

# Cycloenantiomere (Ligand)Übergangsmetall- $\pi$ -Komplexe organosubstituierter 2,5-Dihydro-1,2,5-azasilaborol-Verbindungen – Charakterisierung im festen Zustand<sup>1)</sup>

Roland Köster<sup>\*\*a</sup>, Günter Seidel<sup>a</sup>,  
Carl Krüger<sup>\*\*a</sup>, Gerhard Müller<sup>2a)</sup>, Anbei Jiang<sup>2b)</sup> und  
Roland Boese<sup>\*\*b</sup>

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung<sup>a</sup>,  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim an der Ruhr  
Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen<sup>b</sup>,  
Universitätsstraße 5–7, D-4300 Essen

Eingegangen am 24. April 1989

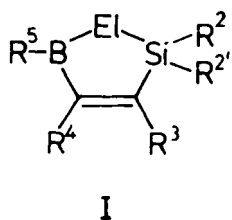
**Key Words:** Transition metal  $\eta^4$ -organoboranes / Cycloenantiotopy / Cyclodiastereomers / *cycloRS* molecules

Sechs  $\pi$ -Komplexe der Heterocyklen  $R^1NSi(CH_3)R^2C(R^3)=C(C_2H_5)BC_2H_5$  [**4a**:  $R^1R^2R^3 = CH_3$ ; **5a**:  $R^1 = C_6H_5$ ,  $R^2R^3 = CH_3$ ; **7d**:  $R^1 = H$ ,  $R^2 = C_6H_5$ ,  $R^3 = CH_3$ ; **3a**:  $R^1 = yl$ ,  $R^2R^3 = CH_3$ ; **4b**:  $R^1R^2 = CH_3$ ,  $R^3 = C(CH_3)=CH_2$ ] mit den (Ligand)-Übergangsmetall-Fragmenten  $(OC)_3Cr$ ,  $C_5H_5Co$ ,  $C_2H_4(Cl)Ir$ ,  $C_2H_4Rh$  und Ni werden durch Kristallstrukturanalysen charakterisiert:  $(OC)_3Cr-\eta^6-5a$  (2 Rotamere) sowie die  $\eta^4$ -*cycloRS*-Enantiomeren *cycloS*- $C_5H_5Co-\eta^4-5a-\eta^6-Cr(CO)_3$ ; *cycloS*- $C_5H_5Co-\eta^4-7d$ ; *cycloR*- $C_2H_4(Cl)Ir-\eta^4-4a$ , *meso*- $(C_2H_4Rh-\eta^1\eta^4-3a)_2$  und *meso*- $(Ni-\eta^3\eta^4-4bb)_2$ .

Cycloenantiomeric (Ligand)Transition Metal  $\pi$ -Complexes of Organosubstituted 2,5-Dihydro-1,2,5-azasilaborole Compounds – Characterization in the Solid State<sup>1)</sup>

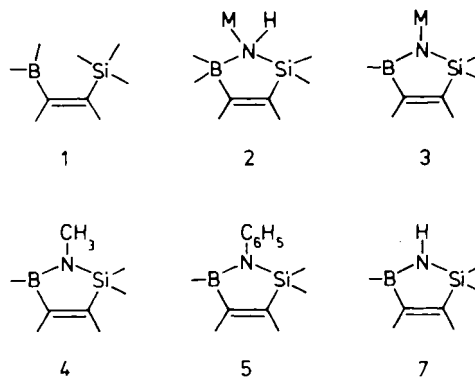
Six  $\pi$ -complexes of the heterocycles  $R^1NSi(CH_3)R^2C(R^3)=C(C_2H_5)BC_2H_5$  [**4a**:  $R^1R^2R^3 = CH_3$ ; **5a**:  $R^1 = C_6H_5$ ,  $R^2R^3 = CH_3$ ; **7d**:  $R^1 = H$ ,  $R^2 = C_6H_5$ ,  $R^3 = CH_3$ ; **3a**:  $R^1 = yl$ ,  $R^2R^3 = CH_3$ ; **4b**:  $R^1R^2 = CH_3$ ,  $R^3 = C(CH_3)=CH_2$ ] with the (ligand)transition metal fragments  $(OC)_3Cr$ ,  $C_5H_5Co$ ,  $C_2H_4(Cl)Ir$ ,  $C_2H_4Rh$  and Ni are characterized by X-ray structure analyses:  $(OC)_3Cr-\eta^6-5a$  (2 rotamers) and the  $\eta^4$ -*cycloRS*-enantiomers *cycloS*- $C_5H_5Co-\eta^4-5a-\eta^6-Cr(CO)_3$ ; *cycloS*- $C_5H_5Co-\eta^4-7d$ ; *cycloR*- $C_2H_4(Cl)Ir-\eta^4-4a$ , *meso*- $(C_2H_4Rh-\eta^1\eta^4-3a)_2$  and *meso*- $(Ni-\eta^3\eta^4-4bb)_2$ .

In vorangegangenen Arbeiten<sup>1,3–7)</sup> und Übersichten<sup>8,9)</sup> haben wir über Herstellungsmethoden von (Ligand)Übergangsmetall- $\pi$ -Komplexen der  $\eta^4$ -gebundenen Heterocyklen I berichtet.



El = NR, PR  
S, Se

Hilfe der Röntgenstrahlbeugung untersucht. Die Ergebnisse der Strukturuntersuchungen von fünf (Ligand)Übergangsmetall- $\eta^4$ -[2,5-dihydro-(1,2,2,3,4,5-(hexa)pentaorgano-1H-1,2,5-azasilaborol]-Komplexen und von der Verbindung  $(OC)_3Cr-\eta^6-5a$  werden hier mitgeteilt.



Die einfach ungesättigten Fünfringe wie Verbindungen vom Typ 3 mit El = Stickstoff-Atom oder vom Typ 4, 5 und 7 mit El = Atomgruppierung NR sind aus (*E*)-1-(Diorganoboryl)-2-(trioorganosilyl)ethenen (*E*)-I mit Natrium- oder Kaliumamid über die Alkalimetall-Verbindungen vom Typ 2 und 3 leicht zugänglich<sup>1,4,10,11)</sup>. Die cycloenantiotopen und, falls  $R^2 \neq R^2'$ , cyclodiastereotopen Heterocyklen können bei  $\eta^4$ -Verknüpfung an das Koordinationszentrum eines Übergangsmetalls zwei cycloenantiomere<sup>12,13)</sup> bzw. zwei oder vier cyclodiastereomere<sup>12,13)</sup>  $\pi$ -Komplex-Verbindungen bilden. Daher haben wir die Strukturen einiger ausgewählter (Ligand)Übergangsmetall- $\pi$ -Komplexe organosubstituierter 2,5-Dihydro-1,2,5-azasilaborole nicht nur NMR-spektroskopisch in Lösung<sup>1)</sup>, sondern auch im festen Zustand mit

Bisher ist über Kristallstrukturanalysen organosubstituierter 2,5-Dihydro-1,2,5-azasilaborol- $\eta^4$ -Komplexe mit Ausnahme einer einzigen Verbindung<sup>3)</sup> nicht berichtet worden im Gegensatz zu  $ElSiC_2B-\eta^4$ -Komplexen mit El = Schwefel<sup>5)</sup>, Selen<sup>6)</sup> und Phosphor<sup>7)</sup> sowie von zwei  $\eta^1$ -Komplexen des  $\sigma$ -gebundenen 2,5-Dihydro-pentaorgano-1,2,5-azasilaborolyls  $[M-(\eta^1-3a)_2]$  mit M = Eisen<sup>10)</sup> und Cobalt<sup>14)</sup>.

### Kristallstrukturanalysen

Die Strukturen der im Kristall vorliegenden Einzelmoleküle sind in den Abbildungen 1–6 dargestellt. Die  $R_2Si$ -Gruppierung des  $NSiC_2B$ -Fünfrings steht in sämtlichen Abbildungen im Vordergrund, wodurch z. B. die Unterschiede der Rotameren A und B der Verbindung  $(OC)_3Cr-\eta^6-5a$  verdeutlicht werden sowie geometrische Abweichungen außerhalb der 2,5-Dihydro-organo-1,2,5-azasilaborol-Ringe sich gut erkennen lassen.

Tab. 1 faßt die charakteristischen Atomabstände der sechs  $\pi$ -Komplexe zusammen, Tab. 2 gibt einen Überblick über ausgewählte Winkel. In Tab. 3 sind einige Interplanarwinkel zusammengestellt.

Die Geometrie des nicht  $\pi$ -komplexierten  $NSiC_2B$ -Ringes in  $(OC)_3Cr-\eta^6-5a$  (Abb. 1) entspricht innerhalb der Standardabweichungen für Abstände und Winkel der Geometrie der  $NSiC_2B$ -Ringe in der Eisen-Verbindung  $[Fe-(\eta^1-3a)_2]^{10}$  bzw. in der isostrukturellen Cobalt-Verbindung  $[Co-(\eta^1-3a)_2]^{14}$ . Der  $NSiC_2B$ -Heterocyclus liegt auch in  $(OC)_3Cr-\eta^6-5a$  mit Abweichungen von nur  $\pm 0.04$  bzw.  $\pm 0.008$  Å annähernd planar vor. Die zwei unabhängigen Moleküle in der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle unterschei-

den sich nur in der Einstellung des Phenylringes mit  $(OC)_3Cr-\eta^6$ -Fragment relativ zum cycloenantiotopen Fünfring. Die beiden Interplanarwinkel  $N1B1C20C21/C14-C19$  und  $N2B2C40C41/C34-C39$  betragen 32 bzw. 66°. Die vom ebenfalls einfach ungesättigten  $NSnC_2B$ -Ringsystem her bekannte und zur Atropisomerie führende, gehinderte Rotation um die  $N-C^1$ -Bindung<sup>15</sup> trägt vermutlich beim  $(OC)_3Cr-\eta^6-5a$ -Molekül zur Bildung der beiden Rotameren A und B im Kristall bei.

Die Bindungsabstände im mit 1,3-Alkadienen isoelektronischen  $4\pi$ -Ringsystem der Verbindungen  $C_5H_5Co-\eta^4-7d$  (Abb. 2),  $C_5H_5-Co-\eta^4-5a-\eta^6-Cr(CO)_3$  (Abb. 3),  $C_2H_4(Cl)Ir-\eta^4-4a$  (Abb. 4),  $(C_2H_4Rh-\eta^1\eta^4-3a)_2$  (Abb. 5) und  $(Ni-\eta^3\eta^4-4bb')_2$  (Abb. 6) sind wegen der  $\pi$ -Komplexierung im Vergleich zu denen der freien Liganden typisch verändert (vgl. Tab. 1).

Beispielsweise wird die  $C^3=C^4$ -Bindung in den  $\eta^4$ -Komplexen gegenüber dem freien  $NSiC_2B$ -Liganden (vgl. Abb. 1) um 0.08–0.14 Å, die  $B-N$ -Bindung um 0.03–0.10 Å aufgeweitet. Die  $B-C^4$ -Bindungen sind dagegen um 0.01 bis 0.06 Å verkürzt. Die Bindungsabstände des  $\eta^4$ -komplexierten Ringes zu den Metallen lassen sich nicht ohne weiteres

Tab. 1. Charakteristische Atomabstände der (Ligand)Übergangsmetall- $\pi$ - $NSiC_2B$ -Komplexe

Atom- gruppierung <sup>a)</sup>	Atomabstände in Å					
	$(CO)_3Cr-\eta^6-5a$ (2 Mol A, B)	$C_5H_5Co-\eta^4-7d$	$C_5H_5Co-\eta^4-5a-$ $\eta^6-Cr(CO)_3$	$C_2H_4(Cl)Ir-\eta^4-4a$ (2 Mol A, B)	$(C_2H_4Rh-$ $\eta^1\eta^4-3a)_2$	$(Ni-\eta^3\eta^4-4bb')_2$
N-Si	A 1.780(3) B 1.768(3)	1.761(4)	1.794(4)	A 1.798(4) B 1.795(4)	1.757(3)	1.761(3) 1.769(3)
Si-C <sup>3</sup>	A 1.857(3) B 1.852(4)	1.842(4)	1.848(5)	A 1.857(5) B 1.857(6)	1.880(4)	1.877(3) 1.871(4)
C <sup>3</sup> -C <sup>4</sup>	A 1.337(4) B 1.323(7)	1.426(6)	1.417(7)	A 1.415(7) B 1.412(7)	1.407(6)	1.465(5) 1.472(5)
C <sup>4</sup> -B	A 1.586(5) B 1.580(7)	1.525(7)	1.527(7)	A 1.575(8) B 1.537(8)	1.570(7)	1.539(6) 1.553(6)
B-N	A 1.447(4) B 1.427(6)	1.486(7)	1.533(6)	A 1.486(8) B 1.487(8)	1.475(6)	1.468(5) 1.462(5)
Si...SP(NC <sup>3</sup> C <sup>4</sup> B)	A 1.879(1) B 1.859(1)	1.905	1.922(1)	A 1.919(1) B 1.915(2)	1.855(1)	1.869(1) 1.865(1)
M...SP(NC <sup>3</sup> C <sup>4</sup> B)	—	1.623	1.637(1)	A 1.797(1) B 1.809(1)	1.803(1)	1.734(1) 1.737(1)
M-N	—	2.013(4)	2.063(3)	A 2.153(4) B 2.149(4)	2.138(3) 2.103(3)	2.107(3) 2.120(3)
M...Si	—	2.651(1)	2.692(1)	A 2.800(1) B 2.774(1)	2.776(1); 3.494(1)	2.838(1) 2.852(1)
M-C <sup>3</sup>	—	2.056(4)	2.070(5)	A 2.181(5) B 2.188(5)	2.230(4)	2.318(4) 2.328(4)
M-C <sup>4</sup>	—	2.024(5)	2.039(5)	A 2.174(5) B 2.178(5)	2.187(4)	2.074(4) 2.073(4)
M-B	—	2.085(6)	2.086(6)	A 2.266(6) B 2.281(6)	2.258(5)	2.093(5) 2.091(5)
C <sup>3</sup> -R <sup>3</sup>	A 1.521(5) B 1.516(7)	1.505(7)	1.526(8)	A 1.527(8) B 1.510(8)	1.497(6)	1.454(6) 1.443(6)
C <sup>4</sup> -R <sup>4</sup>	A 1.523(4) B 1.777(8) <sup>b)</sup>	1.525(7)	1.508(7)	A 1.531(8) B 1.524(8)	1.529(7)	1.512(5) 1.526(5)

<sup>a)</sup> SP = Schwerpunkt. — <sup>b)</sup> Fehlordnung an C44  $\equiv$  C<sup>4</sup>.

Tab. 2. Charakteristische Winkel der (Ligand)Übergangsmetall- $\pi$ -NSiC<sub>2</sub>B-Komplexe

Atom- gruppierung <sup>a)</sup>	Winkelgröße in °						
	(CO) <sub>3</sub> Cr- $\eta^6$ -5a (2 Mol A, B)	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Co- $\eta^4$ -7d	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Co- $\eta^4$ -5a- $\eta^6$ -Cr(CO) <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (Cl)Ir- $\eta^4$ -4a (2 Mol A, B)	(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Rh- $\eta^1\eta^4$ -3a) <sub>2</sub>	(Ni- $\eta^3\eta^4$ -4bb') <sub>2</sub>	
N-Si-C <sup>3</sup>	A 94.1(1) B 94.7(2)	88.4(2)	88.8(2)	A 88.1(2) B 88.4(2)	91.4(2)	92.3(2)	92.6(2)
Si-C <sup>3</sup> -C <sup>4</sup>	A 110.1(2) B 109.3(3)	107.7(3)	108.7(4)	A 109.0(4) B 108.4(4)	104.7(3)	104.0(2)	103.3(3)
B-C <sup>4</sup> -C <sup>3</sup>	A 114.4(3) B 114.9(4)	113.8(4)	113.8(4)	A 112.3(4) B 113.5(5)	113.7(4)	114.2(3)	114.9(3)
N-B-C <sup>4</sup>	A 111.1(3) B 111.4(4)	106.0(4)	106.9(4)	A 106.5(4) B 107.0(4)	108.1(3)	108.8(3)	108.0(3)
Si-N-B	A 109.9(2) B 109.7(3)	111.1(3)	109.1(3)	A 109.5(3) B 109.0(3)	106.2(3)	107.7(3)	108.3(3)
Si-N-R <sup>1</sup>	A 121.8(2) B 127.8(2)	124.6(27)	126.2(3)	A 121.4(4) B 122.1(4)	90.4(1) 129.5(2)	122.3(3)	122.2(3)
B-N-R <sup>1</sup>	A 128.3(3) B 122.4(3)	121.6(26)	118.3(3)	A 123.8(4) B 123.4(4)	123.6(3)	123.1(3)	123.2(3)
N-Si-R <sup>2</sup>	A 111.0(1) A 113.8(1) B 113.9(2) B 111.1(2)	109.3(2) 116.2(2)	111.9(2)(C12) 113.7(2)(C13)	A 112.4(3)(C6) A 111.9(2)(C7) B 112.6(3)(C26) B 110.2(2)(C27)	117.4(2)(C6) 110.2(2)(C7)	110.5(2)(C6) 110.2(2)(C7)	110.2(2)(C26) 112.0(2)(C27)
Si-C <sup>3</sup> -R <sup>3</sup>	A 123.4(2) B 123.1(3)	125.8(4)	124.2(4)	A 124.2(4) B 124.0(4)	126.8(3)	124.3(3)	124.3(3)
C <sup>3</sup> -C <sup>4</sup> -R <sup>4</sup>	A 123.0(3) B 124.9(4)	124.7(4)	122.1(4)	A 123.3(5) B 123.6(5)	122.5(4)	125.8(3)	125.6(3)
Si...M-B	—	67.8(2)	67.8(1)	A 63.1(2) B 63.1(2)	60.9(1)	61.8(1)	61.9(1)
Si...M-N	—	41.6(1)	41.8(1)	A 39.9(1) B 40.3(1)	39.3(1)	38.2(1)	38.2(1)
N-M-B	—	42.5(2)	43.3(2)	A 39.2(2) B 39.1(2)	39.1(2)	40.9(1)	40.6(1)

<sup>a)</sup> Bezeichnung der Atome E1<sup>X</sup> nach Formel I (Bezifferung nach chemischer Nomenklatur).

Tab. 3. Charakteristische Interplanarwinkel der (Ligand)Übergangsmetall- $\pi$ -NSiC<sub>2</sub>B-Komplexe

Interplanar- winkel <sup>a)</sup>	Winkelgrade (°) gerundet					
	(CO) <sub>3</sub> Cr- $\eta^6$ -5a (2 Mol A, B)	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Co- $\eta^4$ -7d	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Co- $\eta^4$ -5a- $\eta^6$ -Cr(CO) <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (Cl)Ir- $\eta^4$ -4a (2 Mol A, B)	(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Rh- $\eta^1\eta^4$ -3a) <sub>2</sub>	(Ni- $\eta^3\eta^4$ -4bb') <sub>2</sub>
NBC <sup>4</sup> C <sup>3</sup> /C <sup>2</sup> SiC <sup>2'</sup>	A 93 B 89	96	87	95 96	94	86 (89)
NBC <sup>4</sup> C <sup>3</sup> /NSiC <sup>2'</sup>	A 70 B 64	43	44	A 46 B 45	41	38 (37)
NBC <sup>4</sup> C <sup>3</sup> /NSiC <sup>3</sup>	A 5 B 1	32	32	A 34 B 33	36	32 (32)

<sup>a)</sup> Atombezeichnung E1<sup>X</sup> (chem. Numerierung) nach Formel I.

vergleichen, da Übergangsmetalle mit unterschiedlicher Elektronenkonfiguration vorliegen. Allgemein läßt sich sagen, daß in den  $\eta^4$ -komplexierten 2,5-Dihydro-1,2,5-azasilaborol-Ringen von C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co- $\eta^4$ -7d (Abb. 2), C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co- $\eta^4$ -5a- $\eta^6$ -Cr(CO)<sub>3</sub> (Abb. 3), C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(Cl)Ir- $\eta^4$ -4a (Abb. 4) und (Ni- $\eta^3\eta^4$ -4bb')<sub>2</sub> (Abb. 6) das planare 4 $\pi$ -Ringsystem eine Abwinkelung zur Envelope-Form erfährt. Das Silicium-Atom wird dabei wegen der Umhybridisierung der Atome C<sup>3</sup> und N

um etwa 33°C aus der N,B,C<sup>3</sup>,C<sup>4</sup>-Ebene abgknickt (vgl. Tab. 3). Beim nicht direkt vergleichbaren Rhodium-Komplex (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Rh- $\eta^1\eta^4$ -3a)<sub>2</sub> ist diese Abwinkelung wegen des  $\sigma$ -gebundenen Brücken-Stickstoffatoms sowie wegen sterischer Wechselwirkungen der Dimethylsilyl-Gruppen mit 36° noch deutlicher ausgeprägt.

Die Verbindungen (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Rh- $\eta^1\eta^4$ -3a)<sub>2</sub> (Abb. 5) und (Ni- $\eta^3\eta^4$ -4bb')<sub>2</sub> (Abb. 6) mit jeweils doppelter Verknüpfung des

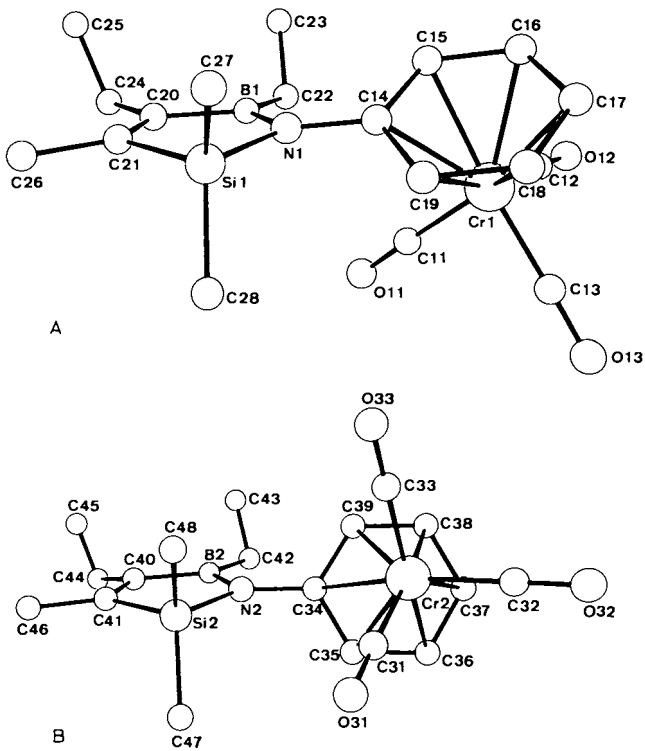


Abb. 1. Röntgenographisch ermittelte Struktur der Rotameren A und B von Tricarbonyl(4,5-diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1*H*-1,2,5-azasilaborol-1-yl- $\eta^6$ -benzol)chrom  $[(OC)_3Cr-\eta^6-5a]$

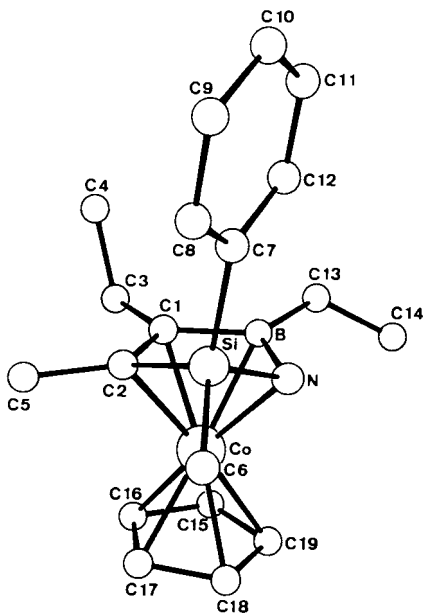


Abb. 2. Molekülstruktur von  $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^4\text{-4,5-diethyl-2,5-dihydro-2,3-dimethyl-2-phenyl-1*H*-1,2,5-azasilaborol})\text{cobalt}$   $[C_5H_3Co-\eta^4-7d(\text{exo-Ph}^2)]$ ; abgebildet: *cycloS*-Enantiomer

Liganden an die zwei Metall-Atome sind von besonderem Interesse. Während in  $(C_2H_4Rh-\eta^4-3a)_2$  (Abb. 5), bedingt durch ein Inversionszentrum, identische Bindungsverhältnisse an beiden 16e-Rh-Metallzentren vorliegen, sind in  $(Ni-\eta^3\eta^4-4bb')_2$  (Abb. 6) die Nickel-Atome mit *trans*- $\pi$ -Allyl-

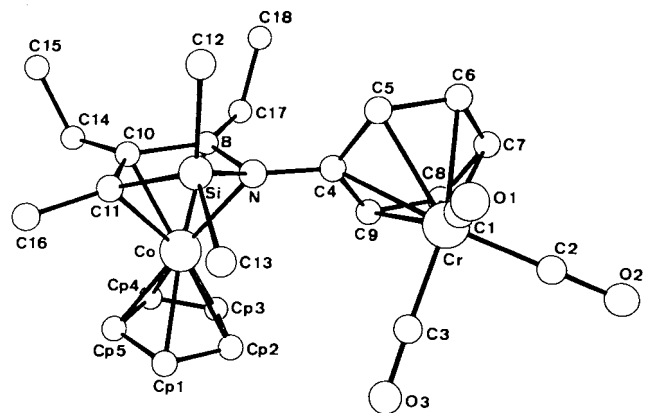


Abb. 3. Molekülstruktur von  $[(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl)cobalt}-\mu-(\eta^4\text{-4,5-diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1*H*-1,2,5-azasilaborol-1-yl-}\eta^6\text{-benzol})\text{chrom}]$   $[C_5H_3Co-\eta^4-5a-\eta^6-Cr(CO)_3]$ ; abgebildet: *cycloS*-Enantiomer

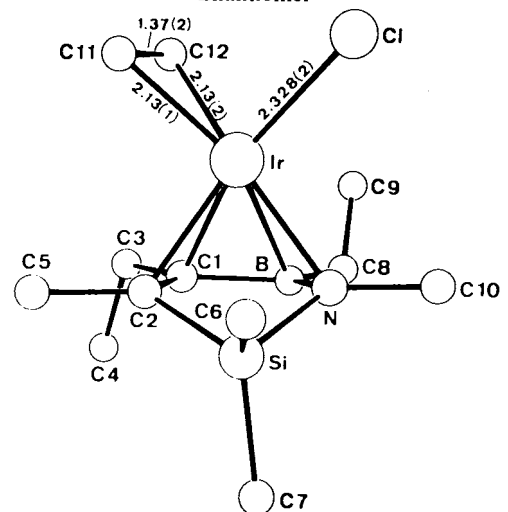


Abb. 4. Molekülstruktur von  $(\eta^4\text{-4,5-Diethyl-2,5-dihydro-1,2,2,3-tetramethyl-1*H*-1,2,5-azasilaborol})(\eta^2\text{-ethen})\text{iridium-chlorid}$   $[C_2H_4(Cl)Ir-\eta^4-4a]$

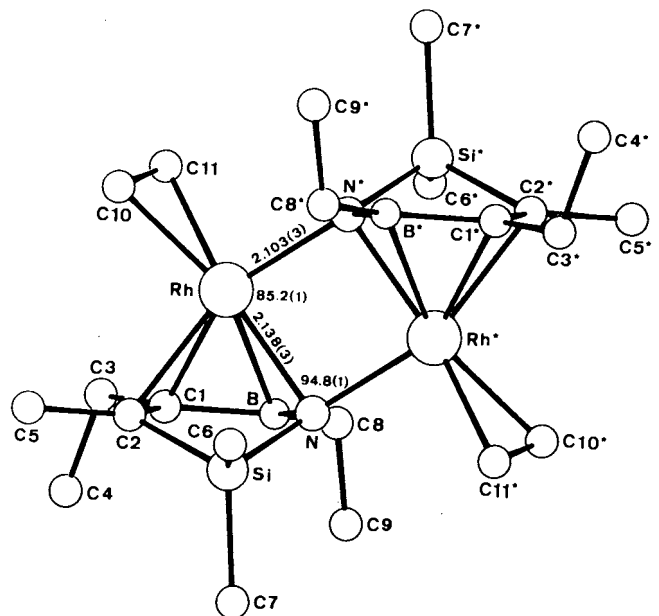


Abb. 5. Molekülstruktur von dimerem *meso*- $(\eta^4\text{-4,5-Diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1*H*-1,2,5-azasilaborol})(\eta^2\text{-ethen})\text{rhodium}$   $[(C_2H_4)Rh-\eta^4-3a]_2$

gruppen (Ni2) sowie dem  $4\pi$ -Ringsystem (Ni1) unterschiedlich koordiniert.

In beiden Verbindungen bildet ein Ringatom, und zwar das Stickstoff-Atom in  $(C_2H_4Rh-\eta^1\eta^4-3a)_2$  (Abb. 5) oder ein Kohlenstoff-Atom in  $(Ni-\eta^3\eta^4-4bb')_2$  (Abb. 6), die Brücke zwischen den beiden Metall-Atomen. Der Metall-Metall-Abstand in  $(C_2H_4Rh-\eta^1\eta^4-3a)_2$  beträgt 3.121(1) Å, weshalb eine direkte Wechselwirkung der Rhodium-Atome auszuschließen ist. Vom dimeren  $(C_2H_4Rh-3a)_2$  existieren zwei Isomere<sup>1)</sup>. Das hier vorliegende, thermisch stabilere rote Isomer  $(C_2H_4Rh-\eta^1\eta^4-3a)_2$  hat einen zentrosymmetrischen Aufbau mit  $C_2$ -Symmetrie (vgl. Abb. 5). Die beiden Rhodium-Atome besetzen jeweils annähernd das Zentrum verzerrter Quadrate (Q und Q\*), (D1–Rh–D2 60.1°, D2–Rh–N\* 96.4°, D1–Rh–D3 106.2°, D3–Rh–N\* 98.0°, D1: C1–C2, D2: N–B, D3: C10–C11), so daß ein

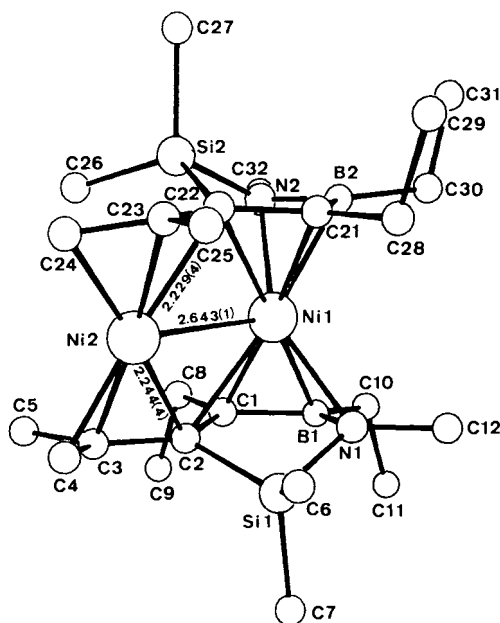


Abb. 6. Molekülstruktur des *meso*-Bis( $\eta^3\eta^4$ -4,5-diethyl-2,5-dihydro-3-isopropenyl-1,2,2-trimethyl-1H-1,2,5-azasilaborol)nickel ( $Ni-\eta^3\eta^4-4bb'$ )<sub>2</sub>

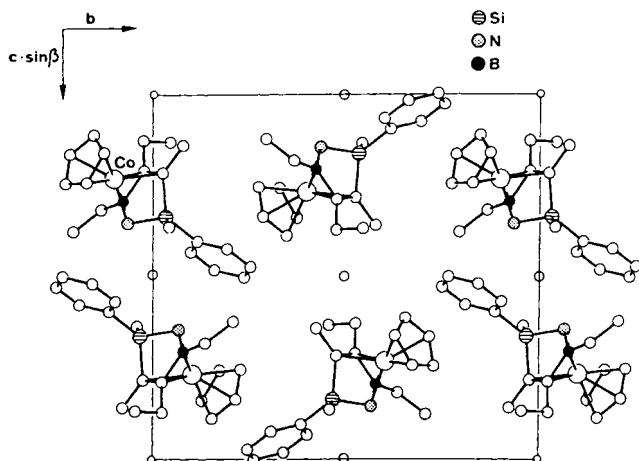


Abb. 7. Packung von je zwei Cyclodiastereomeren des R- und S- $C_3H_5Co-\eta^4-7d$ -Moleküls (*exo-Ph*<sup>2)</sup> in der Elementarzelle

QQ\*-Isomer resultiert. Die braune Verbindung unbekannter Struktur<sup>1)</sup> ist vermutlich das QT-Isomer (T = Tetraeder), analog zu dem tiefroten QT-Dirhodium-Komplex  $[(OC)_2Rh-\eta^1-P(tBu)_2]_2$ <sup>16)</sup>.

In  $(Ni-\eta^3\eta^4-4bb')_2$  (Abb. 6) mit einem Ni1–Ni2-Abstand von 2.643(1) Å ist eine Ni–Ni-Wechselwirkung wahrscheinlich.

#### Cycloenantiomere (Ligand)Übergangsmetall-NSiC<sub>2</sub>B- $\pi$ -Komplexe im Kristallgitter

Das (Ligand)Übergangsmetall-Fragment wird an der C<sub>2</sub>BN-Atomgruppierung des cycloenantiotopen 2,5-Dihydro-1H-1,2,5-azasilaborols chiral  $\eta^4$ -komplexiert. Die dabei

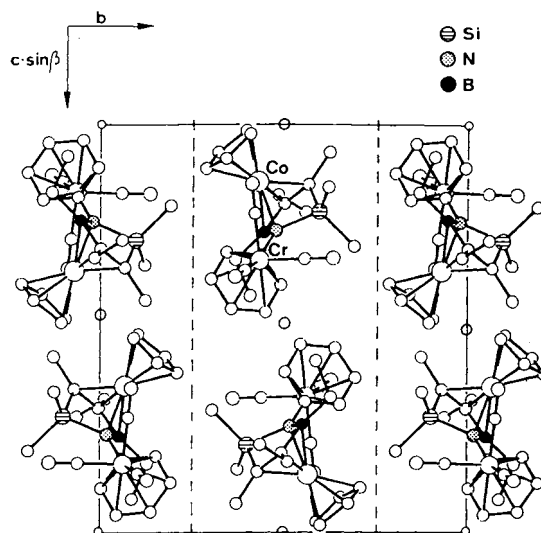


Abb. 8. Packung von je zwei *cycloR*- und *cycloS*- $C_3H_5Co-\eta^4-5a-\eta^6-Cr(CO)_3$ -Molekülen in der Elementarzelle

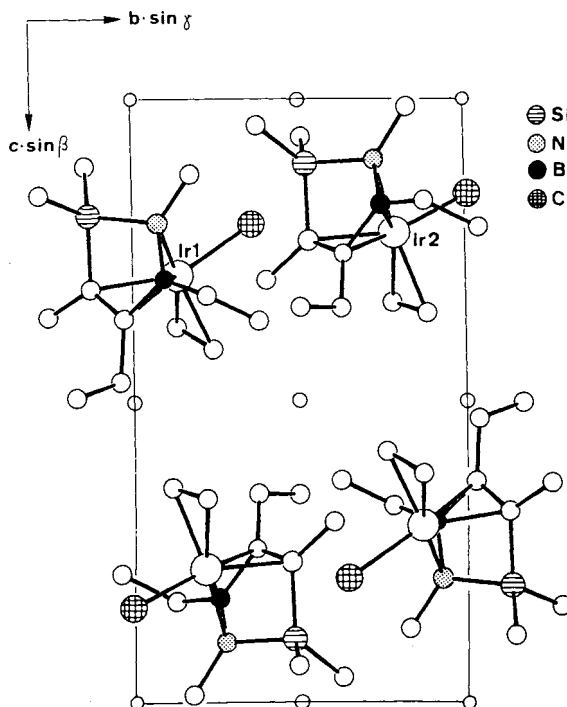


Abb. 9. Packung der *cycloR*- und *cycloS*-Stereoisomere A und B von  $C_2H_4(Cl)Ir-\eta^4-4a$  in der Elementarzelle

entstehenden Cycloenantiomeren bezeichnen wir in Anlehnung an die eingeführten *R/S*-Symbole als *cycloR*- und *cycloS*-Form. Für das *cycloR*-Enantiomer soll definitionsgemäß gelten, daß beim Blick vom Metall auf den Hetero-

cyclus die Atome  $N^1 - Si^2 - C^3 - C^4 - B^5$  im Uhrzeigersinn aufeinander folgen. Die Atomsequenz NSiCCB wurde in Abkehr von der Schweratom-Priorität (Si), aber in Übereinstimmung mit der Atomprioritätsregel für die Austausch- (sog. a-)Nomenklatur der IUPAC gewählt. Dadurch lassen sich zwanglos auch alle weiteren  $\eta^4$ -komplexfähigen El-SiC<sub>2</sub>B-Cyclen mit El = S<sup>5</sup>, Se<sup>6</sup>, P<sup>7</sup>) in die hier eingeführte

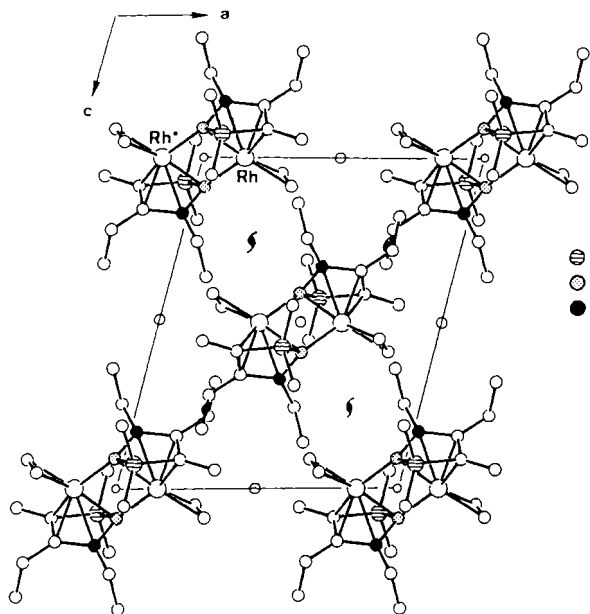


Abb. 10. Packung der *meso*-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Rh- $\eta^4$ -**3a**)<sub>2</sub>-Moleküle in der Elementarzelle

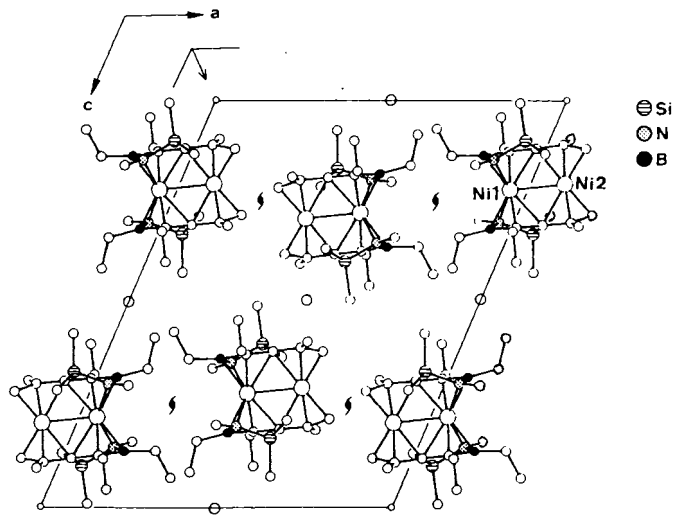


Abb. 11. Packung der *meso*-Ni-( $\eta^3\eta^4$ -**4bb'**)<sub>2</sub>-Moleküle in der Elementarzelle

Tab. 4. Daten zu den Kristallstrukturanalysen von (OC)<sub>3</sub>Cr- $\eta^6$ -**5a** und den fünf LM- $\eta^4$ -NSiC<sub>2</sub>B-Komplexen (bei der Raumgruppe in Klammern Nr. der International Tables)

Daten	(OC) <sub>3</sub> Cr- $\eta^6$ - <b>5a</b>	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Co- $\eta^4$ - <b>7d</b>	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Co- $\eta^4$ - <b>5a</b> - $\eta^6$ -Cr(CO) <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (Cl)Ir- $\eta^4$ - <b>4a</b>	(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Rh- $\eta^4$ - <b>3a</b> ) <sub>2</sub>	(Ni- $\eta^3\eta^4$ - <b>4bb'</b> ) <sub>2</sub>
Summenformel	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> BCrNO <sub>3</sub> Si	C <sub>19</sub> H <sub>27</sub> BCoNSi	C <sub>23</sub> H <sub>29</sub> BCrCoNO <sub>3</sub> Si	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> BClIrNSi	C <sub>22</sub> H <sub>46</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Rh <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>48</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>
Molmasse	393.3	367.3	517.3	450.9	622.2	559.9
Kristalldaten						
Größe [mm]	0.22 x 0.40 x 0.47	0.28 x 0.26 x 0.08	0.11 x 0.40 x 0.43	0.31 x 0.20 x 0.26	0.09 x 0.16 x 0.17	0.43 x 0.65 x 0.65
System	monoklin	monoklin	monoklin	triklin	monoklin	monoklin
Farbe	gelb	dunkelgrün	schwarzgrün	rot	rot	dunkelrot
Zelldimensionen						
Achsen [Å]	<i>a</i> 22.835(2) <i>b</i> 14.247(2) <i>c</i> 12.381(2)	8.382(2) 15.889(4) 14.832(2)	11.785(3) 14.004(5) 15.851(3)	14.753(3) 8.038(2) 15.589(1)	10.630(1) 11.099(2) 12.837(1)	16.939(2) 8.987(1) 21.035(1)
Winkel [°]	$\alpha$ 90 $\beta$ 93.91(1) $\gamma$ 90	90 91.12(2) 90	90 104.73(1) 90	89.29(1) 111.74(1) 89.46(1)	90 104.64(1) 90	90 113.09(1) 90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	4018.5	1974.9(7)	2530.0	1716.8	1465.4	2945.6
Ber. Dichte [gcm <sup>-3</sup> ]	1.30	1.23	1.36	1.74	1.41	1.26
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c (14)	P2 <sub>1</sub> /n (14)	P2 <sub>1</sub> /c (14)	P $\bar{1}$ (2)	P2 <sub>1</sub> /n (14)	P2 <sub>1</sub> /n (14)
Z	8	4	4	4	2	4
Diffraktometer	Nonius CAD-4	Nicolet R3m/V	Nonius CAD-4	Nonius CAD-4	Nonius CAD-4	Nonius CAD-4
$\mu$ (Mo-K $\alpha$ ) [cm <sup>-1</sup> ]	6.27	9.24	11.42	79.58 (Abs.-Korr.)	12.01	13.79
$\lambda$ [Å]	0.71069	0.71069	0.71069	0.71069	0.71069	0.71069
Meßtemperatur [°C]	20	20	20	20	20	20
Datensammlung	$\omega$ -2 $\theta$	$\omega$ -scan	$\omega$ -2 $\theta$	$\omega$ -2 $\theta$	$\omega$ -2 $\theta$	$\omega$ -2 $\theta$
F(000)	1648	772	1072	872	640	1200
Anzahl der Reflexe						
gemessen	14171	6290	6177	9901	3618	7272
unabhängig	9056	5762	5737	9901	3302	6641
beobachtet	6132 [F <sub>0</sub> $\geq$ 2 $\sigma$ F]	3010 [F <sub>0</sub> $\geq$ 3.5 $\sigma$ F]	3099 [F <sub>0</sub> $\geq$ 2 $\sigma$ F]	6974 [F <sub>0</sub> $\geq$ 2 $\sigma$ F]	2196 [F <sub>0</sub> $\geq$ 2 $\sigma$ F]	4629 [F <sub>0</sub> $\geq$ 2 $\sigma$ F]
sin $\theta/\lambda_{max}$ [Å <sup>-1</sup> ]	0.65	0.70	0.65	0.70	0.65	0.65
Verfeinerte Parameter	451	209	280	307	136	289
Strukturlösung	Schweratommethode	Direkte Methode	Direkte Methode	Schweratommethode	Schweratommethode	Schweratommethode
R	0.048	0.073	0.049	0.028	0.032	0.045
R <sub>w</sub> (w = 1/ $\sigma^2$ (F <sub>0</sub> ))	0.057	0.068	0.052	0.033	0.039	0.054
max. Restelextronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	0.69	0.50	0.50	1.3 (um Ir)	0.68	0.77

Prioritätssequenz für die Cycloenantiomerie am Metall einreihen. Der IUPAC-Regel folgend erzielt man ein von den *exo*-Substituenten unabhängiges, praktikables Bezugssystem für die cycloenantiotopen Ringverbindungen und die daraus resultierenden, am Metall  $\eta^4$ -gebundenen cycloenantiomeren 5-Ringe. Falls das prochirale Silicium-Atom verschiedene *exo*-Substituenten trägt, liegt wie z. B. in **7d** ein cyclodiastereotopes Ringmolekül vor. Am chiralen Si-Atom kehrt sich die Enantiomerie-Bezeichnung (*R/S*) definitionsgemäß um, falls der freie Ligand am Metall  $\eta^4$ -gebunden wird.

In den Abbildungen 7–11 findet man die Darstellung der Elementarzellen der fünf  $\eta^4$ -Komplexe  $C_5H_5Co-\eta^4-7d$ ,  $C_5H_5Co-\eta^4-5a-\eta^6-Cr(CO)_3$ ,  $C_2H_4(Cl)Ir-\eta^4-4a$ ,  $(C_2H_4Rh-\eta^1\eta^4-3a)_2$  und  $(Ni-\eta^3\eta^4-4bb')_2$ .

Bei  $C_5H_5Co-\eta^4-7d$  und allen weiteren Verbindungen mit cyclodiastereotopem *R/S-7d*-Ring (chirales Si-Atom im isolierten **7d**) tritt in der Einheitszelle raumgruppenbedingt (vgl. Abb. 7) nur ein Cycloenantiomerenpaar (definitionsgemäß racemoides Racemat) auf, da die Phenylgruppe am

Silicium-Atom stets vom  $C_5H_5Co$ -Fragment abgewandt ist (*exo-Ph*<sup>2</sup>).

Während in Abb. 2 nur das *cycloS*-Enantiomer abgebildet ist, enthält die Elementarzelle des festen  $C_5H_5Co-\eta^4-7d$  je zwei *cycloR*- und *cycloS*-enantiomere Moleküle, die in Lösung wegen ausschließlich *exo*-gebundener Phenylgruppe als *cycloS/S*- und *cycloR/R*-Form auftreten und sich daher NMR-spektroskopisch (z. B. <sup>13</sup>C, <sup>29</sup>Si)<sup>1)</sup> nicht unterscheiden. Die Packung der Moleküle in der Elementarzelle von  $C_5H_5Co-\eta^4-5a-\eta^6-Cr(CO)_3$  (Abb. 8) ist analog: Es treten je zwei *cycloR*- und *cycloS*-Enantiomere auf, die sich mit Hilfe geeigneter Maßnahmen trennen lassen sollten.

Aus der Abbildung der Moleküle in der Einheitszelle von  $C_2H_4(Cl)Ir-\eta^4-4a$  (Abb. 9) ist zu entnehmen, daß die **4a**-Ringe an das Iridium-Atom ebenfalls *cycloS*- und *cycloR*-enantiomer gebunden sind.

*meso*-( $C_2H_4Rh-\eta^1\eta^4-3a$ )<sub>2</sub> mit *C<sub>i</sub>*-Symmetrie enthält zwei (*cycloR*, *cycloS*) Moleküle jeweils im Symmetriezentrum der Zelle (vgl. Abb. 10).

Bei *meso*-( $Ni-\eta^3\eta^4-4bb'$ )<sub>2</sub> sind in der Zelle vier Moleküle angeordnet (vgl. Abb. 11).

Tab. 5. Atomkoordinaten (mit Standardabweichungen in Klammern) und thermische Parameter von  $(OC)_3Cr-\eta^6-5a$  (Rotamere A und B; vgl. Abb. 1,  $U_{eq} = 1/3 \sum_i U_{ij} a_i^* a_j^* a_i$ )

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
Cr(1)	0.2559(1)	0.2088(1)	0.0724(1)	0.040
Cr(2)	0.7475(1)	0.1577(1)	0.4428(1)	0.041
Si(1)	0.4020(1)	0.0120(1)	0.2512(1)	0.038
Si(2)	0.9227(1)	0.2494(1)	0.4552(1)	0.050
O(11)	0.3430(1)	0.3281(2)	0.2014(3)	0.081
O(12)	0.2296(1)	0.3627(2)	-0.0885(2)	0.080
O(13)	0.1665(1)	0.2949(2)	0.2070(3)	0.088
O(31)	0.7600(2)	0.3584(2)	0.5110(3)	0.094
O(32)	0.6210(1)	0.1801(3)	0.4892(3)	0.091
O(33)	0.7739(1)	0.0953(2)	0.6720(2)	0.070
N(1)	0.3829(1)	0.0877(2)	0.1400(2)	0.037
N(2)	0.8924(1)	0.1547(2)	0.3781(2)	0.048
C(11)	0.3097(2)	0.2824(2)	0.1504(3)	0.052
C(12)	0.2405(2)	0.3037(3)	-0.0272(3)	0.052
C(13)	0.2007(2)	0.2603(3)	0.1541(3)	0.055
C(14)	0.3252(1)	0.0915(2)	0.0911(3)	0.039
C(15)	0.3130(1)	0.1124(2)	-0.0200(3)	0.047
C(16)	0.2546(2)	0.1097(3)	-0.0663(3)	0.060
C(17)	0.2078(2)	0.0875(3)	-0.0046(4)	0.065
C(18)	0.2192(2)	0.0692(3)	0.1048(4)	0.062
C(19)	0.2771(1)	0.0716(2)	0.1542(3)	0.048
C(20)	0.4916(1)	0.1020(2)	0.1769(2)	0.040
C(21)	0.4818(1)	0.0361(2)	0.2504(3)	0.044
C(22)	0.4357(2)	0.2215(2)	0.0265(3)	0.055
C(23)	0.4649(2)	0.2009(3)	-0.0791(3)	0.072
C(24)	0.5525(1)	0.1407(3)	0.1599(3)	0.054
C(25)	0.5878(2)	0.0766(3)	0.0914(3)	0.072
C(26)	0.5274(2)	-0.0070(3)	0.3308(3)	0.069
C(27)	0.3781(2)	-0.1103(2)	0.2208(3)	0.058
C(28)	0.3742(2)	0.0525(3)	0.3816(3)	0.058
C(31)	0.7563(2)	0.2807(3)	0.4854(3)	0.059
C(32)	0.6698(2)	0.1712(3)	0.4718(3)	0.059
C(33)	0.7640(2)	0.1195(2)	0.5838(3)	0.050
C(34)	0.8320(1)	0.1319(2)	0.3566(2)	0.041
C(35)	0.7938(1)	0.1919(2)	0.2959(2)	0.047
C(36)	0.7356(2)	0.1646(3)	0.2644(3)	0.056
C(37)	0.7151(2)	0.0781(3)	0.2971(3)	0.059
C(38)	0.7516(2)	0.0184(3)	0.3621(3)	0.054
C(39)	0.8091(2)	0.0469(2)	0.3936(3)	0.048
C(40)	1.0005(2)	0.1452(4)	0.3680(5)	0.106
C(41)	0.9997(2)	0.2203(3)	0.4307(4)	0.074
C(42)	0.9241(3)	0.0162(4)	0.2388(7)	0.126
C(43)	0.9466(4)	-0.0595(7)	0.2951(7)	0.172
C(44)	1.0615(3)	0.1088(5)	0.2966(5)	0.128
C(45)	1.0808(4)	0.0602(6)	0.3815(7)	0.180
C(46)	1.0517(2)	0.2744(4)	0.4811(5)	0.110
C(47)	0.9012(2)	0.3669(3)	0.4002(3)	0.071
C(48)	0.9065(2)	0.2385(3)	0.6000(3)	0.078
B(1)	0.4344(2)	0.1376(2)	0.1093(3)	0.038
B(2)	0.9382(2)	0.1028(4)	0.3329(5)	0.087

## Ergebnis und Ausblick

Aus den Strukturuntersuchungen folgt, daß die Verbindungen  $C_5H_5Co-\eta^4-5a-\eta^6-Cr(CO)_3$  und  $C_2H_4(Cl)Ir-\eta^4-4a$  sowie auch  $C_5H_5Co-\eta^4-7d$  (*exo-Ph*<sup>2</sup>) im Kristall jeweils als cycloenantiomere Einzelmoleküle vorliegen. Da das Übergangsmetall stabil am NSiC<sub>2</sub>B-Ring  $\eta^4$ -komplexiert ist und die Isomeren mit *cycloR*- und *cycloS*-Konfiguration in Lösung nicht ohne weiteres racemisieren, sollte eine präparative Isolierung der für stöchiometrische und/oder katalytische Reaktionen interessanten *cycloR*- und *cycloS*-Enantiomeren mit Hilfe geeigneter Maßnahmen (vgl. Lit.<sup>17)</sup>) möglich sein. Auch cycloenantioselektive Synthesen der *cycloR*- und *cycloS*-Enantiomeren könnten zum Ziel führen. Cycloenantiomere (Ligand)Übergangsmetall- $\pi$ -Komplexe wie die der

Tab. 6. Atomkoordinaten (mit Standardabweichungen in Klammern) und thermische Parameter von  $C_5H_5Co-\eta^4-7d$  (*exo-Ph*<sup>2</sup>) (vgl. Abb. 2,  $U_{eq}$  siehe Tab. 5)

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
Co	-0.0570(1)	-0.1032(1)	0.2320(1)	0.055
Si	-0.0633(2)	0.0319(1)	0.3369(1)	0.048
N	0.0259(4)	-0.0672(2)	0.3544(3)	0.050
C(1)	0.1294(6)	-0.0251(3)	0.2113(3)	0.057
C(2)	-0.0133(5)	0.0233(3)	0.2168(3)	0.052
C(3)	0.2333(8)	-0.0259(4)	0.1280(4)	0.084
C(4)	0.3577(8)	0.0432(4)	0.1323(5)	0.107
C(5)	-0.0828(8)	0.0759(4)	0.1414(4)	0.084
C(6)	-0.2793(6)	0.0402(3)	0.3645(4)	0.074
C(7)	0.0507(3)	0.1141(2)	0.4043(2)	0.053
C(8)	-0.0200	0.1912	0.4242	0.073*
C(9)	0.0658	0.2519	0.4727	0.091*
C(10)	0.2223	0.2355	0.5013	0.086*
C(11)	0.2930	0.1585	0.4814	0.085*
C(12)	0.2072	0.0977	0.4328	0.069*
C(13)	0.3135(7)	-0.1359(4)	0.3174(5)	0.090
C(14)	0.2928(9)	-0.2084(5)	0.3766(7)	0.166
C(15)	-0.0446(5)	-0.2164(3)	0.1642(4)	0.107
C(16)	-0.1267	-0.1546	0.1119	0.122*
C(17)	-0.2622	-0.1284	0.1606	0.121*
C(18)	-0.2638	-0.1740	0.2429	0.096*
C(19)	-0.1293	-0.2284	0.2451	0.099*
B	0.1636(7)	-0.0793(3)	0.2942(4)	0.057

Tab. 7. Atomkoordinaten (mit Standardabweichungen in Klammern) und thermische Parameter von  $C_5H_5Co-\eta^4-5a-\eta^6-Cr(CO)_3$  (vgl. Abb. 3,  $U_{eq}$  siehe Tab. 5)

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
Co	0.3001(1)	0.4303(1)	0.1409(1)	0.046
Cr	0.0386(1)	0.4355(1)	0.3339(1)	0.050
Si	0.2650(1)	0.5970(1)	0.2149(1)	0.050
O(1)	-0.0530(4)	0.6348(3)	0.3286(4)	0.112
O(2)	-0.1824(4)	0.3685(3)	0.3740(3)	0.105
O(3)	-0.0905(4)	0.4125(4)	0.1463(3)	0.106
N	0.2861(3)	0.4792(2)	0.2606(2)	0.041
C(1)	-0.0181(5)	0.5576(4)	0.3306(4)	0.076
C(2)	-0.0964(5)	0.3949(4)	0.3583(4)	0.066
C(3)	-0.0382(5)	0.4210(4)	0.2189(4)	0.068
C(4)	0.2276(3)	0.4392(3)	0.3212(3)	0.043
C(5)	0.2174(4)	0.4936(4)	0.3940(3)	0.056
C(6)	0.1713(5)	0.4521(5)	0.4604(3)	0.070
C(7)	0.1324(5)	0.3587(5)	0.4529(4)	0.074
C(8)	0.1420(4)	0.3038(4)	0.3801(4)	0.069
C(9)	0.1851(4)	0.3450(3)	0.3144(3)	0.052
C(10)	0.4520(4)	0.5016(3)	0.1950(3)	0.049
C(11)	0.3678(4)	0.5672(3)	0.1482(3)	0.053
C(12)	0.3172(6)	0.6915(4)	0.2997(4)	0.087
C(13)	0.1138(5)	0.6216(4)	0.1544(4)	0.084
C(14)	0.5678(5)	0.4854(4)	0.1733(4)	0.069
C(15)	0.6588(5)	0.5598(5)	0.2158(4)	0.094
C(16)	0.3788(5)	0.6240(4)	0.0685(4)	0.078
C(17)	0.4784(4)	0.3692(4)	0.3329(3)	0.057
C(18)	0.5342(5)	0.4099(5)	0.4211(4)	0.096
Cp(1)	0.1789(8)	0.4066(5)	0.0238(5)	0.096
Cp(2)	0.1613(5)	0.3415(5)	0.0841(5)	0.078
Cp(3)	0.2638(8)	0.2875(4)	0.1091(4)	0.087
Cp(4)	0.3445(6)	0.3201(7)	0.0694(6)	0.105
Cp(5)	0.294(1)	0.3960(6)	0.0152(5)	0.109
B	0.4117(5)	0.4466(4)	0.2653(4)	0.047

Tab. 8. Atomkoordinaten (mit Standardabweichungen in Klammern) und thermische Parameter der Rotamere A und B von  $C_2H_4(Cl)Ir-\eta^4-4a$  (vgl. Abb. 4,  $U_{eq}$  siehe Tab. 5)

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
Ir(1)	0.3033(1)	0.1350(1)	0.2927(1)	0.035
Ir(2)	0.8029(1)	0.7886(1)	0.2207(1)	0.037
Cl(1)	0.3252(1)	0.3584(2)	0.2062(1)	0.065
Cl(2)	0.8589(1)	1.0081(2)	0.1558(1)	0.072
Si(1)	0.1965(1)	-0.1322(2)	0.1933(1)	0.038
Si(2)	0.7277(1)	0.5220(2)	0.1059(1)	0.041
N(1)	0.1564(3)	0.0751(5)	0.2053(3)	0.041
N(2)	0.6790(3)	0.7292(5)	0.0996(3)	0.041
C(1)	0.2365(3)	-0.0256(6)	0.3652(3)	0.038
C(2)	0.2796(3)	-0.1262(6)	0.3163(3)	0.036
C(3)	0.2645(4)	-0.0378(7)	0.4699(4)	0.051
C(4)	0.2067(6)	-0.1699(9)	0.4960(5)	0.079
C(5)	0.3609(4)	-0.2539(7)	0.3628(4)	0.055
C(6)	0.2598(5)	-0.1410(8)	0.1112(4)	0.064
C(7)	0.0944(4)	-0.2808(8)	0.1596(5)	0.062
C(8)	0.0893(4)	0.2231(8)	0.3258(5)	0.065
C(9)	0.1351(6)	0.3781(9)	0.3685(6)	0.096
C(10)	0.0953(4)	0.1762(8)	0.1237(4)	0.065
C(11)	0.4548(4)	0.1307(9)	0.3789(4)	0.061
C(12)	0.4060(4)	0.2390(8)	0.4157(4)	0.061
C(21)	0.7000(3)	0.6341(6)	0.2546(3)	0.038
C(22)	0.7658(3)	0.5290(6)	0.2334(4)	0.040
C(23)	0.6851(4)	0.6269(7)	0.3461(4)	0.054
C(24)	0.6067(5)	0.5040(9)	0.3442(5)	0.080
C(25)	0.8330(4)	0.4021(8)	0.2992(5)	0.062
C(26)	0.8293(5)	0.5099(8)	0.0618(5)	0.063
C(27)	0.6289(4)	0.3767(8)	0.0429(5)	0.063
C(28)	0.5550(4)	0.8779(8)	0.1669(5)	0.065
C(29)	0.5893(6)	1.041(1)	0.2119(6)	0.096
C(30)	0.6439(5)	0.8289(8)	0.0124(4)	0.064
C(31)	0.9353(5)	0.7819(9)	0.3372(5)	0.076
C(32)	0.8713(4)	0.8851(8)	0.3542(4)	0.059
B(1)	0.1543(4)	0.0936(7)	0.2991(4)	0.042
B(2)	0.6390(4)	0.7485(7)	0.1737(5)	0.043

organosubstituierten 2,5-Dihydro-1,2,5-azasilaborole böten neue präparative Möglichkeiten in der organischen Synthese.

## Experimenteller Teil

Als Lösungsmittel verwendete man Pentan, Heptan und Diethylether, die vor Gebrauch luft- und wasserfrei gemacht und unter

Tab. 9. Atomkoordinaten (mit Standardabweichungen in Klammern) und thermische Parameter von  $(C_2H_4Rh-\eta^1\eta^4-3a)_2$  (vgl. Abb. 5,  $U_{eq}$  siehe Tab. 5)

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
Rh	0.1469(1)	0.0021(1)	0.0004(1)	0.034
Si	0.0423(1)	0.2248(1)	-0.0732(1)	0.044
N	-0.0306(3)	0.0816(3)	-0.0896(3)	0.037
C(1)	0.1661(4)	0.0625(4)	-0.1570(3)	0.042
C(2)	0.2012(4)	0.1604(4)	-0.0860(3)	0.043
C(3)	0.2585(5)	0.0084(4)	-0.2183(4)	0.059
C(4)	0.2526(6)	0.0801(6)	-0.3202(5)	0.091
C(5)	0.3315(5)	0.2202(5)	-0.0549(4)	0.060
C(6)	0.0457(6)	0.3063(4)	0.0523(5)	0.072
C(7)	-0.0354(5)	0.3242(5)	-0.1888(5)	0.074
C(8)	-0.0560(5)	-0.0753(4)	-0.2546(4)	0.057
C(9)	-0.1211(7)	-0.0181(6)	-0.3609(5)	0.104
C(10)	0.3394(7)	-0.0405(8)	0.0857(9)	0.139
C(11)	0.2939(7)	-0.1277(8)	0.050(1)	0.156
B	0.0227(5)	0.0183(4)	-0.1700(4)	0.041

Tab. 10. Atomkoordinaten (mit Standardabweichungen in Klammern) und thermische Parameter von  $(Ni-\eta^3\eta^4-4bb')_2$  (vgl. Abb. 6,  $U_{eq}$  siehe Tab. 5)

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
Ni(1)	0.9497(1)	0.1922(1)	0.2214(1)	0.032
Ni(2)	1.0980(1)	0.1879(1)	0.2075(1)	0.039
Si(1)	1.0692(1)	0.0229(1)	0.3307(1)	0.038
Si(2)	0.9330(1)	0.3579(1)	0.1012(1)	0.041
N(1)	0.9574(2)	0.0463(3)	0.3020(1)	0.039
N(2)	0.8654(2)	0.3396(3)	0.1469(2)	0.040
C(1)	1.0129(2)	0.3005(4)	0.3148(2)	0.037
C(2)	1.0848(2)	0.2200(4)	0.3086(2)	0.037
C(3)	1.1621(2)	0.2753(4)	0.3025(2)	0.046
C(4)	1.2140(3)	0.1772(5)	0.2839(2)	0.054
C(5)	1.1883(3)	0.4387(5)	0.3107(3)	0.070
C(6)	1.0947(3)	-0.1383(5)	0.2868(2)	0.058
C(7)	1.1173(3)	-0.0136(5)	0.4252(2)	0.069
C(8)	1.0084(3)	0.4666(4)	0.3241(2)	0.048
C(9)	1.0557(3)	0.5155(5)	0.3995(2)	0.065
C(10)	0.8637(3)	0.2465(5)	0.3384(2)	0.058
C(11)	0.8820(3)	0.2224(7)	0.4146(3)	0.083
C(12)	0.8991(3)	-0.0789(5)	0.2982(2)	0.057
C(21)	0.8987(2)	0.0842(4)	0.1269(2)	0.038
C(22)	0.9714(2)	0.1612(4)	0.1196(2)	0.038
C(23)	1.0455(3)	0.1031(4)	0.1103(2)	0.044
C(24)	1.1141(3)	0.1980(5)	0.1202(2)	0.052
C(25)	1.0585(3)	-0.0594(5)	0.0960(2)	0.056
C(26)	1.0042(3)	0.5220(4)	0.1330(2)	0.063
C(27)	0.8710(3)	0.3868(6)	0.0072(2)	0.074
C(28)	0.8812(3)	-0.0826(4)	0.1183(2)	0.048
C(29)	0.8341(3)	-0.1261(5)	0.0424(2)	0.072
C(30)	0.7412(3)	0.1442(5)	0.1379(2)	0.056
C(31)	0.6659(3)	0.1808(8)	0.0711(3)	0.096
C(32)	0.8199(3)	0.4678(5)	0.1605(2)	0.058
B(1)	0.9413(3)	0.1993(5)	0.3180(2)	0.039
B(2)	0.8314(3)	0.1880(5)	0.1372(2)	0.040

Argon als Schutzgas aufbewahrt wurden. Die Handhabung der Kristalle erfolgte bei striktem Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit unter Argon als Schutzgas.

Die Kristalle der nach Literaturangaben hergestellten Komplexverbindungen wurden beim Abkühlen auf die angegebenen Temperaturen aus bestimmten Lösungsmitteln gewonnen:  $(OC)_3Cr-\eta^6-5a$  (Schmp.  $92^\circ C$ )<sup>11</sup> auf  $-50^\circ C$ ,  $C_5H_5Co-\eta^4-7d$  (Schmp.  $112^\circ C$ )<sup>11</sup> auf  $-78^\circ C$  und  $(Ni-\eta^3\eta^4-4bb')_2$  [Schmp.  $134^\circ C$  (Zers.)]<sup>14</sup> auf  $-78^\circ C$  jeweils aus Pentan,  $C_5H_5Co-\eta^4-5a-\eta^6-Cr(CO)_3$  (Schmp.  $122^\circ C$ )<sup>11</sup> aus heißem Heptan,  $C_2H_4(Cl)Ir-\eta^4-4a$  (Schmp.  $112^\circ C$ )<sup>11</sup> und  $(C_2H_4Rh-\eta^1\eta^4-3a)_2$  (Schmp.  $158^\circ C$ )<sup>11</sup> auf 0 bis  $-78^\circ C$  jeweils aus Diethylether mit einer Abkühlungsgeschwindigkeit von ca.  $0.3^\circ C/h$ .

Experimentelle Einzelheiten der Kristallstrukturanalysen sind Tab. 4 zu entnehmen<sup>18</sup>.

Atomkoordinaten und thermische Parameter von  $(OC)_3Cr-\eta^6-5a$  sowie den fünf (Ligand)Übergangsmetall- $\eta^4$ -NSiC<sub>2</sub>B-Komplexen sind in Tab. 5–10 zusammengestellt.



## CAS-Registry-Nummern

*meso*-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Rh- $\eta^1$ -**3a**)<sub>2</sub>: 122212-77-5 / *cycloR*-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(Cl)Ir- $\eta^4$ -**4a**: 122292-19-7 / *cycloS*-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(Cl)Ir- $\eta^4$ -**4a**: 122212-76-4 / *meso*-(Ni- $\eta^3$ , $\eta^4$ -**4bb'**)<sub>2</sub>: 122235-63-6 / (OC)<sub>3</sub>Cr- $\eta^6$ -**5a**: 122212-74-2 / *cycloR*-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>Co- $\eta^4$ -**5a**- $\eta^6$ -Cr(CO)<sub>3</sub>: 122330-48-7 / *cycloS*-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>Co- $\eta^4$ -**5a**- $\eta^6$ -Cr(CO)<sub>3</sub>: 122212-75-3 / *cycloR*-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>Co- $\eta^4$ -**7d**: 122330-50-1 / *cycloS*-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>Co- $\eta^4$ -**7d**: 122235-62-5

<sup>11</sup> 91. Mitteilung über Borverbindungen: 90. Mitteilung: R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **122** (1989) 2055, voranstehend.

<sup>2)</sup> <sup>2a)</sup> Jetzige Anschrift: Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München, D-8046 Garching. – <sup>2b)</sup> Ständige Anschrift: Universität Xiamen, Xiamen, Fujian, VR China.

<sup>3)</sup> R. Köster, G. Seidel, S. Amirkhalili, R. Boese, G. Schmid, *Chem. Ber.* **115** (1982) 738.

<sup>4)</sup> R. Köster, G. Seidel, *Angew. Chem.* **94** (1982) 225; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 207.

<sup>5)</sup> R. Köster, G. Seidel, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **121** (1988) 709.

<sup>6)</sup> R. Köster, G. Seidel, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1955.

<sup>7)</sup> R. Köster, G. Seidel, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1941.

<sup>8)</sup> G. Schmid, R. Köster, Organobor-Übergangsmetall- $\pi$ -Komplexe, in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/3c (R. Köster, Ed.), S. 80, 83, Thieme, Stuttgart 1984.

<sup>9)</sup> B. Wrackmeyer, R. Köster, Analytik der Organobor-Verbindungen, in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/3c (R. Köster, Ed.), S. 593, Thieme, Stuttgart 1984.

<sup>10)</sup> R. Köster, G. Seidel, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **120** (1987) 669.

<sup>11)</sup> R. Köster, G. Seidel, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1825.

<sup>12)</sup> <sup>12a)</sup> V. Prelog, H. Gerlach, *Helv. Chim. Acta* **47** (1964) 2288. –

<sup>12b)</sup> H. Gerlach, J. A. Owtschinnikow, V. Prelog, *Helv. Chim. Acta.* **47** (1964) 2294.

<sup>13)</sup> O.-A. Neumüller, *Römpps Chemie-Lexikon*, 8. Aufl., Bd. 2, S. 841, Franckh, Stuttgart 1981.

<sup>14)</sup> C. Krüger, A. Jiang, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr, unveröffentlichte Ergebnisse.

<sup>15)</sup> R. Köster, G. Seidel, S. Kersch, B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch., Teil B.* **42** (1987) 191.

<sup>16)</sup> R. A. Jones, T. C. Wright, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *Organometallics* **2** (1983) 470.

<sup>17)</sup> G. Schmid, T. Rohling, *J. Organomet. Chem.*, im Druck; vgl. T. Rohling, Untersuchungen und Reaktionen an 1,2-Azaboroly-Eisen-Komplexen zur enantiomerselektiven Synthese, *Dissertation*, Universität Essen GHS 1989.

<sup>18)</sup> Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53772, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[131/89]