Alternativ-Liganden, XXXVII [1]. Phosphanliganden mit Bor als *Lewis*-acidem Zentrum: Synthese und Koordinationseigenschaften

Alternative Ligands, XXXVII [1]. Phosphane Ligands with Boron as *Lewis*-acidic Centre: Synthesis and Coordinating Properties

Joseph Grobe[a], Kai Lütke-Brochtrup[a], Bernt Krebs[a], Mechtild Läge[a], Hans-Hermann Niemeyer[a] und Ernst-Ulrich Würthwein[b]

[a] Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster, Corrensstraße 36, D-48149 Münster

[b] Organisch-Chemisches Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster, Corrensstraße 40, D-48149 Münster

Sonderdruckanforderungen an Prof. J. Grobe. E-mail: grobe@uni-muenster.de

Z. Naturforsch. **61b,** 882 – 895 (2006); eingegangen am 6. März 2006

Professor Wolfgang Jeitschko zum 70. Geburtstag gewidmet

The complex $[Rh(CO)Cl\{Me_2PC(Me)=C(Me)BMe_2\}_2]$ (**5**) has been prepared again in order to prove its structure with weak bonding interactions between the basic rhodium centre and the *Lewis*-acidic Me_2B group of the donor/acceptor ligand $Me_2PC(Me)=C(Me)BMe_2$ (**1**). For further investigations additional ligands with P-donor and B-acceptor centres, *e. g.* $Ph_2PC(Ph)=C(Ph)BPh_2$ (**2**), $B(OCH_2PMe_2)_3$ (**3**), and $B(CH_2CH_2PMe_2)_3$ (**4**), have been prepared and the coordinating properties have been studied by reactions of **1** and **4** with $[(\pi\text{-}C_5Me_5)Rh(CO)_2]$ and $Pd(PPh_3)_4$, respectively. Because single crystals of the products $[(\pi\text{-}C_5Me_5)Rh(CO)Me_2PC(Me)=C(Me)BMe_2]$ (**6**), $[(\pi\text{-}C_5Me_5)Rh(CO)\{Me_2PC(Me)=C(Me)BMe_2\}_2]$ (**7**) as well as $[Pd\{B(CH_2CH_2PMe_2)_3\}]$ (**8**) or $[(Ph_3P)Pd\{B(CH_2CH_2PMe_2)_3\}]$ (**9**) could not be generated, quantum chemical calculations have been used to elucidate the coordination geometry expected for **5**, **8** and **9**. The calculations support the structure of **5** within the expected limitations of the experimental and theoretical methods and – in spite of the extremely soft coordination sphere of **8** and **9** – are in accord with spectroscopic results for the cage structures.

Key words: Phosphane Ligands, Boron Acceptor Centres, Rhodium(I), Palladium(0) Complexes

Einleitung

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Realisierung von $L_nM \rightarrow M'R_m$-Donor/Akzeptor-Wechselwirkungen (ML_n = elektronenreiches Übergangsmetallkomplex-Fragment, $M'R_m$ = *Lewis*-acide Baugruppe mit Hauptgruppenelementen M') unter Nutzung von Donor/Akzeptor-Chelatliganden des Typs $A\text{-}Y\text{-}CH_2\text{-}D$, $A(Y\text{-}CH_2\text{-}D)_2$ oder $A(Y\text{-}CH_2\text{-}D)_3$ [A = $M'R_n$ (M' = Si, Ge, Sn); Y = O, CH_2; D = PMe_2] [2 – 8] haben wir Anfang der 1990er Jahre auch einen Phosphanliganden mit Bor als Akzeptor eingesetzt [9] und spektroskopische Hinweise auf eine $Rh \rightarrow B$-Wechselwirkung gefunden. Nach der erfolgreichen Synthese von Metallosilatran-Komplexen mit d^{10} Ni(0)-Zentren [12 – 14] wurden die Untersuchungen zur Synthese von Phosphanliganden mit Bor als Akzeptorzentrum trotz der Probleme, die aus der $P \rightarrow B$-Adduktbildung resultieren können, wieder aufgenommen und d^{10} Pd(0)-Zentren als Partner für einen Tripod-Liganden mit B-Akzeptor untersucht. Wir berichten hier über die Synthese neuer Liganden und Studien zum koordinativen Verhalten bei der Kombination mit elektronenreichen (basischen) Rhodium- und Palladium-Komplexfragmenten.

Ergebnisse und Diskussion

Darstellung von Liganden mit P-Donor und B-Akzeptor

Bor besitzt in trigonal planaren Verbindungen des Typs $BX_{3-n}R_n$ (X = Hal, alkyl) auf Grund des Elektronensextetts und der sp^2-Hybridisierung ausgepräg-

0932–0776 / 06 / 0700–0882 $ 06.00 © 2006 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com

te *Lewis*-acide Eigenschaften. Das angestrebte Elektronenoktett wird in den dreibindigen Boranderivaten auf drei verschiedenen Wegen angenähert oder realisiert:

a) Durch Ausbildung von (3z – 2e) Bindungen, z. B. in den Boranen,

b) durch Ausbildung von delokalisierten intramolekularen (p – p)π-Bindungen wie in den Halogenverbindungen BX_3, den Borsäureestern $B(OR)_3$ oder in Bor/Stickstoff-Verbindungen,

c) durch Bildung von *Lewis*-Säure/Base-Addukten mit tetraedrischer Umgebung des Boratoms, z. B. in $H_3B \leftarrow NR_3$, $F_3B \leftarrow OEt_2$ oder BF_4^-.

Die guten Akzeptoreigenschaften machen das Bor in den dreibindigen Vertretern prinzipiell auch zu einem idealen Reaktions- und Bindungspartner für elektronenreiche Metallbasen (z. B. d^8-, d^{10}- oder $d^{10}s^2$-Systeme) und sollten den experimentellen Nachweis von M → B-Wechselwirkungen ermöglichen. Sie erweisen sich allerdings bei der Präparation von borhaltigen Phosphanliganden wegen der inter- oder intramolekularen Adduktbildung mit den anzubindenden R_2P-Donorgruppen als hinderlich. Bei der Komplexierung ist außerdem eine Konkurrenz zwischen den P- und ML_n-Donoren zu erwarten, die u. U. die Realisierung der gewünschten M → B-Wechselwirkung verhindert.

Die Nutzung von BX_3 als Partner für Übergangsmetallkomplexe wurde bereits vor *ca.* 40 Jahren untersucht, allerdings in der Regel mit wenig aussagekräftigen Ergebnissen. So beschreiben Powell und Nöth [15] die Adduktbildung des Wilkinson-Katalysators mit BCl_3 und BBr_3 und geben als Beleg die Verschiebung der CO-Valenzbanden von *ca.* 1950 auf etwa 1990 cm^{-1} an. Eine zusätzliche Bande bei 2098 cm^{-1} im Fall der BBr_3-Umsetzung deutet allerdings auf eine Nebenreaktion unter Bildung eines Rh(III)-Komplexes hin. Mit BF_3 entsteht das erwartete Addukt in aromatischen Lösungsmitteln offenbar nicht, wird aber nach Shriver *et al.* [16 – 18] als $Rh(CO)(PPh_3)_2Cl$ → BF_3-Kombination in 1,2-Dichlorethan gebildet. Wegen der bestehenden Unsicherheiten hinsichtlich der Ausbildung von M → B-Addukten haben wir Liganden konzipiert, bei denen durch sterische Effekte die Bildung der M → B- gegenüber der P → B-Kombination gefördert wird. Dazu bieten sich starre Brücken zwischen P-Donor und B-Akzeptor ebenso an wie die Abschirmung des sauren Zentrums durch eine wieder entfernbare *Lewis*-Base. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Ausnutzung von Käfigeffekten bei der Verwendung von Tripodliganden, die nach Komplexierung eine den Silatranen verwandte Struktur mit intramolekularer M → B-Wechselwirkung begünstigen.

*Darstellung des Liganden $Me_2PC(Me)=C(Me)BMe_2$ (**1**)*

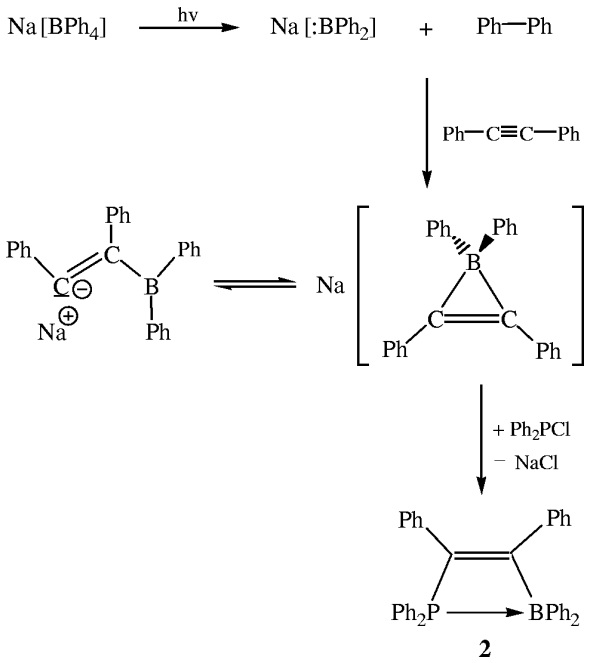
Die Synthese von **1** wird in Anlehnung an die Vorschrift von R. Martin [9] durchgeführt, die sich auf frühere Arbeiten von P. Binger, R. Köster *et al.* [19, 20] stützt. Ziel der erneuten Präparation war außer der Vervollständigung der spektroskopischen Daten (^{13}C) vor allem die Ermittlung der Molekülstruktur durch Röntgenbeugung an Einkristallen, um die erwähnten spektroskopischen Hinweise auf die Rh → B-Wechselwirkung im Komplex $[RhCl(CO)\{Me_2PC(Me)=C(Me)BMe_2\}_2]$ (**5**) abzusichern. Von den beiden Synthesewegen wird der in [8] beschriebene genutzt, da er experimentell einfacher ist und ein reineres Produkt liefert. **1** fällt als E-Isomer an, ein Befund, der auf eine intramolekulare P → B-Wechselwirkung hinweist. Diese wird trotz der in Einklang mit Me_3P → BMe_3 fehlenden $^1J_{BP}$-Kopplung durch die Größe der $^2J_{PH}$-Kopplung von 8,9 Hz sowie durch die Hochfeldverschiebung der ^{11}B- ($\delta_B = 1{,}9$) und die Tieffeldverschiebung der ^{31}P-Resonanz ($\delta_P = -7{,}0$) gegenüber BMe_3 ($\delta_B = 86{,}1$) bzw. Me_2PVi ($\delta_P = -51{,}7$) bestätigt.

Das $^{13}C\{^1H\}$ NMR-Spektrum zeigt eine Entschirmung der beiden olefinischen C-Atome an, wobei die Tieffeldverschiebung des an Bor geknüpften mit $\delta_C = 184{,}0$ sehr groß, die des P-ständigen C-Atoms mit $\delta_C = 122{,}8$ sehr gering ausfällt. Dies wird durch Vergleich mit Daten verwandter Verbindungen deutlich: $H_2C{=}CHBVi_2$ [21]: $\delta_{C\alpha} = 141{,}7$; $\delta_{C\beta} = 138{,}0$; $H_2C{=}CHP(Me)CH_2CH_2PMe_2$ [22]: $\delta_{C\alpha} = 140{,}1$; $\delta_{C\beta} = 125{,}4$.

Die geringe chemische Verschiebung des Signals des P-ständigen C-Atoms in **1** lässt sich durch den Einfluss der P → B-Adduktbildung erklären, welche die übliche (π–p_z)-Wechselwirkung in Vinylboranen weitgehend ausschaltet.

*Darstellung von $Ph_2PC(Ph)=C(Ph)BPh_2$ (**2**)*

2 ist prinzipiell auf einem analogen Weg wie **1** zugänglich [23]. In der vorliegenden Arbeit wurde jedoch eine präparativ einfachere Synthese verwendet, die auf der photolytischen Spaltung von $Na[BPh_4]$ zu $Na[{:}BPh_2]$ und Biphenyl basiert [24]. Da $Na[{:}BPh_2]$ sehr hydrolyseempfindlich ist, müssen Vorstufe und Lösungsmittel sorgfältig getrocknet werden.



Schema 1. Syntheseweg für den Liganden **2**.

Das Diphenylboren-Anion ist isoelektronisch zu Carbenen und sollte daher unter Addition an die CC-Dreifachbindung mit Diphenylacetylen zu dem entsprechenden Boracyclopropen-Derivat reagieren (Schema 1). Das Zielprodukt wird dann durch Ringöffnung mit Diphenylchlorphosphan Ph_2PCl erreicht. Die Umsetzung lässt sich als Eintopf-Reaktion durchführen. Dazu werden äquimolare Mengen $Na[BPh_4]$ und PhC≡CPh in einer Ampulle vorgelegt und mit einem Drittel der molaren Menge Ph_2PCl versetzt. Als Lösungsmittel wird Dimethylether einkondensiert, der die Boracarben-Zwischenstufe stabilisiert und unerwünschte Nebenreaktionen verhindert. Die Ampulle wird unter Vakuum abgeschmolzen und die klare Lösung 72 h mit UV-Licht bestrahlt. Das Reaktionsgemisch wird durch Filtration sowie Einengen auf ein Drittel des ursprünglichen Volumens und erneute Filtration aufgearbeitet. Zur Entfernung der flüchtigen Komponenten wird zuerst das Lösungsmittel abkondensiert und anschließend das Biphenyl so weit wie möglich durch Sublimation im Vakuum entfernt. Das $^{31}P\{^1H\}$ NMR-Spektrum zeigt nur ein Signal bei $\delta_P = -15{,}6$, das auf Grund seiner Lage dem gewünschten Produkt **2** zuzuordnen ist. Allerdings wird bei der MS-Untersuchung deutlich, dass die Reinisolierung durch vollständige Abtrennung des Biphenyls nur mit erheblichem Aufwand und unter Verlusten möglich ist. Deshalb wurde dieser Syntheseweg vorläufig nicht weiter verfolgt.

Die im Gemisch mit Biphenyl ermittelten spektroskopischen Daten beweisen auch für **2** die Bildung des E-Isomers. Dies wird u. a. durch Vergleich des δ_P-Wertes mit den Daten anderer Diphenylvinylphosphane bestätigt: $ViPPh_2$ ($\delta_P = -11{,}7$), *cis*-MeCH=$CHPPh_2$ ($\delta_P = -32{,}7$), *trans*-MeCH=$CHPPh_2$ ($\delta_P = -14{,}2$). Der beobachtete Unterschied wird dem sterischen γ-Effekt zugeschrieben [24]. Mit dem Wert von $-15{,}6$ liegt die Phosphorresonanz von **2** für die *cis*-Anordnung der Substituenten Ph_2B und Ph_2P zwar ungewöhnlich niedrig, findet ihre Erklärung allerdings durch die intramolekulare P → B-Wechselwirkung und die damit verbundene Entschirmung des ^{31}P-Kerns.

*Synthese von $B(OCH_2PMe_2)_3$ (**3**)*

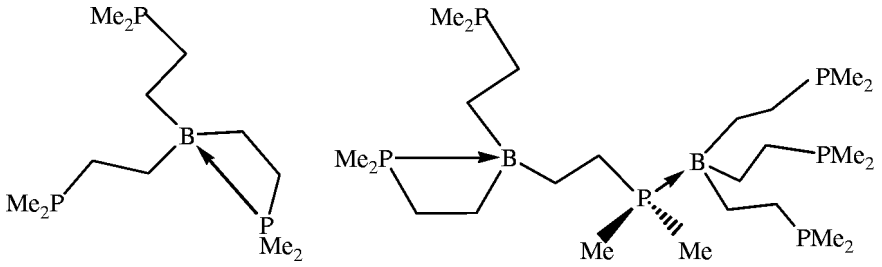
Die Darstellung des Borsäure-tris(dimethylphosphanylmethyl)esters **3** gelingt gemäß Gl. (1) durch Umsetzung von Me_2PCH_2OH mit BBr_3 in Gegenwart von NMe_3 oder günstiger Pyridin als Abfangreagenz für HBr. Die Reaktion wird in einem Schlenk-Kolben durchgeführt, in dem einige ml Pyridin (Überschuss) vorgelegt und auf -25 °C abgekühlt werden. Unter Rühren gibt man dann zunächst BBr_3 und anschließend Me_2PCH_2OH im Molverhältnis 1 : 3 zu. Die Mischung wird 12 h bei Raumtemperatur gerührt, das ausgefallene Pyridiniumsalz [HPy]Br abfiltriert und der Pyridin-Überschuss im Vakuum abkondensiert. Der Borsäureester bleibt als weißer schwerlöslicher Feststoff zurück.

$$\begin{aligned} &BBr_3 + 3\,Me_2PCH_2OH + 3\,C_5H_5N \\ &\rightarrow B(OCH_2PMe_2)_3 + 3\,[C_5H_5NH]Br \end{aligned} \tag{1}$$

Die spektroskopischen Untersuchungen (^1H, ^{13}C, ^{31}P) beweisen die Bildung der gewünschten Verbindung und die Reinheit des Produktes. Die Daten sind im Exp. Teil aufgeführt und entsprechen hinsichtlich der chemischen Verschiebungen und der Kopplungsparameter denen entsprechender Baugruppen (Me_2P, PCH_2, CH_2OB) in bekannten Verbindungen. Da das Akzeptorzentrum Bor seinen Elektronenbedarf durch O → B (p-p)π Wechselwirkung abdecken kann, gibt es erwartungsgemäß keine Anzeichen für eine P → B-Adduktbildung.

*Synthese von $B(CH_2CH_2PMe_2)_3$ (**4**)*

Tris(2-dimethylphosphanylethyl)boran **4** wird durch Addition von Dimethylphosphan (Me_2PH) an Trivi-



Schema 2. Mögliche P → B-Addukte für monomeres und dimeres **4**.

nylboran dargestellt. Das Edukt BVi_3 ist in guter Ausbeute durch Umsetzung von BBr_3 mit nBu$_3$SnVi zugänglich [26]. Dieser Weg ist der alternativen Reaktion von X_3B-Etherat mit Vinyl-Grignard-Reagenz vorzuziehen, die zu BX_nVi_{3-n}-Gemischen mit Ether-Koordination führt. Da BVi_3 in reiner Form zur Polymerisation neigt, wird es zur Aufbewahrung mit Trimethylamin als Addukt $Me_3N \rightarrow BVi_3$ stabilisiert.

Die Addition von Me_2PH wurde photochemisch, mit AIBN als Radikalstarter oder durch Katalyse mit *in situ* erzeugtem $LiPMe_2$ versucht, Verfahren, die sich bei der Reaktion von Vinylsilanen mit Me_2PH bewährt haben [4, 6, 11, 27 – 30]. Wegen der für ViB-Gruppen möglichen Mesomerie [30] gemäß

$$> B{-}CH{=}CH_2 \longleftrightarrow > \overset{\ominus}{B}{=}CH{-}\overset{\oplus}{C}H_2$$

sollte die Addition von $LiPMe_2$ wie bei den VinylSi-Verbindungen entgegen der Regel von Markownikow erfolgen. Die basenkatalysierte Reaktion scheitert jedoch an der bevorzugten Adduktbildung von $[Me_2P]^-$ mit dem *Lewis*-aciden Boran (Gl. (2)), die den Katalysator für die Me_2PH-Addition unwirksam macht.

$$Me_2PLi + BVi_3 \rightarrow Li[BVi_3PMe_2] \qquad (2)$$

Erfolgreich verlaufen dagegen die radikalisch initiierten Additionen von Me_2PH an $Me_3N \cdot BVi_3$ (Gl. (3)).

$$\begin{aligned} & Me_3N \cdot BVi_3 + 3\,HPMe_2 \\ & \xrightarrow{h\nu} Me_3N \cdot B(CH_2CH_2PMe_2)_3 \end{aligned} \qquad (3)$$

In einem typischen Experiment werden zu 6,82 mmol Me_3NBVi_3-Addukt, die in 10 ml Pentan in einer Ampulle vorgelegt wurden, 22,5 mmol Me_2PH kondensiert und das Gemisch in der abgeschmolzenen Ampulle 72 h mit UV-Licht bestrahlt. Bei Verwendung von AIBN als Radikalstarter wird das Eduktgemisch nach Zugabe des AIBN etwa 12 h auf 60 °C erwärmt.

Zur Aufarbeitung werden nach Öffnung der Ampullen unter Vakuum alle flüchtigen Komponenten (Pentan, Überschuss Me_2PH, NMe_3) abkondensiert. Als Produkt erhält man eine farblose, zähflüssige und luftempfindliche Substanz, deren Konsistenz auf das Vorliegen eines Adduktgemisches hinweist. Die NMR-Untersuchung gibt eindeutige Hinweise auf intra- und intermolekulare Wechselwirkungen, die in Lösung an dynamischen Austauschgleichgewichten beteiligt sind und daher zu typischen Signalverbreiterungen und zur Aufhebung der erwarteten Kopplungen führen. Beispiele für mögliche Addukte sind in Schema 2 wiedergegeben.

Abb. 1 zeigt die ^{1}H, ^{13}C{^{1}H}, ^{31}P{^{1}H} und ^{11}B{^{1}H} NMR-Spektren des Produktgemisches. Hinweise auf freie und an Bor koordinierte Me_2P-Gruppen ergeben sich am deutlichsten im Phosphorresonanzspektrum. Es zeigt zwei etwa intensitätsgleiche Signale bei $\delta_P = -3{,}0$ und $-5{,}5$ und damit in einem für P → B-Wechselwirkungen typischen Bereich. Das Auftreten von ebenfalls zwei Signalen bei $\delta_P = -48{,}0$ und $-48{,}4$ spricht für die Bildung von fluktuierenden Dimeren. Die durch Adduktbildung bedingte Tieffeldverschiebung von $\delta_P = -48$ auf etwa -4 ist charakteristisch. An der Adduktbildung sind in Lösung durch sich rasch einstellende Austausch-Gleichgewichte alle Boratome beteiligt, so dass als ^{11}B-Resonanz nur ein sehr breites Signal bei $\delta_B = -14{,}4$ resultiert; die starke Abschirmung des ^{11}B-Kerns im Adduktgemisch gegenüber BMe_3 wird durch eine Hochfeldverschiebung von *ca.* 100 ppm angezeigt. Im ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektrum zeigt sich das dynamische Verhalten ebenfalls in verbreiterten Signalen. So wird die $^1J_{PC}$-Kopplung der benachbarten CH_2-Gruppe nicht aufgelöst und es resultiert ein verbreitertes Signal bei $\delta_C = 29{,}8$. Andererseits ergeben sich für die ^{13}C-Kerne der Me_2P-Substituenten neben der für „freie“ Gruppen typischen $^1J_{PC}$-Kopplung von 15,7 Hz auch verbreiterte, nicht aufgelöste Signale für die P → B-Addukte. Die ^{13}C-Resonanz der B-ständigen CH_2-Gruppe bei $\delta_C = 6{,}1$ weist allerdings eine Quartettstruktur mit $^1J_{BC} \approx 33$ Hz auf. Dass der gewünschte Tripodligand (**4**) im Produktgemisch vorliegt, wird außer durch das

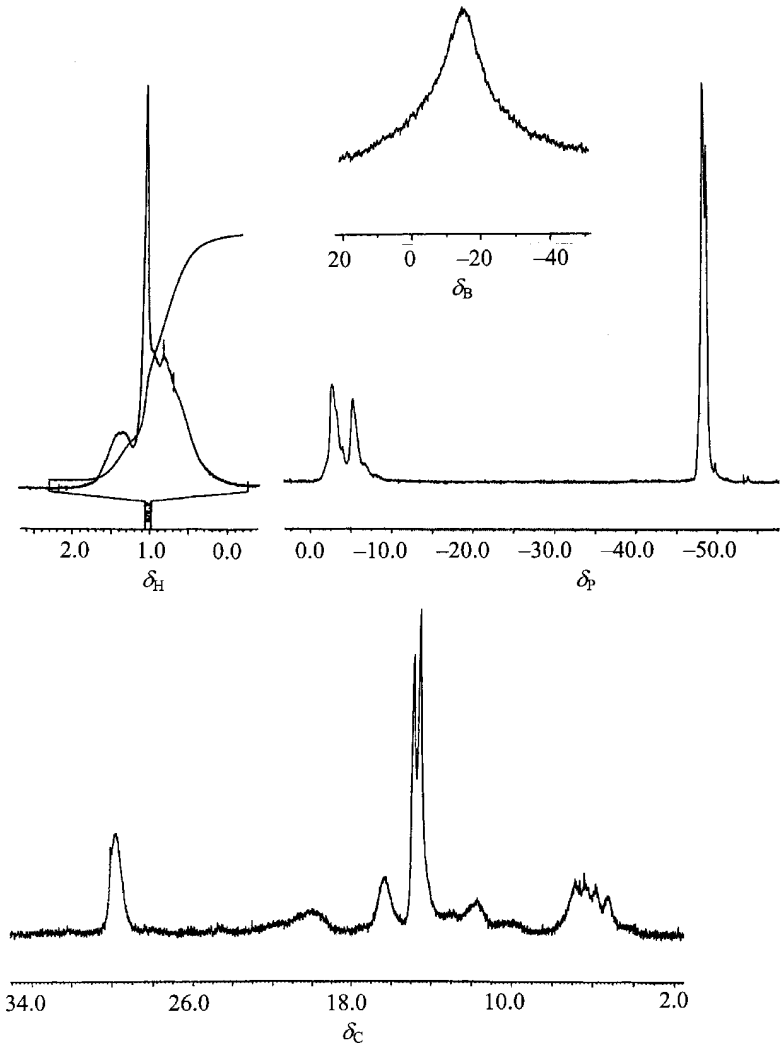


Abb. 1. NMR-Spektren (δ_H, $\delta_B\{^1H\}$, $\delta_P\{^1H\}$, $\delta_C\{^1H\}$) des Adduktgemisches von **4** (verbreiterte Signale zeigen intra- und intermolekulare $Me_2P \rightarrow B$-Addukte und Austauschgleichgewichte an).

Fehlen von Vinyl-Resonanzen im ^{1}H-NMR-Spektrum auch durch den Peak $(M^+ + H)$ mit $m/z = 279$ im EI-Massenspektrum nachgewiesen.

Die Bildung eines Adduktgemisches bei der Synthese von **4** macht die Problematik der Synthese von P-Donor/B-Akzeptorliganden deutlich. Andererseits geben die in Lösung beobachteten Austausch-Gleichgewichte und die erfolgreiche Koordination des Liganden **1** an Rhodium [8] Anlass zur Hoffnung, dass die Addukte durch Komplexbildung aufgelöst werden können. Beispiele für die problemlose Anbindung eines assoziierten Liganden wurden für $(F_3SiCH_2CH_2PMe_2)_n$ mit $n \approx 6$ in früheren Arbeiten dieser Serie beschrieben [5, 13, 27, 28].

Untersuchung des koordinativen Verhaltens der B/P-Liganden 1 und 4

Wie in der Einleitung ausgeführt, war die erneute Darstellung des von R. Martin [9] erstmalig synthetisierten Rhodium(I)-Komplexes Rh(CO)Cl $[Me_2PC(Me)=C(Me)BMe_2]_2$ zur Ermittlung der Molekülstruktur in dieser Arbeit von besonderem Interesse. Daneben sollten weitere Koordinationsversuche von **1** mit $Cp^*Rh(CO)_2$ sowie von **4** mit $Pd(PPh_3)_4$, einem d^{10}-Komplexfragment, unternommen werden.

Darstellung und Molekülstruktur von [Rh(CO)Cl(1)$_2$] **(5)**

5 wird durch Zutropfen einer Lösung des Liganden **1** in Toluol zu einer Toluol-Lösung von

Tab. 1. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in $[RhCl(CO)\{Me_2PC(Me)=C(Me)BMe_2\}_2]$ (**5**).

Rh(1)-P(1)	2,315(7)	Rh(1)-P(2)	2,342(8)
Rh(1)-B(1)	2,97(4)	Rh(1)-B(2)	2,94(3)
	Rh(1)-C(9)	1,584(9)	
	Rh(1)-Cl(1a)	2,512(7)	
P(1)-C(1)	1,805(11)	P(2)-C(5)	1,796(10)
P(1)-C(2)	1,788(12)	P(2)-C(6)	1,765(11)
P(1)-C(3)	1,801(11)	P(2)-C(7)	1,765(10)
B(1)-C(5)	1,54(4)	B(2)-C(1)	1,68(3)
B(1)-C(6)	1,62(4)	B(2)-C(2)	1,56(3)
B(1)-C(7)	1,67(4)	B(2)-C(3)	1,62(3)
	C(9)-O(1)	1,20	
P(1)-Rh(1)-B(1)	105,1(8)	P(2)-Rh(1)-B(2)	107,1(6)
P(1)-Rh(1)-C(9)	92,4(3)	P(2)-Rh(1)-C(9a)	90,9(3)
P(1)-Rh(1)-P(1a)	180	P(2)-Rh(1)-P(2a)	180
P(1)-Rh(1)-Cl(1a)	86,9(2)	P(2)-Rh(1)-Cl(1)	86,1(2)
P(1)-Rh(1)-B(1a)	74,9(8)	P(2)-Rh(1)-B(2a)	72,9(6)
B(1)-Rh(1)-C(9)	87,9(8)	B(2)-Rh(1)-C(9a)	88,4(6)
B(1)-Rh(1)-B(1a)	180	B(2)-Rh(1)-B(2a)	180
B(1)-Rh(1)-Cl(1a)	95,1(8)	B(2)-Rh(1)-Cl(1)	92,4(5)
C(9)-Rh(1)-P(1a)	87,6(3)	C(9a)-Rh(1)-P(2a)	89,1(3)
C(9)-Rh(1)-B(1a)	92,1(8)	C(9a)-Rh(1)-B(2a)	91,6(6)
	C(9)-Rh(1)-Cl(1a)	176,9(4)	
P(1a)-Rh(1)-Cl(1a)	93,1(2)	P(2a)-Rh(1)-Cl(1)	93,9(2)
B(1a)-Rh(1)-Cl(1a)	84,9(8)	B(2a)-Rh(1)-Cl(1)	87,6(5)
	C(5)-B(1)-Rh(1)	93,8(17)	
	C(6)-B(1)-Rh(1)	95,3(17)	
	C(7)-B(1)-Rh(1)	95,2(17)	

Verwendete Symmetrieoperation: a: $-x, -y, -z$.

$[Rh(CO)_2Cl]_2$ gewonnen. Das Produkt fällt als hellgelber, sauerstoff- und hydrolyseempfindlicher Feststoff an. Wie bereits erwähnt, ergeben sich für **5** aus den spektroskopischen Daten sichere Hinweise auf Donor/Akzeptor-Wechselwirkungen zwischen Rhodium und Bor. So liegt z. B. die ^{31}P-Resonanz mit $\delta_P = 22{,}3$ bei tieferem Feld als die aller anderen bisher untersuchten Rh(I)-Phosphankomplexe. Dieser Befund lässt sich als Folge von Rh → B-Wechselwirkungen interpretieren, die zum Abfluss von Elektronendichte auf das Boratom führen und den Elektronenbedarf des Rhodiumatoms im Vergleich zu Komplexen des Typs $[Rh(CO)Cl(PR_3)_2]$ erhöhen. Daraus resultiert eine zusätzliche Entschirmung des ^{31}P-Kerns.

Die Koordinationsverschiebung gegenüber **1** fällt mit $\Delta\delta_P = 29{,}3$ nicht besonders hoch aus; allerdings ist zu diesem Betrag im Vergleich zu einem „freien" Phosphan, z. B. PMe_3, die durch die P → B-Adduktbildung bedingte Tieffeldverschiebung der ^{31}P-Resonanz zu addieren, so dass insgesamt ein $\Delta\delta_P(\text{theor.}) > 90$ resultiert. Bei dem Komplex $[Rh(CO)Cl(PMe_3)_2]$ wird ein $\Delta\delta_P = 48{,}3$ beobachtet [9].

Der Ladungsdichteabfluss wird auch im IR-Spektrum von **5** angezeigt, in dem die CO-Valenzbande

Tab. 2. Mittelwerte ausgewählter Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] der beiden zentrosymmetrischen Moleküle in der fehlgeordneten Struktur von **5** und Vergleichsdaten von $[Rh(CO)Cl(Me_2PCH_2CH_2)_2SiR_2]_2$[a] {R = F(**I**), Me(**II**)} mit quadratisch planarer Koordination des Rhodiums [1].

Atome	**5**	I	II
Rh-P	2,329	2,309(3)	2,304(2)
Rh-B	2,955	–	–
Rh-CO	1,584	1,795(15)	1,824(4)
Rh-Cl	2,512	2,357(3)	2,369(2)
C-O	1,198	1,177(14)	1,114(5)
P-Rh-B	106,1/73,9	–	–
P-Rh-Cl	86,5/93,1	88,4(1)	89,2(1)
P-Rh-CO	91,7/88,4	91,8(4)	90,9(1)
B-Rh-CO	88,2/91,9	–	–
B-Rh-Cl	93,8/88,4	–	–
OC-Rh-Cl	176,9/3,1	176,2(4)	178,8(2)

[a] **I** und **II** sind Zweikernkomplexe.

im Vergleich zu $[Rh(CO)Cl(PR_3)_2]$-Verbindungen [1] um *ca.* 20 cm^{-1} zu höheren Frequenzen verschoben ist. Schließlich spricht auch die vergleichsweise niedrige ^1J(RhP)-Kopplung von 107,0 Hz für die diskutierten elektronischen Änderungen gegenüber den Vergleichskomplexen mit typischen Kopplungen von 113 – 119 Hz.

Die besondere Elektronenstruktur von **5** sollte sich natürlich auch in den Bindungsparametern der Molekülstruktur widerspiegeln. Die zur Strukturaufklärung unternommene Züchtung von Einkristallen erwies sich als überraschend schwierig. Wegen der geringen Löslichkeit fiel das Produkt in der Regel in zu kleinen Kristallen aus. Ausreichend große Einkristalle wurden schließlich aus einer nicht gesättigten Toluol-Lösung von **5** nach Überschichtung mit Pentan im Mischbereich der Lösungsmittel erhalten.

Der Einkernkomplex **5** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit zwei zentrosymmetrischen Molekülen in der Elementarzelle. Die Struktur ist fehlgeordnet, indem sich zwei zentrosymmetrische Moleküle mit sehr ähnlicher van der Waals-Oberfläche in der Packung der Kristallstruktur überlagern. Neben dem Rhodiumatom auf dem Inversionszentrum gehören C(9), O(1) und Cl(1) beiden überlagerten Molekülen an; der Rest ist über die P- und B-Seite fehlgeordnet.

Da sich diese Fehlordnung auf die Bindungslängen und -winkel des Komplexgerüstes nur geringfügig auswirkt, können die Mittelwerte der Abstände Rh–P bzw. Rh–B sowie die Winkel in der Umgebung von Rh, P und B als Basis für die Diskussion der Elektronenstruktur genutzt werden. Abb. 2 gibt die Molekülstruk-

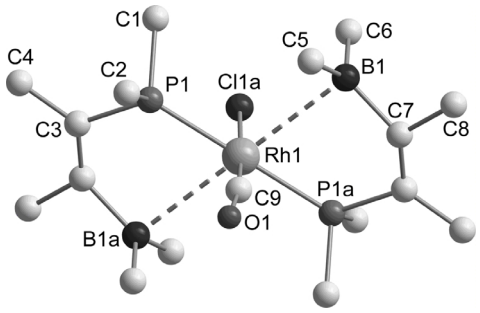


Abb. 2. Molekülstruktur von **5** (ohne H-Atome).

tur (ohne H-Atome) mit der Atomnummerierung für eines der beiden Moleküle wieder. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 1, die Kristalldaten sowie Einzelheiten zur Datensammlung und Strukturlösung sind in Tab. 5 (Exp. Teil) zusammengefasst. Tab. 2 enthält Mittelwerte der beiden unabhängigen zentrosymmetrischen Moleküle und Vergleichsdaten der Komplexe $[Rh(CO)Cl(PMe_2CH_2CH_2)_2SiR_2]_2$ [R = F(**I**), Me(**II**)] [1], um die durch die Rh → B-Wechselwirkungen verursachten Parameteränderungen deutlich zu machen.

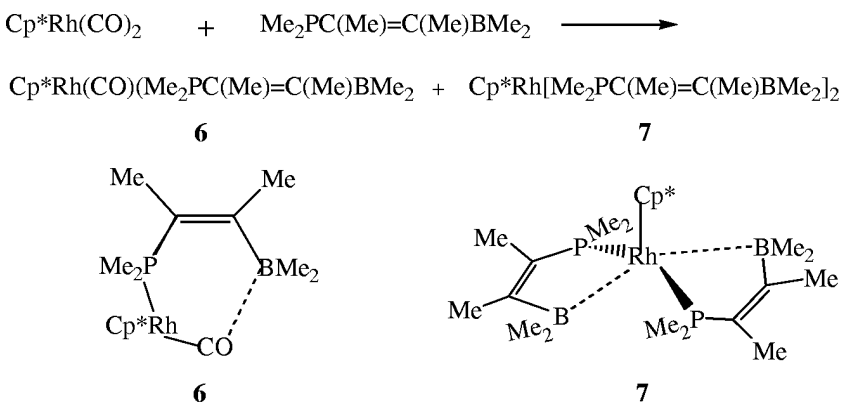
Die Phosphangruppen in **5** nehmen am Rhodium *trans*-Positionen ein, so dass sich für die Geometrie der Donor-Atome P(1), P(1a), Cl(1) und C(9a) wie üblich eine leicht verzerrte quadratisch-planare Anordnung ergibt. Bezieht man die Akzeptoratome B(1) und B(1a) mit schwacher Rh → B-Wechselwirkung in die Koordinationsgeometrie ein, so resultiert für das Rh in beiden Molekülen eine verzerrt oktaedrische Umgebung mit P(1)-Rh(1)-B(1a) bzw. P(2)-Rh(1)-B(2a) Winkeln von jeweils 74,9(8) bzw. 72,9(6)° und mit Rh(1)-B(1)- bzw. Rh(1)-B(2)-Abständen von 2,97(4) bzw. 2,94(3) Å. Die Winkel am Rh in den Ebenen P-B-P(a)-B(a), P-Cl(1a)-P(a)-C(9) und B-Cl(1a)-B(a)-C(9) addieren sich generell zu 360°, die beiden letzten stehen angenähert senkrecht auf der ersten, bilden wegen des größeren Abstandes Rh(1)-B aber miteinander spitze Winkel von 74,9(8) bzw. 72,9(6)° für die Moleküle (1) bzw. (2). Da die freie Drehbarkeit der borhaltigen Fragmente um die Achsen C(3)-P(1) bzw. C(3)-P(2) auch nach der P → Rh-Koordination im Prinzip erhalten bleibt, lässt sich die gefundene Struktur als Hinweis auf attraktive Donor/Akzeptor-Wechselwirkungen Rh → B interpretieren, obwohl die Abstände Rh(1)-B mit im Mittel 2,955 Å größer sind als die Summe der van der Waals – Radien (*ca.* 2,7 Å). Im d^8-System des Rhodium(I) stehen im $d_z{}^2$-Orbital zwei Elektronen für die Donorbindungen zu den beiden *trans*-ständigen Boratomen zur Verfügung, so dass die Baugruppe B–Rh–B als (3z-2e)-Bindung beschrieben werden kann. Aus dem Vergleich der Daten von **5** mit Bindungslängen in den Vergleichskomplexen **I** und **II** ergeben sich deutliche Unterschiede in den Gruppen Rh-P, Rh-CO, RhC-O und Rh-Cl. Allerdings stimmen die Summen Rh-CO + RhC-O = 2,782 Å bzw. Rh-CO + RhCl = 4,097 Å in Anbetracht der Fehlordnung in **5** überraschend gut überein. Dagegen ist der um *ca.* 0,02 Å erhöhte Rh-P Abstand in **5** sicher dem Ladungsdichteabfluss vom Rhodium zu den beiden Borzentren zuzuschreiben. Ein Beweis für die bindende Rh → B-Wechselwirkung ergibt sich auch aus den in Tab. 1 aufgeführten Winkeln Rh(1)-B(1)-C(5,6,7) von etwa 95°, die eine deutliche Verzerrung der trigonal-planaren Struktur in Richtung auf eine tetraedrische Borumgebung anzeigen. Um die angegebene Deutung zu stützen, wurde die Struktur der Verbindung **5** quantenchemisch berechnet (s. unten).

Umsetzung von $Cp^*Rh(CO)_2$ mit **1**

Die Basizität von $CpML_2$- bzw. Cp^*ML_2-Komplexen (M = Rh, Ir; L = CO, PR_3) wird u. a. durch die Bildung von Addukten des Typs $CpML_2 \cdot HgCl_2$ belegt [30 – 33].

Die Reaktion von $Cp^*Rh(CO)_2$ mit **1** liefert unter sukzessivem Austausch der CO-Liganden ein Gemisch aus Mono- und Disubstitutionsprodukt **6** und **7** (Schema 3). Dabei führt die Abspaltung des ersten CO zu einer Verstärkung der zweiten Rh–CO-Bindung [33] und erschwert die weitere Eliminierung. **6** zeigt im $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum ein Dublettsignal bei $\delta_P = 20{,}1$ mit $^1J_{RhP} = 137{,}5$ Hz. In **7** sind die beiden P-Atome – möglicherweise infolge einer geringfügigen Rotationsbehinderung des Cp*-Liganden durch die in Richtung der Rh–Cp*-Achse weisenden Methylsubstituenten – chemisch und magnetisch nicht mehr äquivalent, so dass zwei Dublettsignale bei $\delta_P = 8{,}7$ bzw. 8,5 mit $^1J_{RhP} = 134{,}0$ bzw. 136,4 Hz resultieren. Für **6** ergibt sich eine mit **5** vergleichbare Tieffeldverschiebung von $\Delta\delta_P = 27{,}1$, wobei hier wie bei **5** die theoretische Gesamtverschiebung gegenüber der Resonanz von PMe_3 etwa 90 ppm beträgt.

Die CO-Valenzbande von **6** wird bei 1856 cm^{-1} beobachtet und ist mit einer direkten Rh → B-Koordination nicht vereinbar. Eine schlüssige Deutung der Befunde ergibt sich, wenn man eine Adduktbildung des Me_2B-Substituenten mit dem Sau-



Schema 3. Mögliche Koordinationsgeometrien in **6** bzw. **7**.

erstoffatom des CO-Liganden postuliert (Schema 3). Solche Addukte sind mit AlX_3-Verbindungen als *Lewis*-Säuren bekannt [34]. Die beobachtete Entschirmung des ^{31}P-Kerns ist dann durch eine Ladungsdichte-Verschiebung entlang der Verknüpfungslinie P–Rh–C–O–B bedingt. Sauerstoff/Bor-Wechselwirkungen sind nicht ungewöhnlich und wurden z. B. in Oxidationsprodukten von Liganden des Typs $Ph_2PC(R)=C(R)BR_2$ durch Röntgenbeugung an Einkristallen nachgewiesen [35].

Leider führten Versuche zur Isolierung von Einkristallen der Verbindungen **6** und **7** nicht zum Ziel. Bei **7** fallen die Koordinationsverschiebungen $\Delta\delta_P$ mit 15,7 und 15,5 geringer aus; Gesamtverschiebungen in der Größenordnung von fast 80 ppm sprechen allerdings für schwache Wechselwirkungen zwischen Rh und B. Eine Klärung der offenen Fragen lässt sich evtl. durch Änderung der sterischen Verhältnisse (Ersatz von Cp* durch Cp) und Nutzung des flexibleren Liganden $Me_2PCH_2CH_2BMe_2$ herbeiführen.

Umsetzung des d^{10}-Komplexes Pd(PPh$_3$)$_4$ mit B(CH$_2$CH$_2$PMe$_2$)$_3$ **(4)**

$Pd(PPh_3)_4$ lässt sich mit einem Überschuss des Liganden **4** – nach Aussage des $^{31}P\{^1H\}$ NMR-Spektrums des Reaktionsgemisches – offenbar zu den Einkernkomplexen $B(CH_2CH_2PMe_2)_3Pd$ (**8**) bzw. $B(CH_2CH_2PMe_2)_3Pd \leftarrow PPh_3$ (**9**) und dem PPh_3-Addukt $Ph_3P \rightarrow B(CH_2CH_2PMe_2)_3$ (**10**) sowie freiem PPh_3 umsetzen.

$$\begin{aligned} &Pd(PPh_3)_4 + B(CH_2CH_2PMe_2)_3 \\ &\rightarrow B(CH_2CH_2PMe_2)_3Pd\,(\mathbf{8}) \text{ oder} \\ &B(CH_2CH_2PMe_2)_3Pd \leftarrow PPh_3\,(\mathbf{9}) + Ph_3P \\ &\rightarrow B(CH_2CH_2PMe_2)_3\,(\mathbf{10}) + 2PPh_3 \end{aligned} \tag{4}$$

Die ^{31}P-NMR-Untersuchung des Produktgemisches bestätigt die Bildung des Palladiumkomplexes **9** mit $\delta_P\{^1H\} = 3{,}9$ für die an Palladium gebundenen P-Atome des Tripodliganden und $\delta_P\{^1H\} = 31{,}8$ für das durch das Quadrupolmoment des Bors und Addukt-Gleichgewichte stark verbreiterte Signal des Triphenylphosphans. Das vollständige Fehlen von auflösbaren Kopplungen im ^{1}H-entkoppelten Phosphorresonanzspektrum zeigt, dass die mögliche Bildung von Mehrkernkomplexen unterbleibt und praktisch ausschließlich der „Käfigkomplex“ **8** sowie **9** als thermodynamisch günstigste Kombinationen entstehen. Als Alternative zu **9** ist prinzipiell auch ein Derivat mit PR_3/Bor-Koordination von **8** (Typ **11** in Abb. 3) in Betracht zu ziehen, aber viel weniger wahrscheinlich (s. Abschnitt „Quantenchemische Rechnungen“).

8 weist eine Koordinationsverschiebung von $\Delta\delta_P = 52{,}3$ für die nicht an der P → B-Adduktbildung beteiligten Me_2P-Gruppen des Liganden auf. Diese Verschiebung ist ebenso wie die Bildung der Käfigstruktur ein Indiz für die erwartete Donor/Akzeptor-Wechselwirkung zwischen Palladium und Bor. Das freigesetzte PPh_3 reagiert mit dem Ligand-Überschuss zu dem Addukt $Ph_3P \rightarrow B(CH_2CH_2PMe_2)_3$ (**10**) und verhindert so die intramolekulare Adduktbildung des Überschusses von **4**, so dass die Resonanz für die freien Me_2P-Gruppen von **10** als scharfes Signal bei $\delta_P\{^1H\} = -48{,}4$ erscheint. Die ^{31}P-Resonanz des an Bor gebundenen PPh_3 in **10** findet sich bei $\delta_P\{^1H\} = -2{,}9$.

Die Auftrennung des Reaktionsgemisches zur Isolierung der neuen Pd-Komplexe **8** und **9** war bisher nicht möglich; als einzige Komponente ließ sich unter großen Verlusten durch Sublimation im Vakuum das nicht gebundene Triphenylphosphan abtrennen. Die spektroskopischen Daten der Komponenten **9**

Tab. 3. Berechnete Bindungslängen [Å] und Wiberg Bond Indizes (B3LYP/6-31G*/LANL2DZ).

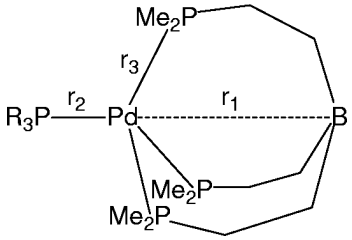
PR_3	Bindungslängen [Å]			Wiberg Bond Index		
	Pd-B (r_1)	Pd-PR_3 (r_2)	Pd-PMe_2R (r_3)	Pd-B (r_1)	Pd-PR_3 (r_2)	Pd-PMe_2R (r_3)
–	2,6478	–	2,3849	0,2519	–	0,3129
PH_3	3,1060	2,4374	2,4001	0,1401	0,2327	0,2725
PMe_3	3,1529	2,4398	2,3990	0,1382	0,2546	0,2724
PPh_3	3,2293	2,4797	2,4160	0,1201	0,2338	0,2689

und **10** konnten auf der Basis der $^{31}P\{^1H\}$ Parameter versuchsweise zugeordnet werden (s. Exp. Teil). Sie stehen mit der für **9** erwarteten Struktur im Einklang, für die sich auch durch quantenchemische Rechnungen die niedrigste Totalenergie ergibt (s. unten). Versuche zur Züchtung von Einkristallen waren bisher erfolglos, so dass die Aufklärung der Molekülstruktur noch aussteht. Auf Grund der spektroskopischen Daten dürfte jedoch eine ähnliche Struktur vorliegen wie in dem früher beschriebenen Nickelkomplex $FSi(CH_2CH_2PMe_2)_3Ni \leftarrow PPh_3$: $\delta_P\{^1H\} = -11{,}3$ (Me_2P-Gruppen), 39,9 (PPh_3) [13].

Quantenchemische Rechnungen

Um die Bindungsverhältnisse an den Übergangsmetallzentren Rhodium und Palladium bzw. am Borzentrum einschätzen zu können, wurden der Komplex **5** sowie verschiedene $[B(CH_2\text{-}CH_2PMe_2)_3Pd]$–$PR_3$-Komplexe mit Hilfe des DFT-Funktionals B3LYP unter Verwendung des Basissatzes 6-31G(d) für C, H, P und B sowie des Pseudopotentials LANL2DZ für die Übergangsmetalle in monomeren Einheiten in der Gasphase quantenchemisch berechnet. Dazu wurde das Programmpaket GAUSSIAN 03 [36] benutzt. Die Geometrieoptimierungen verlaufen in der Regel sehr langsam, da die schwachen Wechselwirkungen um die Übergangsmetallzentren zu geringen Bindungsordnungen und daher zu sehr flachen Energiehyperflächen führen (s. unten). Wichtige Kenngrößen für die Metall-Element-Wechselwirkungen sind dabei die Längen der Pd-P und Pd-B-Bindungen sowie die jeweiligen Wiberg Bond Indizes [37], die nach der NBO-Methode in der NAO-Basis (NBO Version 3,1) mit GAUSSIAN 03 [38] ermittelt wurden.

Der Rhodium-Komplex **5** ist im Kristall durch kurze Rh-P-Abstände [2,315(7) und 2,342(8) Å] und lange Rh-B-Bindungen [2,97(4) und 2,94(3) Å] gekennzeichnet (vgl. Abb. 2 und Tab. 1). Die berechnete Gasphasenstruktur, die auf Grund der flachen Hyperfläche unsymmetrisch berechnet wurde, zeigt mit Rh-P-Abständen von 2,390 und 2,371 Å sehr ähnliche Werte wie im Kristall, während die Rh-B-Bindungen



Schema 4. Käfigformel für $R_3P\text{-}Pd(PMe_2CH_2CH_2)_3B$ (R = Ph: Komplex **9**).

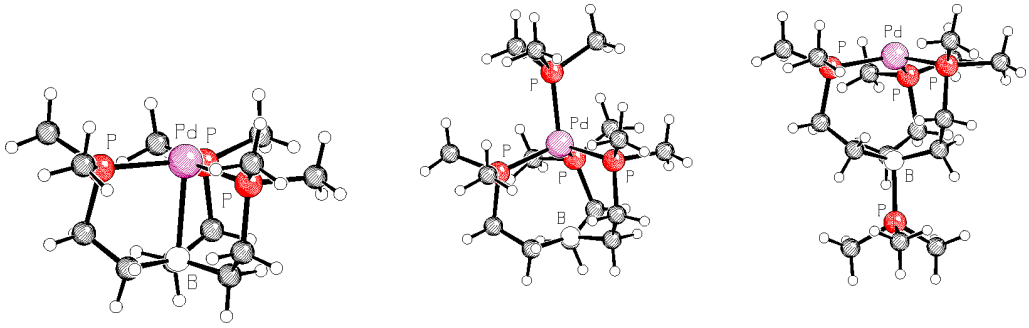
mit 3,123 und 3,273 Å etwas länger als im Kristall gefunden werden. Dies kann zum einen auf Packungseffekte im Festkörper, zum anderen auf methodische Einflüsse des gewählten Funktionals und des Basissatzes zurückgeführt werden. Die Wiberg Bond Indizes (Rh-P: 0,436, 0,424 und Rh-B: 0,060, 0,088) lassen die geringen Bindungsordnungen der Rhodium-Umgebung, insbesondere jedoch die der Rh-B-Wechselwirkung deutlich erkennen.

Für die Pd-B-Komplexe wurde eine Reihe von Berechnungen durchgeführt, bei denen als Grundsystem das Käfigmolekül **8** und Komplexe mit zusätzlicher Phosphan-Koordination am Palladium (Typ **9**) bzw. am Borzentrum (Typ **11**) untersucht wurden (Schema 4, Tab. 3, Abb. 3). Das Grundsystem mit einer kurzen Pd → B Donorbindung ($r_1 = 2{,}648$ Å) und Pd–P Bindungslängen von 2,385 Å wird bei der Koordination von PR_3 am Pd deutlich verändert: Die Pd-B Abstände werden auf $r_1 = 3{,}106 - 3{,}229$ Å erhöht. Die Pd–P Bindungen sind mit $r_3 = 2{,}400 - 2{,}416$ Å (Wiberg Bond Indizes *ca.* 0,27) deutlich stärker.

Die Koordination eines zusätzlichen PH_3-Liganden am Palladium (Abstand $r_2 = 2{,}437$ Å, Wiberg Bond Index 0,233), der schwächer gebunden ist als die drei Phosphorzentren des Tripod-Liganden, führt wegen des Raumanspruchs der tetraedrischen Umgebung zu einer Abschwächung der Pd-B-Wechselwirkung ($r_1 = 3{,}106$ Å; Wiberg Bond Index 0,140) (Tab. 4). Das im Vergleich zu PH_3 elektronenreichere Trimethylphosphan bewirkt nur noch eine geringfügige – wahrscheinlich sterisch bedingte – Verlängerung des Pd–B Abstandes ($r_1 = 3{,}153$ Å). Auch die Wiberg Bond In-

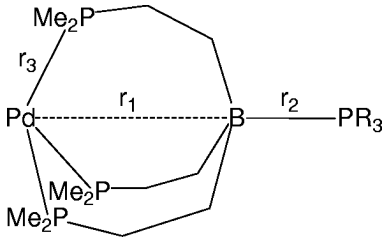
PR_3	Bindungslängen [Å]			Wiberg Bond Index		
	Pd-B (r_1)	B-PR_3 (r_2)	B-PMe_2R (r_3)	Pd-B (r_1)	B-PR_3 (r_2)	B-PMe_2R (r_3)
PH_3	2,6870	$> 4,5$	2,3815	0,2339	0,0006	0,3152
PMe_3	3,5356	2,0804	2,3520	0,0131	0,8448	0,3449
PPh_3	2,6831	$> 4,8$	2,3842	0,2357	0,0002	0,3151

Tab. 4. Bindungslängen [Å] und Wiberg Bond Indizes für das in Schema 5 angegebene Modell (B3LYP / 6-31G* / LANL2DZ).



8 **9** **11**

Abb. 3. Berechnete Molekülstrukturen für den Komplex **8** aus Ligand **4** mit Palladium(0), mit zusätzlichem PMe_3-Liganden am Pd-Zentrum (Typ **9** mit PMe_3 statt PPh_3) und mit zusätzlichem PMe_3-Liganden am Boratom **11** (B3LYP/6-31G*/LANL2DZ-Geometrieoptimierungen).



Schema 5. Käfigformel für PR_3-Addukt am Boratom des Käfigmoleküls **8**.

dizes reflektieren eine mit dem sterischen Anspruch von PR_3 zunehmende Verlängerung des Pd-B Abstandes. Insgesamt sind die zusätzlich mit **8** kombinierten Phosphanliganden nur schwach an das Palladiumatom gebunden: So beträgt die ohne Berücksichtigung des Basis-Satz-Superpositions-Fehlers (BSSE) berechnete Reaktionsenthalpie nur $-3{,}4$ kcal/mol (PH_3) bzw. $-3{,}9$ kcal/mol (PMe_3) und ist für PPh_3 mit $+17{,}8$ kcal/mol endotherm.

Zusätzlich wurde auch die Koordination eines einzähnigen Phosphanliganden PR_3 an das Borzentrum der Grundstruktur **8** rechnerisch untersucht (Schema 5, Tab. 4; Abb. 3). Hier konnte nur im Fall des Trimethylphosphans ein Minimum auf der Energiehyperfläche lokalisiert werden (B-PMe_3-Abstand 2,080 Å, Wiberg Bond Index 0,845); der Pd-B-Abstand vergrößert sich erwartungsgemäß ($r_1 = 3{,}536$ Å) gegenüber dem Grundkörper **8**. Allerdings wird dieser Komplex **11** um 21,7 kcal/mol energiereicher als der mit Pd-PMe_3-Koordination berechnet. Trotz des kurzen B-P-Abstandes dürfte es sich also um eine labile, endotherme Verbindung handeln. Für die vergleichbaren B-PH_3 und B-PPh_3-Komplexe findet man keine Mimima; d. h. für die Gasphase ergibt die Rechnung eine Dissoziation ohne Aktivierungsbarriere zu van der Waals-Komplexen mit B-Phosphan-Abständen $r_2 > 4{,}5$ Å.

Wie gezeigt geben diese quantenchemischen Berechnungen im Detail das elektronische Wechselspiel zwischen den beteiligten Donor- und Akzeptorzentren an diesem auf der Grundlage besonders schwach ausgeprägter Wechselwirkungen gebildeten Komplex wieder. Bindungslängen und Bindungsordnungen reagieren hier besonders sensibel auf kleine Änderungen und ermöglichen somit ein tieferes Verständnis der in diesen Komplexen verwirklichten Elektronenstruktur.

Diskussion

Die Reaktionen der P-Donor/B-Akzeptor-Liganden **1** mit $[RhCl(CO)_2]_2$ bzw. **4** mit $[Pd(PPh_3)_4]$ führen zu den Phosphankomplexen **5** bzw. **8** und/oder **9**,

für die Strukturparameter und spektroskopische Daten (**5**) bzw. Koordinationseffekte im $^{31}P\{^1H\}$ NMR-Spektrum (**9**) eindeutige Beweise bzw. Hinweise auf die Beteiligung der Boratome an der Koordinationssphäre der Metalle Rh(I, d^8) bzw. Pd(0, d^{10}) liefern. Von besonderem Interesse ist das „Metalloboratran"-System **8** (vgl. Metallosilatran-Komplexe [12, 13]), für das sich aus quantenchemischen Rechnungen eine überraschend kurze Pd → B-Bindung durch das Käfigmolekül ergibt (s. Tab. 3, Abb. 3). Die erzielten Ergebnisse bedürfen der weiteren Absicherung, lassen aber für geeignete Kombinationen von P/B-Liganden mit d^8- und d^{10}-Zentralatomen interessante Strukturen und evtl. überraschende katalytische Eigenschaften erwarten.

Experimenteller Teil

Allgemeine Arbeitstechniken

Wegen der Luft- und Hydrolyseempfindlichkeit der meisten eingesetzten und synthetisierten Verbindungen werden sämtliche Arbeiten im Hochvakuum (10^{-3} mbar) oder unter Argonatmosphäre mit Hilfe der Schlenk-Technik in trockenen und sauerstofffreien Lösungsmitteln durchgeführt. **IR-Spektren**: Spektrometer 683 (Fa. Perkin-Elmer), FTIR-Spektrometer IFS 48 (Bruker); KBr-Zellen, kapillare Schichtdicke. **NMR-Spektren** (AC 200, Bruker): ^1H: (200,13 MHz); ^{13}C: (50,32 MHz); ^{31}P: (81,01 MHz); ^{11}B: (64,167 MHz). **Bezugsstandards**: TMS (^1H); C_6D_6, $CDCl_3$ (^{13}C); $P(OMe)_3$ (^{31}P); $BF_3 \cdot OEt_2$ (^{11}B). **Massenspektren**: CH 5 (Varian-MAT).

Ausgangsverbindungen

Folgende Substanzen sind im Handel erhältlich und müssen, falls erforderlich, vor der jeweiligen Synthese gereinigt werden:

Azoisobuttersäurenitril (AIBN), Bortribromid, Bortrifluorid-Diethyletherat, *n*-Butyllithium (1,6 m in *n*-Hexan), Diphenylchlorphosphan, Kalium-tetraphenylborat, Lithiumaluminiumhydrid, Magnesiumspäne, Methylchlorid, Natriumhydrid, Pentamethylcyclopentadien, Diphenylacetylen, Phosphortrichlorid, Propin, $Pd(PPh_3)_4$, Pyridin, $[RhCl(CO)_2]_2$, Thiophosphorylchlorid, *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat, Tri-*n*-butylphosphan, Trimethylamin, Vinylchlorid, Zinntetrachlorid, Lösungsmittel.

Die Edukte Dimethylchlorphosphan [39], Dimethylphosphan [40], Trimethylboran [41], Trivinylboran [26], Lithium(pentamethyl)cyclopentadienid [42], $Cp^*Rh(CO)_2$ [43] wurden nach gegebenenfalls modifizierten Literatur- oder Arbeitskreisvorschriften dargestellt.

Darstellung der Phosphanliganden mit Bor als Akzeptoratom

2-Dimethylboranyl-3-dimethylphosphanyl-but-2-en, $Me_2BC(Me)=C(Me)PMe_2$ (**1**) [9]

Die Synthese erfolgt unter Argon als Schutzgas in Ether nach einem von R. Martin optimierten Literaturverfahren [8] durch Umsetzung von 11,8 g (100,0 mmol) $Na[Me_3B\text{-}C{\equiv}CMe]$ mit 9,9 g, (102,6 mmol) Me_2PCl und liefert das gewünschte Produkt **1** in mäßiger Ausbeute (2,6 g, 16,7 mmol, 16,7 %, bezogen auf $Na[BMe_3H]$). Es dient zur erneuten Darstellung des Rh(I)-Komplexes $RhCl(CO)[Me_2BC(Me){=}C(Me)PMe_2]_2$ (**5**).

^{1}H NMR: δ_H = 0,3 (d, $^3J_{PH}$ = 22,8 Hz, B*Me*$_2$); 0,8 (d, $^2J_{PH}$ = 8,9 Hz, P*Me*$_2$); 1,4 (dq, $^3J_{PH}$ = 10,7 Hz, $^5J_{HH}$ = 0,8 Hz, *Me*(PMe_2)C=); 1,7 (dq, $^4J_{PH}$ = 3,7 Hz, $^5J_{HH}$ = 0,7 Hz, *Me*(BMe_2)C=); ***$^{13}C\{^1H\}$ NMR***: δ_C = 184,0 (br durch Quadrupolmoment des B), $Me_2B(Me)C$=); 122,8 (d, $^1J_{PC}$ = 48,5 Hz, $Me_2P(Me)C$=); 15,3 (d, $^2J_{PC}$ = 51,3 Hz, $Me_2P(Me)C$=); 9,2 (dq, $^3J_{PC}$ = 59,8 Hz, $^2J_{BC}$ = 2,2 Hz, $Me_2B(Me)C$=); 6,9 (d, $^2J_{PC}$ = 7,2 Hz, P*Me*$_2$); 5,5 (Kopplungen wegen Breite des Signals nicht aufgelöst); ***$^{11}B\{^1H\}$ NMR***: δ_B = 1,9 (s, *B*Me_2).

1,2-Diphenyl-1-diphenylboranyl-2-diphenylphosphanylethen $Ph_2B(Ph)C{=}C(Ph)PPh_2$ (**2**)

4,76 g (14,0 mmol) Natriumtetraphenylborat, 2,5 g (14,0 mmol) Diphenylacetylen und 1,03 g (4,67 mmol) Ph_2PCl werden in 70 ml Dimethoxyethan (DME) gelöst und in einer Mehrarmampulle 72 h lang mit UV-Licht (Osram 150 W) bestrahlt. Anschließend wird die resultierende Suspension in einen 250 ml Schlenkkolben überführt, auf ein Drittel des ursprünglichen Volumens eingeengt und durch eine Schutzgasfritte filtriert. Der Rest des DME wird unter Vakuum abgezogen und die Hauptmenge des entstehenden Biphenyls im Hochvakuum absublimiert. Eine vollständige Trennung vom Biphenyl und von nicht umgesetztem $Na[BPh_4]$ gelingt auf diesem Weg jedoch nicht. Da das $^{31}P\{^1H\}$ NMR-Spektrum den vollständigen Umsatz des Ph_2PCl anzeigt, lassen sich die NMR-Daten von **2** im Gemisch-Spektrum zuordnen: ***^{1}H NMR***: δ_H = 7,1 (m); 7,3 (m), 7,6 (m) für drei Arten von Phenylgruppen im Verhältnis 1 : 1 : 1; ***$^{31}P\{^1H\}$ NMR***: δ_P = −15,6 (s); $^{13}C\{^1H\}$ NMR: δ_C = Signale zwischen 123 und 140 ppm.

Borsäure-tris(1-dimethylphosphanylmethyl)ester $B(OCH_2PMe_2)_3$ (**3**)

In 50 ml auf −25 °C gekühltes Pyridin wird mit einer Spritze tropfenweise BBr_3 (1,2 g , 4,79 mmol) eingetragen. Die so bereitete Lösung wird zu Me_2PCH_2OH (1,32 g, 14,38 mmol) in 10 ml Pyridin gegeben und die Mischung 12 h gerührt. Hierbei fällt das sich bildende Pyri-

diniumbromid als weißer Feststoff aus und wird durch eine Schutzgasfritte abgetrennt. Aus dem Filtrat werden anschließend alle flüchtigen Komponenten abgezogen. Das Produkt bleibt als weißer Feststoff zurück. Ausbeute: 0,97 g (3,42 mmol); 72,1 %, bezogen auf BBr_3. Charakterisierung: ^{1}***H NMR***: $\delta_H = 0{,}97$ (d, 18 H; $^2J_{PH} = 2{,}1$ Hz, Me_2P); 4,0 (d, $^2J_{PH} = 7{,}4$ Hz, PCH_2O); ^{31}***P{^{1}H} NMR***: $\delta_P = -48{,}2$ (s); ^{13}***C{^{1}H} NMR***: $\delta_C = 9{,}5$ (d, $^1J_{PC} = 7{,}1$ Hz, Me_2P); 63,7 (d, $^1J_{PC} = 13{,}1$ Hz, PCH_2O); ^{11}***B{^{1}H} NMR***: $\delta_B = 17{,}8$ (s).

Tris(2-dimethylphosphanylethyl)boran ($Me_2PCH_2CH_2)_3B$ (**4**)

a) Trimethylamin-Trivinylboran-Addukt $Me_3N{\rightarrow}BVi_3$: Tivinylboran (2,3 g, 25,0 mmol) wird auf Toluol (25 ml) aufkondensiert und nach dem Aufschmelzen darin gelöst. Zu dieser Lösung wird Trimethylamin (2,0 g, 33,8 mmol) kondensiert. Die Mischung wird langsam auf Raumtemperatur gebracht und 2 h lang gerührt. Anschließend werden alle leichtflüchtigen Komponenten (Toluol, NMe_3) im Vakuum abgepumpt. Das Addukt $Me_3N{\rightarrow}BVi_3$ bleibt als farbloser, luftempfindlicher Feststoff zurück. ^{1}***H NMR*** (Benzol): $\delta_H = 6{,}4$ (dd, $3H^1$, $^3J_{HH} = 13{,}3$ Hz; $^2J_{HH} = 19{,}1$ Hz); 5,5 (dd, $3H^2$, $^3J_{HH} = 4{,}9$ Hz; $^2J_{HH} = 19{,}1$ Hz); 5,6 (br, dd), $3H^3$, Kopplungen wegen Signalbreite (^{11}B-Kern) nicht genau bestimmbar; 1,9 (s, $9H^4$) [Zuordnung nach folgender Kennzeichnung der H-Atome: $H^1H^2C{=}C(H^3)_3B \leftarrow N(CH^4{}_3)_3$].

b) Radikalische Addition von Me_2PH an die Vinylgruppen. 1) Photochemische Addition: In einer ausgeheizten Ampulle mit zwei Zerschlagventilen wird eine Lösung von $Me_3N \rightarrow BVi_3$ (1,03 g, 6,82 mmol) in Pentan (10 ml) vorgelegt. Die Lösung wird nach Evakuierung durch Kühlung mit flüssigem Stickstoff eingefroren. Dann wird Me_2PH (1,4 g, 22,6 mmol, 10 % Überschuss) durch Vakuum-Kondensation eingebracht, die Ampulle unter Vakuum abgeschmolzen und die Lösung 72 h mit UV-Licht (Osram 150 W) bestrahlt. Die Ampulle wird unter Kühlung auf −196 °C geöffnet, und nach Erwärmung auf Raumtemperatur werden die flüchtigen Komponenten abkondensiert. Als Produkt wird ein durch weiße Feststoffe getrübtes farbloses, übelriechendes, luftempfindliches Öl erhalten. Ausbeute: 1,16 g (4,17 mmol) $B(CH_2CH_2PMe_2)_3$ (**4**) (61,1 %, bezogen auf das eingesetzte $Me_3N \rightarrow BVi_3$). – ^{1}***H NMR***: $\delta_H = 1{,}29$ (m, Me_2PCH_2); 1,06 (br durch Wechselwirkung mit ^{11}B, Me_2P); 0,84 (m, Me_2BCH_2); ^{31}***P{^{1}H} NMR***: $\delta_P = -2{,}7$ (br), Me_2PCH_2 intramol); −5,3 (br, Me_2PCH_2); −48,2 (s, Me_2PCH_2, 3P ohne Adduktbindung an B); −48,6 (s, Me_2PCH_2, 1P ohne Bindung an B); ^{11}***B{^{1}H} NMR***: $\delta_B = -14{,}4$ (s, br wegen dynamischer Adduktgleichgewichte in Lösung); BCH_2); ^{13}***C{^{1}H} NMR***: $\delta_C = 6{,}1$ (q, $^1J_{BC} = 33{,}0$ Hz, BCH_2-)$_3$; 14,8 (d, $^1J_{PC} = 15{,}7$ Hz, adduktfreie Me_2P); 16,3 (br, an P/B-Koordination beteiligte Me_2P); 29,8 (br, an P/B-Addukten beteiligte Me_2PCH_2-Gruppen); (s. auch Abb. 1)

Tabelle 5. Kristalldaten und Details zur Strukturlösung von $[Rh(CO)\{Me_2PC(Me){=}C(Me)BMe_2\}_2]$ (**5**).

Formel	$C_{17}H_{36}B_2ClOP_2Rh$
Molmasse	478,38
Messtemperatur	153(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Dimensionen der Elementarzelle	$a = 10{,}784(2)$ Å
	$b = 8{,}630(2)$ Å
	$c = 12{,}053(2)$ Å
	$\beta = 94{,}60(3)°$
Volumen	1118,1(4) Å^3
Z	2
Dichte (berechnet)	1,42 g/cm^3
Absorptionskoeffizient	1,0 mm^{-1}
$F(000)$	496
Kristalldimensionen	$0{,}15 \times 0{,}12 \times 0{,}10$ mm^3
Thetabereich für die Datensammlung	2,44 to 24,03°
Bereich der Indices	$0 \le h \le 12$,
	$0 \le k \le 9$,
	$-13 \le l \le 13$
Zahl der gemessenen Reflexe	1845
Zahl der unabhängig gemessenen Reflexe	1748 [$R(\text{int}) = 0{,}1212$]
Daten / Einschränkungen / Parameter	1748 / 0 / 117
Güte von F^2	1,012
Endgültiger R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0{,}0787$, $wR2 = 0.1967$
R-Wert (alle Daten)	$R1 = 0{,}1084$, $wR2 = 0{,}2176$
Extinktionskoeffizient	0,002(2)
Restelektronendichte max./min.	1,48 und −2,62 e·Å^{-3}

2) Thermische Aktivierung mit AIBN: Zur Lösung des Adduktes wird unter Argon-Atmosphäre eine Spatelspitze AIBN gegeben. Danach wird wie unter 1) beschrieben verfahren und die abgeschmolzene Ampulle in einem Sicherheitsgefäß mehrere Stunden auf 60 °C erwärmt. Die Ausbeute an Adduktgemisch von **4** ist mit der beim photochemischen Prozess vergleichbar.

Darstellung der Komplexe

Carbonylchloro-bis(2-dimethylboranyl-3-dimethylphosphanyl-but-2-en)rhodium (**5**)

In einem 100 ml Schlenkkolben werden 0,56 g (1,44 mmol) $[RhCl(CO)_2]_2$ in Benzol (20 ml) gelöst. Zu dieser Lösung werden unter Rühren 0,93 g (5,96 mmol) $Me_2PC(Me){=}C(Me)BMe_2$ in Benzol (30 ml) langsam zugetropft. Dabei verfärbt sich die Lösung von gelb über rot nach orange. Die Mischung wird etwa 3 h bei Raumtemperatur gerührt, auf ein Viertel des ursprünglichen Volumens eingeengt, und der ausgefallene Feststoff mit einer Schutzgasfritte abgetrennt. Das hellgelbe Produkt wird zweimal mit je 5 ml *n*-Pentan gewaschen und dann im Hochvakuum getrocknet. Die Züchtung von Einkristallen bereitete erhebliche Proble-

me, gelang aber schließlich im Grenzbereich einer mit Pentan überschichteten Toluollösung von **5**.

Ausbeute: 0,94 g [Rh(CO)Cl(Me_2PC(Me)=C(Me)BMe_2)$_2$] (**5**) (1,97 mmol; 68,3 %, bezogen auf [RhCl(CO)$_2$]$_2$); (NMR-Daten: s. [9]; Strukturparameter: s. Tab. 1 und 5.

*Umsetzung von 1 mit Cp*Rh(CO)$_2$*

In einem 50 ml Schlenkkolben wird Cp*Rh(CO)$_2$ (0,14 g, 0,48 mmol) in Toluol (15 ml) vorgelegt und dann mit Hilfe einer Spritze **1** (0,08 g, 0,51 mmol), gelöst in Toluol (10 ml), eingebracht. Anschließend wird die Lösung 24 h auf *ca.* 60 °C erwärmt, wobei sie sich zunehmend braun färbt. Nach Entfernung der flüchtigen Produkte durch Vakuumkondensation wird das vorliegende Gemisch aus Mono- und Disubstitutionsprodukt (Komplexe **6** und **7**, Schema 2) spektroskopisch untersucht.

$^{31}P\{^1H\}$ ***NMR*** von **6**: $\delta_H = 20{,}1$ (d, $^1J_{RhH} = 137{,}5$ Hz); von **7**: 8,7 (d, $^1J_{RhH} = 134{,}0$ Hz); 8,5 (d, $^1J_{RhH} = 136{,}4$ Hz). Vergleichsdaten von Cp*Rh(CO)PMe$_3$: $\delta_H = 2{,}15$ (dd, $^6J_{PH} = 1{,}9$, $^3J_{RhH} = 0{,}5$ Hz, Cp*), 1,23 (dd, $^2J_{PH} = 9{,}0$; $^3J_{RhH} = 1{,}3$ Hz, PMe$_3$) [44]; von Cp*Rh(PMe$_3$)$_2$: $\delta_H = 2{,}16$ (dt, $^2J_{PH} = 1{,}7$, $^1J_{RhH} = 0{,}5$ Hz, Cp*), 1,30 (dt, $^3J_{RhH} = 1{,}1$, Ps.Triplet N = 7,6 Hz, PMe$_3$) [43].

Reaktion von Pd(PPh$_3$)$_4$ mit dem Tripodliganden B(CH$_2$CH$_2$PMe$_2$)$_3$ (**4**)

In einem Schlenkgefäß wird Pd(PPh$_3$)$_4$ (100 mg, 0,087 mmol) unter Argon-Schutzatmosphäre mit einem Überschuss des Liganden **4** in C_6D_6 als Lösungsmittel versetzt und die Mischung bei Raumtemperatur 24 h gerührt. Anschließend wird der Erfolg der Reaktion NMR-spektrometrisch überprüft. Das ^{31}P{^{1}H} NMR-Spektrum bestätigt die Bildung des Käfigkomplexes [B(CH$_2$CH$_2$PMe$_2$)$_3$Pd ← PPh$_3$] (**9**) neben PPh$_3$ und **10**.

$^{31}P\{^1H\}$ ***NMR***: $\delta_P = 31{,}8$ (s, br durch Austauschgleichgewichte, *P*Ph$_3$); 3,9 (br wegen dynamischer Gleichgewichte, wahrscheinlich **9**; −2,9 (br, Ph$_3$*P* → B); −48,4 (s, unkoordinierte Me$_2$*P*-Gruppen, wahrscheinlich **10**).

Kristallstrukturbestimmung von **5**: Der Datensatz wurde mit einem Siemens P3 Diffraktometer unter Nutzung der $\theta - 2\theta$ Registriertechnik gesammelt. Die Reflexe wurden hinsichtlich von Absorptionseffekten korrigiert [45]. Die Struktur wurde durch Direkte Methoden mit dem Programm SHELXL-97 [46] gelöst. Die endgültigen Positionen aller Nicht-Wasserstoffatome wurden unter Verwendung der vollständigen Matrix mittels der Methode der kleinsten Fehlerquadrate auf der Basis von F^2 mit dem SHELXL-97 Programm [47] sowie einer Differenz-Fourier-Synthese erhalten und anisotrop verfeinert. Die H-Atome von **5** wurden auf die berechneten Positionen platziert und ihnen die Möglichkeit zur Anpassung an die optimalen Abstände und Winkel zu den zugehörigen Bindungspartnern eingeräumt. – Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 5 zusammengefasst. Details zur Kristallstruktur und zur Strukturlösung finden sich in Tab. 5. Atom-Koordinaten, Auslenkungsparameter sowie alle Bindungslängen und -winkel sind beim Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) deponiert. Kopien der Daten können kostenlos bei „The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK, (Fax: int.code+ (1223)336-033; e-mail for inquiry: fileserv@ccdc.cam.a-c.uk“ unter vollständiger Angabe der Journal-Referenz und der Deponierungsnummer CCDC 298625 angefordert werden.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Graduiertenkolleg „Hochreaktive Mehrfachbindungssysteme“), dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen für die finanzielle Förderung der Untersuchungen.

[1] Mitteilung XXXVI: I. Bartz, J. Grobe, K. Lütke-Brochtrup, B. Krebs, J. Kuchinke, M. Läge, Z. Anorg. Allg. Chem. **627**, 1 (2001).
[2] J. Grobe, U. Möller, J. Organomet. Chem. **31**, 157 (1971).
[3] P. Aslanidis, J. Grobe, Z. Naturforsch. **38b**, 280 (1983); **38b**, 289 (1983)
[4] P. Aslanidis, J. Grobe, J. Organomet. Chem. **249**, 103 (1983).
[5] J. Grobe, R. Martin, U. Möller, Angew. Chem. **89**, 257 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **16**, 248 (1977).
[6] J. Grobe, N. Krummen, D. Le Van, Z. Naturforsch. **39b**, 1711 (1984).
[7] J. Grobe, A. Krummen, Z. Naturforsch. **46b**, 104 (1991).
[8] J. Grobe, R. Martin, B. Krebs, G. Henkel, Z. Anorg. Allg. Chem. **607**, 131 (1992).
[9] J. Grobe, R. Martin, Z. Anorg. Allg. Chem. **607**, 146 (1992).
[10] J. Grobe, A. Krummen, B. Krebs, M. Läge, Z. Naturforsch. **47b**, 310 (1992).
[11] J. Grobe, R. Wehmschulte, Z. Anorg. Allg. Chem. **619**, 563 (1993).
[12] J. Grobe, N. Krummen, R. Wehmschulte, B. Krebs, M. Läge, Z. Anorg. Allg. Chem. **620**, 1645 (1994).
[13] J. Grobe, R. Wehmschulte, B. Krebs, M. Läge, Z. Anorg. Allg. Chem. **621**, 583 (1995).
[14] J. Grobe, H.-H. Niemeyer, R. Wehmschulte, in N. Auner, J. Weis (eds): Organosilicon Chemistry II – From Molecules to Materials,

S. 541, VCH-Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1996).
[15] P. Powell, H. Nöth, Chem. Commun. 637 (1966).
[16] D. D. Lehman, D. F. Shriver, Inorg. Chem. **13**, 2203 (1974).
[17] R. N. Scott, D. F. Shriver, D. D. Lehman, Inorg. Chim. Acta **4**, 73 (1970).
[18] D. F. Shriver, Acc. Chem. Res. **3**, 231(1970).
[19] P. Binger, G. Benedikt, G. W. Rotermund, R. Köster, Liebigs Ann. Chem. **717**, 21 (1968).
[20] P. Binger, R. Köster, J. Organomet. Chem. **73**, 205 (1974).
[21] Ch. Elschenbroich, A. Salzer, Organometallchemie, S. 93, B. G. Teubner, Stuttgart (1988).
[22] J. Grobe, D. Felstermann, D. Le Van, B. Krebs, M. Läge, Z. Anorg. Allg. Chem. **631**, (2006), im Druck.
[23] A. S. Balueva, G. N. Nikonov, Izvestiya Akad. Nauk, Seriya Khimicheskaya 378 (1993).
[24] J. J. Eisch, K. Tamao, R. J. Wilcsek, J. Am. Chem. Soc. **97**, 895 (1975).
[25] S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen **3**, 8 (1993).
[26] D. A. Singleton, J. P. Martinez, J. V. Watson, G. M. Ndip, Tetrahedron **48**, 5831 (1992).
[27] J. Grobe, W. Hildebrandt, R. Martin, A. Walter, Z. Anorg. Allg. Chem. **592**, 121 (1991).
[28] J. Grobe, U. Möller, J. Organomet. Chem. **17**, 263 (1969).
[29] N. Auner, J. Grobe, Z. Anorg. Allg. Chem. **489**, 23 (1982).
[30] J. C. Kotz, D. G. Pedrotty, Organomet. Rev. **A4**, 479 (1969).
[31] I. N. Nowell, D. R. Russell, Chem. Commun. 817 (1967).
[32] K. Dey, H. Werner, J. Organomet. Chem. **137**, C28 (1977); Chem. Ber. **112**, 823 (1979).
[33] R. Cramer, J. J. Mrowca, Inorg. Chim. Acta **5**, 528 (1971).
[34] H. Werner, Angew. Chem. **95**, 932 (1983); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **22**, 927 (1983).
[35] L. V. Ermolaeva, A. S. Balueva, O. A. Erastov, N. N. Sarvarova, S. G. Vul'fson, B. A. Arbuzov, J. Gen. Chem. USSR **60**, 659 (1990).
[36] Gaussian 03, Revision C.01 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery (Jr.), T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT (2004). Details der quantenchemischen Berechnungen (GAUSSIAN 03 archive entries) können auf Abfrage von E.-U.W. erhalten werden.
[37] K. B. Wiberg, Tetrahedron **24**, 1083 (1968).
[38] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, Chem. Rev. **88**, 899 (1988).
[39] G. W. Parshall, Inorg. Synth. **15**, 191 (1974).
[40] A. Trenkle, H. Vahrenkamp, Inorg. Synth. **21**, 180 (1982).
[41] H. C. Brown, J. Amer. Chem. Chem. Soc. **67**, 374 (1945).
[42] H. Werner, Th. Dernberger, J. Organomet. Chem. **198**, 97 (1980).
[43] H. Werner, B. Klingert, J. Organomet. Chem. **218**, 395 (1981).
[44] J. W. Kang, P. M. Maitlis, J. Organomet. Chem. **26**, 393 (1971).
[45] Siemens Area Detector Absorption Correction.
[46] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for Crystal Structure Determination, Universität Göttingen (1997).
[47] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen (1997).