

dung $\text{H}_2\text{B}-\text{BH}_2$ zu 1.71 Å, die B-B-Doppelbindungslänge für $\text{HB}=\text{BH}$ zu 1.51 Å,^[16] so daß der B-B-Abstand in **1d** für starke Doppelbindungsanteile spricht.

Versuche im NMR-Rohr haben gezeigt, daß **1d** mit CO , BH_3 und LiR ebenso reagiert wie **1a**. Vermutlich ist die Struktur von **1a** der von **1d** eng verwandt. Aufzuklären, wie die Besonderheiten der Reaktivität der Triorganoazadiboriridine mit den Besonderheiten ihrer Struktur zusammenhängen, halten wir für eine lohnende Aufgabe.

Experimentelles

2a: Zu einer Lösung von 1.07 g **1a** (5.17 mmol) und 1.6 mL tmeda in 10 mL THF tropft man bei -78°C 3.20 mL einer 1.6 M Lösung von Methylolithium in Diethylether. Man rührt 30 min bei Raumtemperatur, entfernt alles Flüchtige im Vakuum ($25^\circ\text{C}/1$ Torr) und nimmt den Rückstand in Ether auf. Bei -30°C kristallisieren 2.03 g (84%) **2a**.

NMR-Spektren in $[\text{D}_8]\text{THF}$ bei 25°C : ^1H -NMR (499.843 MHz, TMS): $\delta = -0.59$ (q, $^3J(\text{HB}) = 3.3$ Hz; BMe), 0.75 (q, $^3J(\text{HB}) = 2.8$ Hz; BrBu_2), 1.13 (s; NtBu), 2.14 (s; 4 NMe₂), 2.29 (s; 4 NCH₃); ^{11}B -NMR (150.364 MHz, $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$): $\delta = -15.9$, 17.7 (2s, 1:1); ^{13}C -NMR (125.697 MHz, TMS): $\delta = 31.1$ (q; BMe), 34.8, 36.1 (2q; tBu), 46.0 (q; NMe), 50.6 (s; NC), 58.7 (t; NCH₃).

2b: Ebenso erhält man aus 0.99 g **1a** (4.78 mmol) und 3.00 mL 1.6 M BuLi in Hexan 1.88 g (78%) **2b**.

NMR-Spektren (wie **2a**): ^1H -NMR: $\delta = -0.01$ (t/q, $^3J(\text{HH}) = 7.9$ Hz, $^2J(\text{HB}) = 4.3$ Hz; BCH_2), 0.75 (q, $^3J(\text{HB}) = 2.4$ Hz; BrBu_2), 1.10 (t, $^3J = 7.0$ Hz; $\text{Me}(\text{Bu})$), 1.13 (s; NtBu), 1.26, 1.38 (2m; $\text{CH}_2(\text{Bu})$), 2.14 (s; NMe), 2.30 (s; NCH₃); ^{11}B -NMR: $\delta = -13.4$, 16.3 (2s, 1:1); ^{13}C -NMR: $\delta = 15.5$ (q; $\text{Me}(\text{Bu})$), 28.1, 28.8 (2t; $\text{CH}_2(\text{Bu})$), 35.1, 36.1 (2q; tBu), 46.4 (q; NMe), 50.2 (s; NC), 58.6 (t; NCH₃).

3: Aus 5.78 g $\text{Cl}(\text{tBu})\text{B}=\text{N}(\text{Mes})\text{SiMe}_3$ (18.7 mmol) gewinnt man durch Gasphasethermolyse das Iminoboran $\text{tBuB}=\text{NMes}$ [9], das man mit 5 mL Pentan bei -196°C ausfriert. In die hieraus bei -78°C entstehende Lösung tropft man 2.10 g tBuBCl_2 [17] (15.1 mmol). Die destillative Aufarbeitung der Lösung ergibt bei $74^\circ\text{C}/0.003$ Torr 4.63 g (90%) **3**.

NMR-Spektren in CDCl_3 bei 25°C (Standards wie **2a**): ^1H -NMR (80.13 MHz): $\delta = 1.01$ (s; tBu), 2.18, 2.26 (2s; Me), 6.84 (s; CH); ^{11}B -NMR (32.08 MHz): $\delta = 55.4$; ^{13}C -NMR (67.88 MHz): $\delta = 20.0$, 20.3 (2q; Me), 29.1 (q; tBu), 129.3 (d; CH), 135.3, 136.2, 140.9 (3s; Mes).

1d: Zu einer Suspension von 0.16 g Lithiumpulver (22.4 mmol) in 10 mL THF tropft man bei -78°C 1.95 g **3** (6.20 mmol). Nach 1 h Rühren bei -30°C wird das Lösungsmittel bei $25^\circ\text{C}/10$ Torr entfernt und der Rückstand in 50 mL Pentan aufgenommen. Die filtrierte Lösung wird eingengt. Bei -60°C kristallisieren 1.27 g (70%) **1d** (Schmp. 80°C).

NMR-Spektren (wie **3**): ^1H -NMR: $\delta = 0.98$ (s; tBu), 1.98, 2.26 (2s; Me), 6.85 (s; CH); ^{11}B -NMR: $\delta = 49.3$; ^{13}C -NMR: $\delta = 19.1$, 20.9 (2q; Me), 26.1 (q; tBu), 128.5 (d; CH), 132.3, 134.8, 138.8 (3s; Mes).

Eingegangen am 3. August 1993 [Z 6254]

- unabhängige Reflexe im Bereich $6 \leq 2\theta \leq 60^\circ$, davon 1677 beobachtet ($I \geq 2.5\sigma(I)$); Strukturlösung mit direkten Methoden (MULTAN) [19], Strukturverfeinerung mit SDP für 193 Parameter; $R = 0.096$, $R_w = 0.097$, $w^{-1} = \sigma^2(F_o)$ [18].
- [11] H. Meyer, G. Schmidt-Lukasch, G. Baum, W. Massa, A. Berndt, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 801–806.
- [12] a) P. Paetzold, L. Gèret-Baumgarten, R. Boese, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1071–1072; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1040–1042; b) M. Bühl, H. F. Schaefer III, P. von R. Schleyer, R. Boese, *ibid.* **1993**, *105*, 1265–1266 bzw. **1993**, *32*, 1154–1155.
- [13] A. Moezzi, R. A. Bartlett, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1075–1076; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1082–1083.
- [14] R. Boese, N. Augart, *Z. Kristallogr.* **1988**, *182*, 32–35.
- [15] C. Liang, L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1878–1884; H. Grützmaier, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1358–1360; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1329–1331.
- [16] E. Kaufmann, P. von R. Schleyer, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3987–3992.
- [17] P. A. McCusker, E. C. Ashby, H. S. Makowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 5182–5184.
- [18] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57 907 angefordert werden.
- [19] P. Main, S. J. Fiske, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J. P. Declercq, M. M. Woolfson, *MULTAN 80, A System of Computer Program for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-Ray Diffraction Data*, York (England), Louvain (Belgien), **1980**.

Neue Titan/Bor-Komplexe mit planar tetrakoordiniertem Kohlenstoff oder planar trikoordiniertem Phosphor**

Paul Binger*, Frank Sandmeyer, Carl Krüger, Jörg Kuhnigk, Richard Goddard und Gerhard Erker

Professor Otto J. Scherer zum 60. Geburtstag gewidmet

C-C-Doppel- und -Dreifachbindungen wie auch Mehrfachbindungen, an denen Heteroatome beteiligt sind, werden durch Alkyldiborane bei 0 – 20°C sehr schnell hydroboriert^[1]. Eine Hydroborierung tritt auch bei der Reaktion von (1-Alkenyl)chlorozirconocen mit 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (9-BBN) ein^[2]. Über die Art der Wechselwirkung zwischen Alkyldiboranen und an Titanocen π -gebundenen Alkenen oder Alkinen ist jedoch nichts bekannt. In Zusammenhang mit der Synthese und Reaktivität von Dimetallkomplexen, die Titanocen- und Zirconocen-Gruppierungen enthalten, haben wir nun die Reaktion von η^2 an Titanocen koordiniertem Tolan und *tert*-Butylphosphaalkin mit Tetraethyldiboran **2** untersucht.

Bei der Umsetzung der trimethylphosphan stabilisierten Titanocene **1** und **4** mit η^2 -gebundenem Tolan- bzw. Phosphaalkinliganden (siehe Schema 1) beobachteten wir keine B-H-Addition an die C-C- bzw. C-P-Dreifachbindung, sondern gelangten zu jener besonderen Klasse von Dimetallbicyclopenten, deren Eignung zur Stabilisierung außergewöhnlicher Koordinationsgeometrien des Kohlenstoffes Erker et al.^[3] fanden und Gleiter et al.^[4] theoretisch untersuchten. Solche Dimetallsysteme aus einem Hauptgruppenelement (Al, Ga) und einem Übergangsmetall der vierten Nebengruppe (Zr, Hf), die als zentrales

[*] Prof. Dr. P. Binger, Dipl.-Chem. F. Sandmeyer, Prof. Dr. C. Krüger, J. Kuhnigk, Dr. R. Goddard
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim an der Ruhr
Telefax: Int. + 208/306-2980

Prof. Dr. G. Erker
Organisch-chemisches Institut der Universität
Corrensstraße 40, D-48149 Münster

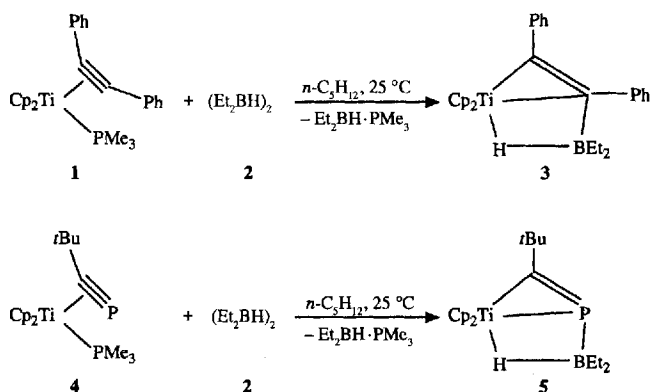
[**] F. S. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Stipendium.

- [1] P. Paetzold, B. Redenz-Stormanns, R. Boese, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 910–911; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 900–902.
- [2] P. Paetzold, B. Redenz-Stormanns, R. Boese, M. Bühl, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1059–1060; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1059–1060.
- [3] Kristalldaten: $a = 10.030(2)$, $b = 11.738(2)$, $c = 15.284(3)$ Å, $\alpha = 91.88(1)$, $\beta = 90.98(1)$, $\gamma = 93.42(1)^\circ$, $V = 1794.4(5)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 0.919$ g cm⁻³, Pf (Nr. 2), Nicolet-R3m/V-Diffraktometer; Meßtemperatur 125 K; $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.5$ cm⁻¹; 4492 unabhängige Reflexe im Bereich $3 \leq 2\theta \leq 45^\circ$, davon 3616 beobachtet ($F_o \geq 4\sigma(F_o)$); Strukturlösung und Verfeinerung mit 332 Parametern mit SHELXTL-PLUS; $R = 0.0765$, $R_w = 0.0926$, $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + 0.0318 F_o^2$ [18].
- [4] P. Paetzold, C. von Plötho, G. Schmid, R. Boese, B. Schrader, D. Bougeard, U. Pfeiffer, R. Gleiter, W. Schäfer, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1089–1102; M. Haase, U. Klingebiel, R. Boese, M. Polk, *ibid.* **1986**, *119*, 1117–1126.
- [5] R. Boese, B. Kröckert, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1913–1915.
- [6] K.-H. van Bonn, P. Schreyer, P. Paetzold, R. Boese, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1045–1057.
- [7] F. Dirschl, E. Hanecker, H. Nöth, W. Rattay, W. Wagner, *Z. Naturforsch. B* **1986**, *41*, 32–37.
- [8] P. Paetzold, B. Redenz-Stormanns, R. Boese, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2435–2441.
- [9] K.-H. van Bonn, T. von Bennigsen-Mackiewicz, J. Kiesgen, C. von Plötho, P. Paetzold, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 61–68.
- [10] Kristalldaten: $a = 8.906(3)$, $b = 23.38(1)$, $c = 9.021(3)$ Å, $\beta = 102.29(3)^\circ$, $V = 1836(2)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 0.9734$ g cm⁻³, $P2_1/n$ (Nr. 14), ENRAF-Nonius-CAD-4-Diffraktometer, Meßtemperatur 248 K; $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.5$ cm⁻¹; 4753

Strukturmerkmal einen planar tetrakoordinierten Kohlenstoff enthalten, haben in jüngster Zeit große Beachtung gefunden.

Es gelang uns nicht nur, die von Erker et al. gefundene einfache Synthesemethode auf Ti/B-Komplexe zu übertragen, sondern wir konnten auch erstmalig einen Vertreter dieser Verbindungsklasse herstellen und strukturell charakterisieren, bei dem ein Phosphoratom die ansonsten dem planar vierfach koordinierten Kohlenstoffatom vorbehaltene Position einnimmt.

Den Zweikernkomplex **3** mit einem Titan- und einem Borzentrum erhält man in einer spontanen Reaktion in 94 % Ausbeute aus dem Tolankomplex **1** und der äquivalenten Menge Tetraethylidiboran **2** bei Raumtemperatur als orangefarbenes Pulver (Schema 1). Unter den gleichen Bedingungen entsteht der Zweikernkomplex **5** aus dem Phosphaalkincomplex **4** und **2** in 46 % Ausbeute im Verlaufe von 20 h (Schema 1). Besonders bemerkenswert ist bei beiden Umsetzungen, daß sich in den Produkten **3** und **5** ausschließlich ein Et_2BH -Fragment befindet, obwohl das eingesetzte **2** ein Gleichgewichtsgemisch mehrerer Borane der allgemeinen Zusammensetzung $[(\text{Et}_x\text{BH}_{3-x})-(\text{Et}_y\text{BH}_{3-y})]$ ($x = 1, 2$; $y = 1, 2$) und Et_3B ist^[5]. Ein zu Komplex **3** analoger Zirkoniumkomplex wurde kürzlich aus $(\eta^2\text{-Tolan})(\text{trimethylphosphan})\text{zirconocen}$, 9-BBN und Triethylboran in ca. 12 % Ausbeute erhalten^[6].



Schema 1. Synthese von **3** und **5**.

Anhand spektroskopischer Befunde lassen sich die Strukturen von **3** und **5** nicht eindeutig zuordnen. Die ^{13}C -NMR-Verschiebung des planar vierfach koordinierten Kohlenstoffatoms in **3** liegt mit $\delta = 115$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 25°C , 75.5 MHz) im Resonanzbereich aromatischer Kohlenstoffatome^[7] und ist wenig charakteristisch. Das NMR-Signal des Boratoms bei $\delta = 25.2$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 25°C , 64.2 MHz) liegt im Bereich für Borane mit B-H-Brückenbindungen^[8]. Die röntgenographischen Untersuchungen^[9] belegen jedoch die planare Geometrie des fünfgliedrigen Grundgerüsts aus Ti, den beiden olefinischen C-Atomen, B und H in Komplex **3** und bestätigen somit die Zugehörigkeit von **3** zur Klasse der von Erker et al. gefundenen „Anti-van't Hoff/le Bel“-Verbindungen.

Das ^{31}P -NMR-Signal von Komplex **5** bei $\delta = 34.8$ ist gegenüber dem entsprechenden Signal bei $\delta = 122.7$ des Eduktkomplexes **4** deutlich hochfeldverschoben. Die starke Abschirmung des Phosphoratoms spricht dafür, daß das freie Elektronenpaar am Phosphor erhalten bleibt und nicht an Bindungen beteiligt ist. Damit unterscheidet sich diese Art der Koordination deutlich von der bekannten $\eta^2:\eta^1$ -Koordination von Phosphaalkinen^[10] und von der η^1 -Koordination von Phosphaalkenen^[11], die ebenfalls zu planar koordiniertem Phosphor führen kann. In

diesen Fällen liegen die ^{31}P -NMR-Signale gegenüber dem Signal von Komplex **5** bei vergleichsweise sehr viel tieferem Feld.

Das NMR-Signal des Boratoms in **5** wird bei $\delta = 35.6$ gefunden. Das Boratom ist damit etwas stärker entschirmt als im analogen Tolankomplex **3**. Diese Beobachtung und die Hochfeldlage des ^{31}P -NMR-Signals vermitteln den Eindruck, daß in **5** das Boratom dem Phosphoratom als Elektronendonator dient, der dann seinerseits in der Ebene, in der die σ -Bindungen liegen, Elektronendichte zum Titan hin verschieben könnte. Damit wären die Bindungsverhältnisse deutlich anders als in den von Hoffmann et al.^[12] berechneten Verbindungen mit planar tetrakoordiniertem Kohlenstoffatom, das aufgrund seines Elektronenmangels keinesfalls als Donor fungieren könnte. Über die genaue Art der Bindungsverhältnisse werden die Ergebnisse einer Elektronendichtemessung sowie ab-initio-Rechnungen Aufschluß geben.

Einen endgültigen Beweis für die planare Umgebung des dreifach koordinierten Phosphoratoms in Komplex **5** liefert die Kristallstrukturanalyse (Abb. 1)^[13]. Danach besteht das Grundge-

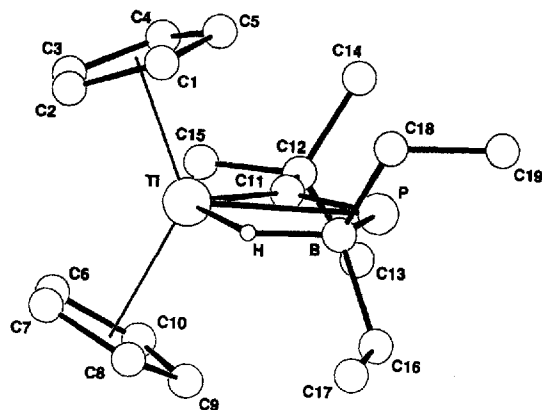
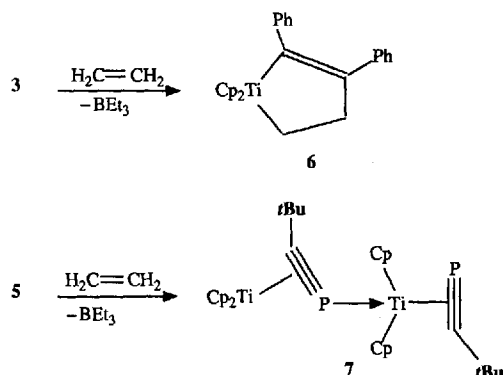


Abb. 1. Struktur von **5** im Kristall. Ausgewählte Atomabstände [Å] und Winkel [$^\circ$]: Ti-P 2.648(1), Ti-C11 2.099(2), Ti-H 1.81(3), P-C11 1.666(2), P-B 2.054(3), B-H 1.25(3); H-Ti-P 72.9(9), C11-Ti-P 39.0(1), B-P-Ti 64.6(1), C11-P-Ti 52.4(1), H-B-P 109(1), B-H-Ti 113(2).

rüst von Komplex **5** aus einer Dimetallabicyclo[2.1.0]penteneinheit, die eine Cp_2Ti - und eine Et_2B -Gruppierung sowie C11, P und H als überbrückende Liganden enthält. Der Phosphaalkinligand ist η^2 an das Übergangsmetall und η^1 an das Boratom gebunden. Das Phosphoratom fungiert als Brückenkopfatom, die drei von ihm ausgehenden Bindungen liegen exakt in einer Ebene. Die Bindungen P-C11 und Ti-P sind mit 1.666(2) bzw. 2.648(1) Å etwas länger als im Ausgangskomplex, wogegen der Ti-C11-Abstand mit 2.099(2) Å deutlich geringer ausfällt^[10], so daß dieser Bindung partieller Doppelbindungscharakter zugeschrieben werden kann. Die Ti-H-B-Brücke hat Bindungslängen, die im Bereich entsprechender Werte für Tetrahydroborat-Titankomplexe liegen^[14]. Keine bindende Wechselwirkung wird zwischen dem Titanatom und dem Boratom beobachtet (Ti-B 2.563(2) Å). Insgesamt ist damit bewiesen, daß Komplex **5** die gleichen Strukturmerkmale aufweist wie Komplex **3** und die bereits in größerer Zahl bekannten Zirkonium- und Hafniumkomplexe mit planar tetrakoordiniertem Kohlenstoff^[13].

Trotz ihrer thermischen Stabilität sind die Komplexe **3** und **5** hochreaktiv gegenüber ungesättigten Substraten. So reagiert **3** bereits bei Raumtemperatur mit Ethylen zum noch nicht beschriebenen Titanacyclopenten **6**; daneben entsteht Triethylbo-

ran (Schema 2). Unter gleichen Bedingungen zerfällt Komplex 5 unter Einwirkung von Ethylen in die beiden Teilkomponenten (η^2 -*tert*-Butylphosphaalkin)titanocen und Diethylboran; letzterer reagiert mit Ethylen zu Triethylboran. Die Titanoceneinheit geht keine oxidative Kupplung ein, sie dimerisiert zum bekannten Zweikernkomplex 7^[10].



Schema 2. Reaktivität von 3 und 5 gegenüber Ethylen.

Experimentelles

3: Zu einer Suspension von 1.49 g (3.5 mmol) 1 in 55 mL Pentan werden 0.85 mL (7.0 mmol) 2 bei Raumtemperatur pipettiert, dabei ändert sich ihre Farbe sofort nach orange. Nach 3 min wird der orangefarbene Feststoff 3 abfiltriert. Aus der auf die Hälfte ihres Volumens eingeeingten und auf -20°C gekühlten Mutterlauge wird weiteres 3 erhalten (Gesamtausbeute 94%). IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1685$ (BH); $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 25°C): $\delta = 7.07\text{--}6.54$ (m, 10H; Ph), 5.92 (s, 10H; Cp), 1.14–0.84 (m, 10H; Et), -4.06 (breit, $\mu\text{-H}$). – Korrekte Elementaranalyse.

5: Analog Komplex 3 wird 5 aus 1.8 g (5.2 mmol) 4 und 1.8 mL (15.6 mmol) 2 in 35 mL Pentan hergestellt. Man läßt 20 h bei Raumtemperatur rühren, filtriert über Celite von Schwebstoffen ab und kühlt die Mutterlauge auf -20°C . 5 kristallisiert in 46% Ausbeute in Form orangefarbener Plättchen aus. IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1700\text{--}2000$ (BH, nicht eindeutig zuzuordnen); $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 25°C): $\delta = 5.52$ (s, 10H; Cp), 1.49 (s, 9H; *t*Bu), 1.15–0.83 (m, 10H; Et), das Signal des $\mu\text{-H}$ -Atoms konnte nicht gefunden werden. – Korrekte Elementaranalyse.

Eingegangen am 27. Juli,
veränderte Fassung am 15. September 1993 [Z 6238]

- [1] a) H. C. Brown, *Hydroboration*, W. A. Benjamin, New York, 1962; b) R. Köster, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4th ed.* 1952–, Bd. XIII/3a, 1982, S. 51–89.
- [2] F. W. Hartner, Jr., J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* 1981, 103, 4979.
- [3] Übersichtsartikel: G. Erker, *Comments Inorg. Chem.* 1992, 13, 111; *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 1992, 40, 1099.
- [4] a) R. Gleiter, I. Hyla-Kryspin, S. Niu, G. Erker, *Angew. Chem.* 1993, 105, 753; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 754; b) Experimentelle Elektronendichtebestimmung siehe: C. Krüger, S. Werner, *Transition Metal Carbonyl Complexes* (Hrsg.: F. R. Kreibitz) (NATO ASI Ser. Ser. C 1993, 392, 131).
- [5] R. Köster, G. Griaiznov, W. Larbig, P. Binger, *Justus Liebig's Ann. Chem.* 1964, 672, 1.
- [6] G. Erker, M. Albrecht, C. Krüger, S. Werner, P. Binger, F. Langhauser, *Organometallics* 1992, 11, 3517.
- [7] H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, $^{13}\text{C-NMR-Spektroskopie}$, Thieme, Stuttgart, 1984.
- [8] H. Nöth, B. Wrackmeyer, *NMR: Basic Princ. Prog.* 1978, 14.
- [9] C. Krüger, F. Sandmeyer, unveröffentlicht.
- [10] P. Binger, B. Biedenbach, A. T. Herrmann, F. Langhauser, P. Betz, R. Goddard, C. Krüger, *Chem. Ber.* 1990, 123, 1617.
- [11] a) A. M. Arif, A. H. Cowley, S. Quashie, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 428; b) D. Gudat, E. Niecke, A. M. Arif, A. H. Cowley, S. Quashie, *Organometallics* 1986, 5, 593; c) R. H. Neilson, R. J. Thoma, I. Vickovic, W. H. Watson, *ibid.* 1984, 3, 1132.
- [12] R. Hoffmann, R. W. Alder, C. F. Wilcox, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 1970, 92, 4992.
- [13] Daten zur Kristallstrukturanalyse von 5: Formel $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{BPTi}$, Molmasse 348.1, Kristallgröße: $0.07 \times 0.42 \times 0.53$ mm, $a = 7.809(1)$, $b = 18.864(3)$, $c = 12.696(2)$ Å, $\beta = 96.72(1)^\circ$, $V = 1857.5$ Å³, $\rho_{\text{calc}} = 1.24$ g cm⁻³, $\mu = 5.34$ cm⁻¹, $Z = 4$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), Enraf-Nonius-

CAD4-Diffraktometer, $\lambda = 0.71069$ Å, ω -2 θ -Scan, 6052 gemessene Reflexe ($\pm h, \pm k, \pm l$), $[(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}} 0.74 \text{ Å}^{-1}]$, 5595 unabhängige und 4486 beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$], 319 verfeinerte Parameter, $R = 0.052$, $R_w = 0.058$, max. Restelektronendichte 1.26 e Å^{-3} , Schweratommethode, H-Atome gefunden und verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57904 angefordert werden.

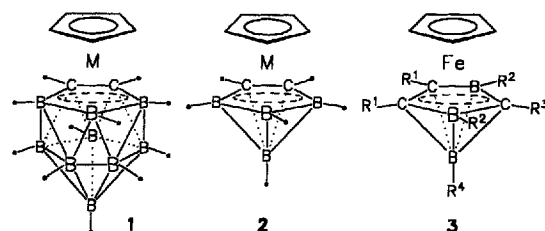
- [14] a) K. N. Semenenko, E. B. Lobkovskii, A. I. Shumankov, *J. Struct. Chem. Engl. Transl.* 1976, 17, 912; b) J. A. Jensen, S. R. Wilson, A. J. Schultz, G. S. Girolami, *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 8094; c) K. M. Melmed, D. Coucouvanis, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* 1973, 12, 232; d) J. A. Jensen, G. S. Girolami, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1160.

(η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)eisen-Komplexe mit η^5 -2,3,5-Tricarbahexaboranyl- und mit η^5 -2,3-Dihydro-1,3-diboroly-Liganden**

Walter Siebert*, Ralph Hettrich und Hans Pritzkow

Professor M. Frederick Hawthorne
zum 65. Geburtstag gewidmet

Hawthorne et al.^[1] haben 1965 mit der Synthese der ersten Komplexe des *nido*- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$ -Liganden die Metallocarboran-Chemie begründet und systematisch ausgebaut^[2]. Von den kleinen Carboranen weist der um fünf BH-Gruppen ärmere *nido*- $\text{C}_2\text{B}_4\text{H}_6$ -Ligand^[3] ein hohes Synthesepotential auf. Bekannte Komplexe mit diesen Liganden sind die Metallocarboran-Cluster 1 und 2 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$), die – wenn man sie als π -Komplexe betrachtet – eine Brücke zu den Metallocenen bilden. Bei den Eisenverbindungen 1^[4] und 2^[5] ($\text{M} = \text{Fe}$) handelt es sich um paramagnetische Komplexe (17 Valenzelektronen (VE)), die unter Aufnahme eines Elektrons zu den diamagnetischen, Ferrocen-analogen Anionen 1⁻ bzw. 2⁻ ($\text{M} = \text{Fe}$) reagieren. Der



Aufbau neutraler 18VE-Komplexe erfordert entweder den Ersatz des C_5H_5 -Liganden durch C_6H_6 oder die Substitution der C_2B_n -Carborane ($n = 4, 9$) durch den 5e-Liganden *nido*- $\text{C}_2\text{B}_3\text{R}_6$, wobei sich 3 bilden würde. Wir berichten hier über den Ferrocen-analogen Tricarbahexaboranyleneisen-Komplex 3a sowie über die erste 16VE-Eisensandwich-Verbindung 7.

Durch Umwandlung von Bis(2,3-dihydro-1,3-diborol)nickel-Komplexen bei Raumtemperatur haben wir die metallinduzierte Bildung von 2,3,5-Tricarbahexaboranylnickel-Komplexen^[6] beobachtet und kürzlich gezielt das als freie Verbindung bisher unbekannte 2,3,5-Tricarbahexaboran 5 auf zwei Wegen aufbauen können. Überraschenderweise entsteht bei der Hydrobo-

* Prof. Dr. W. Siebert, Dr. R. Hettrich, Dr. H. Pritzkow
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg
Telefax: Int. + 6221/56-4197

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247), dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG gefördert.