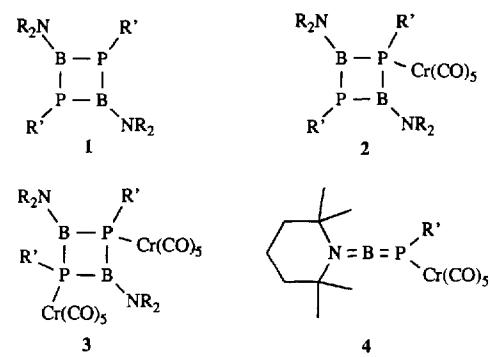
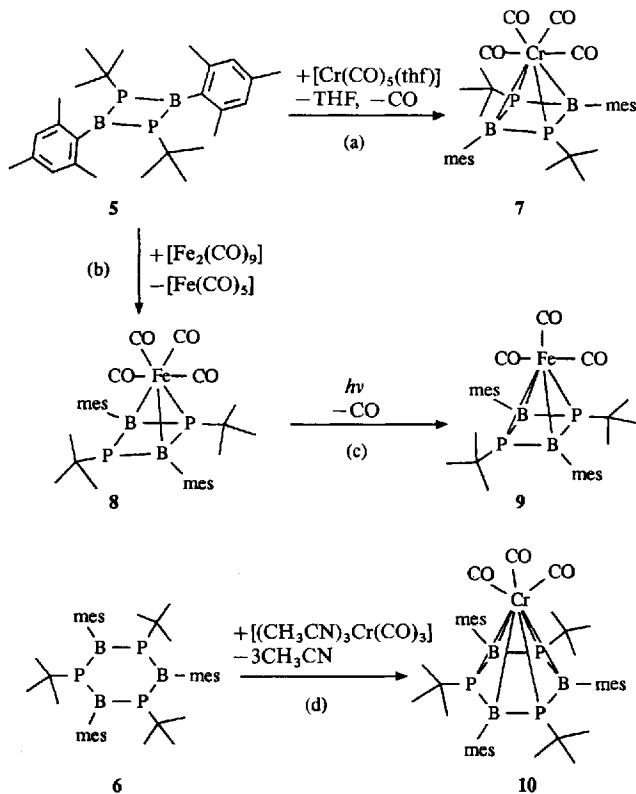


- [9] D. Louer, R. Vargas, *J. Appl. Crystallogr.* **1982**, *15*, 542.
 [10] G. S. Smith, R. L. Synder, *J. Appl. Crystallogr.* **1979**, *12*, 60.
 [11] D. B. Whiles, R. A. Young, *J. Appl. Crystallogr.* **1981**, *14*, 149. LiSi: 3500 Meßpunkte, θ -Bereich: $8\text{--}43^\circ$, $R_w = 0.071$; $R_p = 0.057$.
 [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-diphosphadiborethane **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 ($\text{mesB}-$

Pmes_2)₂ ($\delta^{11}\text{B} = 86.3$)^[4]. Die ^{11}B -NMR-Signale der Komplexe **7** und **9** sind im Vergleich zu denen von **5** beträchtlich hochfeldverschoben ($\Delta\delta^{11}\text{B} = 56.5$ bzw. 78.9). Im Falle von Eisen als Zentralatom (**9**) übertrifft der Abschirmungsgewinn den durch das Chromatom (**7**) verursachten um mehr als 20 ppm, da das HOMO der $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe eine stärkere Wechselwirkung der Metall-d-Elektronen mit den Orbitalen der Boratome ermöglicht im Vergleich zum HOMO der $\text{Cr}(\text{CO})_4$ -Gruppe.

Das ^{31}P -NMR-Signal von **5** ist gegenüber demjenigen von $(\text{texB}-\text{Pmes})_2$ ($\delta^{31}\text{P} = 80$)^[5] und $(\text{mesB}-\text{Pmes})_2$ ($\delta^{31}\text{P} = 65$)^[4] erheblich zu hohem Feld verschoben ($\Delta\delta^{31}\text{P} = 50.4$ bzw. 64.5). In den Komplexen **7** und **9** sind die ^{31}P -Kerne hingegen viel stärker abgeschirmt. Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **8** weist zwei tieffeldverschobene Signale ($\Delta\delta^{31}\text{P} = -4.0$, -38.4) auf, wobei die Boratome in **8** im Vergleich mit jenen in **5** um $\Delta\delta = 56$ besser abgeschirmt sind, so daß vergleichbare Bindungsverhältnisse in **7**, **8** und **9** vorliegen. Dies spricht dafür, daß in **8** die $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Gruppe an eine B_2P -Ringeinheit η^3 - und der Diphosphadiboretan-Ligand in **7** und **9** η^4 -gebunden ist. Diese Zuordnung wird auch durch die ^{13}C -NMR-Spektren gestützt, die nur ein Signal für die C-Atome der Carbonylgruppen aufweisen. Somit zeigen die Carbonylgruppen bei Raumtemperatur fluktuierendes Verhalten.

Bindungsparameter und Konformation von **5**^[6], **7** (Abb. 1) und **9** (Abb. 2) wurden durch Röntgenstrukturanalysen ermittelt^[7]. Die Bor-Phosphor-Bindungen des planar-

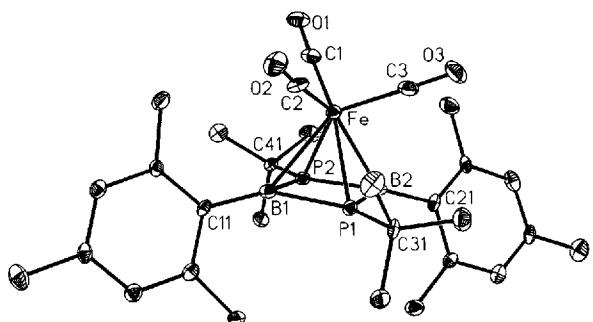


Abb. 2. Molekülstruktur von **9** (ORTEP). Der Übersichtlichkeit wegen sind die H-Atome nicht gezeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$]: P1-B1 1.94(1), P1-B2 1.910(8), P2-B1 1.888(8), P2-B2 1.872(10), Fe-P1 2.289(3), Fe-P2 2.294(2), Fe-B1 2.339(9), Fe-C2 2.325(9), Fe-C11 1.763(8), Fe-C2 1.771(9), Fe-C3 1.785(10), P1-C31 1.862(7), P2-C41 1.841(7), B1-C11 1.541(13), B2-C21 1.566(12), P1-B1-P2 83.5(4), B1-P2-B2 97.3(4), P2-B2-P1 84.7(4), B2-P1-B1 94.3(4), P1-Fe-P2 67.6(1), B1-Fe-B2 74.5(3), B1-Fe-P1 49.5(2), P2-Fe-B1 48.1(2), P1-Fe-B2 48.9(2), P2-Fe-B2 47.8(2), B1-P1-C31 136.2(4), B2-P1-C31 129.2(4), B1-P2-C41 130.1(4), B2-P2-C41 132.5(4), P1-B1-C11 136.0(5), P2-B1-C11 135.9(6), P1-B2-C21 134.1(6), P2-B2-C21 136.9(5).

Abknicken des B_2P_2 -Vierrings in den Clustern zwischen den zwei jeweiligen Ebenen P-B-P mit 10.4° in **7** und 3.9° in **9**. Die B-C- und P-C-Bindungen verändern sich nicht signifikant.

Die P-Cr-Bindung in **7** ist mit 2.400(3) \AA deutlich länger als die P-Fe-Abstände in **9** [2.289(3), 2.294(2) \AA]. Nur wenig größer sind die Bor-Metall-Abstände, nämlich 2.542(7) \AA in **7** und 2.339(9), 2.325(9) \AA in **9**. Obwohl der Kovalenzradius von Boratomen ($r \approx 0.85$ \AA) kleiner als der von Phosphoratomen ist ($r \approx 1.1$ \AA), entsprechen die Bor-Metall-Abstände denen in Metallaboranen und Metallacboranen^[9]. Die B-Fe-Bindungen in **9** sind im Vergleich zu den B-Cr-Bindungen in **7** kürzer, was dem kleineren Atomradius von Eisen entspricht.

Während die Konfigurationsänderung von **5** durch die Clusterbildung (**7**, **9**) eindeutig nachgewiesen ist, stehen für die Strukturdiskussion von **10** nur NMR-Daten zur Verfügung. Die beobachtete Hochfeldverschiebung des ^{11}B - und des ^{31}P -NMR-Signals um jeweils $\Delta\delta \approx 40$ entsprechen den Differenzen im Paar **5**/**7**, so daß die Annahme einer weitgehend planaren CPB_2 -Konfiguration gerechtfertigt ist, und eine zu **7** analoge Struktur vorliegen sollte^[10], d. h. neben der Metall-Phosphor-Koordination ist auch eine starke Wechselwirkung zwischen dem Chromzentrum und den Boratomen anzunehmen. Ob der Ligand **6** über einen planaren Sechsring wie $(\text{mesB}-\text{PC}_6\text{H}_{11})_3$ ^[11] verfügt, ist noch nicht bekannt.

Im Sinne der Regeln von Rudolph-Williams-Wade^[12] kann **8** als *arachno*-Cluster und die Komplexe **7**, **9** und **10** als *nido*-Cluster betrachtet werden. Zu *nido*-Clustern zählen beispielsweise auch die Diazadiboretan(carbonyl)metall-Komplexe $[(\text{CO})_n\text{M}(\text{RN}-\text{BR}')]_{2n}^{13}$. Bei der Komplexbildung des BN-Heterocyclus mit dem Komplexfragment muß jedoch keine Umhybridisierung an den N-Atomen erfolgen, da diese im freien Liganden bereits planar von den Bindungspartnern umgeben sind. Die Überführung der hier beschriebenen *nido*- in *clos*-Cluster $[(\text{RN}-\text{PR})_n\{\text{M}(\text{CO})_n\}_2]$ durch Umsetzung mit Carbonylkomplexfragmenten gelang bisher noch nicht.

Experimentelles

7: 1.21 g $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ (5.50 mmol) in 70 mL THF werden durch Bestrahlen (Quecksilberdampflampe, Hanovia S200W) in $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{thf})]$ überführt. Diese Lösung wird langsam unter Röhren zu **5** (0.57 g, 1.31 mmol), gelöst in 20 mL Hexan, pipettiert. Nach ca. 15 h Röhren werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum abgezogen, der Rückstand mit 30 mL Hexan digeriert, unlösliches abgefiltert und das Produkt bei -30°C auskristallisiert. Ausb.: 0.34 g (7 0.57 mmol, 52%), gelbe Stäbchen, Schmp. 174 $^\circ\text{C}$ (Zers., Braunfärbung ab

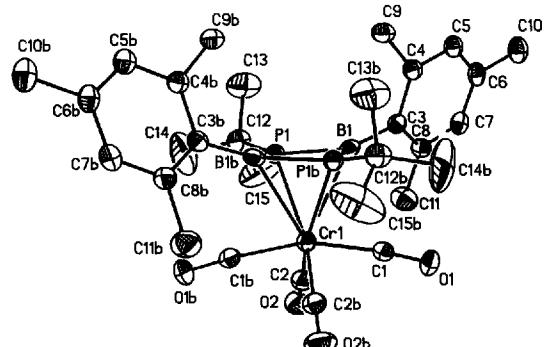


Abb. 1. Molekülstruktur eines der beiden unabhängigen Moleküle **7** (ORTEP). Der Übersichtlichkeit wegen sind die H-Atome nicht gezeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$]: P1-B1 1.864(6), P1-B1b 1.911(7), Cr-P1 2.400(3), Cr-B1 2.542(7), Cr-C1 1.877(6), Cr-C2 1.853(7), B1-C3 1.573(9), P1-C12 1.858(6), B1-P1-B1b 93.8(3), P1-B1-P1b 85.8(3), B1-P1-C12 130.0(3), B1b-P1-C12 133.8(3), P1-B1-C3 133.6(4), C3-B1-P1b 137.0(4), P1-Cr-P1b 64.8(1), B1-Cr-B1b 65.6(3), P1-Cr-B1 44.2(1), P1-Cr-C1 113.3(2), P1-Cr-C2 99.7(2), B1-Cr-C1 71.2(2), B1-Cr-C2 109.7(3), C1-Cr-C2 85.8(3).

ren B_2P_2 -Vierrings in **5** (1.901(5) \AA und 1.892(4) \AA) sind als gleich lang zu betrachten^[17]. Sie sind aber signifikant kürzer als die in den meisten Diphosphadiboretanen vom Typ **1** (1.94–1.97 \AA)^[8]. Durch die Clusterbildung zu **7** und **9** wird der B_2P_2 -Vierring von **5** geringfügig rautenförmig verzerrt, womit eine Differenzierung der B-P-Bindungslängen (1.911(7) und 1.864(6) \AA in **7** bzw. 1.94(1), 1.910(8), 1.87(1) und 1.88(8) \AA in **9**) verbunden ist. Die Boratome in **5** sind streng planar konfiguriert im Gegensatz zu den Boratomen in **7** (Summe Σ der Bindungswinkel an B-Atomen im B_2P_2 -Vierring 355.7°) und **9** ($\Sigma = 357.5^\circ$). Jedoch bewirkt die Clusterbildung mit den Komplexfragmenten zu **7** und **9**, daß die P-Atome in diesen Verbindungen nahezu planar von den B- und C-Atomen umgeben sind ($\Sigma = 357.5^\circ$ in **7** und 359.8° in **9**), im Gegensatz zu den pyramidalisierten P-Atomen in **5** ($\Sigma = 329.3^\circ$). Ein weiterer wichtiger Strukturunterschied zwischen **5** einerseits und **7** und **9** andererseits besteht im

125 °C); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.04$ (pseudo-t, N [16] = 19.0 Hz, 18 H, $t\text{Bu}$), 2.11 (s, 6 H, $p\text{-CH}_3$), 2.60 (s, 12 H, $\sigma\text{-CH}_3$), 6.79 (s, 4 H, $m\text{-H}$); $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, C_6D_6): $\delta = 21.0$ (s, $p\text{-CH}_3$), 25.4 (s, $\sigma\text{-CH}_3$), 30.4 (d, $^2\text{J}(\text{P},\text{C}) = 27.0$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 37.2 (d, $^1\text{J}(\text{P},\text{C}) = 25.0$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 128.9 (s, $m\text{-C}$), 138.0 (s, $\sigma\text{-C}$), 140.6 (s, $p\text{-C}$), 229.2 (t, $^2\text{J}(\text{P},\text{C}) = 7.0$ Hz, CO); $^{31}\text{P-NMR}$ (81 MHz, C_6D_6): $\delta = -39.8$; $^{11}\text{B-NMR}$ (64 MHz, C_6D_6): $\delta = 29.7$, $h_{1/2} = 525$ Hz; MS (70 eV): m/z 544 ($M^+ - 2\text{CO}$, 5%), 516 ($M^+ - 3\text{CO}$, 7%), 488 ($M^+ - 4\text{CO}$, 14%), 438 (51%), 436 ($M^+ - \text{Cr}(\text{CO})_4$, 39%), 432 ($M^+ - 4\text{CO} - t\text{-Buten}$, 34%), 379 ($M^+ - \text{Cr}(\text{CO})_4 - t\text{Bu}$, 69%), 249 ($M^+ - \text{Cr}(\text{CO})_4 - t\text{Bu} - \text{mesB}$, 100%); IR (Hostaflon): $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{O})[\text{cm}^{-1}] = 2000.4$, 1991.3, 1918.0, 1899.4.

8: Zu 5 (0.45 g, 1.04 mmol) in 20 mL Hexan tropft man unter Röhren bei Raumtemperatur langsam eine Lösung von $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ (0.38 g, 1.04 mmol) in 25 mL Benzol. Nach 3 d werden von der dunkelbraunen Lösung alle flüchtigen Bestandteile im Ölumpenvakuum abgezogen, danach der Rückstand mit 25 mL Pentan extrahiert und unlösliches abfiltriert. Bei -30°C kristallisiert 8 in dunkelroten Tafeln, die im Tageslicht langsam zu gelbem 9 ($\delta^{31}\text{P} = -53.7$) verwittern. Ausb.: 0.45 g (0.74 mmol, 75%); Schmp. 244 °C (Zers.); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.94$ (d, $^3\text{J}(\text{P},\text{H}) = 18.1$ Hz, 9 H, $t\text{Bu}$), 1.12 (d, $^3\text{J}(\text{P},\text{H}) = 16.9$ Hz, 9 H, $t\text{Bu}'$), 2.14 ($N = 6.2$ Hz, 6 H, $p\text{-CH}_3$), 2.68 ($N = 14.2$ Hz, 12 H, $\sigma\text{-CH}_3$), 6.83 ($N = 25.9$ Hz, 4 H, $m\text{-H}$); $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, C_6D_6): $\delta = 21.0$ (s, $p\text{-CH}_3$), 25.2 (m, $N = 77.2$ Hz, $\sigma\text{-CH}_3$), 28.5 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 29.6 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 34.4 ($N = 38$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 129.2 (s, $m\text{-C}$), 129.3 (s, $m\text{-C}'$), 139.2 (s, $\sigma\text{-C}'$), 139.6 (s, $\sigma\text{-C}'$), 141.4 (s, $p\text{-C}$), 215.6 (s, CO); $^{31}\text{P-NMR}$ (81 MHz, C_6D_6): $\delta = 14.6$ ($h_{1/2} = 180$ Hz), 49.0 ($h_{1/2} = 160$ Hz); $^{11}\text{B-NMR}$ (64 MHz, C_6D_6): $\delta = 8.5$, $h_{1/2} = 520$ Hz; IR (Hostaflon): $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{O})[\text{cm}^{-1}] = 2022.5$, 1969.7, 1957.7.

9: 0.19 g 7 (0.31 mmol), gelöst in 5 mL Toluol, werden in einer Quarzküvette 8 h bestrahlt (Quecksilberdampflampe, Hanovia S200W). Nach Zugabe von 5 mL Pentan kristallisiert 9 bei -30°C in hellgelben Tafeln. Ausb.: 0.11 g (0.18 mmol, 58%); Schmp. $> 250^\circ\text{C}$ (Zers.); $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.98$ (pseudo-t, $N = 19.5$ Hz, 18 H, $t\text{Bu}$), 2.16 (s, 6 H, $p\text{-CH}_3$), 2.65 (s, 12 H, $\sigma\text{-CH}_3$), 6.70 (s, 4 H, $m\text{-H}$); $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, C_6D_6): $\delta = 21.1$ (s, $p\text{-CH}_3$), 25.9 (s, $\sigma\text{-CH}_3$), 30.8 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.7 (pseudo-t, $N = 18.1$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 129.3 (s, $m\text{-C}$), 137.4 (s, $\sigma\text{-C}'$), 142.0 (s, $p\text{-C}'$), 218.4 (s, CO); $^{31}\text{P-NMR}$ (81 MHz, C_6D_6): $\delta = 53.9$, $h_{1/2} = 150$ Hz; $^{11}\text{B-NMR}$ (64 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.3$, $h_{1/2} = 340$ Hz; IR (Hostaflon): $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{O})[\text{cm}^{-1}] = 2002.9$, 1946.1, 1933.9.

10: Zu 0.45 g 6 (0.69 mmol) in 150 mL Dioxan werden unter Röhren 0.35 g $[(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3]$ (1.4 mmol) hinzugefügt. Zweimal täglich wird bei 1 Torr je 50 mL Dioxan abdestilliert und das gleiche Volumen Dioxan wieder hinzugefügt. Nach 8 d wird die rote Lösung von unlöslichem befreit und Dioxan vom Filtrat bei 1 Torr abdestilliert. Der Rückstand liefert aus Toluol/Hexan bei -30°C 10 in goldgelben, sehr feinen Nadeln. Ausb. 0.37 g (0.47 mmol, 69%); Schmp. $> 250^\circ\text{C}$ (Zers.); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.08$ (m, $N = 17$ Hz, 27 H, $t\text{Bu}$), 2.12 (s, 9 H, $p\text{-CH}_3$), 2.56 (s, 9 H, $\sigma\text{-CH}_3$), 2.94 (s, 9 H, $\sigma\text{-CH}_3$), 6.74 (s, 3 H, $m\text{-H}$), 6.80 (s, 3 H, $m\text{-H}'$); $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, C_6D_6): $\delta = 21.1$ (s, $p\text{-CH}_3$), 25.5 (s, $\sigma\text{-CH}_3$), 27.0 (s, $\sigma\text{-CH}_3$), 31.5 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 40.9 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 129.3 (s, $m\text{-C}$), 129.5 (s, $m\text{-C}'$), 137.7 (s, $\sigma\text{-C}'$), 142.2 (s, $p\text{-C}'$), 243.9 (s, CO); $^{31}\text{P-NMR}$ (81 MHz, C_6D_6): $\delta = 20.3$, $h_{1/2} = 150$ Hz; $^{11}\text{B-NMR}$ (64 MHz, C_6D_6): $\delta = 20.9$, $h_{1/2} = 480$ Hz; MS (70 eV): m/z 790 (M^+ , 11%), 706 ($M^+ - 3\text{CO}$, 100%), 649 ($M^+ - 3\text{CO} - t\text{Bu}$, 15%), 597 ($M^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3$, 34%), 592 ($M^+ - 3\text{CO} - 2t\text{Bu}$, 27%), 535 ($M^+ - 3\text{Cr}(\text{CO})_3 - \text{mes}$, 13%); IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{O})[\text{cm}^{-1}] = 1930.7$, 1863.0.

Eingegangen am 27. März 1993 [Z 5951]

- [1] G. Linti, H. Nöth, R. T. Paine, *Chem. Ber.*, **1993**, *126*, 875–887.
- [2] G. Linti, H. Nöth, R. T. Paine, K. Polborn, *Angew. Chem.* **1990**, *101*, 715–717; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 682–684.
- [3] H. Nöth, P. Kölle, *Chem. Rev.* **1985**, *399*–418.
- [4] G. Linti (Dissertation, Universität München, **1990**) erhielt bei der gleichen Umsetzung nahezu ausschließlich 6. Verbindung 5 fällt bevorzugt an, wenn man bei hoher Konzentration arbeitet.
- [5] H. V. R. Dias, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 144–148.
- [6] Unabhängig von uns wurde von P. P. Power et al. (*J. Organomet. Chem.* **1990**, *400*, 49–69) die Struktur von 5 bestimmt. Bis auf einige ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel fehlen aber physikalische, spektroskopische und kristallographische Angaben.
- [7] Röntgenstrukturanalysen: Einkristalle wurden unter Ar in Glaskapillaren eingeschmolzen, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator: Datensammlung im ω -Scan. Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXTL PLUS PC). Nichtwasserstoffe sind anisotrop beschrieben, H-Atome mit „riding model“ in die Verfeinerung einbezogen. 5: $\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{B}_2\text{P}_2$, $M_r = 436.1$, triklin, $a = 8.396(3)$, $b = 9.158(5)$, $c = 10.471(5)$ Å, $\alpha = 93.29(5)$, $\beta = 97.55(4)$, $\gamma = 117.23(3)$ °, $V = 703.4(6)$ Å³. Raumgruppe $\overline{P}\bar{1}$ (Nr. 2), $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 1030$ Mg m^{-3} , Nicolet-Siemens-R3m-Diffraktometer, 20-Bereich: 2–48° in h , $+/-k$, $+/-l$, 0.8° Abstandsbreite, Meßgeschwindigkeit = 2.5–29.3° min⁻¹, 2566 gemessene, 2379 unabhängige und 1755 beobachtete Reflexe ($F > 3\sigma(F)$), 136 Parameter, $R = 0.071$, $R_w = 0.1168$. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: B-P 1.901(5), P-B(a) 1.892(4), P-C10 1.858(5), B-C1 1.549(6); B-P-B(a) 88.6(2), P-B-P(a) 91.4(2), B-P-C10 120.5(2), P-B-C1 134.2(2), B(a)-P-C10 120.2(2). 7: $\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{B}_2\text{CrO}_4\text{P}_2$, $M_r = 600.2$, monoklin, $a = 20.51(2)$,

$b = 9.001(9)$, $c = 18.12(2)$ Å, $\beta = 105.00(6)$ °, $V = 3231(6)$ Å³. Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 13), $\rho_{\text{ber.}} = 1.234$ Mg m^{-3} , $Z = 4$, $\mu = 4.72$ cm⁻¹, Enraf-Nonius-CAD-Vierkreisdiffraktometer, $2\theta = 4$ –46° in $+/-h$, k , l , 0.8° Abstandsbreite, max. Mefzzeit 180 s, 4992 gemessene, 3963 unabhängige und 3051 beobachtete Reflexe ($F > 4\sigma(F)$), 353 Parameter, $R = 0.0575$, $R_w = 0.054$. Die asymmetrische Einheit enthält zwei halbe Moleküle mit zweizähliger Achse. 8: $\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{B}_2\text{FeO}_3\text{P}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, $M_r = 618.1$, monoklin, $a = 11.722(6)$, $b = 16.259(4)$, $c = 18.37(1)$ Å, $\beta = 108.24(4)$ °, $V = 3325(3)$ Å³, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $\rho_{\text{ber.}} = 1.235$ Mg m^{-3} , $Z = 4$, $\mu = 5.76$ cm⁻¹, Nicolet-Siemens-R3m-Diffraktometer, $2\theta = 2$ –45° in $+/-h$, k , l , 0.65° Abstandsbreite, Meßgeschwindigkeit = 2.4–29.3° min⁻¹, 7009 gemessene, 4554 unabhängige und 3281 beobachtete Reflexe ($F > 3\sigma(F)$), max./min. Transmission = 0.8277/0.7773, 379 Parameter, $R = 0.0757$, $R_w = 0.0811$. Der Kristall war photolabil. Der Intensitätsabfall wurde korrigiert (3 Kontrollmessungen nach je 48 Intensitätsmessungen). Die in den Kristall eingelagerten Toluolmoleküle sind in zwei Lagen fehlgeordnet. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57288, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [8] P. Kölle, G. Linti, N. Nöth, G. L. Wood, C. K. Narula, R. T. Paine, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 871–879.
- [9] O. Hollander, W. R. Clayton, S. G. Shore, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 604–605.
- [10] In der Verbindung $[(\text{mesB}-\text{PPh})_3\text{Cr}(\text{CO})_3]$ liegt eine sehr flache Sesselkonfiguration des B_3P_3 -Sechsringes vor. Die Summe der Bindungswinkel an den P-Atome für die PB_2 -Einheiten liegen zwischen 357 und 358.7° (unveröffentlichte Untersuchungen).
- [11] H. V. R. Dias, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1320–1321; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1270–1271.
- [12] K. Wade, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 792–793.
- [13] P. Paetzold, K. Delpy, R. Boese, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 839–845.
- [14] D. Kaufmann, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 853–854; in Analogie zu mesBBr_2 .
- [15] A. Zschunke, M. Riemer, H. Schmidt, K. Issleib, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1983**, *17*, 237–244.
- [16] N beschreibt den Abstand der äußeren Signale eines Multipletts.

Steigerung der Enantioselektivität chemischer Reaktionen in Gegenwart chiraler Lewis-Säuren durch hohen Druck **

Von Lutz F. Tietze*, Christian Ott, Kerstin Gerke und Michael Buback*

Die Entwicklung von Methoden zur Synthese enantiomerenreiner Verbindungen ist ein wichtiges und intensiv untersuchtes Gebiet der Organischen Chemie. Besonders interessant ist hierbei die Verwendung chiraler Katalysatoren und Mediatoren. Zahlreiche chirale Lewis-Säuren wurden in den vergangenen Jahren entwickelt^[1], mit denen sich bei intermolekularen Reaktionen gute ee-Werte erzielen lassen. Kürzlich konnte gezeigt werden, daß auch bei intramolekularen Reaktionen eine hohe Enantioselektivität möglich ist^[2]. Untersuchungen über die Druckabhängigkeit der Enantioselektivität chemischer Reaktionen fehlen bisher. Auch ist die Zahl der Arbeiten über den Druckeinfluß bei Verwendung achiraler Lewis-Säuren gering^[3]. Wir haben kürzlich am Beispiel einer Hetero-Diels-Alder-Reaktion erstmals zeigen können, daß die Diastereoselektivität signifikant ($\Delta\Delta V^\pm \approx 7$ cm³ mol⁻¹) durch Anwendung von hohem

[*] Prof. Dr. L. F. Tietze, Dipl.-Chem. C. Ott
Institut für Organische Chemie der Universität
Tammannstraße 2, D-37077 Göttingen
Telefax: Int. + 551/39-9476

Prof. Dr. M. Buback, Dipl.-Chem. K. Gerke
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Tammannstraße 6, D-37077 Göttingen

[**] Inter- und intramolekulare Hetero-Diels-Alder-Reaktionen, 43. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Graduiertenkollegs „Kinematik und Selektivität chemischer Prozesse in verdichteter flüssiger Phase“ und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 42. Mitteilung: L. F. Tietze, P. Saling, *Chirality* **1993**, im Druck.