

Übergangsmetallkomplexe cyclischer π -Liganden, X¹⁾

Kristall- und Molekülstrukturen von zwei „Borabenzol“- Derivaten: Di- μ -carbonyl-dicarbonylbis(1-methylborinato)- dieisen und Tricarbonyl(1-phenylborinato)mangan

Gottfried Huttner* und Wolfgang Gartzke

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität München,
D-8000 München 2, Arcisstr. 21

Eingegangen am 31. Mai 1974

Die Strukturen von zwei Derivaten des „Borabenzols“, (C_5H_5B), Di- μ -carbonyl-dicarbonylbis(1-methylborinato)dieisen (**1**) und Tricarbonyl(1-phenylborinato)mangan (**2**) wurden röntgenographisch bestimmt ($R_1 = 0.053$ für **1** und 0.048 für **2**). Beide Moleküle enthalten annähernd ebene π -gebundene Ringe. In der zweikernigen Verbindung **1** liegt eine von zwei Carbonylgruppen überbrückte Metall-Metall-Bindung vor. Jedes Eisenatom ist außerdem an einen Borinat-Liganden und an je eine endständige Carbonylgruppe gebunden. Der *cis*-konfigurierte Komplex besitzt kristallographische C_{2v} -Symmetrie. In **2** steht die Ebene des heterocyclischen Liganden annähernd senkrecht auf der idealisiert dreizähligen Achse der $Mn(CO)_3$ -Gruppierung. Die Ebene des Borinat-Liganden ist gegenüber der Ebene des Phenylsubstituenten um 14° verdreht. In beiden Komplexen liegen die Metallatome nicht genau zentrisch zu den Ringen: Die Metall-Bor-Bindungen sind bis zu 23 pm länger als die entsprechenden Metall-Kohlenstoff-Bindungen. Für beide Verbindungen beweisen die Abstandswerte eine deutliche cyclische Konjugation innerhalb der Liganden. Insgesamt stimmen die Ergebnisse an den diamagnetischen Molekülen **1** und **2** mit den Beobachtungen überein, die früher an den paramagnetischen Sandwich-Komplexen $(RBC_5H_5)_2Co$ ($R = CH_3, OCH_3$) gemacht wurden. Die leicht azentrische Bindung der Borinat-Liganden sowie die cyclische Konjugation in den Ring-Liganden sind daher als typisch für das Koordinationsverhalten von Borabenzol-Derivaten anzusehen.

Transition Metal Complexes of Cyclic π -Ligands, X¹⁾

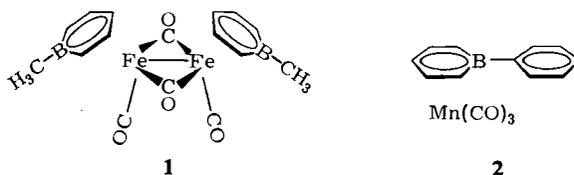
Crystal and Molecular Structures of Di- μ -carbonyl-dicarbonylbis(1-methylborinato)diiron and Tricarbonyl(1-phenylborinato)manganese

The structures of two derivatives of „borabenzene“, (C_5H_5B), di- μ -carbonyl-dicarbonylbis(1-methylborinato)diiron (**1**) and tricarbonyl(1-phenylborinato)manganese (**2**) have been determined by X-ray crystallographic methods ($R_1 = 0.053$ for **1** and 0.048 for **2**). In both molecules, the π -bonded rings are almost planar. Compound **1** contains a metal-metal bond bridged by two carbonyl groups. In addition, each iron atom of **1** is coordinated to a borinato ligand and to a terminal carbonyl group. The complex has *cis*-configuration and shows crystallographic C_{2v} symmetry. In compound **2**, the plane of the heterocyclic ligand is approximately vertical to the idealized threefold axis of the $Mn(CO)_3$ moiety. The plane of the ligand is twisted by 14° with respect to the plane of the phenyl substituent. In both complexes, the metal to ring bonding is not exactly centric: The metal boron bonds are longer than the corresponding metal carbon bonds by as much as 23 pm. For both compounds, the distances within

¹⁾ IX. Mitteil.: G. Huttner und V. Bejenke, Chem. Ber. 107, 156 (1974).

the ligands indicate a substantial degree of cyclic conjugation. The results obtained for the diamagnetic molecules **1** and **2** fit well with the observations already made for the paramagnetic sandwich compounds $(RBC_5H_5)_2Co$ ($R = CH_3, OCH_3$). The somewhat acentric metal to ligand bonding as well as the cyclic conjugation within the ligands may therefore be taken as the typical behaviour of borabenzene ligands.

Derivate des mit Benzol isoelektronischen Hydridoborinat-Ions wurden zuerst von Herberich et al. als Liganden in den Kobaltkomplexen Bis(1-methoxyborinato)kobalt und Bis(1-methylborinato)kobalt stabilisiert²⁾. Von beiden Verbindungen wurden Röntgenstrukturanalysen durchgeführt³⁾. Die dabei gewonnenen Ergebnisse können jedoch nicht unbedingt als typisch für das Komplexbindungsverhalten von Borinat-Liganden gelten, da in den beiden paramagnetischen Komplexen die Edelgaselektronenkonfiguration des Zentralatoms um ein Elektron überschritten wird. Es schien daher wünschenswert, solche Übergangsmetallkomplexe mit Borinat-Liganden röntgenographisch zu untersuchen, in denen das Metallatom Edelgaskonfiguration besitzt. Dazu boten sich die Verbindungen Di- μ -carbonyl-dicarbonylbis(1-methylborinato)-dieisen (**1**)⁴⁾ und Tricarbonyl(1-phenylborinato)mangan (**2**)⁵⁾ an.



Kristalldaten⁶⁾

Di- μ -carbonyl-dicarbonylbis(1-methylborinato)dieisen, $[(CH_3BC_5H_5)Fe(CO)_2]_2$ (**1**), Mol.-Masse 405.6, orthorhombisch, $a = 980$ (1), $b = 847$ (1), $c = 1996$ (2) pm, $V = 1.662$ (6) nm³, $Z = 4$, $d_{\text{ber}} = 1.624$ (8), $d_{\text{gem}} = 1.593$ (8) g cm⁻³ (Messung durch Flotation in einer wäßrigen Lösung von K_2HgJ_4), $F_{000} = 824$, Absorptionskoeffizient für $Mo_{K\alpha}$ -Strahlung 17.9 cm⁻¹.

Die Zellkonstanten wurden aus Präzessionsaufnahmen der Schichten $hk0$ und $h0l$ ermittelt. Die gefundenen Auslöschungsgesetze sind mit den Raumgruppen $Cmc2_1$ und $Cmcm$ verträglich. Die schrittweise Verfeinerung der Kristallstruktur zeigte, daß $Cmcm$ die richtige Raumgruppe ist.

Tricarbonyl(1-phenylborinato)mangan, $(C_6H_5-BC_5H_5)Mn(CO)_3$ (**2**), Mol.-Masse 292.0, orthorhombisch, Raumgruppe $Pbca$, $a = 1047$ (1), $b = 1554$ (2), $c = 1636$ (2) pm, $V = 2.660$ (8) nm³, $Z = 8$, $d_{\text{ber}} = 1.458$ (8) g cm⁻³, $F_{000} = 1184$, Absorptionskoeffizient für $Mo_{K\alpha}$ -Strahlung 10.2 cm⁻¹.

²⁾ G. E. Herberich, G. Greiß und H. F. Heil, Angew. Chem. **82**, 838 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 805 (1970); G. E. Herberich, G. Greiß, H. F. Heil und J. Müller, Chem. Commun. **1971**, 1328.

³⁾ G. Huttner, B. Krieg und W. Gartzke, Chem. Ber. **105**, 3424 (1972).

⁴⁾ G. E. Herberich, H. J. Becker und G. Greiß, Chem. Ber. **107**, 3780 (1974), vorstehend.

⁵⁾ G. E. Herberich und H. J. Becker, Angew. Chem. **85**, 817 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 764 (1973).

⁶⁾ Für die Züchtung von Einkristallen danken wir bei **1** Herrn Dr. G. Greiß, bei **2** Herrn Dipl.-Chem. H. J. Becker.

Die Zellkonstanten wurden aus Präzessionsaufnahmen der Schichten $hk0$ und $0kl$ bestimmt, die Raumgruppe ergab sich eindeutig aufgrund systematischer Auslöschungen.

Intensitätsmessungen

Di- μ -carbonyl-dicarbonylbis(1-methylborinato)dieisen (1)

Ein Kristall mit den ungefähren Abmessungen $0.45 \times 0.38 \times 0.1$ mm wurde unter Stickstoff in ein Mark-Röhrchen eingeschmolzen. Auf einem Weissenberg-Diffraktometer (Fa. Stoe) wurden mit [110] als Drehachse zwei Quadranten der Schichten 0,1...,14 im Bereich $0 < \sin \vartheta / \lambda \leq 0.7$ gemessen ($\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator, $\lambda = 71.069$ pm).

Alle Intensitäten, deren Betrag größer war als ihre dreifache Standardabweichung, wurden in Strukturfaktoren umgerechnet (Lorentz- und Polarisationskorrektur). Nach Mittelung über mehrfach durchgeführte Intensitätsbestimmungen verblieben 556 unabhängige, von Null verschiedene Strukturfaktoren, die die Grundlage dieser Strukturanalyse bilden.

Tricarbonyl(1-phenylborinato)mangan (2)

Von einem Kristall mit den Abmessungen $0.75 \times 0.75 \times 0.45$ mm wurden die Schichten hnl mit $0 \leq n \leq 14$ gemessen. Für alle Daten wurde eine experimentelle Absorptionskorrektur durchgeführt (das Transmissionsminimum lag bei 72%)⁷⁾.

Die Auswertung der gemessenen Intensitäten ergab 1084 unabhängige, von Null verschiedene Strukturfaktoren.

Strukturanalyse und Verfeinerung

Beide Strukturen wurden mit der konventionellen Patterson-Fourier-Technik gelöst. Sämtliche Wasserstoffatome in beiden Verbindungen konnten in Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert werden, ihre Lage- und Schwingungsparameter wurden jedoch nicht verfeinert.

Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate ergab Übereinstimmungsfaktoren von $R_1 = 0.053$ für **1** und $R_1 = 0.048$ für **2**. Bei **1** wurde das Gewicht $w^{1/2}$ einer Beobachtung nach $w^{1/2} = (0.9 + 0.053 F_o)^{-1}$ berechnet, bei **2** besaßen alle Beobachtungen gleiches Gewicht.

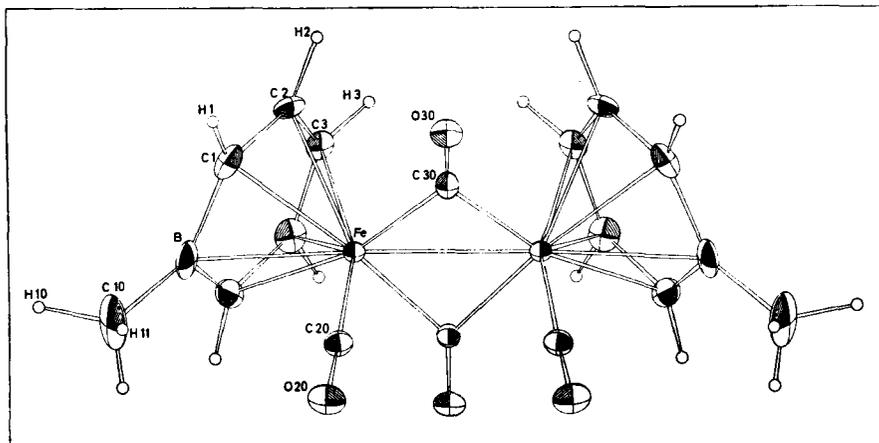
Die Restelektronendichte betrug bei **1** maximal 600, minimal $-500 \text{ e} \cdot \text{nm}^{-3}$, bei **2** lag sie zwischen -500 und $400 \text{ e} \cdot \text{nm}^{-3}$.

Ergebnisse

Di- μ -carbonyl-dicarbonylbis(1-methylborinato)dieisen (1)

Tab. 1 enthält die Atomparameter, Tab. 2 die wichtigsten Abstände und Winkel sowie die Abweichungen einzelner Atome von der durch die Ringatome definierten besten Ebene. Tab. 3 gibt einige charakteristische Torsionswinkel an. Abb. 1 zeigt eine Ansicht des Moleküls, aus ihr ist zugleich die Bezeichnung der symmetrieunabhängigen Atome (asymmetrische Einheit) zu entnehmen.

⁷⁾ A. C. T. North, D. C. Phillips und F. S. Matthews, Acta Crystallogr. A **24**, 351 (1968).

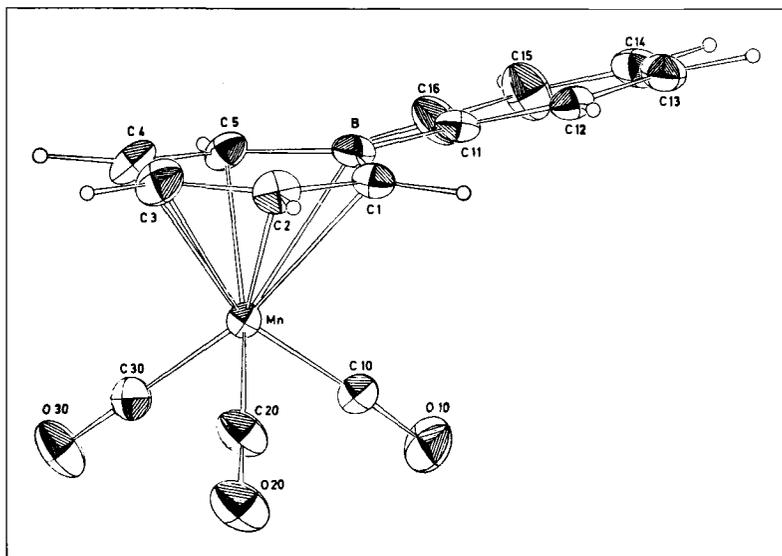


C215/76.1

Abb. 1. Die Geometrie von 1. Die 68%-Wahrscheinlichkeits-Schwingungsellipsoide aller Atome außer denen der Wasserstoffatome sind maßstabsgetreu gezeichnet

Tricarbonyl(1-phenylborinato)mangan (2)

Die Atomparameter sind in Tab. 4 angegeben. Tab. 5 enthält die wichtigsten Abstände und Winkel sowie die Abstände einzelner Atome von den besten Ebenen, die durch die Atome des Borinat- bzw. Benzolringes bestimmt sind. Tab. 6 gibt wieder charakteristische Torsionswinkel an.



C215/76.2

Abb. 2. Die Geometrie von 2. Die 68%-Wahrscheinlichkeits-Schwingungsellipsoide aller Atome außer denen der Wasserstoffatome sind maßstabsgetreu gezeichnet

Eine Ansicht des Moleküls und die Bezeichnung der einzelnen Atome vermittelt Abb. 2.

Strukturbeschreibung

Di- μ -carbonyl-dicarbonylbis(1-methylborinato)eisen (1)

Die untersuchte Verbindung **1** liegt in der *cis*-Konfiguration vor. Das Molekül besitzt strenge C_{2v} -Symmetrie. Von den beiden kristallographischen Spiegelebenen teilt eine die Fe—Fe-Bindung und steht auf ihr senkrecht. In ihr liegen die beiden Brückencarbonylgruppen (symmetrieunabhängig: C(30)—O(30)). Die andere Spiegelebene enthält die beiden Eisenatome, die Boratome, die den Boratomen in den Ringen gegenüberliegenden Kohlenstoffatome, die Methylkohlenstoffatome und die beiden endständigen Carbonylgruppen (symmetrieunabhängig: Fe, B, C(3), C(10), C(20)—O(20)). Nur die Ringatome C(1) und C(2) besetzen allgemeine Lagen der Raumgruppe *Cmcm*.

Im wesentlichen gleicht die Struktur von **1** der des *cis*-Isomeren von Bis(cyclopentadienyl)(tetracarbonyl)eisen⁸⁾.

Die Länge der Eisen-Eisen-Bindung beträgt 257.4 (2) pm. Sie ist damit um 4 pm länger als der in der cyclopentadienylanalogen Verbindung gefundene Fe—Fe-Abstand, aber deutlich kürzer als Abstandswerte, die man für unverbrückte Eisen-Eisen-Bindungen findet⁹⁾.

Die beiden Brückencarbonylgruppen bilden mit der Verbindungsgeraden der beiden Eisenatome einen Diederwinkel von 165.5°. Der Abstand der Kohlenstoffatome der CO-Brücken von den Eisenatomen von 192.6 (6) pm und der $C_{CO}-O_{CO}$ -Abstand in den Brückencarbonylgruppen von 116.8 (10) pm entsprechen den in Bis(cyclopentadienyl)(tetracarbonyl)eisen gefundenen Mittelwerten von 192.5 bzw. 117 pm.

Die endständigen Carbonylgruppen und die zugehörigen Eisenatome sind linear angeordnet (Winkel Fe—C(20)—O(20): 179.2 (9)°). Die Bindungsabstände betragen 180.7 (9) pm für Fe—C(20) und 110.3(12) pm für C(20)—O(20).

Tricarbonyl(1-phenylborinato)mangan (2)

Das Molekül **2** besitzt keine kristallographisch bedingte Symmetrie. Die Tricarbonylmangangruppe ist an den heterocyclischen Ring des 1-Phenylborinat-Liganden gebunden. Die Ebene des Benzolrings ist um 14° gegenüber der Ebene des Borinat-Liganden verdreht. Das $Mn(CO)_3$ -Fragment ist nicht streng trigonal gebaut, die Abweichungen von lokaler C_{3v} -Symmetrie sind jedoch gering. Zwei der $C_{CO}-Mn-C_{CO}$ -Winkel sind größer als 90° (Mittelwert 92°), der dritte Winkel C(20)—Mn—C(30) beträgt 89.2°.

Die $Mn-C_{CO}-O_{CO}$ -Winkel sind alle nur wenig kleiner als 180° (Mittelwert 178.4°). Die $Mn-C_{CO}$ -Abstände sind ebenso wie die $C_{CO}-O_{CO}$ -Abstände innerhalb der Fehlergrenzen gleich. Ihre Mittelwerte betragen 179.7 bzw. 114.4 pm. Diese

⁸⁾ R. F. Bryan, P. T. Greene, D. S. Field und M. J. Newlands, Chem. Commun. 1969, 1477.

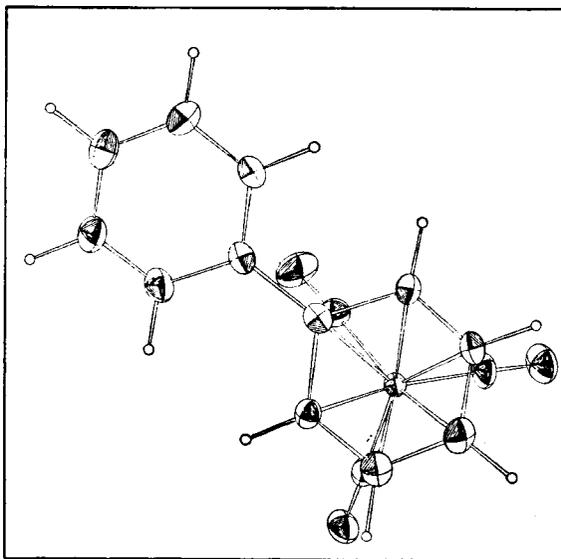
⁹⁾ D. J. Dahm und R. A. Jacobson, Chem. Commun. 1966, 496.

Werte stimmen gut mit den in Tricarbonyl(cyclohexadienyl)mangan gefundenen überein. Dort wurden für die entsprechenden Abstände Mittelwerte von 179.9 bzw. 115.8 pm beobachtet¹⁰.

Der fast ebene Borinat-Ligand und die Ebene durch die Carbonylkohlenstoffatome bilden miteinander einen Winkel von 178.5° , die Abweichung von gegenseitig paralleler Anordnung ist demnach vernachlässigbar klein.

Nahezu parallele Anordnung des Liganden mit der Ebene der Carbonylkohlenstoffatome wurde in Tricarbonyl(cyclopentadienyl)mangan gefunden¹¹, während im Tricarbonyl(cyclohexadienyl)mangan der Winkel zwischen dem ebenen Teil des Liganden und der Carbonylkohlenstoffebene 9° beträgt¹⁰.

Das $\text{Mn}(\text{CO})_3$ -Fragment ist gegenüber dem Borinat-Liganden so gedreht, daß die Carbonylgruppen fast genau *trans*-Positionen zu den Kohlenstoffatomen C(1), C(3) und C(5) einnehmen (Abb. 3). In dieser Anordnung steht die Carbonylgruppe C(10)—O(10) ekliptisch zum Boratom des Borinat-Liganden. Die Carbonylgruppen stehen also in *trans*-Stellung zu den elektronenreicheren Atomen des heterocyclischen Liganden und weichen der *trans*-Stellung mit dem elektronenarmen Boratom aus.



© 1974

Abb. 3. Die Orientierung der $\text{Mn}(\text{CO})_3$ -Gruppierung in 2

Ähnlich konformationssteuernd wirken die Heteroatome in den Chromtricarbonyl-Derivaten der π -Liganden *N*-Methylpyrrol¹², 1,4-Dimethyl-1,2-dihydropyridin¹³,

¹⁰) M. R. Churchill und F. R. Scholer, *Inorg. Chem.* **8**, 1950 (1969).

¹¹) A. F. Berndt und R. E. Marsh, *Acta Crystallogr.* **16**, 118 (1963).

¹²) G. Huttner und O. S. Mills, *Chem. Ber.* **105**, 301 (1972).

¹³) G. Huttner und O. S. Mills, *Chem. Ber.* **105**, 3924 (1972).

Hexaäthylborazin¹⁴⁾ und 2,5-Dimethylthiophen¹⁵⁾, in denen stets eine Carbonylgruppe in *trans*-Position zu den elektronenreichen Heteroatomen N bzw. S steht.

Die Metall-Ligand-Bindungen

Von den Metall-Ring-Abständen sind die Zentralatom-Bor-Bindungen in beiden Verbindungen am längsten. Die Differenz der M—B- und M—C-Bindungen (M = Fe, Mn) ist jeweils deutlich größer als die Differenz der Kovalenzradien von Kohlenstoff und Bor.

Die Metall-Ringkohlenstoffabstände verkürzen sich schrittweise von den Kohlenstoffatomen C(1) über C(2) zu den „zentralen“ Bindungen M—C(3). Das gleiche Abstandsmuster wurde in den paramagnetischen Komplexen Bis(1-methoxyborinato)kobalt und Bis(1-methylborinato)kobalt gefunden³⁾.

Der Metall-Bor-Abstand in der zweikernigen Eisenverbindung **1** ist mit 230.9 (12) pm verhältnismäßig kurz. Entsprechend ist auch die Differenz der Bindungslängen Fe—B und Fe—C(3) kleiner als in den anderen Borinato-Komplexen. Diese Beobachtungen lassen auf eine verstärkte Bor-Metall-Bindung im Eisenkomplex **1** schließen.

Boratome und Eisenatome liegen in **1** nahezu koaxial (B—Fe—Fe 176.6°). Die elektronenreiche Eisen-Eisen-Bindung steht daher in *trans*-Stellung zu den Boratomen. Zur Deutung des kurzen Fe—B-Abstandes kann man annehmen, daß die Elektronendichte der Fe—Fe-Bindung teilweise an die Boratome abgegeben wird, die durch diesen Rückbindungsmechanismus fester an das Metall gebunden werden. Eine gleichzeitige deutliche Aufweitung der Fe—Fe-Bindung wird dabei durch die Brückencarbonylgruppen verhindert.

Die unsymmetrische Bindung der Borinat-Liganden an ihre Metallatome als Folge der unterschiedlichen Bindungsabstände der einzelnen Ringatome wird sichtbar, wenn die Metallatome auf die Ebene der Liganden projiziert werden. Die Zentralatome Eisen bzw. Mangan sind aus der Ringmitte in Richtung der Kohlenstoffatome C(3) verschoben.

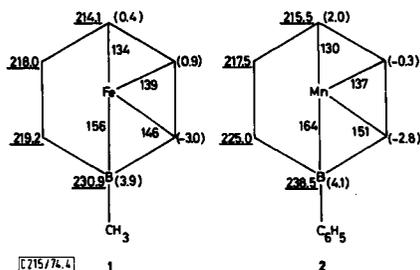


Abb. 4. Die Lage der Metallatome, bezogen auf die Ringliganden. (Die unterstrichenen Zahlen geben den Abstand der Atome vom Metallatom an, die eingeklammerten Zahlen bedeuten die Abweichung der Atome von der besten Ringebene, die übrigen Zahlen entsprechen der Länge der Projektionen der Metall-Liganden-Abstände auf die Ringebene [pm])

¹⁴⁾ G. Huttner und B. Krieg, *Angew. Chem.* **83**, 541 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 512 (1971); *Chem. Ber.* **105**, 3437 (1972).

¹⁵⁾ G. Huttner, unveröffentlicht.

Abb. 4 zeigt schematisch die Bindungslängen zu den Ringatomen, ihre Projektionen auf die Ringebenen und die Abweichungen der Ringatome von den besten durch sie definierten Ebenen.

Die Geometrie der Borinat-Liganden

Die Borinat-Ringe haben in beiden Verbindungen nahezu die gleiche Geometrie. Ihre Abstands- und Winkelwerte stimmen innerhalb von drei Standardabweichungen selbst mit den für die paramagnetischen Kobaltkomplexe gefundenen Strukturdaten überein.

Der Borinat-Ligand in **1** ist streng spiegelsymmetrisch gebaut. Die Spiegelebene steht auf der Ringebene senkrecht. In ihr liegen die Atome B, C(3) und das Methylkohlenstoffatom C(10).

Die Atome der heterocyclischen Liganden weichen in beiden Verbindungen wenig, doch signifikant von einer ideal planaren Anordnung ab. Die unterschiedlichen Bindungsabstände der Ringatome von den Metallatomen bedingen eine geringfügige Wellung der Sechsringe, die durch Torsionswinkel zwischen 1 und 7.5° charakterisiert wird (Tab. 3 und 6). Die Konformation der Ringe gleicht damit qualitativ derjenigen, die für die Borinat-Liganden in zwei paramagnetischen Kobaltkomplexen beobachtet wurde³⁾.

Die C—C-Abstände im Borinat-Liganden betragen im Mittel 139.6 (10) pm für **1** und 141.2 (10) pm für **2**. Die Bor-Ringkohlenstoff-Bindungslängen von 150.9 (11) pm in **1** und 152.5 (10) pm in **2** lassen deutlich Doppelbindungsanteile erkennen. Diese Abstandswerte sind wie die nur geringen Abweichungen von streng ebenem Bau ein Hinweis für das Vorliegen cyclischer Konjugation in den Heteroringen.

Der B—C_{Methyl}-Abstand in **1** von 159.8 (11) pm stimmt mit dem in Bis(1-methylborinato)kobalt gefundenem Wert von 159.4 (9) pm überein. Dieser Wert paßt gut zu den für B_{sp²}—C_{sp³}-Bindungen gefundenen Abständen. Elektronenbeugungsuntersuchungen an Bortrimethyl und Tetramethyldiboran ergaben B—C_{Methyl}-Abstände von 157.8 (1) bzw. 159.0 (3) pm^{16,17)}.

Bemerkenswert lang ist die Bindung vom Boratom in **2** zu seinem Phenylsubstituenten. Obwohl die Ringebenen im 1-Phenylborinat-Liganden nur um 14° gegeneinander verdreht sind, schließt der Wert 157.7 (11) pm für den Abstand B—C(11) das Vorliegen einer Doppelbindung aus (geschätzter B_{sp²}—C_{sp²}-Abstand: 155 pm¹⁴⁾). Der Benzolring trägt anders als der Methoxy-Substituent im Bis(1-methoxyborinato)kobalt zur Behebung des Elektronenmangels am Bor nicht bei. Die Abstände in dem innerhalb der Fehlergrenzen ebenen Benzolring betragen im Mittel 140 pm. Die Bindungswinkel an den Kohlenstoffatomen in den Borinat-Ringen sind im Mittel etwas größer als 120° , wodurch die Abstände C(1)...C(1)^{II} in **1** und C(1)...C(5) in **2** um etwa 10 pm länger werden als die Abstände C(2)...C(2)^{II} in **1** bzw. C(2)...C(4) in **2**. Die Valenzwinkel am Bor sind in beiden Verbindungen innerhalb der Fehlergrenzen gleich ($113.3 (10)^\circ$ in **1** und $113.8 (7)^\circ$ in **2**).

¹⁶⁾ L. S. Bartell und B. L. Carroll, J. Chem. Phys. **42**, 3076 (1965).

¹⁷⁾ B. L. Carroll und L. S. Bartell, Inorg. Chem. **7**, 219 (1968).

Die Strukturen der Borinat-Liganden in den diamagnetischen Komplexen **1** und **2** stimmen bemerkenswert gut mit denen überein, die für die paramagnetischen Sandwich-Komplexe $(R-BC_5H_5)_2Co$ mit $R = CH_3, OCH_3$ beobachtet wurden³⁾. Das überzählige Elektron in den Kobaltkomplexen hat daher offensichtlich keinen Einfluß auf die Ligandengeometrie, die mit den bislang durchgeführten vier Strukturuntersuchungen damit ausreichend exemplarisch belegt sein dürfte.

Tab. 1. Atomparameter von Di- μ -carbonyl-dicarbonylbis(1-methylborinato)dieisen (**1**) mit Standardabweichungen ^{a, b)}

a) Lageparameter mit Standardabweichungen ^{a)}			
Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
Fe	0.5	0.6256 (1)	-0.18552 (5)
B	0.5	0.6420 (15)	-0.0700 (6)
C(1)	0.3714 (7)	0.5711 (9)	-0.0987 (4)
C(2)	0.3756 (7)	0.4394 (8)	-0.1413 (4)
C(3)	0.5	0.3789 (10)	-0.1623 (5)
C(10)	0.5	0.7844 (18)	-0.0175 (6)
C(20)	0.5	0.8369 (11)	-0.1735 (4)
O(20)	0.5	0.9657 (8)	-0.1654 (5)
C(30)	0.3548 (8)	0.6456 (9)	-0.25
O(30)	0.2368 (6)	0.6650 (8)	-0.25

b) Anisotrope Temperaturparameter ($\cdot 10^4$) ^{a, b)}						
Atom	<i>b</i> ₁₁	<i>b</i> ₂₂	<i>b</i> ₃₃	<i>b</i> ₁₂	<i>b</i> ₁₃	<i>b</i> ₂₃
Fe	59.1 (13)	32.4 (16)	10.8 (3)	0	0	0.6(5)
B	210 (21)	107 (17)	11 (2)	0	0	15 (6)
C(1)	121(8)	98 (9)	20 (2)	20 (8)	19 (4)	15 (3)
C(2)	97 (8)	76 (8)	28 (2)	-43 (7)	4 (3)	8 (3)
C(3)	132 (12)	34 (10)	19 (2)	0	0	10 (5)
C(10)	612 (58)	120 (20)	9 (3)	0	0	-14 (5)
C(20)	81 (9)	70 (13)	17 (3)	0	0	2 (4)
O(20)	154 (10)	42 (8)	34 (3)	0	0	-10 (3)
C(30)	67 (8)	71 (11)	12 (2)	6 (8)	0	0
O(30)	74 (7)	85 (10)	24 (2)	14 (6)	0	0

c) Berechnete Koordinaten der Wasserstoffatome			
Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
H(1)	0.273	0.623	-0.086
H(2)	0.281	0.384	-0.158
H(3)	0.500	0.279	-0.197
H(10)	0.409	0.857	-0.025
H(11)	0.500	0.737	0.033

^{a)} Die eingeklammerten Zahlen bezeichnen die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle.

^{b)} Die Temperaturfaktoren sind definiert durch den Ausdruck $T = \exp[-(h^2b_{11} + k^2b_{22} + l^2b_{33} + 2hkb_{12} + 2hbl_{13} + 2klb_{23})]$.

Tab. 2. Die wichtigsten innermolekularen Abstände und Winkel sowie die Abweichungen einiger Atome von der besten Ringebene in Di- μ -carbonyl-dicarbonylbis(1-methylborinato)eisen (**1**)^{a)}

a) Abstände in pm			
Fe—Fe ^I	257.4 (2) ^{b)}		
Fe—B	230.9 (12)		
Fe—C(1)	219.2 (7)		
Fe—C(2)	218.0 (7)		
Fe—C(3)	214.1 (8)		
Fe—C(20)	180.7 (9)	C(20)—O(20)	110.3 (12)
Fe—C(30)	192.6 (6)	C(30)—O(30)	116.8 (10)
B—C(10)	159.8 (17)		
B—C(1)	150.9 (11)		
C(1)—C(2)	140.4 (12)	C(1)...C(1) ^{II}	252.2 (14) ^{b)}
C(2)—C(3)	138.7 (9)	C(2)...C(2) ^{II}	243.8 (14) ^{b)}
b) Winkel in Grad			
Fe—Fe ^I —B		176.6 (3) ^{b)}	
Fe—C(20)—O(20)		179.2 (9)	
Fe—C(30)—O(30)		138.1 (2)	
Fe—B—C(10)		134.5 (8)	
C(10)—B—C(1)		123.3 (5)	
C(1) ^{II} —B—C(1)		113.3 (10) ^{b)}	
B—C(1)—C(2)		121.4 (7)	
C(1)—C(2)—C(3)		120.2 (8)	
C(2)—C(3)—C(2) ^{II}		123.0 (9) ^{b)}	
c) Abweichungen einzelner Atome von der besten durch C(1), C(1) ^{II} , C(2), C(2) ^{II} , C(3) und B gelegten Ebene in pm ^{b)}			
B	3.9	C(3)	0.4
C(1)	-3.0	C(10)	9.8
C(2)	0.9	Fe	-166.9

^{a)} Die eingeklammerten Zahlen bezeichnen die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle.

^{b)} Fe^I entsteht durch Spiegelung an der kristallographischen Spiegelebene bei $z = 3/4$; C(1)^{II} und C(2)^{II} entstehen aus C(1) und C(2) durch Spiegelung an der kristallographischen Spiegelebene bei $x = 1/2$.

Tab 3. Einige Torsionswinkel in Di- μ -carbonyl-dicarbonylbis(1-methylborinato)eisen (**1**) in Grad

C(1) ^{II} —B—C(1)—C(2)	7.4 ^{a)}
B—C(1)—C(2)—C(3)	-5.2
C(1)—C(2)—C(3)—C(2) ^{II}	2.3
C(10)—B—C(1)—C(2)	-175.7

^{a)} C(1)^{II} und C(2)^{II} entstehen aus C(1) und C(2) durch Spiegelung an der kristallographischen Spiegelebene bei $x = 1/2$.

Tab. 4. Atomparameter von Tricarbonyl(1-phenylborinato)mangan (2) mit Standardabweichungen^{a, b)}

a) Lageparameter mit Standardabweichungen ^{a)}			
Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
Mn	0.15673 (9)	0.16059 (7)	0.08977 (6)
C(10)	0.1611 (8)	0.0468 (5)	0.0715 (4)
O(10)	0.1625 (7)	-0.0251 (4)	0.0570 (9)
C(20)	-0.0141 (7)	0.1610 (6)	0.0991 (5)
O(20)	-0.1233 (5)	0.1612 (5)	0.1040 (3)
C(30)	0.1402 (7)	0.1826 (5)	-0.0178 (5)
O(30)	0.1317 (5)	0.1951 (4)	-0.0866 (3)
B	0.3470 (8)	0.1253 (6)	0.1628 (5)
C(1)	0.2323 (6)	0.1428 (5)	0.2185 (4)
C(2)	0.1635 (8)	0.2199 (6)	0.2104 (5)
C(3)	0.1905 (9)	0.2817 (5)	0.1501 (6)
C(4)	0.2899 (7)	0.2678 (5)	0.0928 (6)
C(5)	0.3647 (6)	0.1919 (5)	0.0961 (5)
C(11)	0.4372 (6)	0.0447 (5)	0.1719 (4)
C(12)	0.4366 (6)	-0.0063 (5)	0.2423 (4)
C(13)	0.5233 (7)	-0.0763 (6)	0.2530 (5)
C(14)	0.6089 (7)	-0.0939 (6)	0.1918 (6)
C(15)	0.6113 (9)	-0.0463 (7)	0.1210 (6)
C(16)	0.5277 (8)	0.0231 (7)	0.1105 (4)

b) Anisotrope Temperaturparameter ($\cdot 10^4$) ^{a, b)}						
Atom	<i>b</i> ₁₁	<i>b</i> ₂₂	<i>b</i> ₃₃	<i>b</i> ₁₂	<i>b</i> ₁₃	<i>b</i> ₂₃
Mn	63.9 (8)	29.7 (4)	28.7 (3)	1.7 (6)	4.9 (6)	-0.6 (5)
C(10)	112 (8)	43 (4)	43 (4)	-7 (7)	-3 (5)	1 (3)
O(10)	264 (11)	30 (3)	75 (4)	1 (5)	-22 (5)	-8 (3)
C(20)	73 (7)	78 (5)	45 (4)	17 (6)	3 (4)	3 (4)
O(20)	71 (6)	113 (5)	62 (3)	14 (4)	5 (3)	7 (4)
C(30)	95 (9)	37 (4)	45 (4)	16 (4)	0 (4)	-3 (3)
O(30)	132 (7)	99 (4)	34 (2)	33 (4)	5 (4)	14 (3)
B	77 (8)	51 (5)	29 (3)	-10 (6)	-7 (5)	-5 (3)
C(1)	77 (7)	44 (5)	35 (3)	3 (4)	-5 (4)	-7 (3)
C(2)	97 (8)	55 (5)	37 (3)	4 (5)	13 (5)	-9 (3)
C(3)	145 (12)	36 (5)	58 (4)	2 (5)	4 (6)	-16 (4)
C(4)	120 (9)	37 (4)	67 (4)	-32 (5)	14 (6)	-6 (4)
C(5)	69 (7)	38 (4)	52 (3)	-11 (4)	8 (5)	-7 (3)
C(11)	60 (7)	55 (5)	32 (3)	-6 (4)	-4 (4)	-7 (3)
C(12)	75 (8)	42 (4)	32 (3)	-13 (4)	5 (4)	-9 (3)
C(13)	109 (10)	45 (5)	46 (4)	-1 (5)	-20 (5)	-7 (3)
C(14)	80 (8)	61 (6)	67 (5)	18 (5)	-22 (5)	-13 (4)
C(15)	118 (11)	88 (7)	58 (5)	38 (7)	8 (5)	7 (5)
C(16)	107 (10)	82 (6)	31 (3)	24 (6)	0 (4)	4 (3)

c) Berechnete Koordinaten der Wasserstoffatome			
Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
H(1)	0.204	0.095	0.265
H(2)	0.086	0.232	0.254
H(3)	0.132	0.340	0.147
H(4)	0.311	0.317	0.045
H(5)	0.434	0.179	0.048
H(12)	0.366	0.006	0.291
H(13)	0.519	-0.115	0.309
H(14)	0.677	-0.148	0.199
H(15)	0.685	-0.057	0.073
H(16)	0.527	0.056	0.053

Tab. 5. Die wichtigsten innermolekularen Abstände, Winkel und die Abweichungen einiger Atome von der besten Ringebene in Tricarbonyl(1-phenylborinato)mangan (2)^{a)}

a) Abstände in pm			
Mn—B	238.5 (8)		
Mn—C(1)	226.7 (7)		
Mn—C(2)	217.8 (7)	B—C(11)	157.7 (11)
Mn—C(3)	215.5 (8)	C(1)....C(5)	255.2 (10)
Mn—C(4)	217.2 (7)	C(2)....C(4)	245.1 (11)
Mn—C(5)	223.3 (6)		
Mn—C(10)	179.5 (8)	C(10)—O(10)	114.1 (9)
Mn—C(20)	179.5 (7)	C(20)—O(20)	114.5 (7)
Mn—C(30)	180.1 (8)	C(30)—O(30)	114.5 (8)
B—C(1)	153 (1)	C(11)—C(12)	140 (1)
C(1)—C(2)	140 (1)	C(12)—C(13)	143 (1)
C(2)—C(3)	141 (1)	C(13)—C(14)	137 (1)
C(3)—C(4)	142 (1)	C(14)—C(15)	138 (1)
C(4)—C(5)	142 (1)	C(15)—C(16)	140 (1)
C(5)—B	152 (1)	C(16)—C(11)	142 (1)
b) Winkel in Grad			
Mn—C(10)—O(10)	177.6 (6)	C(10)—Mn—C(20)	92.5 (4)
Mn—C(20)—O(20)	179.1 (7)	C(10)—Mn—C(30)	91.5 (3)
Mn—C(30)—O(30)	178.4 (6)	C(20)—Mn—C(30)	89.2 (3)
C(1)—B—C(5)	113.8 (7)		
B—C(1)—C(2)	119.8 (7)		
C(1)—C(2)—C(3)	123.2 (7)		
C(2)—C(3)—C(4)	120.5 (8)		
C(3)—C(4)—C(5)	120.5 (8)		
C(4)—C(5)—B	121.9 (7)		
C(5)—B—C(11)	122.6 (7)		
B—C(11)—C(12)	121.7 (6)		
C(11)—C(12)—C(13)	122.0 (6)		
C(12)—C(13)—C(14)	118.6 (8)		
C(13)—C(14)—C(15)	121.3 (8)		
C(14)—C(15)—C(16)	120.5 (8)		
C(15)—C(16)—C(11)	120.8 (7)		
C(16)—C(11)—B	121.3 (7)		
c) Abweichungen einzelner Atome von der besten durch C(1), C(2), C(3), C(4), C(5) und B gelegten Ebene in pm			
C(1)	−2.8	C(5)	−2.8
C(2)	−0.3	B	4.1
C(3)	2.0	Mn	−169.6
C(4)	−0.3	C(11)	14.1

d) Abweichungen von der besten durch C(11), C(12), C(13), C(14), C(15) und C(16) gelegten Ebene in pm

C(11)	0.3	C(14)	0.6
C(12)	-0.5	C(15)	-0.8
C(13)	0.0	C(16)	0.3

a) Die eingeklammerten Zahlen bezeichnen die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle.

Tab. 6. Einige Torsionswinkel in Tricarbonyl(1-phenylborinato)mangan (2) in Grad

B-C(1)-C(2)-C(3)	3.1	C(11)-B-C(1)-C(2)	174.7
B-C(5)-C(4)-C(3)	-3.3	C(11)-B-C(5)-C(6)	-174.5
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	1.0	C(12)-C(11)-B-C(1)	-14.7
C(5)-C(4)-C(3)-C(2)	-0.9	C(12)-C(11)-B-C(5)	166.8
C(1)-B-C(5)-C(4)	6.8	C(16)-C(11)-B-C(1)	168.6
C(5)-B-C(1)-C(2)	-6.6	C(16)-C(11)-B-C(5)	-9.9

Kristallbau

In den Kristallen **1** und **2** liegen isolierte Moleküle vor. Alle intermolekularen Abstände sind größer als die Summe der entsprechenden van der Waals-Radien.

Die Abbildungen 5 und 6 stellen den Gitteraufbau von **1** und **2** in jeweils einer Ansicht graphisch dar.

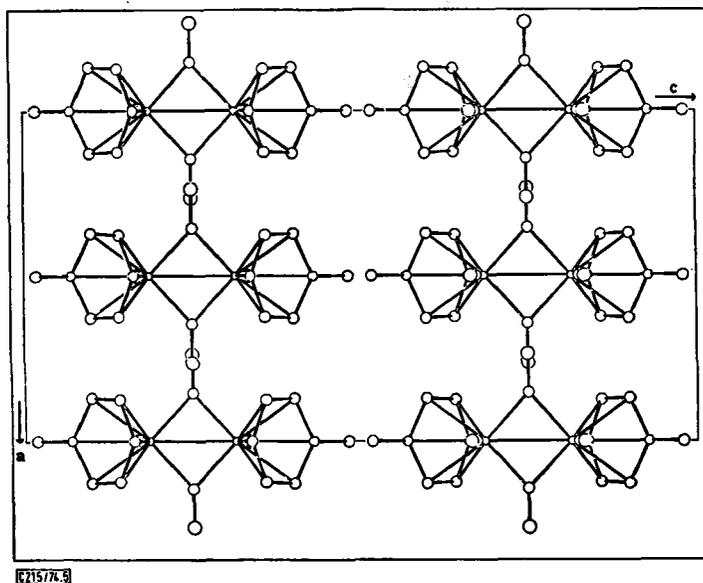


Abb. 5. Anordnung der Moleküle von $[(\text{CH}_3\text{BC}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ (**1**) im Kristallgitter in einer Projektion auf die c,a -Ebene

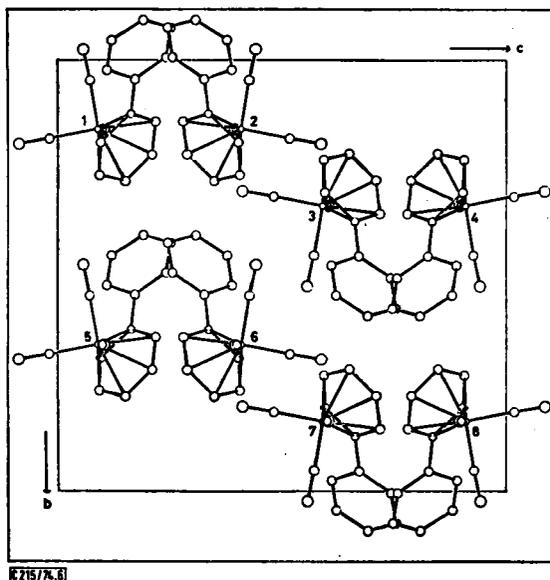


Abb. 6. Anordnung der Moleküle von $(\text{C}_6\text{H}_5-\text{BC}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$ (**2**) im Kristallgitter in einer Projektion auf die b,c -Ebene^{a)}.

a) Die Zahlen bezeichnen folgende Symmetrieeoperationen:

$$\begin{array}{lll}
 1 = & x, & y, & z \\
 2 = & 1/2 + x, & y, & 1/2 - z \\
 3 = & x, & 1/2 - y, & 1/2 + z \\
 4 = & 1/2 + x, & 1/2 - y, & 1 - z \\
 5 = & 1/2 - x, & 1/2 + y, & z \\
 6 = & 1 - x, & 1/2 + y, & 1/2 + z \\
 7 = & 1/2 - x, & 1 - y, & 1/2 + z \\
 8 = & 1 - x, & 1 - y, & 1 - z
 \end{array}$$

Wir danken Herrn Prof. Dr. G. E. Herberich für die freundliche Zusammenarbeit, Herrn Prof. Dr. E. O. Fischer sind wir für die Überlassung von Institutsmitteln dankbar. Die Untersuchung wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bad Godesberg, und vom *Fonds der Chemischen Industrie*, Frankfurt, gefördert. Das *Leibniz Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften* hat für diese Arbeit Betriebsmittel und Rechenzeit zur Verfügung gestellt.

[215/74]