigen in **11**. Die Molekülgeometrien der Ab-Ringe und der Olefine entsprechen in beiden Verbindungen den Erwartungen und bedürfen keiner Diskussion. Hingewiesen sei lediglich auf die mit 140.0 (**11**) bzw. 142.2 pm (**12b'**) gegenüber den freien Olefinen um ca. 10 pm verlängerten C=C-Doppelbindungsabstände.

Schlußbemerkung

Entsprechend der eingangs erläuterten Strategie müßten nunmehr in enantiomerenreinen Phosphankomplexen [η^5 -AbCo(CO)P*R₃] die Phosphanliganden durch Olefine ersetzt werden, um so zu enantiomerenreinen [η^5 -AbCo(CO)(η^2 -Olefin)]-Komplexen zu gelangen. Erste orientierende Versuche zeigen, daß diese Substitutionen nicht einfach zu realisieren sein werden. Andererseits scheint dies augenblicklich der einzig gangbare Weg zu enantiomerenreinen AbCo-Olefin-Komplexen zu sein, die wiederum Voraussetzung für das Studium des stereoselektiven Einflusses des Ab-Ringes auf Additionsreaktionen am Olefin sind.

Experimenteller Teil

Sämtliche Versuche wurden in ausgeheizten Glasschliffapparaturen unter Reinststickstoff durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden in Zwangsumlaufapparaturen sorgfältig getrocknet und mit Stickstoff gesättigt. – NMR: Bruker AC 80, Bruker AMX 300 und Varian Gemini 200. – IR: Spektrometer PE 597 und PE 283B der Firma Perkin-Elmer. – MS: Finnigan MAT 312 (EI, 70 eV). – Elementaranalytische Bestimmungen: Mikroanalytisches Labor des Fachbereichs Chemie der Universität Essen.

(η^5 -*tert*-Butyl-2-methyl-1,2-azaborolyl)carbonyl(phosphan)cobalt-Komplexe (**2**–**9**): Diese Komplexe werden unter nahezu gleichen Bedingungen erhalten, weshalb hier nur die allgemeine Synthesevorschrift wiedergegeben wird. Man löst etwa 0.5 g [η^5 -AbCo(CO)₂] (**1**) (2.0 mmol) in 30 ml Pentan und gibt entweder die äquimolare Menge (bei **3**, **4**, **5**, **7**, **8**, **9**) oder einen etwa zweifachen Überschuss (bei **2** und **6**) des entsprechenden Phosphans zu. Mit Ausnahme von **7** bilden sich alle Komplexe bei Raumtemp. im Verlaufe einiger Minuten oder Stunden. Zur Synthese von **7** muß 24 h unter Rückfluß erhitzt werden. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile i. Vak. wird (außer bei **6** und **7**) das Rohprodukt bei 10^{–3}–10^{–5} mbar überkondensiert, mit wenig Pentan aufgenom-

1,2-Azaborolyl-Komplexe, XXVIII

men und an silanisierendem Kieselgel (Kieselgel 60 von Merck, 40 cm Füllhöhe) mit Pentan als Eluierungsmittel chromatographiert. Die orangefarbenen bis roten Fraktionen enthalten die gewünschten Produkte. Durch noch vorhandenes Triphenylphosphit gelingt es nicht, 6 analysenrein darzustellen.

(η^5 -1-tert-Butyl-2-methyl-1,2-azaborolyl)carbonyl(trimethylphosphan)cobalt (**2**): Sdp. $100^\circ\text{C}/10^{-3}$ mbar, Ausb. 30%. — IR (Pentan): $\nu(\text{CO}) = 1921$ (st) cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton): $\delta = 0.51$ (d, $^4J_{\text{H},31\text{P}} = 1.5$ Hz, 3H, BCH_3), 1.32 [s, 9H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$], 1.43 [d, $^2J_{\text{H},31\text{P}} = 8.5$ Hz, 9H, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$], 3.64 (d, $^3J_{3\text{-H},4\text{-H}} = 3.5$ Hz, 1H, 3-H), 5.09 (d, $^3J_{4\text{-H},3\text{-H}} = 3.5$ Hz, 1H, 4-H), 5.56 (s, 1H, 5-H). — $^{11}\text{B-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton): $\delta = 20.0$ (br.). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ Aceton): $\delta = -1.0$ (br., BCH_3), 21.7 [d, $^1J_{13\text{C},31\text{P}} = 29$ Hz, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$], 31.9 [$\text{NC}(\text{CH}_3)_3$], 54.6 [$\text{NC}(\text{CH}_3)_3$], 79.0 (br., C-3), 84.8 (C-5), 87.5 (C-4). — $^{31}\text{P-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton): $\delta = 15.3$ (br.).

$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{BCoNOP}$ (299.1)

Ber. C 48.20 H 8.09 N 4.68

Gef. C 48.17 H 8.20 N 5.08 Molmasse 299 (MS)

(η^5 -1-tert-Butyl-2-methyl-1,2-azaborolyl)carbonyl(triethylphosphan)cobalt (**3**): Sdp. $110^\circ\text{C}/10^{-3}$ mbar, Ausb. 37%. — IR (Pentan): $\nu(\text{CO}) = 1915$ (st) cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton): $\delta = 0.50$ (s, 3H, BCH_3), 1.10 [dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$, $J_{\text{H},31\text{P}} = 15.0$ Hz, 9H, $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 1.34 [s, 9H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$], 1.69 [dq, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 6H, $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 3.66 (d, $^3J_{3\text{-H},4\text{-H}} = 4.7$ Hz, 1H, 3-H), 5.13 (d, $^3J_{4\text{-H},3\text{-H}} = 4.7$ Hz, 1H, 4-H), 5.48 (s, 1H, 5-H). — $^{11}\text{B-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton): $\delta = 19.5$ (br.). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 0$ (br., BCH_3), 8.1 [$\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 20.9 [d, $^1J_{13\text{C},31\text{P}} = 25.5$ Hz, $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 31.6 [$\text{NC}(\text{CH}_3)_3$], 54.2 [$\text{NC}(\text{CH}_3)_3$], 73.0 (br., C-3), 83.2 (C-5), 87.4 (C-4). — $^{31}\text{P-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton): $\delta = 48.6$ (br.).

$\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{BCoNOP}$ (341.1)

Ber. C 52.82 H 8.86 N 4.11

Gef. C 52.40 H 8.70 N 3.66 Molmasse 341 (MS)

(η^5 -1-tert-Butyl-2-methyl-1,2-azaborolyl)carbonyl(tri-n-propylphosphan)cobalt (**4**): Sdp. $130^\circ\text{C}/10^{-3}$ mbar, Ausb. 54%. — IR (Pentan): $\nu(\text{CO}) = 1910$ (st) cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton): $\delta = 0.49$ (d, $^4J_{\text{H},31\text{P}} = 1.0$ Hz, 3H, BCH_3), 0.98 [t, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 9H, $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 1.33 [s, 9H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$], 1.46 [m, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 6H, $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 1.64 [m, 6H, $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 3.63 (d, $^3J_{3\text{-H},4\text{-H}} = 5.0$ Hz, 1H, 3-H), 5.12 (d, $^3J_{4\text{-H},3\text{-H}} = 5.0$ Hz, 1H, 4-H), 5.48 (s, 1H, 5-H). — $^{11}\text{B-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton): $\delta = 19.0$ (br.). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ Aceton): $\delta = -1.0$ (br., BCH_3), 16.2 [d, $^3J_{13\text{C},31\text{P}} = 13.5$ Hz, $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 18.4 [$\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 31.8 [$\text{NC}(\text{CH}_3)_3$], 32.1 [d, $^1J_{13\text{C},31\text{P}} = 25.0$ Hz, $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 54.9 [$\text{NC}(\text{CH}_3)_3$], 78.0 (br., C-3), 84.7 (C-5), 87.2 (C-4). — $^{31}\text{P-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton): $\delta = 40.0$ (br.).

$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{BCoNOP}$ (383.3)

Ber. C 56.42 H 9.47 N 3.66

Gef. C 57.49 H 10.78 N 3.53 Molmasse 383 (MS)

(η^5 -1-tert-Butyl-2-methyl-1,2-azaborolyl)carbonyl(tri-n-butylphosphan)cobalt (**5**): Sdp. $140^\circ\text{C}/10^{-3}$ mbar, Ausb. 64%. — IR (Pentan): $\nu(\text{CO}) = 1920$ (st) cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton): $\delta = 0.49$ (d, $^4J_{\text{H},31\text{P}} = 1.0$ Hz, 3H, BCH_3), 0.91 [t, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 9H, $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 1.34 [s, 9H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$], 1.40 [m, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 6H, $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 1.50 [m, 6H, $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 1.64 [m, 6H, $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 3.65 (d, $^3J_{3\text{-H},4\text{-H}} = 5.4$ Hz, 1H, 3-H), 5.12 (d, $^3J_{4\text{-H},3\text{-H}} = 5.4$ Hz, 1H, 4-H), 5.51 (s, 1H, 5-H). — $^{11}\text{B-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton): $\delta = 19.5$ (br.). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ Aceton): $\delta = 0$ (br., BCH_3), 14.4 [$\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 25.3 [d, $^3J_{13\text{C},31\text{P}} = 12.7$ Hz, $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 27.2 [d, $^2J_{13\text{C},31\text{P}} = 1.0$ Hz, $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 29.6 [d, $^1J_{13\text{C},31\text{P}} = 25.0$ Hz, $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 32.1 [$\text{NC}(\text{CH}_3)_3$], 55.2 [$\text{NC}(\text{CH}_3)_3$], 78.5 (br., C-3), 84.7 (C-5), 87.5 (C-4). — $^{31}\text{P-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton): $\delta = 41.4$ (br.).

$\text{C}_{21}\text{H}_{42}\text{BCoNOP}$ (425.3)

Ber. C 59.31 H 9.95 N 3.29

Gef. C 59.63 H 10.50 N 3.09 Molmasse 425 (MS)

(η^5 -1-tert-Butyl-2-methyl-1,2-azaborolyl)carbonyl(triphenylphosphan)cobalt (**6**): Bei -40°C : Rotamerenverhältnis **6a**:**6b** = 7:8. Sdp. $>300^\circ\text{C}/10^{-4}$ mbar, Ausb. 49%. — IR (Petrolether, $+40^\circ\text{C}$): $\nu(\text{CO}) = 1954$ (st) cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton, 40°C): $\delta = 0.57$ (d, $^4J_{\text{H},31\text{P}} = 2.5$ Hz, 3H, BCH_3), 1.12 [s, 9H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$], 3.79 (br. s, 1H, 3-H), 4.69 (br. s, 1H, 4-H), 5.58 (br. s, 1H, 5-H), 7.12–7.39 [m, 15H, $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$]. — $^{11}\text{B-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton, 40°C): $\delta = 20.8$ (br.). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ Aceton, 40°C): $\delta = -1.2$ (br., BCH_3), 31.4 [$\text{NC}(\text{CH}_3)_3$], 55.6 [$\text{NC}(\text{CH}_3)_3$], 82.0 (br., C-3), 88.5 (C-4), 89.0 (br., C-5), 122–153 [$\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$]. — $^{31}\text{P-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton, $+40^\circ\text{C}$): $\delta = 158$ (br.). — **6a**: $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton, -40°C): $\delta = 0.50$ (d, $^4J_{\text{H},31\text{P}} = 2.2$ Hz, 3H, BCH_3), 0.97 [s, 9H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$], 3.41 (d, $^3J_{3\text{-H},4\text{-H}} = 4.9$ Hz, 1H, 3-H), 5.03 (d, $^3J_{4\text{-H},3\text{-H}} = 4.9$ Hz, 1H, 4-H), 6.08 (m, 1H, 5-H), 7.13–7.38 [m, 15H, $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$]. — $^{11}\text{B-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton, -40°C): $\delta = 21.0$ (br.). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ Aceton, -40°C): $\delta = -2.0$ (br., BCH_3), 31.0 [$\text{NC}(\text{CH}_3)_3$], 55.1 [$\text{NC}(\text{CH}_3)_3$], 80.5 (br., C-3), 88.2 (d, $^2J_{13\text{C},31\text{P}} = 9.1$ Hz, C-5), 88.9 (C-4), 122–153 [$\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$]. — $^{31}\text{P-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton, -40°C): $\delta = 158$ (br.). — **6b**: $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton, -40°C): $\delta = 0.56$ (d, $^4J_{\text{H},31\text{P}} = 1.9$ Hz, 3H, BCH_3), 1.06 [s, 9H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$], 3.94 (d, $^3J_{3\text{-H},4\text{-H}} = 4.8$ Hz, 1H, 3-H), 4.38 (m, $^3J_{4\text{-H},3\text{-H}} = 4.8$ Hz, 1H, 4-H), 5.36 (d, $^3J_{5\text{-H},31\text{P}} = 6.2$ Hz, 1H, 5-H), 7.13–7.38 [m, 15H, $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$]. — $^{11}\text{B-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton, -40°C): $\delta = 21.0$ (br.). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ Aceton, -40°C): $\delta = -0.7$ (br., BCH_3), 30.8 [$\text{NC}(\text{CH}_3)_3$], 55.4 [$\text{NC}(\text{CH}_3)_3$], 82.8 (br., C-3), 87.7 (C-4), 90.2 (C-5), 122–153 [$\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$]. — $^{31}\text{P-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton, -40°C): $\delta = 163$ (br.).

$\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{BCoNO}_4\text{P}$ (533.2)

Ber. C 60.82 H 5.67 N 2.63

Gef. C 61.69 H 5.95 N 2.31 Molmasse 533 (MS)

(η^5 -1-tert-Butyl-2-methyl-1,2-azaborolyl)tert-butyl(methyl)phenylphosphan]carbonylcobalt (**7**): Sdp. $>300^\circ\text{C}/10^{-3}$ mbar, Ausb. 57%. — IR (Pentan): $\nu(\text{CO}) = 1910$ (st) cm^{-1} . — **7a**: $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton): $\delta = 0.45$ (br. s, 3H, BCH_3), 1.03 [d, $^3J_{\text{H},31\text{P}} = 13.7$ Hz, 9H, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$], 1.13 [s, 9H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$], 1.82 (d, $^2J_{\text{H},31\text{P}} = 6.6$ Hz, 3H, PCH_3), 3.89 (br. s, 1H, 3-H), 5.07 (br. s, 1H, 4-H), 5.17 (br. s, 1H, 5-H), 7.2–7.8 (m, 5H, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$). — $^{11}\text{B-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton): $\delta = 19.6$ (br.). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ Aceton): $\delta = -1.0$ (br., BCH_3), 14.2 (d, $^1J_{13\text{C},31\text{P}} = 28.6$ Hz, PCH_3), 27.1 [d, $^2J_{13\text{C},31\text{P}} = 5.5$ Hz, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$], 31.1 [d, $^1J_{13\text{C},31\text{P}} = 27.1$ Hz, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$], 31.8 [$\text{NC}(\text{CH}_3)_3$], 55.3 [$\text{NC}(\text{CH}_3)_3$], 81.0 (br., C-3), 87.0 (C-5), 87.7 (C-4), 128–134 ($\text{P}-\text{C}_6\text{H}_5$). — $^{31}\text{P-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton): $\delta = 55.0$ (br.). — **7b**: $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton): $\delta = 0.32$ (br. s, 3H, BCH_3), 1.02 [d, $^3J_{\text{H},31\text{P}} = 13.7$ Hz, 9H, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$], 1.13 [s, 9H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$], 1.80 (d, $^2J_{\text{H},31\text{P}} = 6.6$ Hz, 3H, PCH_3), 3.89 (br. s, 1H, 3-H), 4.99 (br. s, 1H, 5-H), 5.07 (br. s, 1H, 4-H), 7.2–7.8 (m, 5H, PC_6H_5). — $^{11}\text{B-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton): $\delta = 19.6$ (br.). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ Aceton): $\delta = -1.0$ (br., BCH_3), 13.6 [d, $^1J_{13\text{C},31\text{P}} = 28.6$ Hz, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$], 27.0 [d, $^2J_{13\text{C},31\text{P}} = 5.5$ Hz, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$], 31.7 [$\text{NC}(\text{CH}_3)_3$], 33.0 [d, $^1J_{13\text{C},31\text{P}} = 27.1$ Hz, $\text{P}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 55.2 [$\text{NC}(\text{CH}_3)_3$], 81.0 (br., C-3), 87.0 (C-5), 87.7 (C-4), 128–134 [$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$]. — $^{31}\text{P-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton): $\delta = 55.0$ (br.).

$\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{BCoNOP}$ (403.2)

Ber. C 59.58 H 8.00 N 3.47

Gef. C 59.27 H 8.42 N 3.02 Molmasse 403 (MS)

[(sec-Butoxy)diphenylphosphan](η^5 -1-tert-butyl-2-methyl-1,2-azaborolyl)carbonylcobalt (**8**): Sdp. $170^\circ\text{C}/10^{-5}$ mbar, Ausb. 49%

– **8a**: IR (Pentan): $\nu(\text{CO}) = 1935$ (st) cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 0.44$ (br. s, 3H, BCH_3), 0.92 (t, $^3J_{4\text{-H},3\text{-H}} = 7.4$ Hz, 3H, $\text{H}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}_3$), 1.19 (d, $^3J_{1\text{-H},2\text{-H}} = 6.2$ Hz, 3H, $\text{H}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}_3$), 1.26 [s, 9H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$], 1.65 (m, 2H, $\text{H}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}_3$), 4.05 (br. s, 1H, 3-H), 4.65 (br. s, 1H, 5-H), 4.80 (m, 1H, $\text{H}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}_3$), 4.90 (br. s), 1H, 4-H), 7.3–7.7 [m, 10H, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$]. – $^{11}\text{B-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 19.6$ (br.). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = -1.3$ (br., BCH_3), 10.9 ($\text{H}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}_3$), 22.1 [d, $^3J_{13\text{C},31\text{P}} = 3.5$ Hz, ($\text{H}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}_3$)], 31.6 ($\text{H}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}_3$), 31.8 [$\text{NC}(\text{CH}_3)_3$], 55.6 [$\text{NC}(\text{CH}_3)_3$], 75.9 [d, $^2J_{13\text{C},31\text{P}} = 2.4$ Hz, ($\text{H}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}_3$)], 82.5 (br., C-3), 87.6 (C-4), 92.0 (C-5), 128–146 [$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$]. – $^{31}\text{P-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 150.0$ (br.). – **8b**: $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 0.40$ (br. s, 3H, BCH_3), 0.91 (t, $^3J_{4\text{-H},3\text{-H}} = 7.4$ Hz, 3H, $\text{H}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}_3$), 1.17 (d, $^3J_{1\text{-H},2\text{-H}} = 6.2$ Hz, 3H, $\text{H}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}_3$), 1.24 [s, 9H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$], 1.65 (m, 2H, $\text{H}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}_3$), 4.05 (br. s, 1H, 3-H), 4.65 (br. s, 1H, 5-H), 4.80 (m, 1H, $\text{H}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}_3$), 4.90 (br. s, 1H, 4-H), 7.3–7.7 [m, 10H, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$]. – $^{11}\text{B-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 19.6$ (br.). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = -1.3$ (br., BCH_3), 9.7 ($\text{H}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}_3$), 21.4 [d, $^3J_{13\text{C},31\text{P}} = 3.5$ Hz, ($\text{H}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}_3$)], 31.5 ($\text{H}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}_3$), 31.8 [$\text{NC}(\text{CH}_3)_3$], 55.5 [$\text{NC}(\text{CH}_3)_3$], 75.9 [d, $^2J_{13\text{C},31\text{P}} = 2.4$ Hz, ($\text{H}_3\text{CCHCH}_2\text{CH}_3$)], 82.3 (br., C-3), 87.5 (C-4), 91.5 (C-5), 130–146 [$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$]. – $^{31}\text{P-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 150.0$ (br.).

$\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{BCoNO}_2\text{P}$ (481.3)

Ber. C 62.39 H 7.12 N 2.91

Gef. C 62.30 H 7.09 N 3.37 Molmasse 481 (MS)

(η^5 -*1-tert-Butyl-2-methyl-1,2-azaborolyl*)carbonyl{[*1-(methoxycarbonyl)ethoxy*]diphenylphosphan}cobalt (**9**): Sdp. $130^\circ\text{C}/10^{-5}$ mbar, Ausb. 59%. – IR (Pentan): $\nu(\text{CO}) = 1935$ (st) cm^{-1} . – **9a**: $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 0.47$ (br. s, 3H, BCH_3), 1.24 [s, 9H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$], 1.38 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 3H, $\text{H}_3\text{CCH}-$), 3.67 (s, 3H, OCH_3), 4.09 (br. s, 1H, 3-H), 4.73 (br. s, 1H, 5-H), 4.97 (br. s, 1H, 4-H), 5.44 (dq, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$, $^3J_{\text{H},31\text{P}} = 12.1$ Hz, 1H, $\text{H}_3\text{CCH}-$), 7.2–7.9 [m, 10H, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$]. – $^{11}\text{B-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 18.7$ (br.). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = -1.7$ (br., BCH_3), 20.1 ($\text{H}_3\text{CCH}-$), 31.7 [$\text{NC}(\text{CH}_3)_3$], 52.0 (OCH_3), 55.6 [$\text{NC}(\text{CH}_3)_3$], 72.4 (d, $^2J_{13\text{C},31\text{P}} = 5.2$ Hz, $\text{H}_3\text{CCH}-$), 82.1 (br., C-3), 87.5 (C-4), 92.4 (C-5), 128–146 [$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$], 173.3 (d, $^3J_{13\text{C},31\text{P}} = 5.5$ Hz, CO_2CH_3). – $^{31}\text{P-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 159.0$ (br.). – **9b**: $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 0.35$ (br. s, 3H, BCH_3), 1.21 [s, 9H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$], 1.38 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 3H, $\text{H}_3\text{CCH}-$), 3.66 (s, 3H, OCH_3), 4.03 (br. s, 1H, 3-H), 4.70 (br. s, 1H, 5-H), 4.97 (br. s, 1H, 4-H), 5.28 (dq, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$, $^3J_{\text{H},31\text{P}} = 12.1$ Hz, 1H, $\text{H}_3\text{CCH}-$), 7.2–7.9 [m, 10H, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$]. – $^{11}\text{B-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 18.7$ (br.). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = -1.7$ (br., BCH_3), 19.9 ($\text{H}_3\text{CCH}-$), 31.6 [$\text{NC}(\text{CH}_3)_3$], 51.9 (OCH_3), 55.4 [$\text{NC}(\text{CH}_3)_3$], 72.0 (d, $^2J_{13\text{C},31\text{P}} = 5.2$ Hz, H_3CCH), 82.1 (br., C-3), 87.3 (C-4), 91.4 (C-5), 128–146 [$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$], 173.1 (d, $^3J_{13\text{C},31\text{P}} = 5.5$ Hz, CO_2CH_3). – $^{31}\text{P-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 159.0$ (br.).

$\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{BCoNO}_4\text{P}$ (511.3)

Ber. C 60.63 H 6.51 N 2.83

Gef. C 59.67 H 7.09 N 2.77 Molmasse 509 (MS)

(η^3 -*1-tert-Butyl-2-methyl-1,2-azaborolyl*)dicarbonyl(trimethylphosphan)cobalt (**2a**) und (η^1 -*1-tert-Butyl-2-methyl-1,2-azaborol-3-yl*)dicarbonylbis(trimethylphosphan)cobalt (**2b**): Setzt man **1** mit dem 3–4fachen Überschuß Trimethylphosphan bei -65°C in Pentan um, so bildet sich zunächst der grüne, nur NMR-spektroskopisch identifizierbare η^3 -Komplex **2a**, der sich bei -50°C mit einem weiteren Molekül Trimethylphosphan in den η^1 -Komplex **2b** umwandelt. **2a** (-65°C): $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 0.21$ (d, $^4J_{\text{H},31\text{P}} = 1.0$ Hz, 3H, BCH_3), 1.07 [s, 9H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$], 1.44 [d, $^2J = 10.0$ Hz, 9H, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$], 4.07 (m, 1H, 3-H), 5.63 (m, 1H, 4-H), 6.69

(m, 1H, 5-H). – $^{11}\text{B-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 40.0$ (br.). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 2.0$ (br., BCH_3), 19.9 [d, $^1J_{13\text{C},31\text{P}} = 18.0$ Hz, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$], 29.8 [$\text{NC}(\text{CH}_3)_3$], 52.6 [$\text{NC}(\text{CH}_3)_3$], 59.8 (br., C-3), 83.1 (C-4), 117.6 (C-5). – $^{31}\text{P-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 9.0$ (br.). – **2b** (-50°C): $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 0.63$ (br. s, 3H, BCH_3), 1.36 [s, 9H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$], 1.40 [d, $^2J_{\text{H},31\text{P}} = 7.6$ Hz, 18H, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$], 2.91 (d, $^3J_{3\text{-H},4\text{-H}} = 3.5$ Hz, 1H, 3-H), 5.30 (dd oder t, $^3J_{4\text{-H},3\text{-H}} = ^3J_{4\text{-H},5\text{-H}} = 3.5$ Hz, 1H, 4-H), 6.43 (dt, $^3J_{4\text{-H},5\text{-H}} = 3.5$, $^5J_{4\text{-H},31\text{P}} = 1.5$ Hz, 1H, 5-H). – $^{11}\text{B-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 42.5$ (br.). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 4.7$ (br., BCH_3), 20.1 [t, $^1J_{13\text{C},31\text{P}} = ^3J_{13\text{C},31\text{P}} = 13.9$ Hz, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$], 31.6 [$\text{NC}(\text{CH}_3)_3$], 31.6 (br., C-3), 52.9 [$\text{NC}(\text{CH}_3)_3$], 119.6 (C-5), 129.6 (C-4). – $^{31}\text{P-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 8.6$ (br.).

(η^5 -*1-tert-Butyl-2-methyl-1,2-azaborolyl*)carbonyl(fumarsäuredimethylester)cobalt (**10**): Eine Lösung von 0.97 g **1** (3.9 mmol) und 0.5 ml Maleinsäure-dimethylester (4.0 mmol) in 50 ml Methylcyclohexan wird 5 d unter Rückfluß erhitzt. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel i. Vak. und sublimiert den entstandenen Fumarsäure-dimethylester ab. Nachfolgende Chromatographie an silanisierendem Kieselgel mit Diethylether als Eluierungsmittel ergibt 0.49 g rotes **10** (34.5%). Das Produkt ist geringfügig mit Fumarsäure-dimethylester verunreinigt (Diastereomerenverhältnis **10a**:**10b** = 4:1). – **10a**: IR (Methylcyclohexan): $\nu(\text{CO}) = 2000$ (st) cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 0.71$ (br. s, 3H, BCH_3), 1.47 [s, 9H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$], 3.01 (d, $^3J_{\text{H}^a,\text{H}^b} = 10.1$ Hz, 1H, CH^a), 3.57 (s, 3H, OCH_3), 3.59 (s, 3H, OCH_3), 4.00 (d, $^3J_{\text{H}^b,\text{H}^a} = 10.1$ Hz, 1H, CH^b), 4.38 (d, $^{3/4}J_{3\text{-H}/4\text{-H},5\text{-H}} = 1.4$ Hz, 2H, 3-H + 4-H), 5.81 (dd oder t, $^4J_{5\text{-H},3\text{-H}} = ^3J_{5\text{-H},4\text{-H}} = 1.4$ Hz, 1H, 5-H). – $^{11}\text{B-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 19.3$ (br.). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = -2.3$ (br., BCH_3), 30.9 [$\text{NC}(\text{CH}_3)_3$], 38.7 (CH^a), 40.2 (CH^b), 51.0 (OCH_3), 51.4 (OCH_3), 57.5 [$\text{NC}(\text{CH}_3)_3$], 82.5 (br., C-3), 95.5 (C-5), 100.1 (C-4), 175.1 (CO_2CH_3), 176.6 (CO_2CH_3). – **10b**: IR (Methylcyclohexan): $\nu(\text{CO}) = 2000$ (st) cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 0.72$ (br. s, 3H, BCH_3), 1.36 [s, 9H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$], 3.12 (d, $^3J_{\text{H}^a,\text{H}^b} = 10.4$ Hz, 1H, CH^a), 3.46 (s, 3H, OCH_3), 3.66 (s, 3H, OCH_3), 3.73 (d, $^3J_{\text{H}^b,\text{H}^a} = 10.4$ Hz, 1H, CH^b), 4.42 (d, $^3J_{3\text{-H},4\text{-H}} = 4.9$ Hz, 1H, 3-H), 5.26 (s, 1H, 5-H), 5.46 (d, $^3J_{4\text{-H},3\text{-H}} = 4.9$ Hz, 1H, 4-H). – $^{11}\text{B-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 19.3$ (br.). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = -3.6$ (br., BCH_3), 31.3 [$\text{NC}(\text{CH}_3)_3$], 37.4 (CH^a), 39.3 (CH^b), 51.1 (OCH_3), 51.2 (OCH_3), 57.3 [$\text{NC}(\text{CH}_3)_3$], 80.5 (br., C-3), 96.5 (C-4), 100.5 (C-5), 175.3 (CO_2CH_3), 177.4 (CO_2CH_3).

$\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{BCoNO}_5$ (367.1)

Ber. C 49.08 H 6.32 N 3.82

Gef. C 50.97 H 6.82 N 3.92 Molmasse 367 (MS)

(η^5 -*1-tert-Butyl-2-methyl-1,2-azaborolyl*)carbonyl(maleinsäureanhydrid)cobalt (**11**): Eine Lösung von 0.86 g **1** (3.4 mmol) und 0.51 g Maleinsäureanhydrid (5.2 mmol) in 50 ml Methylcyclohexan wird 26 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. versetzt man den erhaltenen Feststoff mit THF und trennt den ungelösten Rückstand ab. Das Filtrat wird auf 5–10 ml eingengt. Im Verlaufe einer Woche bilden sich dunkelrote Kristalle von **11**. Ausb. 0.30 g (28%) (Rotamerenverhältnis **11**:**11'** = 4:1). – **11**: IR (Methylcyclohexan): $\nu(\text{CO}) = 2020$ (st) cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 0.80$ (br. s, 3H, BCH_3), 1.49 [s, 9H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$], 4.32 (d, $^3J_{\text{H}^a,\text{H}^b} = 3.9$ Hz, 1H, CH^a), 4.48 (dd, $^3J_{3\text{-H},4\text{-H}} = 5.0$, $^4J_{3\text{-H},5\text{-H}} = 1.6$ Hz, 1H, 3-H), 4.60 (d, $^3J_{\text{H}^b,\text{H}^a} = 3.9$ Hz, 1H, CH^b), 5.59 (dd, $^3J_{4\text{-H},3\text{-H}} = 5.0$, $^3J_{4\text{-H},5\text{-H}} = 1.6$ Hz, 1H, 4-H), 6.48 (dd oder t, $^4J_{5\text{-H},3\text{-H}} = ^3J_{5\text{-H},4\text{-H}} = 1.6$ Hz, 1H, 5-H). – $^{11}\text{B-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 19.7$ (br.). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = -2.2$ (br., BCH_3), 31.3 [$\text{NC}(\text{CH}_3)_3$], 38.3 (CH^a), 38.5 (CH^b), 58.2 [$\text{NC}(\text{CH}_3)_3$], 82.4 (br., C-3), 97.2 (C-5 + C-4), 173.7 (CHCO), 174.0 (HCCO). – **11'**: IR (Methylcyclohexan): $\nu(\text{CO}) = 2020$ (st) cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 0.75$ (br. s, BCH_3), 1.43 [s, 9H,

NC(CH₃)₃], 3.35 (d, ³J_{H^a,H^b} = 3.9 Hz, 1H, CH^a), 3.77 (d, ³J_{H^b,H^a} = 3.9 Hz, 1H, CH^b), 4.55 (dd, ³J_{3-H,4-H} = 5.3, ⁴J_{3-H,5-H} = 1.6 Hz, 1H, 3-H), 4.72 (dd, ³J_{4-H,3-H} = 5.3, ³J_{4-H,5-H} = 1.6 Hz, 1H, 4-H), 5.62 (dd oder t, ⁴J_{5-H,3-H} = ³J_{5-H,4-H} = 1.6 Hz, 1H, 5-H). – ¹¹B-NMR ([D₆]Aceton): δ = 19.7 (br.). – ¹³C{¹H}-NMR ([D₆]Aceton): δ = –2.2 (br., BCH₃), 31.4 [NC(CH₃)₃], 37.2 (CH^b), 37.7 (CH^a), 58.5 [NC(CH₃)₃], 82.4 (br., C-3), 100.8 (C-4), 101.3 (C-5), 175.3 (HCCO), 175.5 (HCCO).

C₁₃H₁₇BCoNO₄ (321.0)

Ber. C 48.64 H 5.34 N 4.36

Gef. C 48.71 H 5.43 N 4.14 Molmasse 321 (MS)

Tab. 1. Daten zur Kristallstrukturanalyse von **11**^[a]

Formel C₁₃H₁₇BCoNO₄; Molmasse 321.032; Kristallgröße 0.49 x 0.31 x 0.23; a = 26.680(2), b = 7.437(0), c = 16.065(1) Å; α = γ = 90°, β = 111.69(1)°; V = 2962.5(5) Å³; d_{ber} = 1.547 gcm⁻³; μ = 1.17 mm⁻¹; F(000) = 1424 e; Z = 8, Kristallsystem monoklin; Raumgruppe C2/c (Nr. 15); Nicolet R3m/V-Röntgenvierkreisdiffraktometer; λ = 0.71069 Å (Graphit-Monochromator); Meßmethode: ω-scan; 2θ_{max} = 60°; 1868 unabhängige und 1505 beobachtete Reflexe [F_o ≥ 4σ(F)]; 208 verfeinerte Parameter; R = 0.032; R_w = 0.040; max. Restelektronendichte 0.23 eÅ⁻³

^[a] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320527, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 2. Atomkoordinaten (· 10⁴) und thermische Parameter [pm² · 10⁻¹] von **11**; U_{eq} = 1/3 ∑_i ∑_j U_{ij} a_i^{*} a_j^{*} ā_i ā_j

Atom	x	y	z	U _{eq}
Co1	3702(1)	1507(1)	7585(1)	40(1)
N1	3937(2)	1369(3)	8961(2)	40(3)
B2	4444(4)	1082(6)	8786(3)	49(5)
O1	4332(2)	4264(5)	7151(2)	91(2)
O2	3083(1)	4019(3)	5900(1)	52(2)
O3	2833(2)	5527(4)	6901(2)	74(2)
O4	3237(2)	1858(3)	5057(1)	84(2)
C1	4070(2)	3177(5)	7291(2)	58(3)
C3	4288(4)	-547(6)	8151(2)	56(4)
C4	3786(3)	-1147(4)	8077(2)	48(4)
C5	3561(3)	23(5)	8540(2)	49(5)
C6	4988(3)	2124(7)	9183(3)	74(4)
C7	3820(3)	2747(4)	9565(2)	52(4)
C8	4150(3)	2210(6)	10519(2)	100(3)
C9	3957(3)	4604(5)	9328(3)	90(4)
C10	3229(3)	2714(7)	9447(3)	77(5)
C11	2926(2)	4095(5)	6644(2)	52(3)
C12	2933(3)	2270(5)	6966(2)	50(3)
C13	3079(2)	1106(4)	6410(2)	50(3)
C14	3147(2)	2225(4)	5711(2)	57(3)

(η⁵-1-tert-Butyl-2-methyl-1,2-azaborolyl)carbonyl(citraconsäureanhydrid)cobalt (**12**): Eine Lösung von 0.67 g **1** (2.6 mmol) und 1.25 g Citraconsäureanhydrid (9.5 mmol) in 50 ml Methylcyclohexan wird 4 d unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen entfernt man das Lösungsmittel i. Vak., nimmt den Rückstand in 20 ml THF auf, trennt den Feststoff ab und fällt die polymeren Bestandteile durch Zutropfen von 100 ml Pentan. Danach trennt man erneut den Feststoff ab und vertreibt das Lösungsmittel im Stickstoffstrom. Es bilden sich wenige dunkelrote Kristalle von **12**, welche jedoch noch mit polymeren Verunreinigungen behaftet sind. Ausb. 0.10 g

(12%). – **12a**: IR (Methylcyclohexan): ν(CO) = 2005 (st) cm⁻¹. – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 0.72 (br. s, 3H, BCH₃), 1.30 (s, 3H, =C–CH₃), 1.43 [s, 9H, NC(CH₃)₃], 3.38 (s, 1H, =CH), 4.53 (dd, ³J_{3-H,4-H} = 5.0, ⁴J_{3-H,5-H} = 1.5 Hz, 1H, 3-H), 4.58 (dd, ³J_{4-H,3-H} = 5.0, ³J_{4-H,5-H} = 1.5 Hz, 1H, 4-H), 5.61 (dd oder t, ⁴J_{5-H,3-H} = ³J_{5-H,4-H} = 1.5 Hz, 1H, 5-H). – ¹¹B-NMR ([D₆]Aceton): δ = 19.7 (br.). – ¹³C{¹H}-NMR ([D₆]Aceton): δ = –2 (br., BCH₃), 15.5 (C–CH₃), 28.5 [NC(CH₃)₃], 36.4 (=CH), 58.9 [NC(CH₃)₃], 83 (br., C-3), 102.0 (C-4), 102.2 (C-5), 162–176 (CO₂). – **12a'**: IR (Methylcyclohexan): ν(CO) = 2005 (st) cm⁻¹. – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 0.77 (br. s, 3H, BCH₃), 1.49 [s, 9H, NC(CH₃)₃], 1.50 (s, 3H, =C–CH₃), 4.41 (dd, ³J_{3-H,4-H} = 5.0, ⁴J_{3-H,5-H} = 1.5 Hz, 1H, 3-H), 4.69 (s, 1H, =CH), 5.09 (dd, ³J_{4-H,3-H} = 5.0, ³J_{4-H,5-H} = 1.5 Hz, 1H, 4-H), 6.73 (dd oder t, ⁴J_{5-H,3-H} = ³J_{5-H,4-H} = 1.5 Hz, 1H, 5-H). – ¹¹B-NMR ([D₆]Aceton): δ = 19.7 (br.). – ¹³C{¹H}-NMR ([D₆]Aceton): δ = –2 (br., BCH₃), 18.2 (C–CH₃), 31.3 [NC(CH₃)₃], 40.4 (=CH), 58.3 [NC(CH₃)₃], 83 (br., C-3), 101.4 (C-4), 96.7 (C-5), 162–176 (CO₂). – **12b'**: IR (Methylcyclohexan): ν(CO) = 2005 (st) cm⁻¹. – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 0.71 (br. s, 3H, BCH₃), 1.18 (s, 3H, =C–CH₃), 1.41 [s, 9H, NC(CH₃)₃], 3.79 (s, 1H, =CH), 4.59 (dd, ³J_{3-H,4-H} = 5.0,

Tab. 3. Daten zur Kristallstrukturanalyse von **12b'**^[a]

Formel C₁₄H₁₉BCoNO₄; Molmasse 335.060; Kristallgröße 0.31 x 0.23 x 0.15; a = 7.006(2), b = 10.190(4), c = 11.308(4) Å; α = 89.96(3), β = 88.36(3), γ = 74.76(3)°; V = 778.6(5) Å³; d_{ber} = 1.429 gcm⁻³; μ = 1.11 mm⁻¹; F(000) = 348 e; Z = 2, Kristallsystem triklin; Raumgruppe P $\bar{1}$ (Nr. 2); Nicolet R3m/V-Röntgenvierkreisdiffraktometer; λ = 0.71069 Å (Graphit-Monochromator); Meßmethode: Wyckoff; 2θ_{max} = 55°; 3192 unabhängige und 2448 beobachtete Reflexe [F_o ≥ 4σ(F)]; 216 verfeinerte Parameter; R = 0.050; R_w = 0.054; max. Restelektronendichte 0.97 eÅ⁻³

^[a] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturunteranalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320528, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 4. Atomkoordinaten (· 10⁴) und thermische Parameter [pm² · 10⁻¹] von **12b'**; U_{eq} = 1/3 ∑_i ∑_j U_{ij} a_i^{*} a_j^{*} ā_i ā_j

Atom	x	y	z	U _{eq}
Co	-978(1)	-6573(1)	-2820(1)	32(1)
N1	1739(5)	-7971(3)	-2480(3)	36(1)
B2	1833(7)	-7567(5)	-3752(4)	43(2)
O1	-2845(7)	-7541(5)	-4760(4)	88(2)
O2	-2312(5)	-5068(4)	-288(3)	62(1)
O3	-2793(7)	-7040(5)	333(3)	88(2)
O4	-2443(6)	-3179(3)	-1318(4)	73(2)
C1	-2144(7)	-7129(5)	-3998(4)	51(2)
C3	1459(7)	-6043(5)	-3660(4)	47(1)
C4	1284(6)	-5657(4)	-2468(4)	44(1)
C5	1394(6)	-6819(4)	-1772(3)	37(1)
C6	2311(9)	-8518(6)	-4877(4)	64(2)
C7	2191(7)	-9377(4)	-1952(4)	48(1)
C8	4317(10)	-10105(7)	-2334(6)	90(3)
C9	721(12)	-10114(6)	-2382(6)	83(3)
C10	2055(10)	-9314(5)	-618(4)	66(2)
C11	-2825(7)	-6284(5)	-472(4)	56(2)
C12	-3377(7)	-6327(4)	-1698(4)	43(1)
C13	-3326(6)	-5075(4)	-2237(3)	39(1)
C14	-2659(7)	-4288(4)	-1308(4)	51(1)
C15	-4660(7)	-4260(5)	-3148(4)	54(2)

$^4J_{3-H,5-H} = 1.5$ Hz, 1H, 3-H), 4.75 (dd, $^3J_{4-H,3-H} = 5.0$, $^3J_{4-H,5-H} = 1.5$ Hz, 1H, 4-H), 5.51 (dd oder t, $^4J_{5-H,3-H} = ^3J_{5-H,4-H} = 1.5$ Hz, 1H, 5-H). – ^{11}B -NMR ($[\text{D}_6]$ Aceton): $\delta = 19.7$ (br.). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ Aceton): $\delta = -2$ (br., BCH_3), 18.8 (C- CH_3), 31.6 [$\text{NC}(\text{CH}_3)_3$], 43.4 (=CH), 58.5 [$\text{NC}(\text{CH}_3)_3$], 83 (br., C-3), 101.8 (C-4), 102.5 (C-5), 162–176 (CO_2).

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{BCoNO}_4$ (335.1)

Ber. C 50.19 H 5.72 N 4.18

Gef. C 56.63 H 6.26 N 2.33* Molmasse 335 (MS)

* Die schlechten CHN-Werte sind auf nicht vollständig zu entfernende Polymerprodukte des Citraconsäureanhydrids zurückzuführen.

^[1] XXVII. Mitteilung: G. Schmid, W. Meyer-Zaika, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1992**, *47*, 635–639.

- ^[2] G. Schmid, T. Rohling, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *375*, 21–31.
^[3] F. Schmidt, Dissertation, Universität Essen, **1986**.
^[4] G. Schmid, F. Schmidt, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1766–1771.
^[5] G. Schmid, A. K. Boutrid, E. Kreuzer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1990**, *45*, 1235–1242.
^[6] G. Schmid, M. Schütz, *Organomet.* **1992**, *11*, 1789–1792.
^[7] A. Wojcicki, F. Basolo, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, *17*, 77–83.
^[8] H. G. Schuster-Woldan, F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1657–1663.
^[9] R. Cramer, L. P. Seiwel, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *92*, 245–252.
^[10] A. J. Hart-Davis, R. J. Mawby, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 2403–2407.
^[11] C. White, R. J. Mawby, *Inorg. Chim. Acta* **1970**, *4*, 261–266.
^[12] C. White, R. J. Mawby, A. J. Hart-Davis, *Inorg. Chim. Acta* **1970**, *4*, 441–446.
^[13] L.-N. Ji, A. E. Rerek, F. Basolo, *Organomet.* **1984**, *3*, 740–745.

[381/92]