

Derivate des 1,4-Diborabenzols: Über die erste ionische 1,4-Diboratabenzol-Verbindung und über Übergangsmetall-Komplexe von 1,4-Dibora-2,5-cyclohexa- dienen¹⁾

Gerhard E. Herberich* und Bernd Heßner

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,
Professor-Pirlet-Str. 1, D-5100 Aachen

Eingegangen am 3. Februar 1982

Das 1,4-Dibora-2,5-cyclohexadien $\text{FcB}[\text{CH}=\text{CH}]_2\text{BFc}$ (**1h**) ($\text{FcH} = \text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$) wird durch Natriumamalgam zu diamagnetischem $\text{Na}_2[\text{FcB}[\text{C}_2\text{H}_2]_2\text{BFc}]$ reduziert, welches ein neuartiges 6π -Elektronen-Anion enthält. 17 Übergangsmetall-Komplexe (**4–8**) von Co, Rh, Ni und Pt mit 1,4-Dibora-2,5-cyclohexadien-Liganden L ($\text{L} = \text{RB}[\text{C}_2\text{H}_2]_2\text{BR}$) werden beschrieben. Komplexe mit $\text{R} = \text{Fc}$ und CH_3O werden durch Komplexierung von **1h**, seinem Dianion oder von $\text{CH}_3\text{OB}[\text{CH}=\text{CH}]_2\text{BOCH}_3$ (**1c**) erhalten. Andere Substituenten am Bor wie $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{Cl}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ lassen sich durch nucleophile Substitution einführen. Die 1,4-Dibora-2,5-cyclohexadien-Liganden sind in allen Fällen η^6 -gebunden. Der Versuch der Friedel-Crafts-Acetylierung von $(\text{C}_5\text{R}_5)\text{M}\{\text{CH}_3\text{B}[\text{C}_2\text{H}_2]_2\text{BCH}_3\}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{R} = \text{H}$ und $\text{M} = \text{Rh}, \text{R} = \text{CH}_3$) (**5f, 6f**) bewirkt Ringliedsabstufung und ergibt die entsprechenden kationischen Borabenzol-Derivate $[(\text{C}_5\text{R}_5)\text{M}(4\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{BCH}_3)]^+$ (z. B. **10⁺**).

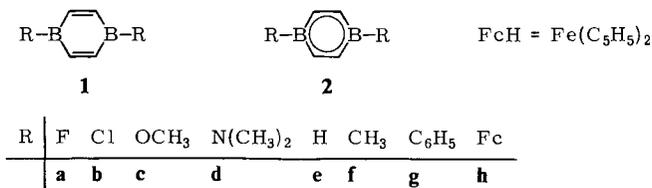
Derivatives of 1,4-Diborabenzene: The First Ionic 1,4-Diboratabenzene Compound and Transition Metal Complexes of 1,4-Dibora-2,5-cyclohexadienes¹⁾

The 1,4-dibora-2,5-cyclohexadiene $\text{FcB}[\text{CH}=\text{CH}]_2\text{BFc}$ (**1h**) ($\text{FcH} = \text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$) is reduced by sodium amalgam to produce diamagnetic $\text{Na}_2[\text{FcB}[\text{C}_2\text{H}_2]_2\text{BFc}]$ containing a novel 6π -electron anion. 17 transition metal complexes (**4–8**) of Co, Rh, Ni, and Pt with 1,4-dibora-2,5-cyclohexadiene ligands L ($\text{L} = \text{RB}[\text{C}_2\text{H}_2]_2\text{BR}$) are described. Complexes with $\text{R} = \text{Fc}$ and CH_3O are obtained by complexation of **1h**, its dianion, or $\text{CH}_3\text{OB}[\text{CH}=\text{CH}]_2\text{BOCH}_3$ (**1c**), respectively. Other substituents at boron including $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{Cl}$, and $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ may be introduced by nucleophilic substitution. In all cases the 1,4-dibora-2,5-cyclohexadiene ligands are η^6 -bonded. Attempted Friedel-Crafts acetylation of $(\text{C}_5\text{R}_5)\text{M}\{\text{CH}_3\text{B}[\text{C}_2\text{H}_2]_2\text{BCH}_3\}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{R} = \text{H}$ and $\text{M} = \text{Rh}, \text{R} = \text{CH}_3$) (**5f, 6f**) effects ring-member substitution to give the corresponding cationic borabenzene derivatives $[(\text{C}_5\text{R}_5)\text{M}(4\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{BCH}_3)]^+$ (e. g. **10⁺**).

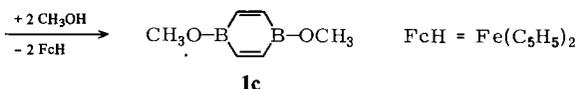
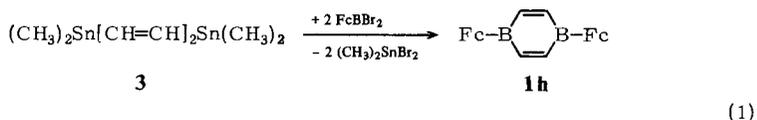
Die wichtigsten vom hypothetischen 1,4-Diborabenzol (1,4-Diborin) abgeleiteten Systeme sind die 1,4-Dibora-2,5-cyclohexadiene **1**, die 1,4-Diboratabenzol-Ionen **2²⁻** und die Übergangsmetall-Komplexe der entsprechenden cyclisch konjugierten Liganden **2**.

Zwei Wege zu solchen Verbindungen sind bisher gefunden worden. *Timms* konnte durch Cokondensation von Bormonohalogeniden (BF und BCl) mit Acetylenen ($\text{C}_2\text{H}_2, \text{CH}_3\text{C}_2\text{H}, \text{C}_2(\text{CH}_3)_2$) **1a** und seine C-Methyl-Derivate²⁻⁴⁾ und offenbar auch **1b**^{3,4)} erhalten. Später wurden von $\text{FB}[\text{C}_4(\text{CH}_3)_4]\text{BF}$, dem mit Durochinon isoelektronischen

Tetramethyl-Derivat von **1a**, fünf Übergangsmetallkomplexe dargestellt^{5,6}. Ferner wurde die Reduktion dieses Systems untersucht^{7,8}.



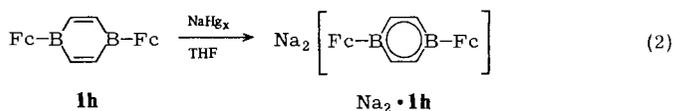
Wir fanden eine Alternative, indem ausgehend von (CH₃)₂Sn[CH=CH]₂Sn(CH₃)₂⁹ (**3**) gemäß Gl. (1) zwei weitere 1,4-Dibora-2,5-cyclohexadiene **1h** und **c** zugänglich gemacht wurden¹⁰. Bemerkenswerterweise gelingt die Sn/B-Substitution im ersten Teilschritt von Gl. (1) nur mit Dibromferrocenylboran¹¹, FcBBr₂ [FcH = Fe(C₅H₅)₂], und nicht mit geläufigeren Borhalogeniden wie BCl₃, BBr₃, CH₃BBr₂ und C₆H₅BCl₂¹⁰. Ganz entsprechend liefert auch CH₃B[CH=C(CH₃)]₂Sn(CH₃)₂ mit CH₃BBr₂ kein 1,4-Dibora-2,5-cyclohexadien-Derivat des Typs **1f**¹². Teilaspekte unserer Arbeit sind bereits veröffentlicht worden^{10,13-15}.



Schließlich ist jüngst die direkte Bildung von Peralkyl-Derivaten von **1f** im System CH₃BBr₂/KC₈/C₂R¹R² (C₂R¹R² = 4- und 5-Decin) postuliert worden, wobei die Massenzahlen der Produkt-Molekülpeaks als einziger Beleg gegeben wurden¹⁶. Die Produkt-Konstitution bleibt damit jedoch völlig ungeklärt, zumal nach quantenchemischen Berechnungen 1,4-Dibora-2,5-cyclohexadiene vom Typ **1f** instabil sind bezüglich der zu ihnen isomeren *nido*-Carborane¹⁷.

I. Ein 1,4-Diboratabenzol-Ion

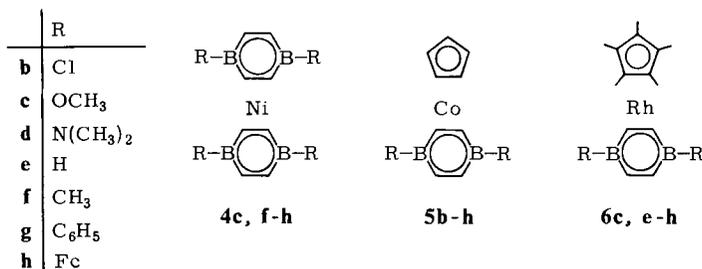
Qualitativ läßt sich sagen, daß alle 1,4-Dibora-2,5-cyclohexadiene ein energetisch tiefes LUMO besitzen und demgemäß leicht reduzierbar sein sollten. Tatsächlich ergibt die Diferrocenyl-Verbindung **1h** mit überschüssigem Natriumamalgam in Tetrahydrofuran bei 0°C sehr glatt eine rote, diamagnetische Lösung¹⁸. Wir deuten diese Reaktion durch Gl. (2) und stützen uns dabei auf die NMR-Daten der Lösung.



Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erscheinen die $\text{C}_4\text{H}_4\text{B}_2$ -Ringprotonen als Singulett bei sehr tiefem Feld (7.29 ppm)¹⁹. Die Hochfeldverschiebung beim Übergang von **1h** zu $[\mathbf{1h}]^{2-}$ ist klein (0.09 ppm) im Vergleich zu den für den Ferrocenyl-Substituenten beobachteten Werten (0.35–0.62 ppm). Diese Befunde deuten auf einen starken Ringstromeffekt. Während die ^{11}B -Resonanz von **1h** beim Übergang von CS_2 als Solvens (41 ppm)^{20,10} zu $[\text{D}_8]\text{THF}$ (40 ppm) nicht verändert wird, bewirkt die Reduktion zu $[\mathbf{1h}]^{2-}$ (26 ppm) eine Hochfeldverschiebung, welche die Delokalisierung der negativen Ladung auf die Bor-Atome widerspiegelt²¹). Ähnliche Werte der ^{11}B -Resonanz sind übrigens auch bei den bereits bekannten aromatischen boracarbo-cyclischen Anionen in $\text{Li}[\text{C}_5\text{H}_5\text{BC}_6\text{H}_5]$ (27 ppm)²² und $\text{K}_2[\text{C}_4\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_5]$ (29 ppm)²³ gefunden worden. Mit diesen Ergebnissen haben wir erstmals die Bildung eines 1,4-Diboratabenzol-Ions nachgewiesen und damit ein neues aromatisches 6π -Elektronensystem erhalten.

II. Komplexierungsreaktionen

Die neuen 1,4-Dibora-2,5-cyclohexadiene **1c** und **1h** sowie das 1,4-Diboratabenzol-Ion $[\mathbf{1h}]^{2-}$ lassen sich nach konventionellen Syntheseverfahren in Komplexe einbauen. Behandelt werden in erster Linie Komplexe der Reihen **4**–**6**.

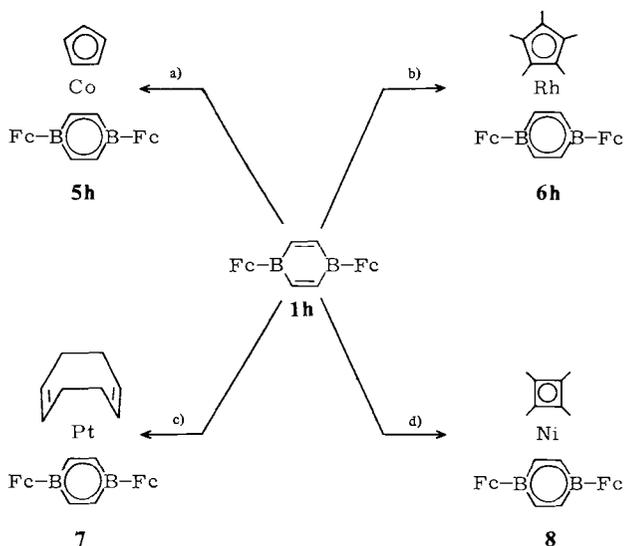


Zur Einführung der Metalle wurden Reaktionen mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$, $\{\text{C}_5(\text{CH}_3)_5\text{Rh}(\text{CO})_2\}$ ²⁴ oder $[\{\text{C}_5(\text{CH}_3)_5\text{RhCl}_2\}_2]^{25}/\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{Pt}(\text{COD})_2$ ²⁶ (COD = 1,5-Cyclooctadien) und $[\{\text{C}_4(\text{CH}_3)_4\text{NiCl}_2\}_2]$ ²⁷ durchgeführt.

Die thermische Ligandensubstitution an $\text{Ni}(\text{CO})_4$, welche besonders einfach abläuft und zu den Komplexen **2h** · $\text{Ni}(\text{CO})_2$ und **4c** führt, haben wir bereits beschrieben¹⁰. Weitere Komplexierungsreaktionen des 1,4-Diferrocenyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadiens (**1h**) verlaufen ebenfalls einfach und liefern die Komplexe **5h**, **6h**, $(\text{COD})\text{Pt} \cdot \mathbf{2h}$ (**7**) und $\{\text{C}_4(\text{CH}_3)_4\text{Ni} \cdot \mathbf{2h}\}$ (**8**). Der gleiche Nickel-Komplex **8** kann auch über das Dianion $[\mathbf{1h}]^{2-}$ erhalten werden (Schema 1).

Bei analogen Synthesen mit 1,4-Dimethoxy-1,4-dibora-2,5-cyclohexadien (**1c**) treten – mit Ausnahme der oben erwähnten Darstellung der Nickel-Verbindung **4c** – erhebliche Schwierigkeiten auf. Die erwarteten Cobalt- und Rhodium-Komplexe **5c** bzw. **6c** werden bei der chromatographischen Auftrennung der Reaktionsgemische an Al_2O_3 offenbar an der B–O-Bindung hydrolytisch gespalten und sehr fest an das Adsorbens gebunden. Die Elution gelingt erst unter Zusatz von wenig Methanol zum Eluens und liefert dann uneinheitliche Produktgemische, die neben **5c** bzw. **6c** die entsprechenden B–O–B-verknüpften Polykondensate $(\text{CH}_3 - [(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(-\text{OBC}_4\text{H}_4\text{B}-)]_x - \text{OCH}_3$

Schema 1



- a) $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$, $h \cdot \nu$ oder Δ .-b) $[\{\text{C}_5(\text{CH}_3)_5\}\text{RhCl}_2]_2/\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$.-c) $\text{Pt}(\text{COD})_2$.-
 d) $[\{\text{C}_4(\text{CH}_3)_4\}\text{NiCl}_2]_2/\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$; Alternative: 1. NaHg_x ,
 2. $[\{\text{C}_4(\text{CH}_3)_4\}\text{NiCl}_2]_2$.

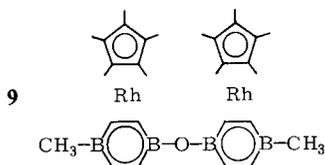
(„5c“) bzw. $\text{CH}_3 - [\{\text{C}_5(\text{CH}_3)_5\}\text{Rh}(-\text{OBC}_4\text{H}_4\text{B}-)]_x - \text{OCH}_3$ („6c“) mit $x > 1$ enthalten. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum findet man deshalb für die Protonen der $\text{BC}_4\text{H}_4\text{B}$ -Ringe neben dem Singulett von **5c** bzw. **6c** breite Multipletts und zugleich ein Defizit an Intensität beim Signal der CH_3O -Gruppen. Spektroskopisch und elementaranalytisch reine Proben von **5c** und **6c** können durch Vakuumsublimation mit geringer Ausbeute aus den Rohgemischen erhalten werden; für weitere Umsetzungen wurden diese dagegen direkt eingesetzt.

III. Substitutionsreaktionen am Bor

Die hohe Reaktivität ungesättigter Organoborane gegen nucleophilen Angriff am Bor verschwindet bei der Komplexbildung an Übergangsmetalle weitgehend. Jedoch können nach bisherigen Erfahrungen an (Borinato)metall-Komplexen^{28,29}, Tricarbonyl(1,2,5-thiadiborolen)eisen-Derivaten³⁰ und (Divinylboran)metall-Komplexen³¹ elektronegative Substituenten am Bor wie Cl, OR, NR_2 u.ä. und überraschenderweise auch H durch andere einbindige Gruppen substituiert werden. Es entspricht also der Erwartung, daß sich die Methoxy-Komplexe **4c**, **5c** und **6c** in Methyl-Komplexe **4f**, **5f** und **6f**, in Phenyl-Komplexe **4g**, **5g** und **6g** sowie in Hydrido-Komplexe **5e** und **6e** überführen lassen. **4e** wurde nicht erhalten, weil beim Versuch der Darstellung vollständige Zersetzung eintrat.

Die besten Ergebnisse bei der Substitution werden im allgemeinen mit Al-Verbindungen „AlR₃“ (R = H, CH₃, C₆H₅) erzielt, wobei die Reaktivität entsprechend den Reihen H³²) > CH₃ > C₆H₅ und 4(Ni) > 5(Co) > 6(Rh) abnimmt. Dementsprechend reagieren 6c und Al(C₆H₅)₃ auch bei mehrtägigem Erhitzen nicht mehr zu 6g. Grignard-Verbindungen (CH₃MgI und C₆H₅MgBr) erweisen sich als reaktiver bei der Substitution, bewirken jedoch zugleich mehr Zersetzung. Bei den lithiumorganischen Verbindungen dominieren schließlich die Zersetzungsreaktionen völlig.

Die oben erwähnten Polykondensate „5c“ und „6c“ reagieren nur in den reaktivsten Systemen „5c“/AlH₃, „6c“/AlH₃ und „5c“/CH₃MgI unter Substitution an allen B-Atomen. In den anderen Systemen treten nach Reaktion und Hydrolyse bei der chromatographischen Aufarbeitung wieder Polykondensate mit B–O–B-Brücken und jetzt mit Methyl- und Phenyl-Gruppen als Endgruppen auf. So kommt es zur Isolierung der Rhodium-Verbindung 9 aus den Systemen „6c“/Al₂(CH₃)₆ und „6c“/CH₃MgI, welche zugleich unsere Vorstellung vom Aufbau der Polykondensate erhärtet.



Präparativ wertvoll ist auch die Reaktion von „5c“ mit BCl₃ in CS₂, welche sehr glatt nach Vakuumsublimation das Cl-Derivat 5b liefert. Dieses ist an der B–Cl-Bindung sehr reaktionsfähig, z. B. empfindlich gegen H₂O-Spuren, und liefert mit überschüssigem (CH₃)₂NH das Dimethylamino-Derivat 5d.

Mit diesen Ergebnissen sind nun 1,4-Dibora-2,5-cyclohexadiene in Übergangsmetall-Komplexen stabilisiert, die in freier Form unbekannt sind und zum Teil auch nicht existenzfähig sein dürften¹⁷⁾.

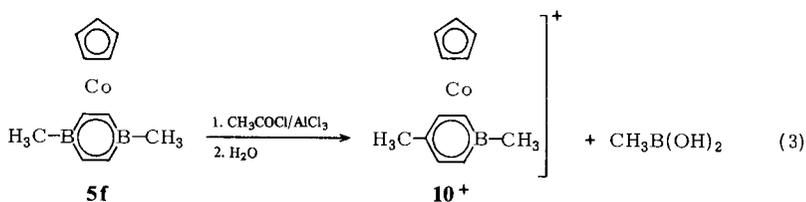
IV. Charakterisierung der Komplexe

Einige Daten der neuen Komplexe sind in Tab. 1 und 2 zusammengestellt. Die Verbindungen sind mit Ausnahme des Chlor-Derivats 5b und des Dimethylamino-Derivats 5d luft- und wasserbeständig. Die thermische Beständigkeit ist vor allem in den Reihen 5 und 6 beachtlich. Vom Cobalt-Komplex 5f sind u. a. eine Röntgenstrukturanalyse¹³⁾ und eine detaillierte Analyse der Bindungsverhältnisse¹⁴⁾ bereits mitgeteilt worden. Die Daten der Tab. 2 lassen keinen Zweifel, daß die 1,4-Dibora-2,5-cyclohexadien-Liganden in allen Fällen *hexahapto*-Bindungen zum Metall ausbilden. Das ¹¹B-NMR-Kriterium ist auch in dem kritischsten Fall 5d eindeutig³³⁾.

V. Ringgliedsstitutionsreaktionen

Einige Experimente zur Reaktivität von 1,4-Dibora-2,5-cyclohexadien-Komplexen gegen Elektrophile wurden mit den besonders beständigen Verbindungen 5f und 6f durchgeführt.

Der Cobalt-Komplex **5f** reagiert mit $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur ziemlich schnell; dabei tritt Totalabbau zu anorganischem Co^{II} neben anderen nicht geklärten Reaktionen ein. Mit $\text{CH}_3\text{COCl}/\text{AlCl}_3$ findet dagegen ganz glatt Ringgliedsstitution gemäß Gl. (3) statt. Dabei wird eine Methylborylen-Gruppe von **5f** durch eine Ethylidin-Gruppe aus CH_3COCl ersetzt, wobei sich der kationische (Borinato)cobalt-Komplex $\mathbf{10}^+$ bildet. Ringgliedsstitutionsreaktionen dieser Art sind an (Borinato)eisen-Komplexen entdeckt worden und bisher nur von (Borinato)metall-Komplexen bekannt gewesen³⁴⁾.



Der Rhodium-Komplex **6f** reagiert mit $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, wie bereits berichtet¹⁵⁾, zum Tripeldecker-Kation $\{[\text{C}_5(\text{CH}_3)_5]_2\text{Rh}_2\{\mu\text{-CH}_3\text{B}[\text{C}_2\text{H}_2]_2\text{BCH}_3\}\}^{2+}$. Mit $\text{CH}_3\text{COCl}/\text{AlCl}_3$ findet wieder Ringgliedsstitution statt, wobei analog zu Gl. (3) das Kation $\{[\text{C}_5(\text{CH}_3)_5]\text{Rh}(4\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{BCH}_3)\}^+$ entsteht. Da sich bei der praktischen Durchführung der Reaktion die Anwesenheit von HCl kaum vermeiden läßt, findet man als Nebenprodukt das erwähnte Tripeldecker-Kation. Wegen der geringen zur Verfügung stehenden Menge an Ausgangsmaterial **6f** mußte auf eine präparative Bearbeitung dieser Reaktion verzichtet werden.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für großzügige Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter getrocknetem, von O_2 -Spuren befreitem Stickstoff durchgeführt. Lösungsmittel wurden nach üblichen Vorschriften gereinigt, getrocknet und von O_2 befreit. – Messung der NMR-Spektren: Spektrometer JNM-PS-100 (100 MHz ^1H und 32 MHz ^{11}B) und NM-L-60H (60 MHz ^1H) der Firma Jeol. – Massenspektren: Varian MAT CH5-DF (70 eV). – IR-Spektren: IR-Spektrometer 580 der Firma Perkin-Elmer.

1. *1,4-Diferrocenyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadien (1h)*¹⁰⁾: Zu 14.0 g (40 mmol) $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}[\text{CH}=\text{CH}]_2\text{Sn}(\text{CH}_3)_2$ ⁹⁾ (**3**) in 50 ml CS_2 werden bei 0°C in 4 h unter Rühren 29.1 g (82 mmol) $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{BBr}_2)$ ¹¹⁾ in 100 ml CS_2 getropft. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht gerührt, dann das Lösungsmittel abgezogen und die Hauptmenge des $(\text{CH}_3)_2\text{SnBr}_2$ bei 40°C und 10^{-5} bar entfernt. Der Rückstand wird auf einer Fritte dreimal mit 50 ml Pentan gewaschen. Trocknen i. Hochvak. liefert 16.5 g (ca. 37 mmol) rohes **1h**. Tief violetteres Pulver, kein Schmp. und keine Zers. bis 300°C .

2. *1,4-Dimethoxy-1,4-dibora-2,5-cyclohexadien (1c)*¹⁰⁾: Zu 1.1 g (ca. 2.5 mmol) rohem **1h**, suspendiert in 10 ml eines für die weitere Verarbeitung geeigneten Lösungsmittels (CS_2 , CH_2Cl_2 , Toluol, Mesitylen) tropft man mit Hilfe einer Spritze unter Rühren bei Raumtemp. in 0.5 h 0.20 ml (5.0 mmol) Methanol. Dabei bildet sich eine klare orangefarbene Lösung von **1c** und $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$.

Tab. 1. Präparative Daten und C,H-Analysen

Komplex	Molmasse		Ber.		Analyse		Gef. C	Gef. H	Ausb. (%) ^b , bez. auf 3	Farbe	Schmp./Zers. ^c (°C)
	Ber.	Gef. (MS) ^a	C	H	C	H					
4f C ₁₇ H ₂₀ B ₄ Ni	266.2	266	54.13	7.57	54.23	7.67	47	gelb	65–76/– ^d		
4g C ₃₂ H ₂₈ B ₄ Ni	514.5	514	74.70	5.48	74.55	5.35	30	orangerot	–/– ^e		
5b C ₉ H ₉ B ₂ Cl ₂ Co	268.6	268	– ^f	–	– ^f	–	40	rot	–/≥135		
5c C ₁₁ H ₁₃ B ₂ CoO ₂	259.8	260	50.86	5.82	50.95	5.76	56 (roh)	rot	– ^f		
5d C ₁₃ H ₂₁ B ₂ CoN ₂	285.9	286	– ^f	–	– ^f	–	– ^g	rot	– ^f		
5e C ₉ H ₁₁ B ₂ Co	199.7	200	54.12	5.55	54.16	5.45	35	braun-orange	–/235		
5f C ₁₁ H ₁₃ B ₂ Co	227.8	228	58.00	6.64	58.24	6.66	21–26	rot	122/>300		
5g C ₂₁ H ₁₉ B ₂ Co	351.9	352	71.67	5.44	71.51	5.35	23	rot	142–145/>300		
5h C ₂₉ H ₂₇ B ₂ CoFe ₂	567.8	568	61.35	4.79	61.48	4.85	32–46	braunrot	207/>300		
6c C ₁₆ H ₂₃ B ₂ O ₂ Rh	373.9	374	51.40	6.74	51.13	6.59	30–42 (roh)	gelb	130–137/≥280		
6e C ₁₄ H ₂₁ B ₂ Rh	313.8	314	53.58	6.75	53.68	6.78	23	bläßgelb	–/≥190		
6f C ₁₆ H ₂₃ B ₂ Rh	341.9	342	56.21	7.37	56.38	7.49	15–23	bläßgelb	187–189/>300		
6g C ₂₈ H ₂₉ B ₂ Rh	466.0	466	67.01	6.27	66.83	6.32	7	gelb	210/>300		
6h C ₃₄ H ₃₇ B ₂ Fe ₂ Rh	681.9	682	59.89	5.47	59.92	5.34	45	gelborange	–/≥300		
7 C ₃₂ H ₃₄ B ₂ Fe ₂ Pt	747.0	747	51.45	4.59	51.44	4.51	32	gelb	–/≥285		
8 C ₃₂ H ₃₄ B ₂ Fe ₂ Ni	610.6	610	62.94	5.61	62.69	5.63	23–28	rotbraun	–/≥240		
9 C ₃₀ H ₄₄ B ₄ ORh ₂	669.7	670	53.80	6.62	53.75	6.58	9–16	gelb	–/190 ^h		

a) Massenzahl der häufigsten Isotopenkombination des Molekülpeaks; für Fragmentierungsmuster siehe Lit. ¹). – b) Mehrere Angaben beziehen sich auf verschiedene Syntheseverfahren; siehe hierzu Exp. Teil. – c) Gemessen wurde bis 300°C; >300°C heißt: keine Zersetzung im Meßbereich. – d) Sehr langsame Zers. bei 20°C, bis 200°C nachweisbar. – e) Sehr langsame Zers. >100°C, bis 250°C nachweisbar. – f) Nicht bestimmt. – g) Im ¹H-NMR-Experiment ohne Nebenreaktion, präparative Ausb. wegen Zersetzlichkeit nicht bestimmt. – h) Sehr langsame Zers. >120°C.

Tab. 2. ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektren

Komplex	$\text{C}_4\text{H}_4\text{B}_2$	^1H -NMR ^{a)} Substituent am Bor	Gegenligand	^{11}B -NMR ^{b)}
4f	5.63 s (8H)	0.28 s (12H)	—	32
4g	6.10 s (8H)	7.88 m (8H), 7.46 m (12H)	—	27
5b	5.10 s (4H)	—	5.04 s (5H)	24
5c	4.24 s (4H)	3.66 s (6H)	4.79 s (5H)	27
5d	3.80 s (4H)	2.78 s (12H)	4.58 s (5H)	24
5e	5.15 s (4H)	nicht beobachtet	4.95 s (5H)	17.2 ^{d)}
5f	4.82 s (4H)	0.58 s (6H)	4.70 s (5H)	24
5g	5.60 s (4H)	7.90 m (2H), 7.30 m (3H)	4.65 s (5H)	22
5h	5.11 s (4H)	4.44 m (4H), 4.30 m (4H), 3.88 s (10H)	4.59 s (5H)	21
6c	3.98 s (4H)	3.43 s (6H)	1.88 s (15H)	22
6e	4.78 s (4H)	nicht beobachtet	1.98 s (15H)	14.5 ^{d)}
6f	4.38 s (4H)	0.35 s (6H)	1.83 s (15H)	19
6g	5.23 s (4H)	7.70 m (4H), 7.19 m (6H)	1.50 s (15H)	18
6h	4.81 s (4H)	4.20 „s“ (8H), 3.92 s (10H)	1.53 s (15H)	17
7	{ 6.05 s (4H), $^2J(^{195}\text{Pt}-^1\text{H})$ 10 Hz	4.18 „s“, br (8H), 3.92 s (10H)	{ 4.41 „s“, br (4H) ^{c)} , 2.22 „s“, br (8H)	— ^{c)}
8	5.35 s (4H)	4.30 m (4H), 4.20 m (4H), 3.89 s (10H)	1.34 s (12H)	18
9	{ 4.3 d (4H) 3.9 d (4H) $^3J_{2,3}$ 12 Hz	0.30 s (6H)	1.83 s (30H)	22 br

^{a)} δ -Werte [ppm], gegen int. TMS, 100 MHz, CS_2 . — ^{b)} δ -Werte [ppm], gegen ext. $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, CS_2 . —
^{c)} Wegen Schwerlöslichkeit sind $^2J(^{195}\text{Pt}-^1\text{H})$ und $\delta(^{11}\text{B})$ nicht meßbar. — ^{d)} $^1J(^{11}\text{B}-^1\text{H}) = 125$ Hz. —
^{e)} $^1J(^{11}\text{B}-^1\text{H}) = 119$ Hz.

3. *Natrium-[1,4-diferrocenyl-1,4-diboratabenzol]* ($\text{Na}_2 \cdot \mathbf{1h}$): Zu einer Suspension von 100 mg (ca. 0.22 mmol) rohem **1h** in 1 ml $[\text{D}_8]\text{THF}$ gibt man einen Überschuß von festem Natriumamalgam (3proz., ca. 0.5 g, 0.65 mmol) und schüttelt kräftig. Innerhalb einiger min entsteht eine klare rote Lösung von $\text{Na}_2 \cdot \mathbf{1h}$ über flüssigem Amalgam. — ^1H -NMR (δ -Werte, gegen int. TMS, 60 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$) von **1h**: 7.38 s ($\text{C}_4\text{H}_4\text{B}_2$), 4.88 „t“ und 4.58 „t“ (je 4H, 2 C_5H_4), 4.10 s (2 C_5H_5); von $\text{Na}_2 \cdot \mathbf{1h}$: 7.29 s ($\text{C}_4\text{H}_4\text{B}_2$), 4.28 „t“ und 3.96 „t“ (je 4H, 2 C_5H_4), 3.75 s (2 C_5H_5).

4. *Bis(1,4-dimethyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadien)nickel* (**4f**): 245 mg (0.74 mmol) **4c**¹⁰⁾ (Darstellung aus **3** mit 57% Ausb. bei Berücksichtigung der verbesserten Vorschrift für **1h**) in 10 ml Pentan werden unter Rühren bei -78°C mit einer Lösung von 360 mg (2.5 mmol) $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$ in 5 ml Hexan versetzt. Man erwärmt auf Raumtemp., zerstört dann das überschüssige $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$ bei -78°C durch Zugabe von Al_2O_3 (7% H_2O) und zieht die Lösungsmittel ab. Chromatographie an Al_2O_3 (7% H_2O , Säule 1 cm \times 30 cm) in Pentan und anschließende Sublimation bei $40^\circ\text{C}/10^{-5}$ bar gegen einen auf -30°C gekühlten Finger liefern 163 mg (0.61 mmol, 82%, bez. auf **4c**, 47%, bez. auf **3**) analysenreines, gelbes **4f**. Sehr gut löslich auch in Pentan, zersetzt sich bei Raumtemp. sehr langsam unter Abscheidung von Ni, Schmp. $65-76^\circ\text{C}$, keine vollständige Zers. bis 200°C .

5. *Bis(1,4-diphenyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadien)nickel* (**4g**): 110 mg (0.33 mmol) **4c**¹⁰⁾ (57% Ausb., bez. auf **3**) in 10 ml Toluol werden mit 516 mg (2.0 mmol) $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ in 11 ml Xylol versetzt und 2 h bei 60°C gerührt. Hydrolyse des überschüssigen $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ mit Al_2O_3 (7% H_2O) bei -20°C , Abziehen der Lösungsmittel und Chromatographie an Al_2O_3 (7% H_2O) mit CH_2Cl_2 liefern aus der ersten Zone **4g**. Zweimalige Kristallisation aus CH_2Cl_2 /Pentan ergibt 90 mg (0.17

mmol, 53%, bez. auf **4c**, 30%, bez. auf **3**) analysenreines **4g** als orangerotes mikrokristallines Pulver. Ab 100 °C beginnende Zers., kein Schmp., keine vollständige Zers. bis 250 °C.

6. (Cyclopentadienyl)(1,4-dimethoxy-1,4-dibora-2,5-cyclohexadien)cobalt (**5c**): Zu einer nach 2. hergestellten Lösung von **1c** in Toluol gibt man 0.5 ml (3.6 mmol) $(C_5H_5)Co(CO)_2$ und erwärmt 1 h auf 80 °C. Das Reaktionsgemisch wird eingeeengt und an Al_2O_3 (7% H_2O , Säule 2 cm \times 40 cm) chromatographiert. Mit CH_2Cl_2 erhält man als erste Zone $Fe(C_5H_5)_2$ und $(C_5H_5)Co(CO)_2 \cdot CH_2Cl_2$ /Methanol (49:1) liefert eine zweite rotbraune Zone, welche nach Abziehen des Eluens 0.39 g (ca. 56%, bez. auf **3**) des Gemischs „**5c**“ in Form eines dunkelroten Öls ergibt. Durch Sublimation bei 60–80 °C/10⁻⁵ bar läßt sich daraus eine geringe Menge von analysenreinem, wachsartigem **5c** gewinnen.

7. (Cyclopentadienyl)(1,4-dichlor-1,4-dibora-2,5-cyclohexadien)cobalt (**5b**): 265 mg (ca. 1 mmol) „**5c**“ (aus Vorschrift 6) in 10 ml CS_2 werden bei -78 °C mit 0.2 ml (2.5 mmol) BCl_3 versetzt. Man erwärmt auf Raumtemp., rührt noch 1 h und zieht dann alles Flüchtige ab. Sublimation des Rückstands bei 100 °C/10⁻⁵ bar liefert 193 mg (0.72 mmol, ca. 72%, bez. auf „**5c**“, 40%, bez. auf **3**) spektroskopisch reine, rote Kristalle. Sehr empfindlich, nicht lagerungsfähig, Zers. ab 135 °C.

8. [1,4-Bis(dimethylamino)-1,4-dibora-2,5-cyclohexadien](cyclopentadienyl)cobalt (**5d**): 50 mg (0.18 mmol) **5b** werden in 5 ml Ether gelöst und bei -78 °C mit 0.5 ml (ca. 7 mmol) Dimethylamin versetzt. Es wird auf Raumtemp. gebracht, filtriert und zur Trockne eingeeengt. Der so erhaltene rote Feststoff ist sehr luft- und wasserempfindlich.

9. (Cyclopentadienyl)(1,4-dibora-2,5-cyclohexadien)cobalt (**5e**): 210 mg (ca. 0.8 mmol) „**5c**“ in 10 ml Ether werden bei -78 °C unter Rühren mit einer frisch bereiteten Lösung von 4.0 mmol AlH_3 [aus 133 mg (1.0 mmol) $AlCl_3$ und 114 mg (3.0 mmol) $LiAlH_4$] in 10 ml Ether versetzt. Man läßt die Temp. auf Raumtemp. ansteigen, filtriert durch eine 5-cm-Schicht von Al_2O_3 (7% H_2O), wäscht mit Pentan bis zum farblosen Durchlaufen nach und zieht die Lösungsmittel vom Filtrat ab. Zweimalige Kristallisation aus Ether/Pentan liefert 100 mg (0.50 mmol, ca. 62%, bez. auf „**5c**“, 35%, bez. auf **3**) analysenreine, bräunlich-orangefarbene Plättchen. Kein Schmp., beginnende Verfärbung ab 130 °C, Zers.-P. 235 °C. – IR (KBr): $\nu_{as}(B-H)$ 2495 cm^{-1} s.

10. (Cyclopentadienyl)(1,4-dimethyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadien)cobalt (**5f**)

a) Umsetzung von „**5c**“ mit $Al_2(CH_3)_6$: 625 mg (ca. 2.4 mmol) „**5c**“ in 20 ml Ether werden mit 720 mg (5.0 mmol) $Al_2(CH_3)_6$ in 10 ml Hexan versetzt und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Man zerstört überschüssiges $Al_2(CH_3)_6$ durch Zugabe von Al_2O_3 (7% H_2O) bei -78 °C, zieht die Lösungsmittel ab und chromatographiert an Al_2O_3 (7% H_2O , Säule 1.5 cm \times 30 cm). Mit Pentan wird als erste rote Zone **5f** eluiert. Mit CH_2Cl_2 /Methanol (49:1) wird teilumgesetztes Material eluiert, welches erneut in der beschriebenen Weise umgesetzt wird. Die Pentaneluate aus drei Zyklen werden vereinigt und eingeeengt. Kristallisation aus Pentan liefert 260 mg (1.14 mmol, ca. 47%, bez. auf „**5c**“, 26% bez. auf **3**) schuppenförmige rote Kristalle, Schmp. 122 °C, keine Zers. bis 300 °C.

b) Umsetzung von „**5c**“ mit CH_3MgI : Siehe Lit.¹³⁾, Ausb. 21%, bez. auf **3**.

11. (Cyclopentadienyl)(1,4-diphenyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadien)cobalt (**5g**): 140 mg (ca. 0.54 mmol) „**5c**“ in 10 ml Toluol werden mit 1.03 g (4.0 mmol) $Al(C_6H_5)_3$ in 20 ml Xylol versetzt. Man rührt 3 h bei 100 °C, fügt bei Raumtemp. Al_2O_3 (7% H_2O) zu, zieht die Lösungsmittel ab und chromatographiert an Al_2O_3 (7% H_2O , Säule 2 cm \times 30 cm). Mit Pentan/Ether (9:1) wird als erste rote Zone **5g** eluiert. Mit CH_2Cl_2 /Methanol (49:1) wird teilumgesetztes Material eluiert, welches erneut in der beschriebenen Weise umgesetzt wird. Die vereinigten Fraktionen von **5g** ergeben nach Kristallisation aus Ether/Pentan 78 mg (0.22 mmol, ca. 41%, bez. auf „**5c**“, 23%,

bez. auf **3**) analysenreines **5g** in langen, feinen, roten Nadeln. Schmp. 142–145 °C, keine Zers. bis 300 °C.

12. *(Cyclopentadienyl)(1,4-diferrocenyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadien)cobalt (5h)*

a) *Photochemische Variante*: 1.1 g (ca. 2.5 mmol) **1h** in 25 ml Toluol werden mit 0.5 ml (3.6 mmol) $(C_5H_5)Co(CO)_2$ versetzt und unter Wasserkühlung mit einer Quecksilberdampfampe (TQ 150, Original-Hanau, Duranglas mantel) bis zum Ende der Gasentwicklung (ca. 6 h) belichtet. Dann fügt man Al_2O_3 (7% H_2O) hinzu, zieht das Lösungsmittel ab und chromatographiert an Al_2O_3 (7% H_2O , Säule 2 cm × 40 cm). Mit Pentan werden zunächst unumgesetztes $(C_5H_5)Co(CO)_2$ und Spuren von Ferrocen als erste Zone eluiert. Mit Pentan/Ether (95:5) wird als zweite dunkelbraune Zone **5h** eluiert. Zweimalige Kristallisation aus CH_2Cl_2 /Pentan ergibt 0.49 g (0.86 mmol, 32%, bez. auf **3**) analysenreine, dunkel braunrote Nadeln. Schmp. 207 °C, keine Zers. bis 300 °C.

b) *Thermische Variante*: 1.0 g (ca. 2.2 mmol) **1h** und 0.5 ml (3.6 mmol) $(C_5H_5)Co(CO)_2$ in 20 ml Mesitylen werden bis zum Ende der Gasentwicklung (ca. 1 h) auf 120 °C erhitzt. Aufarbeitung wie unter a) ergibt 0.62 g (1.1 mmol, 46%, bez. auf **3**) **5h**.

13. *(1,4-Dimethoxy-1,4-dibora-2,5-cyclohexadien)(pentamethylcyclopentadienyl)rhodium (6c)*

a) *Thermische Ligandensubstitution an $(C_5Me_5)Rh(CO)_2$ ²⁴ mit 1c*: Zu einer nach 2. hergestellten Lösung von **1c** in Toluol gibt man 0.50 g (1.7 mmol) $(C_5Me_5)Rh(CO)_2$, erwärmt 2 h auf 80 °C, fügt bei Raumtemp. Al_2O_3 (7% H_2O) hinzu, zieht das Lösungsmittel ab und chromatographiert an Al_2O_3 (7% H_2O , Säule 2 cm × 40 cm). Mit Pentan wird als erste Zone $Fe(C_5H_5)_2$ eluiert. CH_2Cl_2 /Methanol (99:1) liefert eine zweite gelbe Zone, welche nach Abziehen des Eluens 0.42 g (ca. 42%, bez. auf **3**) des Gemisches „**6c**“ ergibt. Erneute Chromatographie an Al_2O_3 (wie oben) mit CH_2Cl_2 und dann mit CH_2Cl_2 /Methanol (199:1) ergibt zwei gelbe Zonen. Aus der ersten Zone erhält man durch Kristallisation aus CH_2Cl_2 /Pentan 0.15 g (0.40 mmol, 15%, bez. auf **3**) analysenreines **6c**. Schmp. 130–137 °C, Zers. ab 280 °C. Die zweite Zone enthält 0.21 g (ca. 21%, bez. auf **3**) „**6c**“.

b) *Reduzierende Komplexbildung von 1c mit $[(C_5Me_5)RhCl_2]_2$ ²⁵/ $Co(C_5H_5)_2$* : Zu einer nach 2. hergestellten Lösung von **1c** in CH_2Cl_2 gibt man 0.40 g (0.75 mmol, 40% Überschuß) $[(C_5Me_5)RhCl_2]_2$ und tropft dann unter Rühren in 5 h eine Lösung von 0.60 g (3.2 mmol) $Co(C_5H_5)_2$ in 50 ml CH_2Cl_2 zu. Man rührt noch 12 h, fügt 2 g $CuCl$ zu, rührt noch 1 h und zieht das CH_2Cl_2 ab. Der Rückstand wird fünfmal mit je 10 ml THF extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden filtriert, mit Al_2O_3 (7% H_2O) versetzt, sorgfältig vom THF befreit und dann an Al_2O_3 (wie oben) chromatographiert. Man erhält 0.28 g (ca. 30%, bez. auf **3**, ca. 50%, bez. auf Rh) Gemisch „**6c**“.

14. *(1,4-Dibora-2,5-cyclohexadien)(pentamethylcyclopentadienyl)rhodium (6e)*: 173 mg (ca. 0.46 mmol) „**6c**“ werden wie unter 9. mit AlH_3 umgesetzt. Beim Filtrieren durch Al_2O_3 (7% H_2O) wird mit Pentan/Ether (8:2) nachgewaschen. Zweimalige Kristallisation aus Ether/Pentan liefert 80 mg (0.25 mmol, ca. 55%, bez. auf „**6c**“, 23%, bez. auf **3**) analysenreine blaßgelbe Nadeln. Kein Schmp., langsame Zers. ab 190 °C, keine vollständige Zers. bis 300 °C. – IR (KBr): $\nu_{as}(B-H)$ 2480 cm^{-1} s.

15. *(1,4-Dimethyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadien)(pentamethylcyclopentadienyl)rhodium (6f) und $\mu-1,1'$ -Oxybis(4-methyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadien)-bis[(pentamethylcyclopentadienyl)rhodium] (9)*

a) *Umsetzung von „6c“ mit $Al_2(CH_3)_6$* : 110 mg (ca. 0.29 mmol) „**6c**“ in 10 ml Mesitylen werden mit 216 mg (1.5 mmol) $Al_2(CH_3)_6$ in 3 ml Hexan versetzt und 20 h bei 160 °C Badtemp. gerührt. Man zerstört überschüssiges $Al_2(CH_3)_6$ durch Zugabe von Al_2O_3 (7% H_2O) bei –78 °C, zieht die

Lösungsmittel ab und chromatographiert an Al_2O_3 (7% H_2O , Säule 1 cm \times 30 cm). Mit CH_2Cl_2 wird als erste Zone **6f** eluiert. Einengen und Kristallisation aus Pentan ergibt 56 mg (0.16 mmol, ca. 56%, bez. auf „**6c**“, 23%, bez. auf **3**) analysenreines **6f** in Form blaßgelber Nadeln; Schmp. 187–189 °C, keine Zers. bis 300 °C. – Mit CH_2Cl_2 /Methanol (49:1) wird als zweite gelbe Zone **9** eluiert. Abziehen des Solvens und Kristallisation aus CH_2Cl_2 /Pentan liefert 37 mg (0.055 mmol, ca. 38%, bez. auf „**6c**“, 16%, bez. auf **3**) analysenreines gelbes **9**. Kein Schmp., Farbvertiefung $>120^\circ\text{C}$, Zers. 190 °C.

b) *Umsetzung von „6c“ mit CH_3MgI* : 350 mg (ca. 0.93 mmol) „**6c**“ in 10 ml Ether werden mit 3.0 mmol CH_3MgI in 10 ml Ether versetzt und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Aufarbeitung wie oben (Säule 2 cm \times 20 cm) liefert 113 mg (0.33 mmol, ca. 36%, bez. auf „**6c**“, 15%, bez. auf **3**) **6f** und 65 mg (0.097 mmol, ca. 21%, bez. auf „**6c**“, 9%, bez. auf **3**) **9**.

16. *(1,4-Diphenyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadien)(pentamethylcyclopentadienyl)rhodium (6g)*: 500 mg (ca. 1.3 mmol) „**6c**“ in 20 ml Ether werden mit 4.0 mmol $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ in 4 ml Ether versetzt und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Man zerstört überschüssiges $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ durch Zugabe von Al_2O_3 (7% H_2O) bei -78°C , zieht das Lösungsmittel ab und chromatographiert an Al_2O_3 (7% H_2O , Säule 2 cm \times 40 cm). Mit Pentan/Ether (49:1) wird als erste Zone **6g** eluiert. Abziehen des Eluens und Kristallisation aus CH_2Cl_2 /Pentan liefert 100 mg (0.21 mmol, ca. 16%, bez. auf „**6c**“, 7 %, bez. auf **3**) analysenreine lange gelbe Nadeln. Schmp. 210 °C, keine Zers. bis 300 °C.

17. *(1,4-Diferrocenyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadien)(pentamethylcyclopentadienyl)rhodium (6h)*: Zu einer Suspension von 1.0 g (ca. 2.2 mmol) **1h** und 0.68 g (1.1 mmol) $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{RhCl}_2]_2^{25}$ in 40 ml CH_2Cl_2 tropft man unter Rühren in 0.5 h eine Lösung von 1.0 g (5.3 mmol) $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ in 20 ml CH_2Cl_2 . Man rührt noch 1 h, filtriert durch CuCl und Al_2O_3 [Fritte mit 2-cm-Schicht von Al_2O_3 (7% H_2O) und darüber 2-cm-Schicht von CuCl], wäscht mit Ether bis zum farblosen Abflauen nach, engt ein, fügt Al_2O_3 (7% H_2O) zu, zieht die Lösungsmittel ab und chromatographiert an Al_2O_3 (7% H_2O , Säule 2 cm \times 40 cm). Mit Pentan werden als erste Zone Spuren von $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ eluiert. Mit Pentan/Ether (99:1) wird als zweite Zone **6h** eluiert. Kristallisation aus CH_2Cl_2 /Pentan liefert 0.72 g (1.05 mmol, 45%, bez. auf **3**) analysenreine gelborangefarbene Nadeln. Kein Schmp., keine Zers. bis 300 °C.

18. *(1,5-Cyclooctadien)(1,4-diferrocenyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadien)platin (7)*: 1.1 g (ca. 2.5 mmol) **1h** in 40 ml CH_2Cl_2 werden unter Rühren bei -78°C mit 0.70 g (1.8 mmol) $\text{Pt}(\text{COD})_2^{26}$ versetzt. Man läßt die Temp. ansteigen; Farbaufhellung tritt ab -50°C ein. Man filtriert durch eine 5-cm-Schicht von Al_2O_3 (7% H_2O), wäscht mit wenig CH_2Cl_2 bis zum farblosen Abflauen und erhält nach zweimaliger Kristallisation aus CH_2Cl_2 0.64 g (0.85 mmol, 32%, bez. auf **3**, 47%, bez. auf Pt) analysenreines **7** in feinen, verfilzten, gelben Nadeln. Zers. ab 285 °C.

19. *(1,4-Diferrocenyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadien)(tetramethylcyclobutadien)nickel (8)*

a) *Reduzierende Komplexierung von **1h** mit $[(\text{C}_4(\text{CH}_3)_4)\text{NiCl}_2]_2^{27}/\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$* : 1.0 g (ca. 2.2 mmol) rohes **1h** und 0.52 g (1.1 mmol) $[(\text{C}_4(\text{CH}_3)_4)\text{NiCl}_2]_2$ werden in 40 ml CH_2Cl_2 suspendiert und unter Rühren in 0.5 h tropfenweise mit einer Lösung von 1.0 g (5.3 mmol) $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ in 20 ml CH_2Cl_2 versetzt. Man rührt noch 1 h, versetzt mit 1.0 g CuCl und rührt nochmals 0.5 h. Das Reaktionsgemisch wird auf Al_2O_3 aufgezogen und an Al_2O_3 (7% H_2O ; Säule 40 cm \times 2 cm) chromatographiert. Mit Pentan wird als erste Zone in Spuren $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ eluiert. Mit Pentan/ CH_2Cl_2 (95:5) folgen nicht identifizierte rötliche Fraktionen, dann mit Pentan/ CH_2Cl_2 (9:1) eine rotbraune Zone, aus der durch Kristallisation aus CH_2Cl_2 /Pentan 0.32 g (0.53 mmol, 23%, bez. auf **3**) rotbraune Nadeln von **8** erhalten werden. Kein Schmp., Zers. $\geq 240^\circ\text{C}$. Mit CH_2Cl_2 kann noch eine violette Zone von **4h** eluiert werden, welches nur durch das Massenspektrum charakterisiert wurde.

b) *Darstellung durch Komplexierung von [1h]²⁻*: 2.0 g (ca. 4.5 mmol) rohes **1h** in 40 ml THF werden 2 h mit 13 g (2.5proz., 14 mmol) NaHg_x gerührt. Die resultierende dunkelrote Lösung wird unter Rühren langsam zu einer auf -80°C gekühlten Suspension von 1.12 g (2.35 mmol) [(C₄(CH₃)₄)NiCl₂]₂ in 30 ml THF getropft. Man läßt die Temp. in 2 h auf Raumtemp. steigen, rührt noch 16 h und erhält dann durch Aufarbeiten wie unter a) 0.82 g (1.34 mmol, 28%, bez. auf **3**) **8**. Unter den Nebenprodukten wird auch hier **4h** beobachtet.

20. Ringgliedsstitution von **5f** und **6f** mit CH₃COCl/AlCl₃

a) Zu einer Lösung von 75 mg (0.56 mmol) AlCl₃ und 44 mg (0.56 mmol) CH₃COCl in 7 ml CH₂Cl₂ tropft man unter Rühren bei 0°C in 0.5 h eine Lösung von 62 mg (0.27 mmol) **5f** in 5 ml CH₂Cl₂. Man rührt noch 2 h bei 0°C, fügt dann 10 ml Ether und 10 ml Wasser zu und trennt die Phasen. Die fast farblose organische Phase wird noch mit 5 ml Wasser extrahiert. Aus den vereinigten Wasserphasen entfernt man organische Lösungsmittelreste im schwachen Vakuum, fällt mit 50 mg (0.30 mmol) NH₄PF₆ in 0.5 ml Wasser und läßt 15 min bei 0°C stehen. Der gelborangefarbene Niederschlag wird abfiltriert, mit Ether gewaschen und trocken gesaugt. Umkristallisation aus CH₂Cl₂/Ether liefert 82 mg (0.22 mmol, 81%) orangefarbene Plättchen von **10** · PF₆, Zers.-P. 170°C. - ¹H-NMR (δ-Werte [ppm], gegen int. TMS, 60 MHz, CD₃CN): 6.29 d (3-, 5-H), 5.64 d (2-, 6-H), J_{2,3} = 9.0 Hz; 6.03 s (C₅H₅); 2.63 s (CH₃C), 0.85 s (CH₃B). - ¹¹B-NMR (δ-Wert, gegen ext. BF₃ · OEt₂, CD₃CN): 28 ppm. - Vgl. [(C₅H₅)Co(C₅H₅BCH₃)]PF₆³⁵.

C₁₂H₁₅BCoF₆P (374.0) Ber. C 38.54 H 4.04 Gef. C 38.52 H 4.02

b) Eine Probe von **6f** wird wie unter a) in CS₂ als Solvens umgesetzt und dann aufgearbeitet. Das erhaltene gelbe [(C₅(CH₃)₅)Rh(4-CH₃C₅H₄BCH₃)]PF₆ ist durch schwerer lösliches [(C₅(CH₃)₅)₂Rh₂(μ-CH₃B[C₂H₂]₂BCH₃)](PF₆)₂¹⁵ verunreinigt. - ¹H-NMR (δ-Werte [ppm], gegen int. TMS, 60 MHz, CD₃CN): 6.40 d (3-, 5-H), 5.30 d (2-, 6-H), J_{2,3} = 9.0 Hz; 2.34 s (CH₃C), 2.13 s (C₅(CH₃)₅), 0.63 s (CH₃B). - ¹¹B-NMR (δ-Wert, gegen ext. BF₃ · OEt₂, CD₃CN): 22 ppm. - Vgl. [(C₅(CH₃)₅)Rh(C₅H₅BC₆H₅)]PF₆³⁶.

¹) Aus B. Heßner, Dissertation, Techn. Hochschule Aachen 1980, und ergänzende Untersuchungen.

²) P. L. Timms, J. Am. Chem. Soc. **90**, 4585 (1968).

³) P. L. Timms, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. **14**, 121 (1972).

⁴) P. L. Timms, Acc. Chem. Res. **6**, 118 (1973).

⁵) P. S. Maddren, A. Modinos, P. L. Timms und P. Woodward, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1975**, 1272.

⁶) J. A. K. Howard, I. W. Kerr und P. Woodward, J. Chem. Soc. **1975**, 2466.

⁷) W. Kaim, H. Bock, P. Hawker und P. L. Timms, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1980**, 577.

⁸) H. Bock, W. Kaim, P. L. Timms und P. Hawker, Chem. Ber. **113**, 3196 (1980).

⁹) G. E. Herberich und B. Heßner, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 180 (1978).

¹⁰) G. E. Herberich und B. Heßner, J. Organomet. Chem. **161**, C36 (1978).

¹¹) T. Renk, W. Ruf und W. Siebert, J. Organomet. Chem. **120**, 1 (1976).

¹²) H.-O. Berger, H. Nöth und B. Wrackmeyer, Chem. Ber. **112**, 2884 (1979).

¹³) G. E. Herberich, B. Heßner, S. Beswetherick, J. A. K. Howard und P. Woodward, J. Organomet. Chem. **192**, 421 (1980).

¹⁴) M. C. Böhm, M. Eckert-Maksić, R. Gleiter, G. E. Herberich und B. Heßner, Chem. Ber. **115**, 754 (1982).

¹⁵) G. E. Herberich, B. Heßner, G. Huttner und L. Zsolnai, Angew. Chem. **93**, 471 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 472 (1981).

¹⁶) S. M. van der Kerk, A. L. M. van Eekeren und G. J. M. van der Kerk, J. Organomet. Chem. **190**, C8 (1980).

¹⁷) R. N. Camp, D. S. Marynick, G. D. Graham und W. N. Lipscomb, J. Am. Chem. Soc. **100**, 6781 (1978).

¹⁸) Dabei wird eine paramagnetische Zwischenstufe durchlaufen, vermutlich [1h]^{•-}; vgl. hierzu Lit. ^{7,8}).

- 19) δ -Wert gegen int. TMS.
20) δ -Wert gegen ext. $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$.
21) Man beachte, daß das LUMO von **1h** bzw. das HOMO von $[\mathbf{1h}]^{2-}$ seine größte Dichte bei den B-Atomen hat.
22) A. J. Ashe III und P. Shu, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 1804 (1971).
23) G. E. Herberich, B. Buller, B. Heßner und W. Oschmann, *J. Organomet. Chem.* **195**, 253 (1980).
24) J. W. Kang und P. M. Maitlis, *J. Organomet. Chem.* **26**, 393 (1971).
25) J. W. Kang, K. Moseley und P. M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 5970 (1969).
26) M. Green, J. A. K. Howard, J. L. Spencer und F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 271; G. E. Herberich und B. Heßner, *Z. Naturforsch., Teil B* **34**, 638 (1979).
27) R. Criegee und G. Schröder, *Liebigs Ann. Chem.* **623**, 1 (1959).
28) G. E. Herberich, G. Greiß, H. F. Heil und J. Müller, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 1328.
29) A. J. Ashe III, E. Meyers, P. Shu, T. von Lehmann und J. Bastide, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 6865 (1975); A. J. Ashe III, W. Butler und H. F. Sandford, ebenda **101**, 7066 (1979).
30) W. Siebert, R. Full, J. Edwin und K. Kinberger, *J. Organomet. Chem.* **131**, 1 (1977).
31) G. E. Herberich, E. A. Mintz und H. Müller, *J. Organomet. Chem.* **187**, 17 (1980).
32) Diese Angabe bezieht sich auf nicht gealterte Lösungen von AlH_3 in Et_2O .
33) Vergleichsmaterial: H. Nöth und B. Wrackmeyer, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, in P. Diehl, E. Fluck und R. Kosfeld (Herausgeber), *NMR, Basic Principles and Progress*, Vol. 14, Springer-Verlag, Berlin und Heidelberg 1978.
34) G. E. Herberich und K. Carsten, *J. Organomet. Chem.* **144**, C1 (1978); G. E. Herberich, B. Heßner und T. T. Kho, *J. Organomet. Chem.* **197**, 1 (1980).
35) G. E. Herberich und G. Greiß, *Chem. Ber.* **105**, 3413 (1972).
36) G. E. Herberich, C. Engelke und W. Pahlmann, *Chem. Ber.* **112**, 607 (1979).

[25/82]