

Azaborolinyl-Komplexe, XVI<sup>1)</sup>**Synthese und Untersuchung von (1,2-Azaborolinyl)tricarbonyl-Komplexen des Chroms, Molybdäns und Wolframs**

Günter Schmid\*, Frank Schmidt und Roland Boese\*)

Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen,  
Universitätsstr. 5 – 7, D-4300 Essen 1

Eingegangen am 15. Mai 1984

1-*tert*-Butyl-2-methyl-1,2-azaborolinylolithium reagiert mit den Hexacarbonylen von Chrom, Molybdän und Wolfram zu den komplexen Salzen  $\text{Li}[(\text{Ab})\text{M}(\text{CO})_3]$  ( $\text{Ab}$  = Azaborolinyl-Ligand,  $\text{M}$  = Cr (2), Mo (3) und W (4)). Diese bilden mit  $\text{Me}_3\text{ECl}$  ( $\text{E}$  = Ge, Sn, Pb) die entsprechenden Germyl-, Stannyl- und Plumbylderivate. Die Molekül- und Kristallstrukturen von  $(\text{Ab})(\text{CO})_3\text{Cr} - \text{SnMe}_3$  (**2b**) und  $(\text{Ab})(\text{CO})_3\text{Mo} - \text{SnMe}_3$  (**3b**) weisen die Azaborolinylringe als pentahapto-gebunden aus, trotz einer leichten Faltung der Ringe, durch die die Boratome einen größeren Abstand zu den Metallatomen erreichen. Die IR-,  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten beweisen äquivalente Strukturen für die übrigen Komplexe. Aus den Kristallstrukturuntersuchungen von **2b** und **3b** geht die Anwesenheit von Enantiomeren in der Zelle hervor, verursacht durch den prochiralen Charakter der Azaborolinylringe.

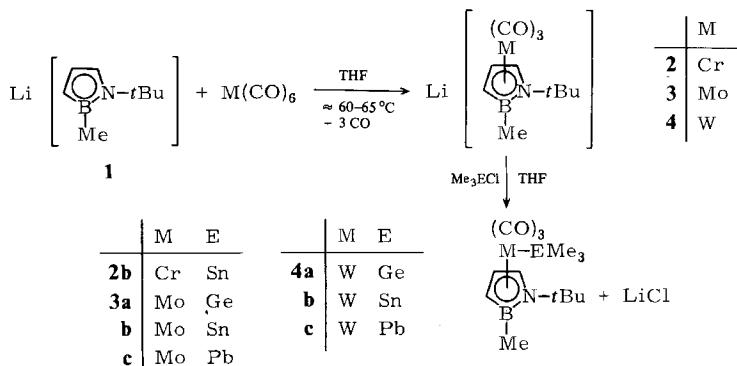
**Azaborolinyl Complexes, XVI<sup>1)</sup>****Synthesis and Investigation of (1,2-Azaborolinyl)tricarbonyl Complexes of Chromium, Molybdenum, and Tungsten**

1-*tert*-Butyl-2-methyl-1,2-azaborolinylolithium reacts with the hexacarbonyls of chromium, molybdenum, and tungsten to give the complex salts  $\text{Li}[(\text{Ab})\text{M}(\text{CO})_3]$  ( $\text{Ab}$  = azaborolinyl ligand,  $\text{M}$  = Cr (2), Mo (3), and W (4)). With  $\text{Me}_3\text{ECl}$  ( $\text{E}$  = Ge, Sn, Pb) they form the corresponding germyl, stannyl, and plumbyl derivatives. The molecular and crystal structures of  $(\text{Ab})(\text{CO})_3\text{Cr} - \text{SnMe}_3$  (**2b**) and  $(\text{Ab})(\text{CO})_3\text{Mo} - \text{SnMe}_3$  (**3b**) show the azaborolinyl rings to be pentahapto-bonded, inspite of a small folding of the rings, leading to a longer distance of the boron atoms to the metal atoms. The IR,  $^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}$ , and  $^{13}\text{C}$  NMR data prove equivalent structures for the other complexes. The existence of enantiomers in the cell results from the crystal structure investigations of **2b** and **3b** and is caused by the prochiral character of the azaborolinyl rings.

Azaborolinyl-carbonyl-Übergangsmetallkomplexe konnten von uns in Form von Eisen- und Manganverbindungen des Typs  $[(\text{Ab})\text{Fe}(\text{CO})_3]_2$ ,  $(\text{Ab})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{X}$  ( $\text{X}$  = I,  $\text{SiMe}_3$ )<sup>2)</sup> und  $(\text{Ab})\text{Mn}(\text{CO})_3$ <sup>3)</sup> ( $\text{Ab}$  = Azaborolinyl-Ligand) hergestellt werden. Beim Versuch,  $[(\text{Ab})\text{M}(\text{CO})_3]_2$ -Systeme ( $\text{M}$  = Cr, Mo, W) zu erhalten, konnten wir früher lediglich einen Molybdänkomplex  $(\text{Ab})\text{Mo}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2$  charakterisieren, dessen  $\pi$ -Allylgruppe offensichtlich durch Abbau eines Azaborolinylringes entstanden ist<sup>3)</sup>.

\*) Röntgenstrukturanalyse.

Mit der Synthese von Azaborolinyltricarbonylmetallaten des Chroms, Molybdäns und Wolframs sowie deren Trimethylgermyl-, -stannyl- und -plumbylderivaten gelang uns nunmehr der erste Schritt auf dem Weg zu der gesuchten Verbindungsklasse. 1-*tert*-Butyl-2-methyl-1,2-azaborolinylolithium (**1**) reagiert in THF in der Siedehitze mit den Hexacarbonylen von Chrom, Molybdän und Wolfram zu den Komplexsalzen  $\text{Li}[(\text{Ab})\text{M}(\text{CO})_3]$  (**2**–**4**).



Die Komplexe **2**–**4** lassen sich als extrem luftempfindliche, THF-haltige Feststoffe mittels Methylcyclohexan ausfällen. Zur weiteren Umsetzung mit Elementhalogeniden empfiehlt sich jedoch die Verwendung der Originallösungen. Diese reagieren mit  $\text{Me}_3\text{ECl}$  ( $\text{E} = \text{Ge, Sn, Pb}$ ) zu Komplexen des Typs  $(\text{Ab})(\text{CO})_3\text{M}-\text{EMe}_3$ , wobei im Falle von  $\text{M} = \text{Cr}$  nur das Zinnderivat isoliert werden konnte.

$\text{Me}_3\text{GeCl}$  reagiert mit **2** auch in der Siedehitze der THF-Lösung nicht, während sich  $\text{Me}_3\text{PbCl}$  mit **2** zwar umsetzt, eine Isolierung von  $(\text{Ab})(\text{CO})_3\text{Cr}-\text{PbMe}_3$  wegen anschließender Zersetzung jedoch nicht gelang.

Die diamagnetischen Verbindungen **2b**, **3a**, **b**, **4a** und **b** sublimieren bei ca.  $70^\circ\text{C}/10^{-4}$  Torr und werden mit 10–30% Ausbeute in Form gelber, nadelförmiger Kristalle erhalten. Die relativ geringen Ausbeuten sind auf Zersetzung während der Sublimation zurückzuführen, da die IR-spektroskopisch verfolgten Reaktionen quantitative Umsetzungen anzeigen. Die Plumbylderivate **3c** und **4c** lassen sich nicht sublimieren. Sie kristallisieren bei  $-30^\circ\text{C}$  aus Petrolether in Form orangegelber Kristalle. Sämtliche Komplexe sind luftempfindlich und in inerten Lösungsmitteln wie Petrolether oder verschiedenen Ethern sehr gut löslich. Umsetzungen der komplexen Salze **2**–**4** mit Methyliodid und Chlortrimethylsilan führten nicht zu identifizierbaren Produkten. Bei Versuchen, in der Reihe der analogen  $\text{Cp}$ -Komplexe zu den Silylderivaten zu gelangen, konnten Malisch et al. nur  $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$  bzw.  $\text{CpW}(\text{CO})_3\text{H}$  nachweisen<sup>4)</sup>.

### Die Molekülstrukturen von **2b** und **3b**

Abb. 1 zeigt die Molekülstruktur von **2b**. **3b** ist mit **2b** isostrukturell. Tab. 1 enthält die wichtigsten Bindungsabstände und -winkel.

Die Molekülstrukturen von **2b** und **3b** entsprechen sich, bis auf die durch Chrom und Molybdän bedingten Unterschiede in einigen Bindungslängen, vollständig. Mit 218.1 und 231.9 pm unterscheiden sich die  $\text{Cr}-\text{N}$ - bzw.  $\text{Mo}-\text{N}$ -Abstände exakt um

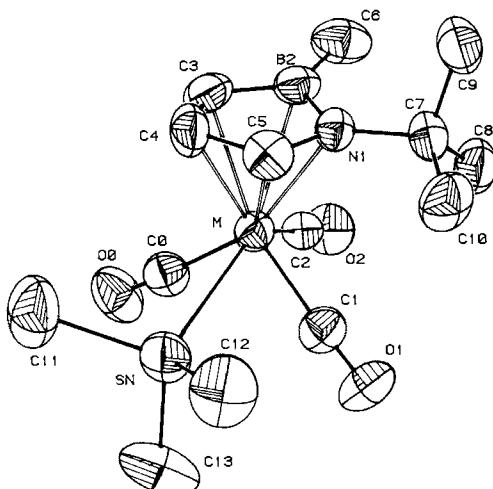


Abb. 1. Molekülstruktur von **2b** und **3b**. Die thermischen Schwingungsellipsoide umschreiben 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen. Die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen

Tab. 1. Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und -winkel ( $^{\circ}$ ) in den Komplexen (Ab)(CO)<sub>3</sub>MSnMe<sub>3</sub> (M = Cr (**2b**), Mo (**3b**)). Standardabweichungen in Klammern

<u>Abstände</u>			<u>Winkel</u>	
	<b>2b</b>	<b>3b</b>	<b>2b</b>	<b>3b</b>
M - N(1)	218,1(7)	231,9(4)	B(2) - N(1) - C(5)	100,0(7) 109,1(4)
M - B(2)	235,6(11)	249,5(7)	N(1) - B(2) - C(3)	102,9(8) 102,0(5)
M - C(3)	223,3(10)	237,1(6)	B(2) - C(3) - C(4)	109,9(9) 110,6(5)
M - C(4)	218,6(11)	232,5(6)	C(3) - C(4) - C(5)	109,5(9) 108,3(5)
M - C(5)	212,7(10)	226,6(6)	C(4) - C(5) - N(1)	108,4(8) 109,7(5)
M - CO (Mittel)	183,5	196,5	N(1) - B(2) - C(6)	127,1(8) 128,0(5)
M - Sn	275,1(1)	202,9(1)	C(3) - B(2) - C(6)	129,9(9) 130,0(5)
Sn - CH <sub>3</sub> (Mittel)	214,2	214,1	B(2) - N(1) - C(7)	129,0(7) 129,2(4)
C - O (Mittel)	115,8	115,1	C(5) - N(1) - C(7)	119,9(6) 120,4(4)
N(1) - O(2)	146,6(12)	149,4(7)	M - Sn - C(11-13) (Mittel)	111,1 110,9
B(2) - C(3)	148,6(14)	147,4(9)	Sn - M - C(0)	70,7(3) 69,6(2)
C(3) - C(4)	136,6(14)	139,9(8)	Sn - M - C(1)	69,6(3) 69,8(2)
C(4) - C(5)	140,3(13)	139,4(9)	Sn - M - C(2)	134,7(3) 134,0(2)
C(5) - N(1)	141,7(11)	140,1(7)	C(0) - M - C(1)	103,1(4) 100,5(2)
B(2) - C(6)	158,8(14)	155,0(9)	C(1) - M - C(2)	83,6(4) 82,3(2)
N(1) - C(7)	152,0(10)	150,2(7)	C(2) - M - C(0)	81,3(4) 80,8(2)
C(7) - C(0-10) (Mittel)	152,7	151,0	Ebene [N(1) - B(2) - C(3)] -	
			Ebene [C(3) - C(4) - C(5) - N(1)]	173,4 174,1

die Differenz der Kovalenzradien der beiden Metalle und liegen im erwarteten Bereich. In (Ab)(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)Mo(CO)<sub>2</sub> beträgt der Mo - N-Abstand 232,7 pm<sup>3)</sup>. Auch die Metall - C-Bindungsabstände in **2b** und **3b** differieren um ca. 14 pm entsprechend den Größenunterschieden von Cr und Mo, doch fällt auf, daß die M - C(5)-Abstände signifikant kürzer sind als die M - C(3)-Abstände. Den größten Abstand untereinander weisen die Metall- und Boratome auf. Dies hat zwei Ursachen: einmal ist das Metallatom um

10 pm aus der Ringmitte vom Boratom weg verschoben, zum anderen ist das Boratom deutlich aus der Ringebene abgehoben. Der sich hieraus ergebende Interplanarwinkel  $[N(1) - B(2) - C(3)] - [C(3) - C(4) - C(5) - N(1)]$  beträgt im Falle des Chromkomplexes  $173.4^\circ$ , bei der Molybdänverbindung  $174.1^\circ$ . Diese Beobachtung wurde ähnlich schon an  $(Ab)(C_3H_5)Mo(CO)_2$  gemacht, wo eine Verschiebung von 20 pm und ein Faltwinkel von  $174.0^\circ$  beobachtet wurden<sup>3)</sup>. Es hat gegenwärtig den Anschein, als hinge das Ausmaß der Abwinkelung von der Elektronenkonfiguration der Metalle ab. Dies wird deutlich, wenn man Azaborolinylkomplexe des Titans und Vanadiums in die Betrachtung mit einbezieht. In  $(Ab)_2TiCl_2$  beträgt der entsprechende Faltwinkel  $170.1^\circ$ <sup>5)</sup>, in  $(Ab)_2VCl$   $171.2^\circ$ <sup>5)</sup>. Offensichtlich ist es für die elektronenarmen Metalle Ti, V, Cr und Mo günstiger, von dem Elektronenakzeptor Bor einen möglichst großen Abstand einzunehmen. Dies gelingt durch eine Verschiebung aus der Ringmitte nur unvollkommen, da hiermit auch eine gewisse Abstandsvergrößerung zum benachbarten Stickstoff einhergeht. Die Abwinkelung des Bors, zusammen mit einer kleinen Verschiebung aus dem Ringzentrum, führt offensichtlich zu den günstigsten elektronischen Verhältnissen für die Metallatome. Im übrigen kehrt sich das Verhalten der Metalle um, wenn diese elektronenreicher werden, wie dies beim Übergang zu Eisen<sup>6)</sup>, Cobalt<sup>6,7)</sup> und Nickel<sup>8)</sup> der Fall ist. Dort wird eine stärker werdende Verschiebung vom Stickstoff weg in Richtung der drei C-Atome sichtbar, wobei im Falle des Nickels ein Bis( $\pi$ -allyl)-Komplex resultiert<sup>8)</sup>.

Abstände und Winkel in den Azaborolinylringen in **2b** und **3b** sowie die Umgebung an den Zinnatomen entsprechen den Erfahrungen.

Die Kristallstrukturen von **2b** und **3b** zeigen erwartungsgemäß das Vorliegen von Enantiomeren, was auf den prochiralen Charakter der Azaborolinylringe zurückzuführen ist und von uns schon bei anderen Mono-azaborolinylkomplexen beobachtet wurde<sup>3)</sup>. Im Falle der Bis(azaborolinyl)-Sandwichkomplexe kommt es dagegen zur Bildung von Diastereoisomeren. Abb. 2. zeigt die stereoskopische Darstellung der Kristallstruktur von **2b** bzw. **3b**. Man erkennt die Existenz zweier Molekülsorten, die sich wie Bild und Spiegelbild verhalten.

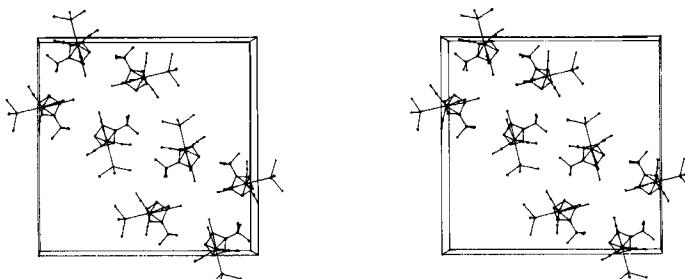


Abb. 2. Stereoskopische Darstellung der Kristallstruktur von **2b** bzw. **3b**

## Spektroskopische Untersuchungen

Sämtliche spektroskopischen Daten sind im experimentellen Teil angegeben.

Die Lage der  $\nu(CO)$ -Banden in den IR-Spektren von **2**, **3** und **4** stimmt gut mit denen der entsprechenden  $Cp$ -Komplexsalze überein<sup>9)</sup>. Entsprechendes gilt für die  $\nu(CO)$ -

Banden der Neutralkomplexe **2b**, **3a – c** und **4a – c**<sup>10</sup>). In KBr beobachtet man ebenso drei Banden wie bei den Cp-Verbindungen in Lösung. In Petrolether verdoppeln sich dagegen die  $\nu(\text{CO})$ -Banden jeweils. Wir führen dies auf die Existenz von zwei im Gleichgewicht befindlichen Konformeren zurück, die sich in der Stellung des Azaborolinylringes gegenüber der  $\text{M}(\text{CO})_3$ -Gruppe unterscheiden.

In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **2b**, **3a – c** und **4a – c** werden für jedes Ringproton wie in anderen Azaborolinylkomplexen zwei Dubletts registriert, die aus Kopplungen mit den nächsten bzw. übernächsten Nachbarprotonen resultieren. Die Zuordnungen erfolgten aufgrund früherer Entkopplungsexperimente. Die Spektren der Zinn- und Blei-Derivate weisen die zu erwartenden Kopplungen mit den Isotopen  $^{119}\text{Sn}$  und  $^{117}\text{Sn}$  bzw.  $^{207}\text{Pb}$  auf. In **3c** wird zusätzlich eine  $^{207}\text{Pb}$ - $\text{BCH}_3$ -Kopplung beobachtet, die wir auf eine Wechselwirkung durch den Raum zurückführen. In den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren können die Signale der dem Bor benachbarten Kohlenstoffatome C(6) und C(3) wegen der Kohlenstoff-Bor-Kopplung nicht beobachtet werden. Ebenso sind die  $^{13}\text{C}$ -Signale der CO-Gruppen teilweise nicht zu erkennen. Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten sind für die Molybdän- und Wolframverbindungen **3a – c** und **4a – c** mit 22 – 23 ppm praktisch gleich. Die Chromverbindung **2b** zeigt mit 19.4 ppm eine geringfügige Hochfeldverschiebung, die dem besseren Metall-Bor-Kontakt zuzuschreiben ist.

Die Äquivalenz sämtlicher Spektren der untersuchten Komplexe läßt keinen Zweifel daran, daß alle dem gleichen Strukturtyp angehören, wie er durch die Röntgenstrukturanalysen für **2b** und **3b** bestimmt werden konnte.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Unterstützung.

## Experimenteller Teil

Sämtliche Reaktionen und Messungen erfolgten unter strengstem Luftausschluß und in stickstoffgesättigten, absolutierten Lösungsmitteln. – IR-Spektren: Gitterspektrometer PE 597. – Kernresonanzspektren: Varian XL 200. – Massenspektren: Varian MAT 312. – Elementaranalysen: Analytisches Laboratorium des Fachbereichs Chemie der Universität Essen.

### Röntgenstrukturanalyse von **2b** und **3b**

Die Kristalle von **2b** und **3b** wurden in Glaskapillaren abgeschmolzen und auf einem Syntex R 3-Vierkreisdiffraktometer vermessen. Datensammlung mit  $2\Theta: \omega$ -scan Technik (96 steps) mit anschließendem Profilfitting nach erlerntem Profil<sup>11,12</sup>. Strukturlösung nach Patterson-Methoden, Strukturverfeinerung mit Block-Kaskaden-Methoden und Darstellungen mit SHELXTL-Programmen<sup>13</sup> auf einem NOVA 3/12-Rechner von Data General. Die Atomlagen der Wasserstoffatome der Methylgruppen wurden als starre Gruppen ( $\text{H} – \text{C} – \text{H}$ -Winkel 109.5°,  $\text{C} – \text{H}$ -Abstand 96 pm) mit dem 1,2-fachen des äquivalenten  $U_{ij}$ -Wertes des zugehörigen Kohlenstoffatoms isotrop verfeinert. Die Atomlagen der Wasserstoffatome am Ring ( $\text{H} 3$ ,  $\text{H} 4$ ,  $\text{H} 5$ ) wurden in einer Differenz-Fourier-Synthese ermittelt und isotrop verfeinert. Ihre Ortskoordinaten und Temperaturfaktoren sind in den Tab. 3 und 4 mit aufgeführt.

*Lithium[*l*-*tert*-butyl-2-methyl- $\eta^5$ -1,2-azaborolinyl]tricarbonylchromat* (**2**), *-molybdat* (**3**) und *-wolframat* (**4**): Zu einer Lösung von 6.5 mmol (0.93 g) frisch dargestelltem **1b** in 50 ml THF werden 6.5 mmol des entsprechenden Hexacarbonylmetalls gegeben (Cr: 1.43 g, Mo: 1.73 g, W: 2.29 g), wobei sich die anfangs gelbe Lösung tiefrot färbt. Nach 5 d Erhitzen unter Rückfluß ist

Tab. 2. Meß- und Strukturdaten von **2b** und **3b**\*)

	<b>2b</b>	<b>3b</b>
Kristalldimensionen (mm)	$0.23 \times 0.15 \times 0.05$	$0.35 \times 0.2 \times 0.05$
Raumgruppe	$P4_2/n$	$P4_2/n$
$Z$	8	8
$a = b$ (pm)	2339.8(6)	2353.4(4)
$c$ (pm)	680.7(2)	694.6(1)
$V (10^9 \text{ pm}^3)$	3727(2)	3847(2)
$D_{\text{ber.}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	1.55	1.67
$\mu$ (cm <sup>-1</sup> ) (Mo-K <sub>α</sub> -Strahlung, Graphitmonochromator)	19.21	19.59
Unabhängige Reflexe	1581	4389
Reflexe mit ( $F_o \geq A \cdot \sigma(F)$ )	1291	2613
$A$	3.0	3.5
Scanbereich in $2\Theta$ (°)	3–45	3–60
Meßzeit variabel (°/min)	2–30	1–30
$R$	0.044	0.042
$R_w$ ( $w^{-1} = \sigma^2(F) + G \cdot F^2$ )	0.042	0.040
$G \cdot 10^{-4}$	2.6	3.5
Maximale Restelektronendichte (e/Å <sup>3</sup> )	0.42	0.53

\*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50872, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 3. Atomkoordinaten und anisotrope Temperaturparameter der Form  $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^*2 + U_{22}k^2b^*2 + U_{33}l^2c^*2 = 2U_{12}a^*b^*hk + 2U_{13}ha^*c^* + 2U_{23}kb^*c^*)]$  bzw. isotrope Temperaturparameter der Form  $[-8\pi^2U_{\text{iso}}(\sin \Theta/\lambda)^2]$  für **2b**. (Standardabweichungen in Klammern)

Atom	c/x	c/y	c/z	$U_{11} / U_{\text{iso}}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Sn	0.84476(3)	0.59505(3)	0.53897(11)	0.0612(5)	0.0530(4)	0.0770(6)	-0.0069(4)	0.0048(4)	-0.0126(3)
Cr	0.81787(5)	0.48091(5)	0.56781(22)	0.0453(8)	0.0486(9)	0.0499(11)	-0.0022(6)	0.0034(8)	-0.0017(7)
N(1)	0.8553(3)	0.4291(3)	0.8009(10)	0.050(2)					
B(2)	0.7975(5)	0.4054(5)	0.7856(17)	0.061(3)					
C(0)	0.7614(4)	0.5178(4)	0.4348(16)	0.054(6)	0.051(6)	0.072(8)	0.005(6)	-0.003(6)	-0.003(5)
C(1)	0.8801(3)	0.4909(4)	0.4103(14)	0.054(6)	0.061(6)	0.058(8)	-0.012(5)	0.004(5)	-0.001(5)
C(2)	0.7997(4)	0.4236(3)	0.3982(13)	0.061(6)	0.054(6)	0.051(7)	-0.003(5)	0.009(5)	-0.000(5)
C(3)	0.7606(4)	0.4563(4)	0.8164(15)	0.065(3)					
C(4)	0.7934(4)	0.5021(4)	0.8690(16)	0.066(3)					
C(5)	0.8514(4)	0.4872(4)	0.8574(15)	0.056(3)					
C(6)	0.7804(4)	0.3402(4)	0.7568(17)	0.083(3)					
C(7)	0.9126(4)	0.3986(4)	0.8088(14)	0.057(3)					
C(8)	0.9166(4)	0.3590(4)	0.6306(15)	0.071(3)					
C(9)	0.9127(4)	0.3631(4)	0.9969(14)	0.079(3)					
C(10)	0.9625(4)	0.4406(4)	0.8090(17)	0.080(3)					
C(11)	0.7790(4)	0.5446(4)	0.6780(16)	0.086(3)					
C(12)	0.9258(4)	0.6140(4)	0.6754(18)	0.093(3)					
C(13)	0.8478(5)	0.6237(5)	0.2432(18)	0.104(4)					
O(0)	0.7240(3)	0.5387(3)	0.3487(12)	0.076(5)	0.063(5)	0.127(7)	0.015(5)	-0.027(5)	-0.001(4)
O(1)	0.9200(3)	0.4934(3)	0.3077(10)	0.072(4)	0.087(5)	0.079(6)	-0.015(4)	0.037(4)	-0.007(4)
O(2)	0.7897(3)	0.3886(3)	0.2768(9)	0.094(5)	0.074(5)	0.075(5)	-0.026(4)	-0.001(4)	-0.010(4)
H(3)	0.7203(38)	0.4571(11)	0.7889(148)	0.121(37)					
H(4)	0.7067(18)	0.5363(35)	0.9305(114)	0.099(32)					
H(5)	0.8807(27)	0.5105(24)	0.9149(111)	0.086(29)					

Tab. 4. Atomkoordinaten und anisotrope sowie isotrope Temperaturparameter (s. Tab. 3) für **3b**. (Standardabweichungen in Klammern)

Atom	c/x	c/y	c/z	$U_{11} / U_{150}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Sn	0,65264(2)	0,59586(2)	0,44802(7)	0,0593(3)	0,0520(3)	0,0864(3)	0,0029(2)	0,0006(2)	0,0108(2)
Mo	0,68095(2)	0,47910(2)	0,41940(6)	0,0424(3)	0,0467(3)	0,0477(3)	-0,0002(2)	0,0026(2)	0,0008(2)
N	0,6430(2)	0,4262(2)	0,1679(6)	0,044(2)	0,045(2)	0,044(2)	0,004(2)	-0,001(2)	-0,005(2)
B(2)	0,7013(3)	0,4013(3)	0,1841(9)	0,048(4)	0,061(4)	0,051(4)	-0,009(4)	0,003(3)	0,007(3)
C(0)	0,7389(3)	0,5197(2)	0,5682(4)	0,053(3)	0,055(4)	0,070(4)	0,000(3)	-0,003(3)	0,009(3)
C(1)	0,6150(2)	0,4891(2)	0,5860(8)	0,057(3)	0,059(4)	0,062(4)	0,007(3)	0,004(3)	0,006(3)
C(2)	0,6998(2)	0,4188(2)	0,6113(8)	0,054(3)	0,053(3)	0,056(4)	-0,009(3)	0,009(3)	-0,000(3)
C(3)	0,7377(2)	0,4516(3)	0,1523(8)	0,049(3)	0,098(5)	0,057(3)	-0,022(4)	0,015(3)	-0,008(3)
C(4)	0,7046(3)	0,4988(2)	0,1006(8)	0,074(4)	0,059(4)	0,057(4)	0,007(3)	0,005(3)	-0,026(3)
C(5)	0,6474(3)	0,4834(3)	0,1132(8)	0,061(4)	0,056(4)	0,045(3)	0,010(3)	-0,008(3)	0,004(3)
C(6)	0,7101(3)	0,3378(3)	0,2160(10)	0,076(5)	0,090(5)	0,080(5)	-0,017(4)	-0,005(4)	0,026(4)
C(7)	0,5864(2)	0,3966(2)	0,1632(8)	0,052(3)	0,048(3)	0,057(3)	0,001(3)	-0,004(3)	-0,012(3)
C(8)	0,5811(3)	0,3574(3)	0,3388(9)	0,073(4)	0,077(5)	0,069(4)	0,006(4)	0,006(4)	-0,024(4)
C(9)	0,5844(3)	0,3619(3)	-0,0209(8)	0,075(4)	0,067(4)	0,071(4)	-0,001(4)	-0,006(4)	-0,023(4)
C(10)	0,5371(2)	0,4381(3)	0,1654(10)	0,045(3)	0,084(5)	0,094(5)	0,002(4)	-0,000(4)	0,008(3)
C(11)	0,7174(3)	0,6438(3)	0,3021(14)	0,088(5)	0,069(5)	0,171(8)	0,030(5)	0,025(6)	0,001(4)
C(12)	0,5721(3)	0,6142(3)	0,3163(12)	0,081(5)	0,088(5)	0,125(6)	0,027(5)	-0,013(5)	0,020(4)
C(13)	0,6490(4)	0,6254(4)	0,7386(12)	0,147(8)	0,090(6)	0,113(7)	-0,038(5)	-0,024(6)	0,043(5)
B(0)	0,7750(2)	0,5416(2)	0,6539(8)	0,072(3)	0,074(3)	0,118(4)	-0,017(3)	-0,027(3)	-0,002(3)
B(1)	0,5747(2)	0,4925(2)	0,6820(6)	0,065(3)	0,098(3)	0,079(3)	0,010(3)	0,024(2)	0,012(3)
B(2)	0,7095(2)	0,3834(2)	0,7186(6)	0,088(3)	0,068(3)	0,073(3)	0,017(3)	-0,006(3)	0,010(3)
H(3)	0,7696(22)	0,4573(21)	0,1562(77)	0,049(18)					
H(4)	0,7196(16)	0,5331(17)	0,0686(55)	0,039(12)					
H(5)	0,6170(20)	0,5048(20)	0,0693(62)	0,042(14)					

die CO-Entwicklung beendet, im IR-Spektrum der Reaktionsgemische sind keine v(CO)-Banden der Hexacarbonyle mehr zu erkennen. Die so erhaltenen Lösungen von **2**, **3** und **4** können für weitere Umsetzungen direkt verwendet werden. Durch Zugabe von Methylcyclohexan lassen sich die dunkelrot-braunen Salze als THF-haltige Feststoffe ausfällen und spektroskopisch untersuchen.

**2:** IR (THF): 1900, 1800, 1715  $\text{cm}^{-1}$  (vCO). -  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 0,4$  (s; 3H,  $\text{BCH}_3$ ), 1.13 (s; 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.6 (breites s; 1H, 3-H), 4.4 (breites s; 1H, 4-H), 5.5 (breites s; 1H, 5-H). -  $^{11}\text{B-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 19,5 \pm 1$ .

**3:** IR (THF): 1905, 1805, 1715  $\text{cm}^{-1}$  (vCO). -  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ):  $\delta = 0,55$  (s; 3H,  $\text{BCH}_3$ ), 1.25 (s; 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 3.26 (dd,  $J_{\text{H}3,\text{H}4} = 5$ ,  $J_{\text{H}3,\text{H}5} = 2$  Hz; 1H, 3-H), 4.93 (dd,  $J_{\text{H}4,\text{H}3} = 5$ ,  $J_{\text{H}4,\text{H}5} = 2$  Hz; 1H, 4-H), 5.97 (dd,  $J_{\text{H}5,\text{H}3} = 2$ ,  $J_{\text{H}5,\text{H}4} = 2$  Hz; 1H, 5-H). -  $^{11}\text{B-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ):  $\delta = 22,2 \pm 1$ .

**4:** IR (THF): 1895, 1798, 1710  $\text{cm}^{-1}$  (vCO). -  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 0,61$  (s; 3H,  $\text{BCH}_3$ ), 1.22 (s; 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 3.24 (dd,  $J_{\text{H}3,\text{H}4} = 5,0$ ,  $J_{\text{H}3,\text{H}5} = 1,8$  Hz; 1H, 3-H), 4.88 (dd,  $J_{\text{H}4,\text{H}3} = 5,0$ ,  $J_{\text{H}4,\text{H}5} = 1,8$  Hz; 1H, 4-H), 6.07 (dd,  $J_{\text{H}5,\text{H}3} = 1,8$ ,  $J_{\text{H}5,\text{H}4} = 1,8$  Hz; 1H, 5-H). -  $^{11}\text{B-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 22,1 \pm 1$ .

*(1-tert-Butyl-2-methyl- $\eta^5$ -1,2-azaborolinyl)tricarbonyl(trimethylgermyl)molybdän (**3a**) und -wolfram (**4a**):* Zu den 6.5 mmolaren Lösungen von **3** bzw. **4** werden 6.5 mmol (0.99 g, 0.8 ml) Chlortrimethylgerman gegeben. Nach 3 h Rühren bei Raumtemp. entfernt man das Lösungsmittel i. Vak. und extrahiert den ölichen Rückstand über Nacht mit 50 ml Petrolether ( $40-60^\circ\text{C}$ ). Nach Abfiltrieren wird das Lösungsmittel des Filtrats i. Vak. verflüchtigt. Den Rückstand sublimiert man bei  $70^\circ\text{C}/10^{-4}$  Torr. **3a** wie **4a** werden dabei in Form feiner gelber Nadeln erhalten. Ausbeuten: 0.35 g **3a** (12%), 0.40 g **4a** (12%).

**3a:** IR (KBr): 1985, 1913, 1868; (Petrolether): 2005, 1992, 1930, 1915, 1903, 1895  $\text{cm}^{-1}$  (vCO). -  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ ):  $\delta = 0,69$  (s; 3H,  $\text{BCH}_3$ ), 0.76 (s; 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$  oder  $\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$ ),

0.84 (s; 9 H, Ge(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> oder C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 3.61 (dd,  $J_{H^3,H^4} = 5.5$ ,  $J_{H^3,H^5} = 2.0$  Hz; 1 H, 3-H), 4.62 (dd,  $J_{H^4,H^3} = 5.5$ ,  $J_{H^4,H^5} = 2.0$  Hz, 1 H, 4-H), 5.44 (dd,  $J_{H^5,H^3} = 2.0$ ,  $J_{H^5,H^4} = 2.0$  Hz, 1 H, 5-H). – <sup>11</sup>B-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol):  $\delta = 22.9$ . – <sup>13</sup>C<sup>[1]H</sup>-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol):  $\delta = 94.85$  (s; C-5), 90.80 (s; C-4), 57.03 (s; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 30.72 (s; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 6.92 (s; Ge(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). Die Signale von C-3 und  $\text{BCH}_3$  sind wegen der Kohlenstoff-Bor-Kopplungen nicht zu erkennen. – MS (70 eV):  $m/e = 437$  (50%, M<sup>+</sup>), 409 (2, M – CO), 381 (3, M – 2 CO), 353 (3, M – 3 CO), 318 (5, M – Ge(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 136 (4, Ring<sup>+</sup>), 119 (100, Ge(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>) u. a., bezogen auf <sup>98</sup>Mo und <sup>74</sup>Ge.

$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{BGeMoNO}_3$  (433.7) Ber. C 38.74 H 5.53 N 3.23  
Gef. C 39.07 H 5.43 N 3.86 Molmasse 437 (MS, <sup>98</sup>Mo, <sup>74</sup>Ge)

**4a:** IR (KBr): 1975, 1903, 1855; (Petrolether): 1996, 1989, 1925, 1908, 1898, 1890  $\text{cm}^{-1}$  (vCO). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol):  $\delta = 0.76$  (s; 3 H,  $\text{BCH}_3$ ), 0.80 (s; 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> oder Ge(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.83 (s; 9 H, Ge(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> oder C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 3.62 (dd,  $J_{H^3,H^4} = 5.2$ ,  $J_{H^3,H^5} = 1.9$  Hz; 1 H, 3-H), 4.56 (dd,  $J_{H^4,H^3} = 5.2$ ,  $J_{H^4,H^5} = 1.9$  Hz, 1 H, 4-H), 5.33 (dd,  $J_{H^5,H^3} = 1.9$ ,  $J_{H^5,H^4} = 1.9$  Hz, 1 H, 5-H). – <sup>11</sup>B-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol):  $\delta = 22.5$ . – <sup>13</sup>C<sup>[1]H</sup>-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol):  $\delta = 219.09$  (s; CO), 217.34 (s; CO), 216.98 (s; CO), 93.60 (s; C-5), 88.69 (s; C-4), 58.07 (s; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 30.50 (s; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 5.79 (s; Ge(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). Die Signale von C-3 und  $\text{BCH}_3$  sind wegen der Kohlenstoff-Bor-Kopplungen nicht zu erkennen. – MS (70 eV):  $m/e = 523$  (10%, M<sup>+</sup>), 508 (23, M – CH<sub>3</sub>), 404 (4, M – Ge(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 320 (6, Ring-W<sup>+</sup>), 119 (100, Ge(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>) u. a., bezogen auf <sup>184</sup>W und <sup>74</sup>Ge.

$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{BGeNO}_3\text{W}$  (521.6) Ber. C 32.23 H 4.60 N 2.69  
Gef. C 32.53 H 4.73 N 2.28 Molmasse 523 (MS, <sup>184</sup>W, <sup>74</sup>Ge)

*(1-tert-Butyl-2-methyl- $\eta^5$ -1,2-azaborolinyl)tricarbonyl(trimethylstannyl)chrom (2b), -molyb-dän (3b) und -wolfram (4b):* Man verfährt wie für **3a** und **4a** beschrieben, wobei die 6.5 mmolaren Lösungen von **2**, **3** und **4** mit jeweils 1.3 g (6.5 mmol) Chlortrimethylstannan umgesetzt werden. Ausbeuten: 0.57 g **2b** (20%), 0.91 g **3b** (29%), 1.15 g **4b** (31%).

**2b:** IR (Petrolether): 1980, 1970, 1915, 1900, 1885, 1870  $\text{cm}^{-1}$  (vCO). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol):  $\delta = 0.58$  (s; 9 H, Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>),  $J_{117\text{Sn},\text{CH}_3} = 48.53$ ,  $J_{117\text{Sn},\text{CH}_3} = 46.37$  Hz, 0.67 (s; 3 H,  $\text{BCH}_3$ ), 0.84 (s; 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 3.09 (dd,  $J_{H^3,H^4} = 5.0$ ,  $J_{H^3,H^5} = 1.8$  Hz; 1 H, 3-H), 4.04 (dd,  $J_{H^4,H^3} = 5.0$ ,  $J_{H^4,H^5} = 1.8$  Hz; 1 H, 4-H), 5.25 (dd,  $J_{H^5,H^3} = 1.8$ ,  $J_{H^5,H^4} = 1.8$  Hz; 1 H, 5-H). – <sup>11</sup>B-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol):  $\delta = 19.4$ . – <sup>13</sup>C<sup>[1]H</sup>-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol):  $\delta = 88.36$  (s; C-5), 87.59 (s; C-4), 56.95 (s; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 30.28 (s; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), –2.99 (s; Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). Die Signale von C-3 und  $\text{BCH}_3$  sind wegen der Kohlenstoff-Bor-Kopplungen nicht zu erkennen. – <sup>119</sup>Sn-NMR ([D<sub>8</sub>]Toluol):  $\delta = 162.6$ . – MS (70 eV):  $m/e = 437$  (60%, M<sup>+</sup>), 409 (< 1, M – CO), 381 (4, M – 2 CO), 353 (13, M – 3 CO), 136 (5, Ring<sup>+</sup>), 52 (100, Cr<sup>+</sup>), u. a., bezogen auf <sup>52</sup>Cr und <sup>120</sup>Sn.

$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{BCrNO}_3\text{Sn}$  (435.9) Ber. C 38.55 H 5.51 N 3.21  
Gef. C 38.54 H 5.32 N 2.79 Molmasse 437 (MS, <sup>52</sup>Cr, <sup>120</sup>Sn)

**3b:** IR (KBr): 1987, 1908, 1860; (Petrolether): 2000, 1990, 1928, 1913, 1897, 1890  $\text{cm}^{-1}$  (vCO). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol):  $\delta = 0.61$  (s; 9 H, Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>),  $J_{119\text{Sn},\text{CH}_3} = 48.25$ ,  $J_{117\text{Sn},\text{CH}_3} = 46.25$  Hz, 0.66 (s; 3 H,  $\text{BCH}_3$ ), 0.80 (s; 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 3.65 (dd,  $J_{H^3,H^4} = 5.8$ ,  $J_{H^3,H^5} = 1.9$  Hz; 1 H, 3-H), 4.47 (dd,  $J_{H^4,H^3} = 5.8$ ,  $J_{H^4,H^5} = 1.9$  Hz; 1 H, 4-H), 5.51 (dd,  $J_{H^5,H^3} = 1.9$ ,  $J_{H^5,H^4} = 1.9$  Hz; 1 H, 5-H). – <sup>11</sup>B-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol):  $\delta = 22.2$ . – <sup>13</sup>C<sup>[1]H</sup>-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol):  $\delta = 93.11$  (s; C-5), 89.44 (s; C-4), 57.10 (s; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 30.67 (s; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), –3.88 (s; Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). Die Signale von C-3 und  $\text{BCH}_3$  sind wegen der Kohlenstoff-Bor-Kopplungen nicht zu erkennen. – <sup>119</sup>Sn-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol):  $\delta = 123.6$ . – MS (70 eV):  $m/e = 483$  (16%, M<sup>+</sup>), 468 (53, M – CH<sub>3</sub>), 440 (26, M – CH<sub>3</sub>, – CO), 318 (20, M – Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 165 (44, Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>), 136 (3, Ring<sup>+</sup>) u. a., bezogen auf <sup>98</sup>Mo und <sup>120</sup>Sn.

$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{BMoNO}_3\text{Sn}$  (479.8) Ber. C 35.00 H 5.00 N 2.92  
Gef. C 34.91 H 4.98 N 2.77 Molmasse 483 (MS, <sup>98</sup>Mo, <sup>120</sup>Sn)

**4b:** IR (KBr): 1975, 1895, 1850; (Petrolether): 1992, 1984, 1918, 1903, 1888, 1880  $\text{cm}^{-1}$  (vCO). –  $^1\text{H-NMR}$  ([D<sub>6</sub>]Benzol):  $\delta$  = 0.64 (s; 9H, Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>),  $J_{^{119}\text{Sn},\text{CH}_3}$  = 48.24,  $J_{^{117}\text{Sn},\text{CH}_3}$  = 46.06 Hz, 0.74 (s; 3H,  $\text{BCH}_3$ ), 0.80 (s; 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 3.67 (dd,  $J_{\text{H}^3,\text{H}^4}$  = 5.1,  $J_{\text{H}^3,\text{H}^5}$  = 1.8 Hz; 1H, 3-H), 4.41 (dd,  $J_{\text{H}^4,\text{H}^3}$  = 5.1,  $J_{\text{H}^4,\text{H}^5}$  = 1.8 Hz; 1H, 4-H), 5.39 (dd,  $J_{\text{H}^5,\text{H}^3}$  = 1.8,  $J_{\text{H}^5,\text{H}^4}$  = 1.8 Hz; 1H, 5-H). –  $^{11}\text{B-NMR}$  ([D<sub>6</sub>]Benzol):  $\delta$  = 22.8. –  $^{13}\text{C}[^1\text{H}]\text{-NMR}$  ([D<sub>6</sub>]Benzol):  $\delta$  = 217.28 (s; CO), 216.4 (breit, CO), 92.15 (s; C-5), 87.51 (s; C-4), 58.16 (s; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 30.43 (s; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), – 5.06 (s; Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>),  $J_{^{13}\text{C},^{119}\text{Sn}}$  = 265.2,  $J_{^{13}\text{C},^{117}\text{Sn}}$  = 277.2 Hz. Die Signale von C-3 und  $\text{BCH}_3$  sind wegen der Kohlenstoff-Bor-Kopplungen nicht zu erkennen. –  $^{119}\text{Sn-NMR}$  ([D<sub>6</sub>]Benzol):  $\delta$  = 47.53 ( $J_{^{119}\text{Sn},^{184}\text{W}}$  = 144.72 Hz). – MS (70 eV):  $m/e$  = 569 (10%, M<sup>+</sup>), 554 (85, M –  $\text{CH}_3$ ), 513 (4, M – 2 CO), 404 (6, M – Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 136 (6, Ring<sup>+</sup>), 165 (30, Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>), u. a., bezogen auf <sup>184</sup>W und <sup>120</sup>Sn.

$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{BNO}_3\text{SnW}$  (567.7) Ber. C 29.61 H 4.23 N 2.47

Gef. C 29.28 H 4.22 N 2.17 Molmasse 569 (MS, <sup>184</sup>W, <sup>120</sup>Sn)

*(1-tert-Butyl-2-methyl- $\eta^5$ -1,2-azaborolinyl)tricarbonyl(trimethylplumbyl)molybdän (3c) und -wolfram (4c):* Wie bei den homologen Germyl- und Stannylkomplexen werden 6.5 mmolare Lösungen von **3** und **4** mit jeweils 1.87 g (6.5 mmol) Chlortrimethylplumban versetzt. **3c** und **4c** lassen sich nicht sublimieren. Man erhält die Komplexe aus konzentrierten Petroletherlösungen in der Kälte als orangegelbe Feststoffe. Ausbeuten: 0.92 g **3c** (25%), 1.30 g **4c** (31%).

**3c:** IR (KBr): 1980, 1905, 1858; (Petrolether): 1995, 1985, 1925, 1910, 1898, 1890  $\text{cm}^{-1}$  (vCO). –  $^1\text{H-NMR}$  ([D<sub>6</sub>]Benzol):  $\delta$  = 0.68 (s; 3H,  $\text{BCH}_3$ ),  $J_{^{207}\text{Pb},\text{BCH}_3}$  = 10 Hz), 0.78 (s; 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.30 (s; 9H, Pb(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>),  $J_{^{207}\text{Pb},\text{CH}_3}$  = 42 Hz, 3.69 (dd,  $J_{\text{H}^3,\text{H}^4}$  = 5.2,  $J_{\text{H}^3,\text{H}^5}$  = 1.9 Hz; 1H, 3-H), 4.46 (dd,  $J_{\text{H}^4,\text{H}^3}$  = 5.2,  $J_{\text{H}^4,\text{H}^5}$  = 1.9 Hz, 1H, 4-H), 5.57 (dd,  $J_{\text{H}^5,\text{H}^3}$  = 1.9,  $J_{\text{H}^5,\text{H}^4}$  = 1.9 Hz; 1H, 5-H). –  $^{11}\text{B-NMR}$  ([D<sub>6</sub>]Benzol):  $\delta$  = 22.4. –  $^{13}\text{C}[^1\text{H}]\text{-NMR}$  ([D<sub>6</sub>]Benzol):  $\delta$  = 92.62 (s; C-5), 89.72 (s; C-4), 57.11 (s; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 30.65 (s; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.38 (s; Pb(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>),  $J_{^{13}\text{C},^{207}\text{Pb}}$  = 84.2 Hz. Die Signale von C-3 und  $\text{BCH}_3$  sind wegen der Kohlenstoff-Bor-Kopplungen nicht zu erkennen. –  $^{207}\text{Pb-NMR}$  ([D<sub>6</sub>]Benzol): Die absolute chemische Verschiebung  $\Xi$  beträgt 20.925071 MHz, dies entspricht  $\delta$  = 214 gegen Pb(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> mit  $\Xi$  = 20.920597 MHz<sup>14</sup>). – MS (70 eV):  $m/e$  = 556 (10%, M –  $\text{CH}_3$ ), 318 (4, M – Pb(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 253 (12, Pb(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>), 136 (9, Ring<sup>+</sup>), 57 (100, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), u. a., bezogen auf <sup>98</sup>Mo und <sup>208</sup>Pb.

$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{BMO}_3\text{Pb}$  (568.3) Ber. C 29.56 H 4.22 N 2.46 Gef. C 30.15 H 4.77 N 2.57

**4c:** IR (KBr): 1975, 1895, 1850; (Petrolether): 1985, 1976, 1915, 1900, 1890, 1882  $\text{cm}^{-1}$  (vCO). –  $^1\text{H-NMR}$  ([D<sub>6</sub>]Benzol):  $\delta$  = 0.76 (s; 3H,  $\text{BCH}_3$ ), 0.78 (s; 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.31 (s; 9H, Pb(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>),  $J_{^{207}\text{Pb},\text{CH}_3}$  = 43.06 Hz, 3.69 (dd,  $J_{\text{H}^3,\text{H}^4}$  = 5.2,  $J_{\text{H}^3,\text{H}^5}$  = 1.8 Hz; 1H, 3-H), 4.40 (dd,  $J_{\text{H}^4,\text{H}^3}$  = 5.2,  $J_{\text{H}^4,\text{H}^5}$  = 1.8 Hz, 1H, 4-H), 5.41 (dd,  $J_{\text{H}^5,\text{H}^3}$  = 1.8,  $J_{\text{H}^5,\text{H}^4}$  = 1.8 Hz, 1H, 5-H). –  $^{11}\text{B-NMR}$  ([D<sub>6</sub>]Benzol):  $\delta$  = 22.9. –  $^{13}\text{C}[^1\text{H}]\text{-NMR}$  ([D<sub>6</sub>]Benzol):  $\delta$  = 91.60 (s; C-5), 87.36 (s; C-4), 58.06 (s; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 30.38 (s; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), – 0.46 (s; Pb(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). Die Signale von C-3 und  $\text{BCH}_3$  sind wegen der Kohlenstoff-Bor-Kopplungen nicht zu erkennen. –  $^{207}\text{Pb-NMR}$  (Benzol): Die absolute chemische Verschiebung  $\Xi$  beträgt 20.9183842 MHz, dies entspricht  $\delta$  = – 106 gegen Pb(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> mit  $\Xi$  = 20.920597 MHz<sup>14</sup>). – MS (70 eV):  $m/e$  = 657 (DCI, M<sup>+</sup>), 571 (14%, M – 2 CO, – 2  $\text{CH}_3$ ), 556 (6, M – 2 CO, – 3  $\text{CH}_3$ ), 543 (6, M – 3 CO, – 2  $\text{CH}_3$ ), 573 (4, M – 3 CO), 528 (3, M – 3 CO, – 3  $\text{CH}_3$ ), 253 (20, Pb(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>), 208 (100, Pb<sup>+</sup>), 136 (36, Ring<sup>+</sup>) u. a., bezogen auf <sup>184</sup>W und <sup>208</sup>Pb.

$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{BNO}_3\text{PbW}$  (656.2) Ber. C 25.62 H 3.66 N 2.14

Gef. C 25.78 H 3.73 N 1.99 Molmasse 657 (MS, <sup>184</sup>W, <sup>120</sup>Sn)

- 1) XV. Mitteil.: *G. Schmid, O. Boltsch, D. Bläser und R. Boese*, Z. Naturforsch., Teil B **39**, 1082 (1984).
- 2) *J. Schulze, R. Boese und G. Schmid*, Chem. Ber. **113**, 2348 (1980).
- 3) *G. Schmid, U. Höhner, D. Kampmann, F. Schmidt, D. Bläser und R. Boese*, Chem. Ber. **117**, 672 (1984).
- 4) *W. Malisch und M. Kuhn*, Chem. Ber. **107**, 979 (1974).
- 5) *G. Schmid, D. Kampmann, W. Meyer, R. Boese, P. Paetzold und K. Delpy*, Chem. Ber., im Druck (1985).
- 6) *G. Schmid, S. Amirkhalili, U. Höhner, D. Kampmann und R. Boese*, Chem. Ber. **115**, 3830 (1982).
- 7) *G. Schmid und R. Boese*, Z. Naturforsch., Teil B **38**, 485 (1983).
- 8) *G. Schmid, D. Kampmann, U. Höhner, D. Bläser und R. Boese*, Chem. Ber. **117**, 1052 (1984).
- 9) *J. E. Ellis und E. A. Flom*, J. Organomet. Chem. **99**, 263 (1975).
- 10) *H. R. H. Patil und W. A. G. Graham*, Inorg. Chem. **5**, 1401 (1966).
- 11) *W. Clegg*, Acta Crystallogr., Sect. A **37**, 22 (1981).
- 12) *R. Diamond*, Acta Crystallogr., Sect. A **25**, 43 (1969).
- 13) *G. M. Sheldrick*, SHELXTL, ein komplettes Programmsystem zum Lösen, Verfeinern und Darstellen von Kristallstrukturen aus Beugungsdaten, Univ. Göttingen 1981.
- 14) *R. K. Harris und B. E. Mann*, NMR and the Periodic Table, Academic Press, New York, London 1978.

[165/84]