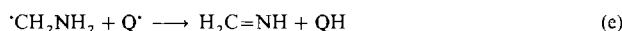
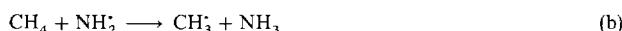
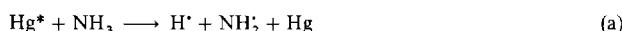
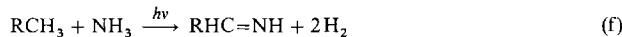


Abb. 1. Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus für die Hg-Photosensibilisierung von CH_4 und C_2H_6 . A = Quecksilberlampen, B = Photolysezelle, C = Schlauchpumpe, D = Gasreservoir, E = Kältebad, F = Kühlfall (weitere Details siehe Experimentelles).

chungen (a)–(e) am Beispiel von Methan vorgeschlagen ($\text{Q} = \text{H}, \text{NH}_2$).



MeNH_2 wird nicht als Endprodukt erwartet, da es durch Hg-Photosensibilisierung zu $\text{H}_2\text{C}=\text{NH}$ [Gl. (d) und (e)] weiterreagiert^[17]; EtNH_2 sollte analog reagieren. Die Gesamtreaktion gibt Gleichung (f) wieder. Wählt man eine geringere Durchflußgeschwindigkeit der Gasmischung, so entstehen Produkte mit höherem Molekulargewicht, beispielsweise $\text{MeHC}=\text{NH}$ aus CH_4/NH_3 . Dieses wird wahrscheinlich nach der in Gleichung (g) skizzierten Reaktionsfolge gebildet. H-Atome addieren bekanntlich in Iminen an das Stickstoffatom^[18].



Bei Hg-Photosensibilisierungsreaktionen bildet sich in Gegenwart von NH_3 bevorzugt ein Hg^*/NH_3 -Exciplex, der zu NH_2^* -Radikalen führt. Diese können effektiv H^* -Radikale abspalten und CH_4 und C_2H_6 funktionalisieren. Die durchgeführten Experimente zeigen, daß CH_4 funktionalisiert und oligomerisiert werden kann, wenn die primären Reaktionsprodukte am weiterreagieren gehindert werden.

Experimentelles

Die Versuchsausrüstung (Abb. 1) besteht aus einem Rayonet-Photoreaktor mit 16 8-W-Niederdruck-Hg-Lampen (245 nm). Das zylindrische Quarz-Photolysegefäß wurde auf einer Oberfläche von etwa 210 cm^2 belichtet. Das Kältebad wurde auf -20°C temperiert, und die Schlauchpumpe (Rainin, Rabbit-plus) mit einer Umwälzgeschwindigkeit von 2.4 mL s^{-1} betrieben. Das Volumen des Gasreservoirs betrug 5.5 L. Die Gasmischung wurde durch Überleiten über Quecksilber mit Quecksilberdampf gesättigt, ehe sie in die Photolysezelle einströmte. Der Druck des geschlossenen Kreislaufsystems wurde in regelmäßigen Abständen kontrolliert und durch Einleiten einer Alkan/ NH_3 -Mischung (1:1) auf 1 atm einjustiert.

Nachweisreaktionen: Amine wurden mit NaBPh_4 bei $\text{pH} = 2-3$ identifiziert. Das ausgefällte NH_4BPh_4 stört den $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Nachweis (gemessen in $\text{C}_6\text{D}_5\text{N}$) des Niederschlags, der kein Signal für Alkylgruppen aufweist, nicht. Die 2,4-Dinitrophenylhydrazone wurden durch Ansäubern des Reaktionsprodukts auf $\text{pH} = 3-4$ und Zugabe einer Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 2 N HCl hergestellt. Das gelbe Fällungsprodukt wurde ca. 15 h gerührt, filtriert und zweimal mit je 5 mL Wasser gewaschen. In einem typischen Experiment (120 h, 2.4 mL s^{-1} Durchflußrate) wurden 0.7 g des ent-

sprechenden reinen Hydrazons isoliert. Dies entspricht einer Quantenausbeute von 0.04 bezogen auf Et_3SiH ($\Phi = 0.8$) [2a].

Eingegangen am 24. April 1993 [Z 6033]

- [1] a) *Activation and Functionalization of Alkanes* (Hrsg.: C. L. Hill), Wiley, New York, 1989; b) R. A. Periana, D. J. Taube, E. R. Evitt, D. G. Loffler, P. R. Wentz, G. Voss, T. Masuda, *Science* **1993**, 259, 340; c) R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 245; d) N. R. Hunter, H. D. Gesser, L. A. Morton, P. S. Yarlogadda, *Appl. Catal.* **1990**, 57, 45; e) *Methane Conversion by Oxidative Processes* (Hrsg.: E. E. Wolf), Van Nostrand Reinhold, New York, 1991, S. 403; f) H. D. Gesser, N. R. Hunter, C. B. Prakash, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 235; g) N. R. Foster, *Appl. Catal.* **1985**, 19, 1.
- [2] a) S. H. Brown, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 2935, 2946; b) C. M. Muedas, R. R. Ferguson, S. H. Brown, R. H. Crabtree, *ibid.* **1991**, 113, 2233.
- [3] a) M. C. Duval, B. Soep, W. H. Breckenridge, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 7145; b) J. G. Calvert, J. N. Pitts, Jr., *Photochemistry*, Wiley, New York, 1967, S. 114.
- [4] a) S. Freeman, *Anal. Chem.* **1953**, 25, 1750; b) D. J. Curran, S. Siggia, *Carbon-Nitrogen Double Bond* **1970** **1970**, 156; c) L. I. Braddock, K. Y. Garlow, L. I. Grim, A. F. Kirkpatrick, S. W. Pease, A. J. Pollard, E. F. Price, T. L. Reissmann, H. A. Rose, M. L. Willard, *Anal. Chem.* **1953**, 25, 301.
- [5] Spektroskopische Daten der 2,4-Dinitrophenylhydrazone (ohne Signale der aromatischen Protonen): $2.4\text{-(NO}_2\text{)}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N(H)N=CH}_2$: $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C , TMS): $\delta = 11.09$ (br. s, 1 H; NH), 7.16 (d, $^2J(\text{H,H}) = 10.8 \text{ Hz}$, 1 H; CH), 6.72 (d, $^2J(\text{H,H}) = 10.8 \text{ Hz}$, 1 H; CH); $2.4\text{-(NO}_2\text{)}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N(H)N=C(H)CH}_3$ (zwei geometrische Isomere): Hauptisomer: $\delta = 10.99$ (br. s, 1 H; NH), 7.58 (q, $^3J(\text{H,H}) = 5.5 \text{ Hz}$, 1 H; CH), 2.11 (d, $^3J(\text{H,H}) = 5.5 \text{ Hz}$, 3 H; CH₃); Nebenisomer: $\delta = 11.12$ (br. s, 1 H; NH), 7.11 (q, $^3J(\text{H,H}) = 5.5 \text{ Hz}$, 1 H; CH), 2.06 (d, $^3J(\text{H,H}) = 5.5 \text{ Hz}$, 3 H; CH₃).
- [6] F. E. Crane, Jr., *Anal. Chem.* **1956**, 28, 1794.
- [7] a) O. C. Wetmore, H. A. Taylor, *J. Chem. Phys.* **1944**, 12, 61; b) J. S. Watson, B. deB. Darwent, *ibid.* **1952**, 20, 1041; c) G. DeStefano, J. Heicklen, *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 4637.
- [8] a) W. F. Smith, Jr., B. W. Rossiter, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 717; b) A. Padwa, W. Bergmark, D. Pashayan, *ibid.* **1969**, 91, 2653; c) T. H. Koch, R. J. Sluski, R. H. Moseley, *ibid.* **1973**, 95, 3957; d) E. V. Donckt, G. Porter, *J. Chem. Phys.* **1967**, 46, 1173; e) M. Fischer, *Chem. Ber.* **1967**, 100, 3599.

Hochdruck-Synthese von LiSi: Raumnetzstruktur aus dreibindigen Si^- -Ionen**

Von Jürgen Evers*, Gilbert Oehlinger und Gerhard Sextl

Lithiumgermanid LiGe ^[1] kristallisiert bei Normaldruck (ND) im MgGa-Typ^[2] und zählt zu den Zintl-Phasen^[3]. Nach derzeitigem Lehrbuchwissen^[4] sind zwar die binären Li-Si-Verbindungen $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ ^[5], $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ ^[6], $\text{Li}_{14}\text{Si}_6$ ^[7] und $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ ^[8] beschrieben, doch „LiSi ist unbekannt“^[4].

Auch unsere Untersuchungen bestätigten zunächst die Ergebnisse früherer Experimentatoren: Beim einfachen Zuschmelzen äquimolarer Mengen von Li und Si bei ND entsteht stets ein Phasengemisch, aber nie LiSi. Gegenüber dem Gemisch aus $1/12 \text{ Li}_{12}\text{Si}_7$ und $5/12 \text{ Si}$ könnte LiSi jedoch dann stabilisiert werden, wenn es sich unter ausreichend hohem Druck erheblich dichter packen ließe als das Gemisch. Daher wurde eine Hochdruck(HD)-Synthese in der Belt-Apparatur in Bornitrid- und auch in Molybdän-Tiegel nach Gleichung (a) durchgeführt. Typische Bedingungen sind $p = 4 \text{ GPa}$, $T = 600^\circ\text{C}$, $t = 5 \text{ min}$; danach wird



das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgeschreckt mit anschließender Druckentlastung. Es erwies sich als günstig

[*] Priv.-Doz. Dr. J. Evers, G. Oehlinger
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-80333 München
Dr. G. Sextl
Degussa AG
Rodenbacher Chaussee 4, D-63457 Hanau

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

stig, im Ausgangsgemisch einen Überschuß an Li (10 Atom-%) einzusetzen. Wegen der starken Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Ansätze erfolgten alle präparativen Arbeiten bei geöffnetem Tiegel in einem Handschuhkasten.

Das Guinier-Diffraktogramm ($\text{Cu}_{\text{K},1}$ -Strahlung) des Reaktionsprodukts läßt sich nach dem Dicvol-Verfahren^[19] mit tetragonaler Elementarzelle und sehr guten Zuverlässigkeitssindices ($F_{20} = 36$, $M_{20} = 40$)^[10] indizieren. Die Abfolge der Reflexe und der Gang der Intensitäten zeigen, daß die Strukturen von LiSi und ND-LiGe^[11] isotyp (MgGa-Typ^[2]) sind (Rietveld-Verfahren^[11]). Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse^[12, 13] bestätigte die Ergebnisse der Pulvermessung.

Nach dem Zintl-Klemm-Konzept^[3] hat Silicium in $\text{Li}^+ \text{Si}^-$ wie elementarer Phosphor fünf Valenzelektronen und dementsprechend drei nächste Si-Nachbarn (241.7(6) und 250.2(6) pm). Die Si-Si-Si-Bindungswinkel betragen 107.2(2), 110.7(2) und 117.9(2) $^\circ$. Mit 250.2 pm ist eine der Si-Si-Bindungen in LiSi eine der längsten, die bisher in binären Metallsiliciden beobachtet wurde. Lediglich in Organometallverbindungen mit sperrigen *tert*-Butylgruppen wie Hexa(*tert*-butyl)disilan kommen mit 269.7 pm längere Si-Si-Abstände vor^[14, 15]. Typische Si-Si-Bindungslängen sind im Bereich zwischen 233 und 239 pm bei $\text{Li}_{14}\text{Si}_6$ und $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ ^[7, 8].

Lithiumsilicid bildet eine Raumnetzstruktur, in der jedes Si-Ion mit drei weiteren Si-Ionen verbunden ist (Abb. 1). Eine dreidimensionale Anordnung der Si-Ionen liegt auch im

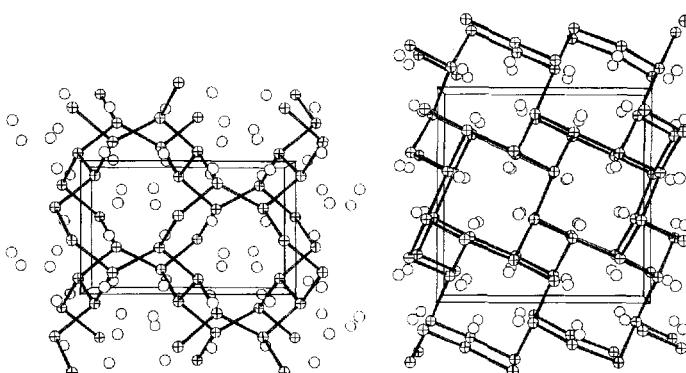


Abb. 1. Lithiumsilicid LiSi (MgGa-Typ): Raumnetzstruktur aus dreibindigen Si^- -Ionen. Rechts: Blick entlang [001]; links: Blick entlang [100]. O = Li, ⊗ = Si.

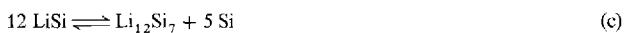
SrSi_2 -Typ^[16, 17] und im α - ThSi_2 -Typ^[18, 19] vor. Wie in LiSi werden auch hier die Hohlräume im dreidimensionalen Netz durch Kationen gefüllt. Eine solche Stabilisierung setzt bei Strukturen von elementarem Phosphor voraus, daß dieser zu Kationen und Anionen disproportioniert. Daher wurden in den bisher bekannten Phosphorstrukturen nur isolierte Tetraeder und Schichten aus dreibindigen P-Atomen beobachtet, die sich – ohne größere Hohlräume zu bilden – packen lassen. Die Struktur von β -Mangan^[20, 21] kann jedoch als dreidimensionales Netz aus Mn^{δ^-} -Atome betrachtet werden, dessen Hohlräume durch Mn^{δ^+} -Atome gefüllt sind. In der Raumgruppe $P4_32$ besetzen die dreibindigen Mn^{δ^-} -Atome ($a = 631.5(2)$ pm, Bindungslänge 236.4(2) pm)^[21] wie die Si^- -Ionen in ND-SrSi₂ ($a = 653.5(3)$ pm, Bindungslänge 239.2(1) pm)^[17, 22] die Lage 8c mit sehr ähnlichen Positionsparametern.

In LiSi wird das dreidimensionale Netz dadurch gebildet, daß entlang der a -Achsen Silicium-Viererschrauben angeordnet sind, wobei die benachbarten Schrauben entgegengesetzte Chiralität aufweisen. Innerhalb der Schrauben werden die beiden kürzeren Si-Si-Abstände (241.7 pm) und die kleineren Si-Si-Si-Bindungswinkel (107.2, 110.7 $^\circ$), beim Vernet-

zen der Schrauben untereinander die größeren Abstände (250.2 pm) und Bindungswinkel (117.9 $^\circ$) beobachtet. Dabei entstehen gewellte Si₈-Ringe mit Schwerpunkten in $z = 1/8$, $3/8$, $5/8$ und $7/8$. In den Hohlräumen der Achtringe befinden sich die Li $^+$ -Ionen in Form von Tetraedern, die vermutlich nicht als Cluster mit Li-Li-Bindungen aufzufassen sind. Die Tetraederzentren sind jeweils um $c/2$ gegenüber den Achtringen versetzt. Im Umkreis von 305 pm hat jedes Li $^+$ -Ion sechs Li $^+$ -Nachbarn: drei im gleichen Tetraeder, zwei im nächsten und einen im übernächsten.

Jedes Li $^+$ -Ion hat im Umkreis von 326 pm acht Si-Nachbarn (und umgekehrt), und zwar von der nächsten Si-Viererschraube fünf, von der zweitnächsten zwei und von der dritt-nächsten einen. Damit liegt in der Raumnetzstruktur von LiSi formal 8:8-Koordination vor. 1:1-Silicide der schweren Alkalimetalle (Na – Cs) haben niedrigere Koordinationszahlen. In diesen Alkalimetallsiliciden bilden die dreibindigen Si $^-$ -Ionen isolierte Tetraeder, wie sie auch in weißem Phosphor vorkommen. NaSi im NaSi-Typ^[23] hat formal noch 6:6-Koordination, ebenso wie ND-KSi, ND-RbSi und ND-CsSi im KGe-Typ^[24], während HD-KSi, HD-RbSi und HD-CsSi^[25] im NaPb-Typ^[26] schon 7:7-Koordination erreichen. NaSi könnte möglicherweise unter HD in eine andere Modifikation umgewandelt werden, aber hier ließ sich eine abschreckbare neue Phase bei Drücken bis 4 GPa bisher nicht nachweisen.

Überraschend ist LiSi, obwohl durch HD-Synthese hergestellt, keine bei Normalbedingungen metastabile HD-Phase. Das wird zum einen durch die coulometrische Titration, zum anderen durch die thermische Analyse belegt. Reaktion (b) (ND, 400 °C, LiCl/KCl-Schmelze) ist bei Umpolung reversibel, und es ergibt sich eine negative freie Bildungsenthalpie^[27]. Das Thermogramm (ND, Ta-Tiegel, Ar-Atmosphäre) zeigt zwischen 470 – 490 °C ein endothermes Signal ($\Delta H = +0.9 \pm 0.2 \text{ kJ mol}^{-1}$), das Reaktion (c) zuzuordnen ist. Bei 590 ± 10 °C tritt ein stärkeres endothermes Signal auf,



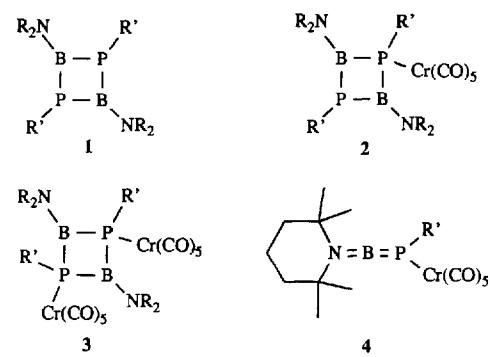
das im Li-Si-Phasendiagramm^[28] dem Schmelzpunkt des Eutektikums entspricht. Bei Versuchen, LiSi durch Abkühlen einer LiSi-Schmelze herzustellen, ist also zu berücksichtigen, daß bei ND LiSi oberhalb von 470 °C thermodynamisch nicht stabil ist. Somit kann LiSi bei ND nur unterhalb dieser Temperatur hergestellt werden. Bei diesen Bedingungen läuft die Bildung von LiSi aus dem Phasengemisch wegen kinetischer Hemmung extrem langsam ab. In Unkenntnis dieses Sachverhalts waren frühere Experimentatoren bei der Reaktion unter ND wohl stets zu ungeduldig und scheiterten daher. Bei HD (4 GPa, 600 °C, 5 min) gelingt die Präparation in kurzer Zeit, da LiSi etwa 6% dichter als das Gemisch gepackt ist und somit nach dem Prinzip des kleinsten Zwangs bei Druckerhöhung nachgebildet wird.

Eingegangen am 4. Mai 1993 [Z 6058]

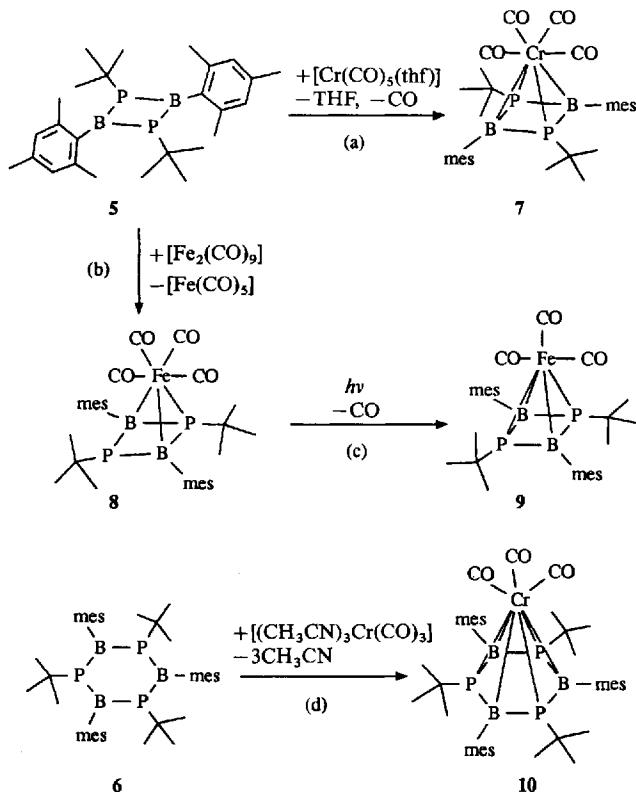
- [1] E. Menges, V. Hopf, H. Schäfer, A. Weiß, *Z. Naturforsch. B* **1969**, *24*, 1351.
- [2] K. Schubert, F. Gauzzi, K. Frank, *Z. Metallkd.* **1963**, *54*, 422. MgGa-Typ ($t/32$, $44_1/a$, $a = 1053$, $c = 553$ pm, 16 Mg in 16f (0.070, 0.874, 0.129), 16 Ga in 16f (0.106, 0.948, 0.629)).
- [3] H. Schäfer, B. Eisenmann, W. Müller, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 742; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 694.
- [4] Hollerman-Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, **1985**, S. 737.
- [5] R. Nesper, H. G. von Schnerring, *J. Solid State Chem.* **1987**, *70*, 48.
- [6] U. Frank, W. Müller, H. Schäfer, *Z. Naturforsch. B* **1975**, *30*, 10.
- [7] H. G. von Schnerring, R. Nesper, K.-F. Tebbe, J. Curda, *Z. Metallkd.* **1980**, *71*, 357.
- [8] R. Nesper, H. G. von Schnerring, J. Curda, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 3576.

- [9] D. Louer, R. Vargas, *J. Appl. Crystallogr.* **1982**, *15*, 542.
 [10] G. S. Smith, R. L. Synder, *J. Appl. Crystallogr.* **1979**, *12*, 60.
 [11] D. B. Whiles, R. A. Young, *J. Appl. Crystallogr.* **1981**, *14*, 149. LiSi: 3500 Meßpunkte, θ -Bereich: $8\text{--}43^\circ$, $R_w = 0.071$; $R_p = 0.057$.
 [12] LiSi-Kristall, Quader ohne gut ausgebildete Flächen ($0.5 \times 0.5 \times 0.25 \text{ mm}^3$), Nicolet-Diffraktometer, gefilterte $\text{Cu}_\text{K}\alpha$ -Strahlung, 365 Reflexe ($h: 0+10$, $k: \pm 10$, $l: 0+5$) gemessen, 170 Reflexe äquivalent, 153 Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$, interner R -Wert = 0.0803, SHELLXTL-Programm-System, 11 Parameter, $R = 0.0645$, $R_w = 0.0516$, $R_G = R_M = 0.0855$. $a = 935.3(1)$, $c = 574.3(1)$ pm; 16 Li in 16f (0.082(2), 0.885(2), 0.058(4)), $U_{11} = 0.031(7) \text{ \AA}^2$; 16 Si in 16f (0.1109(3), 0.9526(3), 0.5941(5)), $U_{11} = 0.0149(14) \text{ \AA}^2$.
 [13] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57346, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
 [14] N. Wiberg, H. Schuster, A. Simon, K. Peters, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 100; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 79.
 [15] H. Bock, J. Meuret, K. Ruppert, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 413; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 414.
 [16] K. Janzon, H. Schäfer, A. Weiß, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 258; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, *4*, 245.
 [17] J. Evers, G. Oehlinger, A. Weiß, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 562; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 538.
 [18] G. Brauer, A. Mitius, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1942**, *249*, 325.
 [19] J. Evers, *J. Solid State Chem.* **1978**, *24*, 199; *ibid.* **1979**, *28*, 369.
 [20] G. D. Preston, *Philos. Mag.* **1928**, *5*, 1207.
 [21] C. B. Shoemaker, D. P. Shoemaker, T. E. Hopkins, S. Yindepit, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1978**, *34*, 3573.
 [22] J. Evers, Habilitationsschrift, Universität München, 1982.
 [23] J. Witte, H. G. von Schnerring, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, *327*, 260.
 [24] E. Busmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, *313*, 90.
 [25] J. Evers, G. Oehlinger, G. Sextl, A. Weiß, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 512; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 528.
 [26] R. E. Marsh, D. P. Shoemaker, *Acta Crystallogr.* **1953**, *6*, 197.
 [27] H. G. von Schnerring, R. Nesper, J. Curda (Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart), persönliche Mitteilung 1987.
 [28] C. van der Marel, G. J. B. Vinke, W. van der Lugt, *Solid State Commun.* **1985**, *54*, 917.

etanen ($\text{RB}-\text{PR}'_2$) mit Metallcarbonylen Verbindungen vom Typ **2** oder **3** entstehen.



Das Diphosphadiboretan ($\text{mesB}-\text{P}(\text{Bu})_2$) **5**, erhältlich aus mesBCl_2 [14] ($\text{mes} = \text{Mesityl}$) und $\text{tBuP}(\text{H})\text{Li}$ [15] bei -30°C in Hexan neben ($\text{mesB}-\text{P}(\text{Bu})_3$) **6**^[4, 5], reagiert mit $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{thf})]$ bereits bei Raumtemperatur unter CO-Entwicklung zum gelben Tetracarbonylchrom-Komplex **7** [Gl. (a)]. Setzt man $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ in Hexan/Benzol mit **5** um, entsteht zunächst der rote Tetracarbonyleisen-Komplex **8** [Gl. (b)], der lichtempfindlich ist. Bestraht man **8** mit UV-Licht, wird ein CO-Ligand abgespalten und **9** gebildet [Gl. (c)]. Der Ligand **5** unterscheidet sich somit von den Verbindungen **1** durch seine ausgeprägte Fähigkeit zur Clusterbildung mit Carbonylkomplexfragmenten. In Analogie zu Reaktion (a) erhält man aus 1,3,5,2,4,6-Triphosphatriborin **6** die Verbindung **10** in goldgelben, feinen Nadeln [Gl. (d)].



Carbonylmetall-Komplexe von Diphosphadiboretan ($\text{mesB}-\text{P}(\text{Bu})_2$) und von Triphosphatriborin ($\text{mesB}-\text{P}(\text{Bu})_3$)^{**}

Von Bernhard Kaufmann, Heinrich Nöth*, Robert T. Paine, Kurt Polborn und Martina Thomann

Professor Hans Bock zum 65. Geburtstag gewidmet

2,4-Bis(dialkylamino)-1,3-diorgano-1,3,2,4-diphosphadiborene **1** reagieren mit $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ oder $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{thf})]$ zu den einkernigen bzw. zweikernigen Carbonylmetall-Komplexen **2** bzw. **3**^[1]. Sind sehr sperrige Aminogruppen wie die 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino-Gruppe ($\text{R}_2\text{N} = \text{tmp}$) an die Boratome gebunden, bilden sich unter Cycloreversion allen-analoge Komplexe wie **4** mit B-P-Doppelbindung^[2]. Die Stabilität von **4** wird ebenso wie die der Borylidienammonium-Ionen $[\text{R}_2\text{N}=\text{B}-\text{X}]^+$ ($\text{X} = \text{NR}_2, \text{OR}, \text{R}$)^[3] durch die BN- π -Bindung gewährleistet. Daher erwarteten wir, daß bei der Umsetzung von Tetraorgano-1,3,2,4-diphosphadibor-

[*] Prof. Dr. H. Nöth, Dipl.-Chem. B. Kaufmann, Dr. M. Thomann
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-80333 München
Telefax: Int. + 89/590-2451

Prof. Dr. R. T. Paine
Department of Chemistry, University of Albuquerque, NM (USA)

Dr. K. Polborn
Institut für Organische Chemie der Universität München

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, von der BASFAG sowie der NATO gefördert. Triphosphatriborin sollte nach den IUPAC-Empfehlungen für die Nomenklatur organischer Verbindungen von 1979 als Triphosphatriborinan (Rule B-1*) bezeichnet werden.

Die Borkerne in **5** sind deutlich besser abgeschirmt ($\delta^{11}\text{B} = 86.2$) als die in der Thexyl-Verbindung ($\text{texB}-\text{Pmes}_2$) ($\delta^{11}\text{B} = 95.1$)^[5], haben jedoch nahezu die gleiche chemische Verschiebung wie diejenigen im Mesityl-Derivat ($\text{mesB}-$