

Chem. Ber. 118, 4303–4313 (1985)

Derivate des Borols, V<sup>1)</sup>**Synthese von [1-(Diisopropylamino)borol]metall-Komplexen und das Diels-Alder-Dimere des 1-(Diisopropylamino)borols<sup>2)</sup>**

Gerhard E. Herberich\* und Holger Ohst

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

Eingegangen am 14. Januar 1985

Lithium-[1-(diisopropylamino)borolendiid],  $\text{Li}_2[\text{C}_4\text{H}_4\text{BN}(\text{iPr})_2]$  ( $\text{Li}_2 \cdot 1$ ), bildet bei der Oxidation mit  $\text{SnCl}_2$  das Diels-Alder-Dimere **2** von 1-(Diisopropylamino)borol (**1**).  $\text{Li}_2 \cdot 1$  ist ein vielseitiges Reagens zur Synthese von [1-(Diisopropylamino)borol]metall-Komplexen. Geeignete Substrate sind unter anderem Metallhalogenide ( $\text{CoBr}_2 \cdot \text{DME}$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot \text{DME}$ ), metallorganische Metallhalogenide und einfache Metallhalogenide in Gegenwart von CO. Thermische Reaktionen von **2** mit Carbonyl-Verbindungen vermögen ebenfalls Borol-Komplexe zu liefern. 15 Verbindungen von Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ru und Rh (**3–17**) werden beschrieben, darunter die Tripeldecker-Komplexe  $(\mu-1)\text{Co}_2(\mathbf{1})_2$  (**11**),  $(\mu-1)\text{Rh}_2(\mathbf{1})_2$  (**7**),  $(\mu-1)\text{Rh}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_4$  (**5**) und  $(\mu-1)\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  (**9**) sowie das paramagnetische  $\text{Mn}(\text{CO})(\mathbf{1})_2$  (**13**).

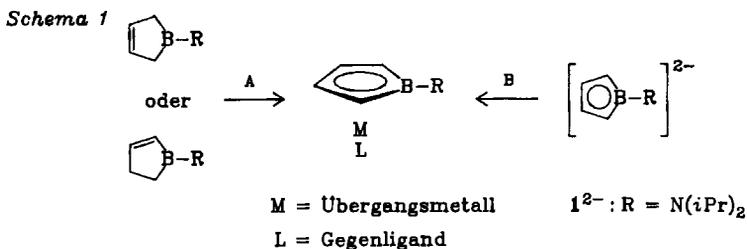
**Derivatives of Borole, V<sup>1)</sup>****Synthesis of [1-(Diisopropylamino)borole]metal Complexes and the Diels-Alder Dimer of 1-(Diisopropylamino)borole<sup>2)</sup>**

Lithium [1-(diisopropylamino)borolenediide],  $\text{Li}_2[\text{C}_4\text{H}_4\text{BN}(\text{iPr})_2]$  ( $\text{Li}_2 \cdot 1$ ), upon oxidation with  $\text{SnCl}_2$  forms the Diels-Alder dimer **2** of 1-(diisopropylamino)borole (**1**).  $\text{Li}_2 \cdot 1$  is a versatile reagent for the formation of [1-(diisopropylamino)borole]metal complexes. Suitable substrates inter alia are metal halides ( $\text{CoBr}_2 \cdot \text{DME}$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot \text{DME}$ ), organometallic metal halides, and simple metal halides in the presence of CO. Thermal reactions of **2** with carbonyl compounds may also give borole complexes. 15 compounds of Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ru, and Rh (**3–17**), including the triple-decked complexes  $(\mu-1)\text{Co}_2(\mathbf{1})_2$  (**11**),  $(\mu-1)\text{Rh}_2(\mathbf{1})_2$  (**7**),  $(\mu-1)\text{Rh}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_4$  (**5**), and  $(\mu-1)\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  (**9**) as well as paramagnetic  $\text{Mn}(\text{CO})(\mathbf{1})_2$  (**13**) are described.

Übergangsmetall-Komplexe von Borol-Derivaten sind in einigen Beispielen bekannt<sup>1,3–7)</sup>. Ein erster allgemeiner Zugang zu  $(\eta^5\text{-Borol})\text{metall-Komplexen}$  wurde jüngst mit der dehydrierenden Komplexierung von 3- und 2-Borolenen entwickelt<sup>6,7)</sup> (Schema 1, Weg A). Eine zweite Synthesestrategie wird in dieser Arbeit behandelt, nämlich die Umsetzung von Borol-Dianionen mit Metallhalogeniden und anderen Substraten (Weg B).

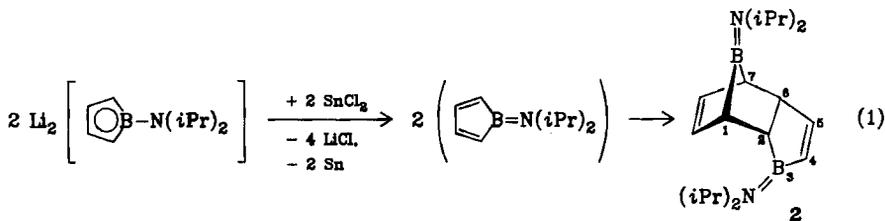
In der Literatur sind die Umsetzungen von  $(\text{COD})\text{PtCl}_2$  ( $\text{COD} = 1,5\text{-Cyclooctadien}$ ) mit Pentaphenylborol-Dianion<sup>8)</sup> und von  $[(\text{HMB})\text{RuCl}_2]_2$  ( $\text{HMB} = \text{Hexamethylbenzol}$ ) mit 1-(Diisopropylamino)borol-Dianion<sup>1)</sup> ( $\mathbf{1}^{2-}$ ) bereits be-

schrieben. Da Lithium-[1-(diisopropylamino)borolendiid] ( $\text{Li}_2 \cdot \mathbf{1}$ ) präparativ gut zugänglich ist<sup>1)</sup>, konnten nun eine Vielzahl von  $[\eta\text{-}1\text{-}(\text{Diisopropylamino})\text{borol}]$ -metall-Komplexen erhalten werden; dabei tritt als Konkurrenzreaktion zur Komplexbildung stets auch die Oxidation des Dianions  $1^{2-}$  ohne Komplexbildung ein.



## I. Oxidation des 1-(Diisopropylamino)borol-Dianions

$\text{Li}_2 \cdot \mathbf{1}$  ist ein extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff<sup>1)</sup>. Mittels cyclischer Voltammetrie wird in THF bei einem anodischen Peakpotential  $E_p^a = -1.31$  V eine irreversible Oxidation beobachtet. Präparativ läßt sich diese Oxidation glatt mit  $\text{SnCl}_2$  durchführen. Bereits bei  $-78^\circ\text{C}$  tritt augenblicklich Abscheidung von elementarem Zinn ein. Hierbei entsteht aus  $1^{2-}$  als einziges Produkt das Diels-Alder-Dimere  $\mathbf{2}$ , welches gemäß Gl. (1) vermutlich über die Zwischenstufe des extrem reaktiven 1-(Diisopropylamino)borols gebildet wird.



Die Konstitution des Dimeren  $\mathbf{2}$  geht aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum hervor, das sich analog dem des unlängst beschriebenen Diels-Alder-Dimeren des 1,1-Dimethylsilols<sup>9)</sup> interpretieren läßt. Da das Spektrum einheitlich ist, erfolgt die Bildung des Dimeren stereospezifisch. Die Verknüpfung der beiden Borol-Ringe im Dimeren folgt aus den Kopplungskonstanten der Brückenkopf-H-Atome. Für das *endo*-Isomere sind aufgrund der Karplus-Gleichung Kopplungskonstanten  $^3J_{1,2}$  und  $^3J_{6,7}$  von 3–5 Hz und für das *exo*-Isomere von  $\approx 0$  Hz zu erwarten<sup>10)</sup>. Tatsächlich findet man  $^3J_{1,2} = ^3J_{6,7} = 3.3$  Hz. Es liegt also das *endo*-Isomere vor.

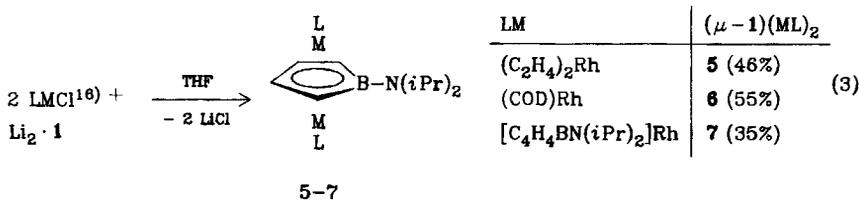
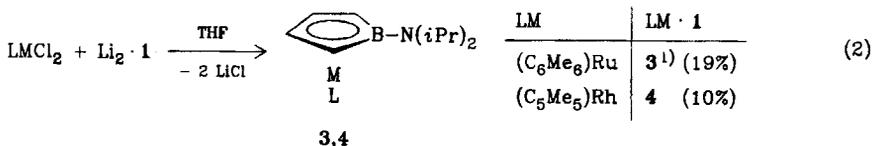
Bei  $\mathbf{2}$  handelt es sich um das erste Diels-Alder-Dimere eines Borols. Alle bislang bekannten Borole<sup>3,11,12)</sup> sind hochsubstituiert; ihre Dimerisierung ist demnach sterisch blockiert. Der Vergleich mit Cyclopentadienon und seinen Derivaten ist lehrreich. Cyclopentadienon dimerisiert außerordentlich leicht<sup>13,14)</sup> und ist als eines der reaktivsten Dienophile bekannt<sup>13)</sup>. Seine C-substituierten Derivate können aufgrund sterischer Effekte auch monomer stabil sein, wenn sie wenigstens 2,3,5-

trisubstituiert sind<sup>15)</sup>. Damit deutet sich eine enge Analogie zwischen Borol und Cyclopentadienon an, wie sie auch von der Theorie her zu erwarten ist.

Bei nahezu allen Umsetzungen von  $\text{Li}_2 \cdot 1$  mit Übergangsmetallhalogeniden (siehe unten) tritt als Konkurrenzreaktion zur Komplexbildung auch die Oxidation von  $1^{2-}$  und Bildung von **2** (analog Gl. (1)) ein; das dürfte ein Hauptgrund für die von Fall zu Fall sehr unterschiedlichen Ausbeuten an [1-(Diisopropylamino)borol]metall-Komplexen sein.

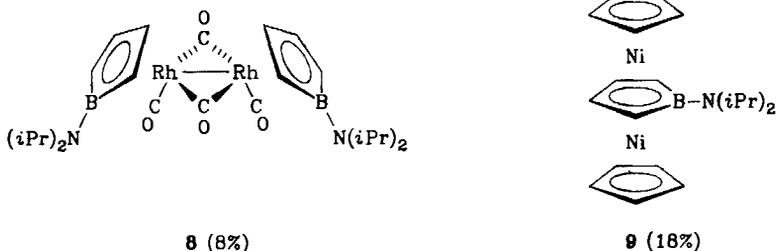
## II. Komplexierungsreaktionen von $1^{2-}$ mit metallorganischen Übergangsmetallhalogeniden

Die Reaktion von  $\text{Li}_2 \cdot 1$  mit metallorganischen Dihalogeniden wie  $[(\text{HMB})\text{-RuCl}_2]_2$  und  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{RhCl}_2]_2$  liefert Sandwichkomplexe nach Gl. (2). Die entsprechende Reaktion mit metallorganischen Monohalogeniden kann zu Tripeldecker-Komplexen nach Gl. (3) führen.



Es ist offenbar so, daß die Valenzelektronenzahl der angebotenen ML-Fragmente das Reaktionsergebnis weitgehend bestimmt. 14-Elektronen-Fragmente ergeben mit dem 4-Elektronen-Liganden Borol die Sandwichkomplexe **3, 4**, während 13-Elektronen-Fragmente zu Tripeldecker-Strukturen **5-7** führen.

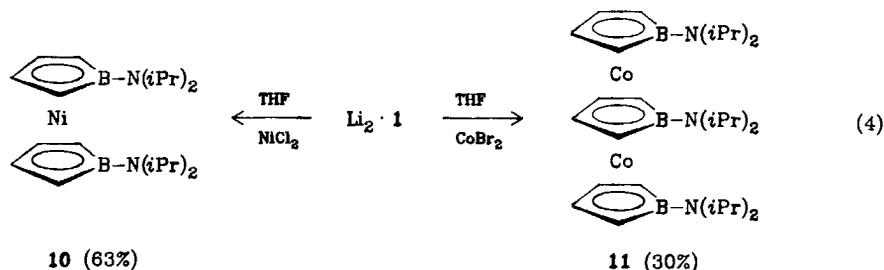
Einen abweichenden Reaktionsverlauf beobachtet man dagegen mit  $[(\text{CO})_2\text{-RhCl}]_2$ . In geringer Ausbeute kann der carbonylverbrückte Zweikern-Komplex **8** isoliert werden, der in Hexan-Lösung laut IR-Spektrum ( $\nu(\text{CO}) = 2042$  vs,  $2022$  m und  $1840$   $\text{cm}^{-1}$  s) in der *cis*-Konfiguration vorliegt<sup>17)</sup>.



Auch einwertige kationische Komplexe können mit  $\text{Li}_2 \cdot \mathbf{1}$  umgesetzt werden. So liefert  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{COD})]\text{BF}_4$  **9** als ersten neutralen 34-Elektronen-Tripeldecker-Komplex. Dieser ist wie  $[(\mu\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+{}^{18)}$  und  $[\{\mu\text{-}(\text{EtC})_2(\text{BMe})_2\text{CMe}\}\text{-Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^-{}^{19)}$  und in Übereinstimmung mit der MO-Analyse von Tripeldecker-Komplexen<sup>20</sup> diamagnetisch.

### III. Komplexierungsreaktionen von $1^{2-}$ mit einfachen Übergangsmetallhalogeniden

Die Umsetzung von  $\text{Li}_2 \cdot \mathbf{1}$  mit Dihalogeniden von Fe, Co und Ni ist in der Idee besonders einfach. Mit  $\text{NiCl}_2$  in THF erhält man gemäß Gl. (4) den 18-Elektronen-Sandwichkomplex **10** unter Metallabscheidung; mit  $\text{CoBr}_2$  bildet sich der 30-Elektronen-Tripeldecker-Sandwichkomplex **11**.



Bei der analogen Reaktion mit  $\text{FeBr}_2$  in THF bildet sich eine tiefrote Lösung, aus der nach dem Filtrieren über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nur das oben beschriebene Borol-Dimere **2** isoliert werden kann. In einer Extrapolation der Befunde im Ni- und Co-System könnte man vermuten, daß die tiefrote Lösung Spezies der homologen Reihe  $\text{Li}_2[\text{Fe}_n\{\text{C}_4\text{H}_4\text{BN}(i\text{Pr})_2\}_{n+1}]$  mit den magischen Valenzelektronenzahlen 18 (für  $n = 1$ ), 30 (für  $n = 2$ ), 42 (für  $n = 3$ ) usw. enthält, deren Protonierung dann zum Totalabbau unter Bildung von **2** führen würde. Dieser Aspekt bedarf weiterer experimenteller Klärung.

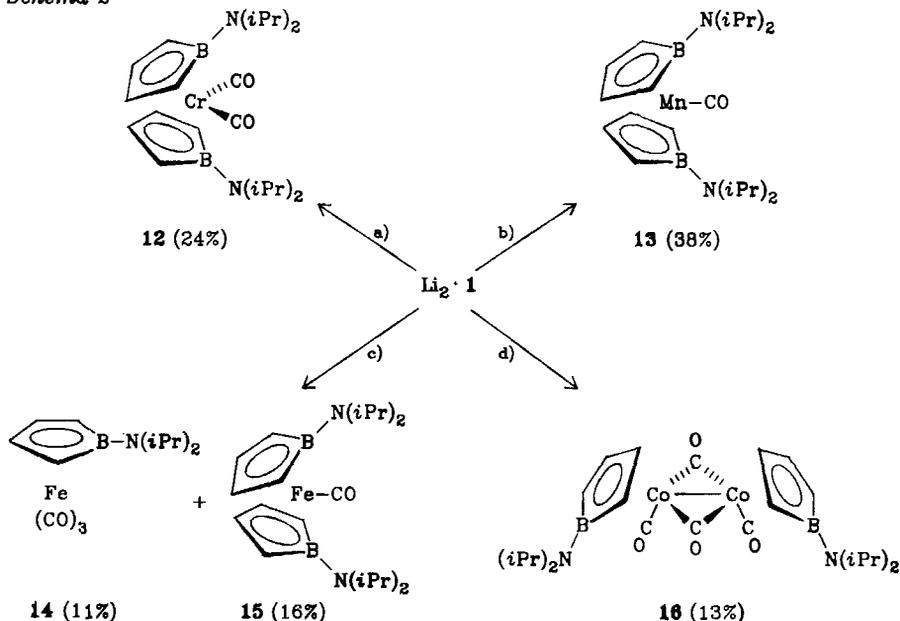
Die drei Beispiele unterstreichen nochmals drastisch, wie sehr der Produkttypus in diesen Reaktionen durch die Valenzelektronenzahlen der kombinierten Fragmente diktiert wird.

### IV. Komplexierung in Gegenwart von Hilfsliganden

Eine Erweiterung des im letzten Abschnitt geschilderten Synthesepinzips besteht in der Umsetzung einfacher Übergangsmetallhalogenide mit  $\text{Li}_2 \cdot \mathbf{1}$  in Gegenwart von Hilfsliganden. Wir behandeln hier exemplarisch die Umsetzung von Halogeniden der 3d-Metalle (V bis Ni) mit  $\text{Li}_2 \cdot \mathbf{1}$  in THF unter CO-Atmosphäre. Mit  $\text{VCl}_3$  und  $\text{NiCl}_2$  tritt lediglich Carbonylierung zu  $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$  und  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  ein; das Borol-Dianion  $1^{2-}$  dient nur als Reduktionsmittel. Bei den übrigen Metallhalogeniden entstehen jeweils (Borol)carbonylmetalle. Schema 2 gibt eine Übersicht.

Mit  $\text{CrCl}_3$  erhält man den luftbeständigen Chrom-Komplex **12**<sup>21)</sup> mit *cis*-Dicarbonyl-Anordnung, erkennbar im IR-Spektrum (in Hexan,  $\nu(\text{CO}) = 1982 \text{ s}$  und  $1934 \text{ cm}^{-1} \text{ s}$ ) an dem für angulare Dicarbonyle typischen Intensitätsmuster mit zwei starken  $\nu(\text{CO})$ -Banden<sup>22)</sup>. Die Konstitution von **12** ist durch eine Röntgenstrukturanalyse abgesichert<sup>23)</sup>. Die Bildung des luftempfindlichen, paramagnetischen 17-Elektronen-Mangan-Komplexes **13** hat eine Parallele in der Synthese von Bis( $\eta^4$ -butadien)carbonylmangan aus  $\text{MnBr}_2/\text{MgC}_4\text{H}_6 \cdot 2 \text{ THF}/\text{CO}$ <sup>24)</sup>. Mit  $\text{FeBr}_2 \cdot \text{DME}$  (DME = Dimethoxyethan) erhält man ein Gemisch des flüssigen luftbeständigen Tricarbonyl-Komplexes **14** und der kristallinen Monocarbonyl-Verbindung **15**. Das Produktverhältnis wird nicht wesentlich durch die Reihenfolge beeinflusst, mit der die Reaktanden  $\text{Li}_2 \cdot \mathbf{1}$  und  $\text{FeBr}_2 \cdot \text{DME}$  in das Reaktionsmedium eingebracht werden. Die Reaktion von  $\text{Li}_2 \cdot \mathbf{1}$  mit  $\text{CoBr}_2 \cdot \text{DME}$  führt hauptsächlich zum Zweikern-Komplex **16**, der wie **8** in Hexan-Lösung nach seinem IR-Spektrum ( $\nu(\text{CO}) = 2038 \text{ vs. } 2010 \text{ m}$  und  $1832 \text{ cm}^{-1} \text{ s}$ ) ausschließlich in der doppelt carbonylverbrückten *cis*-Form vorliegt<sup>17)</sup>. Daneben werden in geringer Menge der Tripeldecker-Sandwichkomplex **11** und die nicht näher untersuchten Hydride  $\text{CoH}(\text{CO})_2[\text{C}_4\text{H}_4\text{BN}(\text{iPr})_2]_2$  und  $\text{CoH}[\text{C}_4\text{H}_4\text{BN}(\text{iPr})_2]_2$  gefunden.

Schema 2

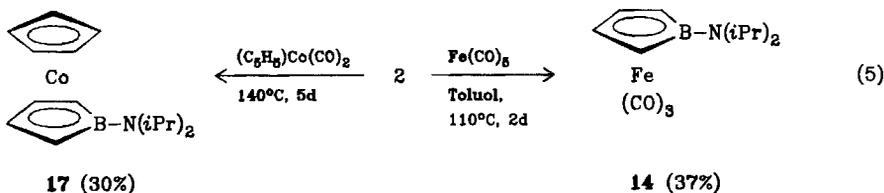


a)  $\text{CrCl}_3/\text{CO}$ . – b)  $\text{MnBr}_2/\text{CO}$ . – c)  $\text{FeBr}_2 \cdot \text{DME}/\text{CO}$ . – d)  $\text{CoBr}_2 \cdot \text{DME}/\text{CO}$ .

## V. Komplexierungsreaktionen des dimeren Borols 2

Von Dicyclopentadien ist bekannt, daß es mit  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  thermisch glatt zu  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  reagiert<sup>25)</sup>. Analog bildet das Borol-Dimere **2** in thermischen

Komplexierungsreaktionen Übergangsmetall-Komplexe des monomeren Borols 1. Der Anwendungsbereich dieses weiteren Synthesepinzips ist nicht ermittelt worden. Gl. (5) gibt zwei Beispiele.



Unentschieden bleibt dabei, ob der Komplexierung ein Monomerisierungs-gleichgewicht im Sinne einer Retro-Diels-Alder-Reaktion vorangeht oder ob das Dimere 2 erst unter Mitwirkung der angebotenen Komplexfragmente monomerisiert.

## VI. Charakterisierung der neuen Komplexe

Einige Daten der neuen Komplexe 3–17 sind in Tab. 1 und 2 zusammengestellt. Die Verbindungen sind sämtlich wasserbeständig und mit Ausnahme des Ni-Tripeldecker-Komplexes 9 und der Mn-Verbindung 13 auch luftbeständig. Die Konstitution der Verbindungen folgt im allgemeinen in trivialer Weise aus ihren Spektren.

Alle Moleküle zeigen ein hohes Maß an innerer Beweglichkeit. Beispielsweise beobachtet man im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 5 für die  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Protonen ein Dublett mit  $^2J(^{103}\text{Rh-}^1\text{H}) = 2.0$  Hz. Also rotieren die  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Liganden um die  $(\text{C}_2\text{H}_4)\text{-Rh}$ -Bindungsachse schnell auf der NMR-Zeitskala und ebenso die  $\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ -Fragmente relativ zum zentralen Borol-Ring. Analoges gilt für die Tripeldecker-Komplexe 6, 7 und 11.

Alle Borol-Ringe zeigen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum für den  $\text{C}_4\text{H}_4\text{B}$ -Teil ein Paar von Multipletts, wie für ein AA'BB'-Vierspinsystem zu erwarten. Das gilt auch für den Nickel-Komplex 10 und den Chrom-Komplex 12, die im Grundzustand höchstens  $\text{C}_2$ -Symmetrie besitzen können und daher komplizierte Spektren entsprechend einem ABCD-Spinsystem zeigen sollten. Es folgt also, daß die Ringe in 10 schnell gegeneinander rotieren<sup>26)</sup> und daß in 12 vermutlich die beiden halben Ligandensphären  $[(\text{CO})\{\text{C}_4\text{H}_4\text{BN}(i\text{Pr}_2)\}]$  sich schnell gegeneinander drehen<sup>27)</sup>.

Die Diisopropylamino-Gruppen der monofacial gebundenen Borol-Ringe zeigen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur ein Signal für die diastereotopen Methylgruppen, ausgenommen die Komplexe 10, 12, 14. Der Fall des Tricarbonylisen-Komplexes 14 ist aufschlußreich. So beobachtet man bei Raumtemp. in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  als Solvens für die Isopropylgruppen ein Dublett-Septett-Muster. In  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$  treten dagegen für die diastereotopen Methylgruppen zwei Dubletts auf, die bei  $T_c = 337$  K (270 MHz) mit  $\Delta G^\ddagger = 75 \pm 3$  kJ mol $^{-1}$  koaleszieren; im Tieftemperaturgrenzfall beträgt die Verschiebungsdifferenz 0.03 ppm. Zumindest für 14 ist damit eine behinderte Rotation der  $(i\text{Pr})_2\text{N}$ -Gruppe um die B–N-Bindung nachgewiesen, die auf einen beträchtlichen  $\pi$ -Bindungsanteil in der B–N-Bindung schließen läßt.

Die beiden Fälle **10** und **12** haben wohl aus dem gleichen Grund zwei Dubletts für die diastereotopen Methylgruppen; eine genauere Untersuchung ist hier noch notwendig.

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

Komplex	Molmasse		Analyse				Ausbeute (%) bez. auf <u>1</u>	Farbe	Schmp./Zers. <sup>b)</sup> (°C)
	Ber.	Gef. (MS) <sup>a)</sup>	Ber.		Gef.				
			C	H	C	H			
<u>1</u> ) C <sub>22</sub> H <sub>36</sub> BNRh	426.4	426	61.97	8.51	62.02	8.48	19	hellgelb	140/>200
<u>4</u> C <sub>20</sub> H <sub>33</sub> BNRh	401.2	401	59.87	8.29	60.04	8.40	10	orange	77-78/>200
<u>5</u> C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> BNRh <sub>2</sub>	481.2	481	44.94	7.12	44.79	7.05	46	orangerot	109/125
<u>6</u> C <sub>26</sub> H <sub>42</sub> BNRh <sub>2</sub>	585.2	585	53.36	7.23	53.20	7.16	55	orange	161/>200
<u>7</u> C <sub>30</sub> H <sub>54</sub> B <sub>3</sub> N <sub>3</sub> Rh <sub>2</sub>	695.0	695	51.84	7.83	51.62	7.74	35	violett	138/>200
<u>8</u> C <sub>24</sub> H <sub>36</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Rh <sub>2</sub>	644.0	- <sup>c)</sup>	44.76	5.63	44.47	5.68	8	gelb	-/169
<u>9</u> C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> BNRh <sub>2</sub>	410.4	410	58.53	6.88	58.26	6.71	18	braun	178/>200
<u>10</u> C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Ni	384.8	384	62.42	9.43	63.36	9.29	63	orangerot	107/>200
<u>11</u> C <sub>30</sub> H <sub>54</sub> B <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	607.1	607	59.35	8.97	59.66	9.09	30	violett-schwarz	-/>200
<u>12</u> C <sub>22</sub> H <sub>36</sub> B <sub>2</sub> CrN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	434.2	434	60.86	8.36	60.62	8.32	24	ockergelb	104/>200
<u>13</u> C <sub>21</sub> H <sub>36</sub> B <sub>2</sub> MnN <sub>2</sub> O	409.1	409	61.66	8.87	61.81	8.75	38	grün	112/>200
<u>14</u> C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> BF <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>	302.9	303	51.54	5.99	51.75	5.95	11; 37 <sup>e)</sup>	gelb	d)
<u>15</u> C <sub>21</sub> H <sub>36</sub> B <sub>2</sub> FeN <sub>2</sub> O	410.0	410	61.52	8.85	61.48	8.71	16	rot	128/>200
<u>16</u> C <sub>24</sub> H <sub>36</sub> B <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	556.0	556	51.84	6.53	51.65	6.41	13	orange	-/185
<u>17</u> C <sub>15</sub> H <sub>23</sub> BCoN	287.1	287	62.75	8.08	62.91	8.00	30 <sup>e)</sup>	rot	81/>200

<sup>a)</sup> Massenzahl der häufigsten Isotopenkombination des Molekülpeaks; für Fragmentierungsmuster siehe Lit.<sup>2)</sup> — <sup>b)</sup> Gemessen wurde bis 200°C; > 200°C heißt: keine Zersetzung im Meßbereich. — <sup>c)</sup> Ion mit größtem m/e: 560 (M<sup>+</sup>, -3 CO). — <sup>d)</sup> Flüssig. — <sup>e)</sup> Bezogen auf eingesetztes **2**.

Tab. 2. <sup>1</sup>H- und <sup>11</sup>B-NMR-Spektren

Komplex	<sup>1</sup> H-NMR <sup>a)</sup>		Isopropyl-Gruppen		Gegenligand	<sup>11</sup> B-NMR <sup>b)</sup>	Lösungsmittel
	Borol-Ring		CH	CH <sub>3</sub>			
	2,5-H	3,4-H					
<u>1</u> )	2.47m (2H)	4.17m (2H)	3.37sept (2H)	1.07d (12H)	2.20s (18H)	22	CDCl <sub>3</sub>
<u>4</u>	2.80m (2H)	4.45m (2H)	3.23sept (2H)	1.05d (12H)	1.93s (15H)	22	CDCl <sub>3</sub>
<u>5</u>	2.77m (2H)	3.90m (2H)	3.20sept (2H)	1.15d (12H)	2.65d (16H) <sup>c)</sup>	14	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>
<u>6</u>	2.92m (2H)	4.12m (2H)	3.20sept (2H)	1.07d (12H)	4.12m (8H), 1.92m (16H)	15	C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>
<u>7</u>	3.63m (4H) <sup>d)</sup> 3.32m (2H) <sup>e)</sup>	4.91m (4H) 4.40m (2H)	3.27m (4H) 3.27m (2H)	1.12d (24H) 1.02d (12H)		22	CDCl <sub>3</sub>
<u>8</u>	3.42m (4H)	5.22m (4H)	3.37sept (4H)	1.07d (24H)		29	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
<u>9</u>	1.65m (2H)	3.30m (2H)	3.30sept (2H)	1.25d (12H)	4.98s (10H)	10	C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>
<u>10</u>	3.70m (4H)	5.28m (4H)	3.37sept (4H)	1.10d (12H) 1.12d (12H)		26	CDCl <sub>3</sub>
<u>11</u>	2.98m (4H) <sup>d)</sup> 2.12m (2H) <sup>e)</sup>	4.91m (4H) 4.27m (2H)	3.50sept (4H) 3.50sept (2H)	1.27d (24H) 1.22d (12H)		22 8	CDCl <sub>3</sub> C <sub>7</sub> D <sub>8</sub>
<u>12</u>	2.78m (4H)	4.82m (4H)	3.35sept (4H)	1.12d (12H) 1.10d (12H)		28	CDCl <sub>3</sub>
<u>14</u>	2.62m (2H)	5.19m (2H)	3.28sept (2H)	1.02d (12H)		27	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
<u>15</u>	1.97m (4H)	5.52m (4H)	3.38sept (4H)	1.17d (24H)		27	CDCl <sub>3</sub>
<u>16</u>	3.32m (4H)	5.10m (4H)	3.50sept (4H)	1.20d (24H)		28	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
<u>17</u>	2.88m (2H)	5.00m (2H)	3.40sept (2H)	1.15d (12H)	4.70s (5H)	22	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>

<sup>a)</sup> δ-Werte [ppm], gegen int. TMS, 60 MHz. — <sup>b)</sup> δ-Werte [ppm], gegen ext. BF<sub>3</sub> · OEt<sub>2</sub>, 32 MHz. — <sup>c)</sup> <sup>2</sup>J(<sup>105</sup>Rh-<sup>1</sup>H) = 2.0 Hz. — <sup>d)</sup> Terminaler Ligand. — <sup>e)</sup> Zentraler Ligand.

Die  $^{11}\text{B}$ -Daten (Tab. 2) zeigen, daß in allen Komplexen eine Wechselwirkung des Bor-Atoms mit den Zentralmetallen erfolgt. Legt man  $\delta(^{11}\text{B}) = 42.2$  des einzigen bislang bekannten freien Aminoborols<sup>12)</sup> zugrunde, so betragen die  $^{11}\text{B}$ -Hochfeldverschiebungen durch die Komplexbildung 13–20 ppm für monofacial gebundene 1-(Diisopropylamino)borol-Liganden und 27–34 ppm für die bifacial gebundenen Liganden der Tripeldecker-Strukturen 5–7, 9 und 11. Dieser Befund steht in schöner Übereinstimmung mit einer früher angegebenen Regel<sup>28)</sup>.

Für die bisher bekannten (Borol)metall-Komplexe mit Phenyl- oder auch Alkyl- und Hydrido-Substituenten am Bor-Atom wird eine ( $\eta^5$ -Borol)metall-Bindung angenommen<sup>3–8)</sup>. Substituenten wie F, RO und  $\text{R}_2\text{N}$  sind zu  $\pi$ -Wechselwirkungen mit dem Bor-Atom befähigt und schwächen daher die Metall-Bor-Bindung. Dies läßt sich durch Vergleich von Strukturdaten in verwandten Verbindungsklassen nachweisen, so von  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{BCH}_3)_2$ <sup>29)</sup> und  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{BOCH}_3)_2$ <sup>29,30)</sup> für die RO-Gruppe, von  $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}[\text{CH}_3\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{BCH}_3]$ <sup>31)</sup> und  $\text{Ni}[\text{FB}\{\text{C}_2\text{Me}_2\}_2\text{BF}_2]$ <sup>32)</sup> für die F-Substituenten sowie von  $[\text{H}_4\text{C}_6(\text{BMe})_2\text{S}]\text{Fe}(\text{CO})_3$ <sup>33)</sup> und  $[(\text{Et}_2\text{C}_2)(\text{BNMe}_2)_2\text{S}]\text{Fe}(\text{CO})_3$ <sup>34)</sup> für die  $\text{R}_2\text{N}$ -Gruppe. Ein beträchtlicher Effekt dieser Art ist auch für die [1-(Diisopropylamino)borol]metall-Komplexe zu erwarten, worauf schon die hohe Rotationsbarriere in 14 hinweist. Eine Behandlung dieses Strukturproblems ist anhand von Strukturdaten und weiteren Befunden an anderer Stelle beabsichtigt.

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

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter getrocknetem, von  $\text{O}_2$ -Spuren befreitem Stickstoff durchgeführt. Lösungsmittel wurden nach üblichen Vorschriften gereinigt, getrocknet und von  $\text{O}_2$  befreit. — NMR-Spektren: Spektrometer CXP-200-PFT (200 MHz  $^1\text{H}$ ) der Firma Bruker sowie JNM-PS 100 (32 MHz  $^{11}\text{B}$ ) und JNM-L-60-H (60 MHz  $^1\text{H}$ ) der Firma Jeol. — Massenspektren: Varian MAT CH-5-DF (70 eV). — IR-Spektren: IR-Spektrometer 580 der Firma Perkin-Elmer. — Elementaranalysen: Analytische Laboratorien, 5250 Engelskirchen.

1. *endo-3,10-Bis(diiisopropylamino)-3,10-diboratricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]deca-4,8-dien (2)*: 3.86 g  $\text{Li}_2 \cdot 1^1$  (21.8 mmol)  $\text{SnCl}_2$  versetzt. Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemp. und Einengen zur Trockne wird der Rückstand mit warmem Hexan extrahiert und die Lösung durch wenig  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (7%  $\text{H}_2\text{O}$ ) filtriert. Kristallisation aus Hexan durch Kühlen auf  $-78^\circ\text{C}$  ergibt 2.60 g (7.98 mmol, 73%) farbloses 2 als dünne verwachsene Nadeln, Schmp.  $92^\circ\text{C}$ . —  $^1\text{H}$ -NMR (int. TMS, 200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , digitale Auflösung 0.4 Hz); Ring-System:  $\delta = 6.73\text{dd}$  (4-H,  $^3J_{4,5} = 8.2$ ,  $^4J_{4,6} = 2.0$  Hz); 6.14dd (5-H,  $^3J_{4,5} = 8.2$ ,  $^3J_{5,6} = 1.4$  Hz); 6.06 ddd (9-H,  $^3J_{8,9} = 6.2$ ,  $^3J_{1,9} = 4.6$ ,  $^4J_{7,9} = 1.2$  Hz); 5.74ddd (8-H,  $^3J_{8,9} = 6.2$ ,  $^3J_{7,8} = 4.6$ ,  $^4J_{1,8} = 1.2$  Hz); 2.91 m (br) (6-H); 2.03ddd (7-H,  $^3J_{7,8} = 4.6$ ,  $^3J_{6,7} = 3.3$ ,  $^4J_{7,9} = 1.2$  Hz); 1.95ddd (1-H,  $^3J_{1,9} = 4.6$ ,  $^3J_{1,2} = 3.3$ ,  $^4J_{1,8} = 1.2$  Hz); 1.57dd (2-H,  $^3J_{2,6} = 7.0$ ,  $^3J_{1,2} = 3.3$  Hz); Isopropyl: 3.97, 3.44, 3.41 und 3.22, jeweils Septett (4 CH,  $^3J_{\text{CHCH}_3} = 6.7$  Hz); 1.0–1.2 m, gedeutet als 8 Dubletts, 12 Linien einzeln beobachtbar (8  $\text{CH}_3$ ); Doppelresonanzexperimente: 2-H{1-H, 7-H}: d, 7.0 Hz; 8-H{1-H, 7-H}: d, 6.2 Hz; 9-H{1-H, 7-H}: d, 6.2 Hz; 1-H{2-H}: d (br), 4.6 Hz; 1-H{9-H}: d (br), 3.3 Hz; 4-H{6-H}: d, 8.2 Hz; 5-H{6-H}: d, 8.2 Hz. —  $^{11}\text{B}$ -NMR (ext.

$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ :  $\delta = 45$ . – MS:  $m/e$  ( $I_{\text{rel}}$ ) = 326 (57;  $\text{M}^+$ ), 311 (100;  $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ), 283 (23;  $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$ ).

$\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{B}_2\text{N}_2$  (326.1) Ber. C 73.66 H 11.13

Gef. C 73.40 H 10.95 Molekülmasse 326 (MS)

2.  $[\eta\text{-}1\text{-}(\text{Diisopropylamino})\text{borol}]/(\eta\text{-pentamethylcyclopentadienyl})\text{rhodium}$  (**4**): Zu 0.32 g (1.8 mmol)  $\text{Li}_2 \cdot \mathbf{1}$  in 20 ml THF gibt man bei  $-78^\circ\text{C}$  unter Rühren 0.56 g (0.90 mmol)  $[\{\text{C}_3(\text{CH}_3)_3\}\text{RhCl}_2]_2$ <sup>35</sup>. Man läßt die Temp. ansteigen und rührt noch 3 h bei Raumtemperatur. Abziehen alles Flüchtigen ( $20^\circ\text{C}/10^{-6}$  bar), Extraktion des Rückstandes mit Hexan, Filtrieren der Extrakte durch 5 cm  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (7%  $\text{H}_2\text{O}$ ) und Entfernen des Hexans ergibt **4**. Weitere Reinigung durch Sublimation ( $10^{-6}$  bar/ $80\text{--}100^\circ\text{C}$  Badtemp.) liefert 72 mg (0.18 mmol, 10%) **4** als hellorangefarbene Kristalle, Schmp.  $77\text{--}78^\circ\text{C}$ .

3.  $\mu\text{-}[\eta\text{-}1\text{-}(\text{Diisopropylamino})\text{borol}]\text{-bis}[\text{bis}(\eta\text{-ethen})\text{rhodium}]$  (**5**): 0.71 g (4.00 mmol)  $\text{Li}_2 \cdot \mathbf{1}$  und 0.78 g (2.00 mmol)  $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{RhCl}]_2$ <sup>36</sup> werden wie unter 2. umgesetzt. Kristallisation aus Aceton liefert 0.89 g (1.85 mmol, 46%) orangerotes **5**, löslich in Pentan und Aceton, in Benzol langsame, in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  schnelle Zersetzung; Schmp.  $109^\circ\text{C}$ , Zers. ab  $125^\circ\text{C}$  unter Gasentwicklung.

4.  $\mu\text{-}[\eta\text{-}1\text{-}(\text{Diisopropylamino})\text{borol}]\text{-bis}[(\eta\text{-}1,5\text{-cyclooctadien})\text{rhodium}]$  (**6**): 1.30 g (7.32 mmol)  $\text{Li}_2 \cdot \mathbf{1}$  und 1.80 g (3.66 mmol)  $[(\text{COD})\text{RhCl}]_2$ <sup>37</sup> werden wie unter 2. umgesetzt. Kristallisation aus Hexan liefert 1.17 g (2.0 mmol, 55%) **6** als orangefarbenes Pulver, Schmp.  $161^\circ\text{C}$ ; mäßig löslich in Hexan, zersetzlich in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

5.  $\mu\text{-}[\eta\text{-}1\text{-}(\text{Diisopropylamino})\text{borol}]\text{-bis}\{[\eta\text{-}1\text{-}(\text{diisopropylamino})\text{borol}]\text{rhodium}\}$  (**7**): 0.45 g (2.52 mmol)  $\text{Li}_2 \cdot \mathbf{1}$  und 1.52 g (2.52 mmol) Di- $\mu$ -chloro-bis $\{[\eta\text{-}1\text{-}(\text{diisopropylamino})\text{borol}]\text{rhodium}\}$ <sup>7</sup> werden wie unter 2. umgesetzt. Kristallisation aus Ether/Methanol liefert 0.62 g (0.90 mmol, 35%) violette Nadeln von **7**, Schmp.  $138^\circ\text{C}$ .

6. Di- $\mu$ -carbonyl-bis $\{\text{carbonyl}[\eta\text{-}1\text{-}(\text{diisopropylamino})\text{borol}]\text{rhodium}\}$ (Rh–Rh) (**8**): 0.69 g (3.9 mmol)  $\text{Li}_2 \cdot \mathbf{1}$  und 0.76 g (1.95 mmol)  $[(\text{CO})_2\text{RhCl}]_2$ <sup>38</sup> werden wie unter 2. umgesetzt. Die Extraktion des zur Trockne eingeengten Reaktionsgemisches erfolgt mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Nach Filtrieren über 10 cm  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (7%  $\text{H}_2\text{O}$ ) kristallisieren aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Hexan bei  $-20^\circ\text{C}$  0.075 g (0.16 mmol, 8%) **8** in Form gelber Nadeln, Schmp.  $169^\circ\text{C}$  (Zersetzung unter Rotbraunfärbung). **8** decarbonyliert leicht unter vermindertem Druck oder bei Erwärmen in Lösung.

7.  $\mu\text{-}[\eta\text{-}1\text{-}(\text{Diisopropylamino})\text{borol}]\text{-bis}[(\eta\text{-cyclopentadienyl})\text{nickel}]$  (**9**): 0.62 g (3.5 mmol)  $\text{Li}_2 \cdot \mathbf{1}$  und 2.20 g (7.0 mmol) (1,5-Cyclooctadien)(cyclopentadienyl)nickel-tetrafluoroborat<sup>39</sup> werden wie unter 2. umgesetzt. Das zur Trockne eingeengte Reaktionsgemisch wird chromatographisch aufgearbeitet. Auf einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Säule (7%  $\text{H}_2\text{O}$ , 70 cm  $\times$  1 cm) entwickeln sich mit Pentan als Fluens zwei Zonen. Die erste grüne Fraktion enthält 0.133 g (0.71 mmol, 20%) Nickelocen; die zweite braune Fraktion ergibt nach Kristallisation aus Pentan bei  $-20^\circ\text{C}$  0.26 g (0.63 mmol, 18%) **9** als braune Nadeln, Schmp.  $178^\circ\text{C}$ ; mäßig luftempfindlich.

8. Bis $[\eta\text{-}1\text{-}(\text{diisopropylamino})\text{borol}]\text{nickel}$  (**10**): 1.76 g (10.0 mmol)  $\text{Li}_2 \cdot \mathbf{1}$  und 2.4 g (11.0 mmol)  $\text{NiCl}_2 \cdot \text{DME}$  (DME = Dimethoxyethan) werden wie unter 2. umgesetzt. Das Rohprodukt wird aus siedendem Methanol umkristallisiert und liefert 1.22 g (3.2 mmol, 63%) orangerote Nadeln von **10**, Schmp.  $107^\circ\text{C}$ .

9.  $\mu\text{-}[\eta\text{-}1\text{-}(\text{Diisopropylamino})\text{borol}]\text{-bis}\{[\eta\text{-}1\text{-}(\text{diisopropylamino})\text{borol}]\text{cobalt}\}$  (**11**): 2.42 g (13.7 mmol)  $\text{Li}_2 \cdot \mathbf{1}$  und 4.62 g (15.0 mmol)  $\text{CoBr}_2 \cdot \text{DME}$  werden wie unter 2. umgesetzt. Aus Hexan erhält man bei  $-78^\circ\text{C}$  0.83 g (1.37 mmol, 30%) violettschwarze Kristalle von **11**. Kein Schmp. bis  $200^\circ\text{C}$ .

10. *cis*-Dicarbonylbis[ $\eta$ -1-(diisopropylamino)borol]chrom (**12**): 2.16 g (12.2 mmol)  $\text{Li}_2 \cdot 1$  und 1.29 g (8.14 mmol)  $\text{CrCl}_3$  werden bei zusätzlichem Einleiten von CO wie unter 2. umgesetzt. Man erhält aus Hexan 0.63 g (1.44 mmol, 24%) ockergelbe Kristalle von **12**<sup>21)</sup>, Schmp. 104°C.

11. Carbonylbis[ $\eta$ -1-(diisopropylamino)borol]mangan (**13**): 2.12 g (12.0 mmol)  $\text{Li}_2 \cdot 1$  und 2.58 g (12.0 mmol)  $\text{MnBr}_2$  werden bei zusätzlichem Einleiten von CO wie unter 2. umgesetzt. Man erhält aus Hexan 0.95 g (2.3 mmol, 38%) grüne Kristalle von **13**, Schmp. 112°C; in Lösung luftempfindlich. Das magnetische Moment von **13** wurde nach der Methode von Evans<sup>40)</sup> (in  $\text{CDCl}_3$  mit 5%  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) bestimmt:  $\mu_{\text{eff}} = 1.7$  B.M. — IR (Hexan,  $\nu(\text{CO})$ ): 1952  $\text{cm}^{-1}$ .

12. Carbonylbis[ $\eta$ -1-(diisopropylamino)borol]eisen (**15**) und Tricarbonyl[ $\eta$ -1-(diisopropylamino)borol]eisen (**14**): 1.81 g (10.2 mmol)  $\text{Li}_2 \cdot 1$  und 3.12 g (10.2 mmol)  $\text{FeBr}_2 \cdot \text{DME}$  werden bei zusätzlichem Einleiten von CO wie unter 2. umgesetzt. Man engt das Reaktionsgemisch bis zur Trockne ein, extrahiert mehrmals mit warmem Hexan und filtriert die Extrakte durch 5 cm  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (7%  $\text{H}_2\text{O}$ ). Einengen der vereinigten Filtrate und zweimalige Kristallisation bei  $-20^\circ\text{C}$  liefert 0.34 g (0.82 mmol, 16%) rotes **15**, Schmp. 128°C. — IR (Hexan,  $\nu(\text{CO})$ ): 1968  $\text{cm}^{-1}$ .

Aus der Mutterlauge erhält man durch Abziehen des Hexans und Umkondensieren ( $10^{-6}$  bar/120–140°C Badtemp.) 0.33 g (1.1 mmol, 11%) **14** als gelbes Öl. — IR (Hexan,  $\nu(\text{CO})$ ): 2060 s, 1994 s und 1990  $\text{cm}^{-1}$  s.

13. Di- $\mu$ -carbonyl-bis{carbonyl[ $\eta$ -1-(diisopropylamino)borol]cobalt}(Co–Co) (**16**): 1.73 g (9.8 mmol)  $\text{Li}_2 \cdot 1$  und 2.05 g (9.8 mmol)  $\text{CoBr}_2 \cdot \text{DME}$  werden bei zusätzlichem Einleiten von CO wie unter 2. umgesetzt. Die zur Trockne eingengte Reaktionsmischung wird mehrmals mit warmem Hexan und schließlich zweimal mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Filtrieren der Extrakte durch 10 cm  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (7%  $\text{H}_2\text{O}$ ), Konzentrieren bis zur beginnenden Kristallisation und Kühlen auf  $-20^\circ\text{C}$  liefert 0.35 g (0.63 mmol, 13%) **16** als orangefarbenes Pulver, Schmp. 185°C (Zers. unter Dunkelfärbung).

14. ( $\eta$ -Cyclopentadienyl)[ $\eta$ -1-(diisopropylamino)borol]cobalt (**17**): 1.0 g (3.07 mmol) **2** werden mit 1.24 g (6.9 mmol)  $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$  5 d auf 140°C erhitzt. Aufnehmen des Reaktionsgemisches in Pentan und Filtrieren durch 10 cm  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (7%  $\text{H}_2\text{O}$ ) liefert nach Entfernen des Lösungsmittels rohes **17**. Dessen Kristallisation aus siedendem Methanol ergibt 0.53 g (1.86 mmol, 30%), Schmp. 81°C.

15. Tricarbonyl[ $\eta$ -1-(diisopropylamino)borol]eisen (**14**): 0.50 g (1.53 mmol) **2** werden in 10 ml Toluol mit 1.2 g (6.12 mmol)  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  48 h auf 110°C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird zur Trockne eingengt, der Rückstand in Hexan aufgenommen und die Lösung durch 5 cm  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (7%  $\text{H}_2\text{O}$ ) filtriert. Man zieht das Lösungsmittel ab und erhält aus dem öligen Rückstand durch Kondensieren ( $10^{-6}$  bar/120–140°C Badtemp.) in eine gekühlte Vorlage 0.34 g (1.12 mmol, 37%) **14** als gelbes Öl.

<sup>1)</sup> IV. Mittel.: G. E. Herberich und H. Ohst, Z. Naturforsch., Teil B **38**, 1388 (1983).

<sup>2)</sup> Aus H. Ohst, Dissertation, Technische Hochschule Aachen 1984.

<sup>3)</sup> G. E. Herberich in G. Wilkinson, F. G. A. Stone und E. W. Abel (Herausgeber), Comprehensive Organometallic Chemistry, Bd. 1, S. 381, Pergamon Press, Oxford 1982.

<sup>4)</sup> G. E. Herberich, J. Hengesbach, G. Hutner, A. Frank und U. Schubert, J. Organomet. Chem. **246**, 141 (1983).

<sup>5)</sup> D. B. Palladino und T. P. Fehlner, Organometallics **2**, 1692 (1983).

- <sup>6)</sup> G. E. Herberich, B. Heßner, W. Boveleth, H. Lüthe, R. Saive und L. Zelenka, *Angew. Chem.* **95**, 1024 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 996 (1983); *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 1503.
- <sup>7)</sup> G. E. Herberich, B. Heßner und D. Söhnen, *J. Organomet. Chem.* **256**, C23 (1983).
- <sup>8)</sup> G. E. Herberich, B. Buller, B. Heßner und W. Oschmann, *J. Organomet. Chem.* **195**, 253 (1980).
- <sup>9)</sup> A. Laporterie, J. Dubac, P. Mazerolles und H. Iloughmane, *J. Organomet. Chem.* **216**, 321 (1981).
- <sup>10)</sup> A. P. Marchand, *Methods in Stereochemical Analyses, Vol. 1, Stereochemical Applications of NMR Studies in Rigid Bicyclic Systems*, Verlag Chemie International, Deerfield Beach, Florida 1982.
- <sup>11)</sup> J. J. Eisch, N. K. Hota und S. Kozima, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 4575 (1969); J. J. Eisch und J. E. Galle, ebenda **97**, 4436 (1975).
- <sup>12)</sup> L. Killian und B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **148**, 137 (1978).
- <sup>13)</sup> C. H. DePuy, M. Isaks und K. L. Eilers, *Chem. Ind. (London)* **1961**, 429; C. H. DePuy, M. Isaks, K. L. Eilers und G. F. Morris, *J. Org. Chem.* **29**, 3503 (1964).
- <sup>14)</sup> K. Hafner und K. Goliashch, *Chem. Ber.* **94**, 2909 (1961).
- <sup>15)</sup> C. F. H. Allen und J. A. Van Allan, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 5165 (1950).
- <sup>16)</sup> Bei den Beispielen genauer  $(\mu\text{-Cl})_2(\text{ML})_2$ . Für  $[(i\text{Pr})_2\text{NBC}_4\text{H}_4\text{RhCl}]_2$  siehe Lit.<sup>7)</sup>
- <sup>17)</sup> Vgl. hierzu P. McArdle und A. R. Manning, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 2123.
- <sup>18)</sup> H. Werner und A. Salzer, *Synth. Inorg. Met.-Org. Chem.* **2**, 239 (1972); H. Werner, *Angew. Chem.* **89**, 1 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 1 (1977); E. Dubler, M. Textor, H. R. Oswald und G. B. Jameson, *Acta Crystallogr., Teil B* **39**, 607 (1983).
- <sup>19)</sup> W. Siebert, J. Edwin und M. Bochmann, *Angew. Chem.* **90**, 917 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 868 (1978).
- <sup>20)</sup> J. W. Lauher, M. Elian, R. H. Summerville und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 3219 (1976).
- <sup>21)</sup> Die Reaktionslösung enthält in geringer Menge einen zweiten, nicht identifizierten Chrom-Komplex (IR-Daten in Hexan:  $\nu(\text{CO}) = 2040 \text{ s}$  und  $1950 \text{ cm}^{-1} \text{ s}$ ).
- <sup>22)</sup> W. Beck, A. Melnikoff und R. Stahl, *Chem. Ber.* **99**, 3721 (1966); A. R. Manning, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 1984.
- <sup>23)</sup> Mit B. Heßner; wird an anderer Stelle veröffentlicht.
- <sup>24)</sup> R. L. Harlow, P. J. Krusic, R. J. McKinney und S. S. Wreford, *Organometallics* **1**, 1506 (1982).
- <sup>25)</sup> T. S. Piper, F. A. Cotton und G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1**, 165 (1955).
- <sup>26)</sup> Vgl. hierzu z. B. G. E. Herberich, M. Thönnessen und D. Schmitz, *J. Organomet. Chem.* **191**, 27 (1980).
- <sup>27)</sup> Vgl. hierzu C. G. Kreiter und S. Özkar, *Z. Naturforsch., Teil B* **38**, 1424 (1983).
- <sup>28)</sup> Lit.<sup>3)</sup>, S. 387.
- <sup>29)</sup> G. Huttner, B. Krieg und W. Gartzke, *Chem. Ber.* **105**, 3424 (1972).
- <sup>30)</sup> G. Huttner und B. Krieg, *Angew. Chem.* **84**, 29 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 42 (1972).
- <sup>31)</sup> G. E. Herberich, B. Heßner, S. Beswetherick, J. A. K. Howard und P. Woodward, *J. Organomet. Chem.* **192**, 421 (1980).
- <sup>32)</sup> P. S. Maddren, A. Modinos, P. L. Timms und P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 1272; J. A. K. Howard, I. W. Kerr und P. Woodward, ebenda **1975**, 2466.
- <sup>33)</sup> W. Siebert, G. Augustin, R. Full, C. Krüger und Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.* **87**, 286 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 262 (1975).
- <sup>34)</sup> W. Siebert, R. Full, J. Edwin, K. Kinberger und C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* **131**, 1 (1977).
- <sup>35)</sup> J. W. Kang und P. M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 3259 (1968).
- <sup>36)</sup> R. Cramer, *Inorg. Chem.* **1**, 722 (1962); *Inorg. Synth.* **15**, 14 (1974).
- <sup>37)</sup> J. Chatt und L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.* **1957**, 4735.
- <sup>38)</sup> J. A. McCleverty und G. Wilkinson, *Inorg. Synth.* **8**, 211 (1966).
- <sup>39)</sup> A. Salzer, T. L. Court und H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **54**, 325 (1973).
- <sup>40)</sup> D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003.