

Sandwich- und Tripeldecker-Komplexe des 1,4-Diboracyclohexadiens ausgehend von 1,4-Dibora-2-cyclohexen-Derivaten¹⁾

Karl-Fred Wörner, Jae-Kook Uhm, Hans Pritzkow und Walter Siebert*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

Eingegangen am 8. Dezember 1989

Key Words: 1,4-Dibora-2-cyclohexene derivatives / η^6 -1,4-Diboracyclohexadiene metal complexes / η^6, μ -1,4-Diboracyclohexadiene triple-decker complexes

Sandwich und Triple-Decker Complexes of 1,4-Diboracyclohexadienes Starting with 1,4-Dibora-2-cyclohexene Derivatives

Reactions of 1,4-dibora-2-cyclohexene derivatives **1** with transition-metal complex fragments yield the complexes of 1,4-dibora-2,5-cyclohexadienes **2** by dehydrogenation. The tetra- and tricarbonyl complexes **4a**, **5a**, **b** are formed in the reaction of **1a**, **b** with $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ and $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, respectively; with bis(toluene)iron the sandwich **6b** is obtained. The triple-decker complexes **7a** and **8a**, **b** are formed from **1a**, **b** and the

dimeric carbonyl (cyclopentadienyl) complexes of nickel and iron, respectively. The bis(methallylnickel) tripledecker **9a** is obtained as a mixture of *cis/trans* isomers. **1a** and $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{RhCl}]_2$ yield the tris(1,4-diboracyclohexadiene)dirhodium triple-decker sandwich **10a** by elimination of the ethene ligands and the chlorine bridge.

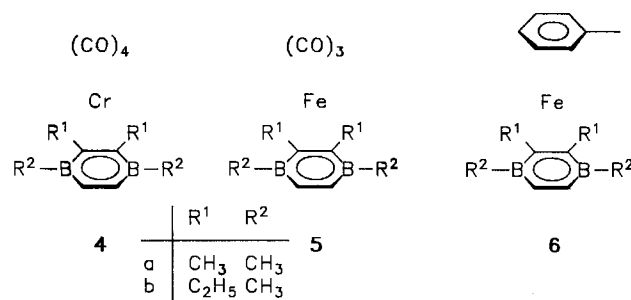
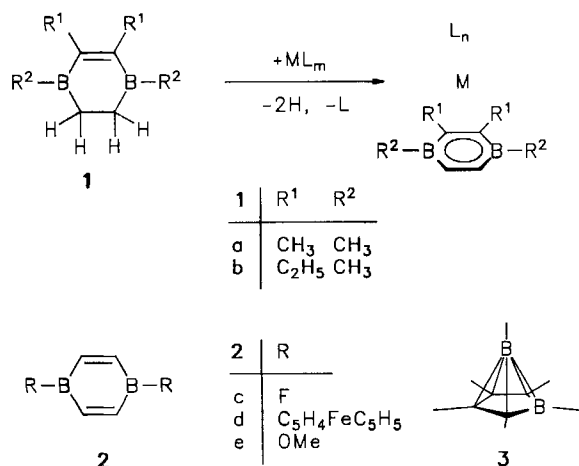
Durch die Arbeiten von Timms²⁾ und Herberich³⁾ sind zahlreiche Komplexe von 1,4-Diboracyclohexadien-Derivaten **2** bekannt, in denen die Boratome elektronenliefernde Substituenten tragen. Diese Substituenten verhindern die Umlagerung des unkomplexierten **2** in das *nido*-Carboran **3**⁴⁾. Andererseits wird dadurch die Lewis-Acidität der Liganden so weit gesenkt, daß nur schwer Tripeldecker-Komplexe erhalten werden. Durch Substitution der Methoxy-Gruppen an den Boratomen in $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}[\text{C}_4\text{H}_4(\text{BOMe})_2]]$ mit Methylmagnesiumiodid und Aufstockung mit dem (Pentamethylcyclopentadienyl)rhodium-Fragment konnten Herberich et al.⁵⁾ den ersten Tripeldecker-Komplex des 1,4-Diboracyclohexadiens erhalten.

lung weiterer Sandwich- und Tripeldecker-Komplexe des 1,4-Dibora-2,5-cyclohexadiens **2**, die durch dehydrierende Komplexierung von Derivaten des 1,4-Dibora-2-cyclohexens **1**⁶⁾ entstehen.

Ergebnisse und Diskussion

Sandwichkomplexe

2c²⁾ und **2d**⁷⁾ reagieren mit Metallcarbonyl-Verbindungen unter Bildung der Carbonyl-Komplexe **4c**, **d** und **5c**, **d**. Aus $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ und **1a** entsteht bei 25°C mit 45% Ausbeute der gelbe Tetracarbonyl-Komplex **4a**, der sich im Licht schnell zersetzt. Die ebenfalls lichtempfindlichen gelben Öle **5a**, **b** werden durch Umsetzung von **1a**, **b** mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in THF bei 50°C erhalten. Weder durch Photolyse noch durch Erhitzen von **5a**, **b** in Toluol gelang es, die Carbonyl-Gruppen unter Bildung von **6a**, **b** zu substituieren. Orangerotes **6b** bildet sich aus **1b** und Bis(toluol)eisen. Bei der Chromatographie der Reaktionslösung (Silicagel/Petrolether) findet teilweise Zersetzung statt, die Ausbeute an **6b** beträgt nur 4%.



Kürzlich gelang uns die Synthese des 1,4-Dibora-2-cyclohexen-Systems **1**⁶⁾ und der Aufbau von Tripeldecker-Komplexen¹⁾ ausgehend vom Dianion **1**²⁻ und Übergangsmetall-Verbindungen. Wir berichten hier über die Darstel-

Die ¹¹B-NMR-Werte von **4a**, **5a**, **b** und **6b** liegen zwischen $\delta = 22$ und 28 und bestätigen die monofaciale Koordina-

tion des Borliganden. In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **5b** und **6b** ergeben die Methylenprotonen der Ethyl-Gruppen ein ABX_3 -Spinsystem. Bedingt durch das Quadrupolmoment der Boratome sind die $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale der Ring-Kohlenstoffatome stark verbreitert, so daß eine Unterscheidung nicht möglich ist. Die ^1H -, ^{11}B - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten von **4a**, **5a, b** und **6b** sind in Tab. 1 aufgeführt.

Tab. 1. NMR-Daten^{a)} von **4a**, **5a, b** und **6b**

4a	5a	5b	6b	Zuordnung	4a	5b
		$\delta(^1\text{H})$			$\delta(^{13}\text{C})$	
			4.4	m/5 C_6H_5		
			1.51	s/3 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$		
4.18	4.49	4.49	4.30	s/2 BCH	115 ^{c)}	104 ^{c)}
			1.96	2.0	m/4 $\text{C}-\text{CH}_2^{\text{b)}$	23.1
			0.95	1.17	t/6 CH_2-CH_3	14.3
1.36	1.48			s/6 $\text{C}-\text{CH}_3$	16.9	
1.03	0.86	0.84	1.09	s/6 BCH_3	2 ^{c)}	1 ^{c)}
				CO	230/211	
27.3	22.9	24.1	22.9	$\delta(^{11}\text{B})$		

^{a)} In C_6D_6 . — ^{b)} ABX_3 -Spinsystem. — ^{c)} Breites Signal.

Von den Carbonyl-Komplexen **4a** und **5a** wurden IR-Spektren aufgenommen, die bei **4a** gemäß einer C_{2v} -Lokalsymmetrie vier Banden im Carbonylbereich ($\tilde{\nu} = 2074, 1987, 1949, 1925 \text{ cm}^{-1}$) ergeben; bei **5a** (C_{3v}) erhält man zwei Banden ($\tilde{\nu} = 2060, 2003 \text{ cm}^{-1}$).

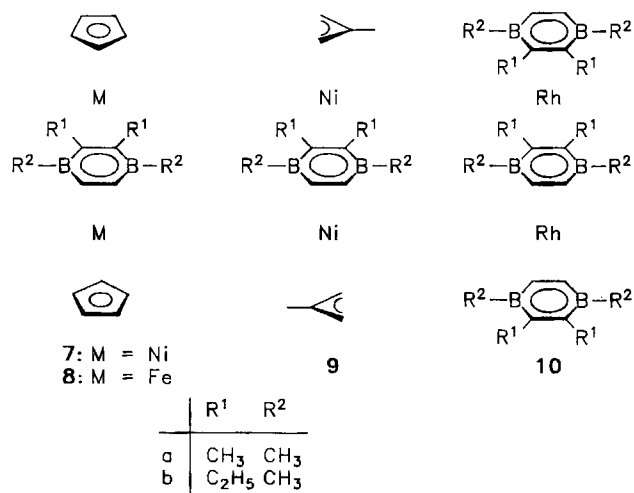
Tripeldecker-Komplexe

Setzt man **1a** mit dimerem Carbonyl(cyclopentadienyl)-nickel $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{CO})]_2$ um, kann man den Tripeldecker **7a** mit 36% Ausbeute isolieren⁸⁾. Der intensiv gelbe Komplex ist luftstabil und schmilzt bei 112°C .

Die türkisgrünen Tripeldecker **8a, b**⁹⁾ bilden sich neben einer geringen Menge Ferrocen mit 40% Ausbeute bei der Umsetzung von **1a, b** mit $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$. **8a, b** sind sehr stabile Verbindungen, die bei 185 bzw. 179°C schmelzen und sich selbst bei 250°C nicht zersetzen. Bei der Umsetzung von **1a** mit $(2\text{-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4)_2\text{Ni}$ (*cis/trans* = 2.3:1¹⁰⁾) bildet sich der Allylkomplex **9a** als Gemisch der *cis,trans*-Isomeren. Aus den Integralen des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum läßt sich das Verhältnis von *cis:trans* bei **9a** zu 1.5:1 bestimmen. Rotes **9a** ist luft- und feuchtigkeitsempfindlich, thermisch jedoch bis über 250°C stabil.

Läßt man $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{RhCl}]_2$ mit **1a** reagieren, werden nicht nur die Ethen-Liganden substituiert; durch den bei der Komplexbildung abgespaltenen Wasserstoff wird auch die Chlorbrücke als HCl freigesetzt, so daß sich der Tris(1,4-diboracyclohexadien)dirhodium-Tripeldecker **10a** bildet. **10a** kann bei 150°C im Hochvakuum sublimiert werden. Ein Tris(1*H*-borol)dirhodium-Tripeldecker-Sandwichkomplex wurde bei einer analogen Reaktion von $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{RhCl}]_2$ mit 3-Borolen erhalten¹¹⁾.

Die $^{11}\text{B-NMR}$ -Signale von Tripeldecker- sind im Vergleich zu Sandwich-Komplexen durch die antifaciale Koordination deutlich hochfeldverschoben, die Werte für die Ver-



bindungen **7–10** liegen im Bereich von $\delta = 2–7$. Die NMR-Daten der Cyclopentadienylmetall-Tripeldecker **7a** und **8a, b** sind in Tab. 2 aufgeführt. **7a** ist als 34-VE-Tripeldecker diamagnetisch.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **9a** sind zahlreiche Singulets zu erkennen, die durch den Vergleich mit $(\text{CH}_3\text{C}_3\text{H}_4)_2\text{Ni}^{10)}$ dem *cis*- und *trans*-Isomeren von **9a** zugeordnet werden. Auch das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zeigt für die nicht borylierten Kohlenstoff-Atome jeweils zwei Signale, während für die borylierten Kohlenstoff-Atome breite Signale erhalten werden (s. Tab. 3). Die NMR-Signale von **10a** zeigen das Vorliegen zweier unterschiedlich koordinierter 1,4-Diboracyclohexa-

Tab. 2. NMR-Daten^{a)} von **7a** und **8a, b**

7a	8a	8b	Zuordnung	7a	8a ^{b)}	8b ^{b)}
	$\delta(^1\text{H})$			$\delta(^{13}\text{C})$		
4.82	3.17	3.31	s/10 C_5H_5	85.15	64.73	64.51
3.83	3.92	3.92	s/2 BCH	102 (br)		
		2.53	q/4 $\text{C}-\text{CH}_2$			26.63
		1.40	t/6 CH_2-CH_3			17.65
1.48	2.07		s/6 $\text{C}-\text{CH}_3$	16.71	19.68	
			$\text{C}-\text{CH}_3$	81 (br)		
1.15	1.85	1.94	s/6 BCH_3	1 (br)		
			$\delta(^{11}\text{B})$	7.0	2.5	3.0

^{a)} In C_6D_6 . — ^{b)} Borylierte C-Atome nicht gefunden.

Tab. 3. NMR-Daten von **9a** (in C_6D_6)

<i>cis</i>	<i>trans</i>	Zuordnung	$\delta(^{13}\text{C})$
$\delta(^1\text{H})$			
6.18	6.18	B-CH	117 (br)
1.43	1.94	CH ₃ (Allyl)	22.6/22.7
		CH ₂ (Allyl)	50.1/50.7
		CH (Allyl)	113.1/113.6
2.22	2.44	H _{syn}	
1.24	1.56	H _{anti}	
1.61	2.08	C-CH ₃	18.2/19.2
		C-CH ₃	100 (br)
0.66	0.60	BCH ₃	30 (br)

Tab. 4. ^1H - und ^{11}B -NMR-Daten von **10a**

$\delta(^1\text{H})_{\mu\text{-Lig}}$	$\delta(^1\text{H})_{\eta\text{-Lig}}$	Zuordnung
4.87 (s, 2)	4.69 (s/4)	BCH
1.77 (s, 6)	1.42 (s/12)	CCH ₃
0.42 (s, 6)	0.61 (s/12)	BCH ₃
5.8	26.8	$\delta(^{11}\text{B})$

dien-Liganden an. Man findet im ^{11}B -NMR-Spektrum zwei Signale bei $\delta = 5.8$ und 26.8 im Verhältnis 1:2. Die olefinischen Protonen und die C-Methylgruppe des Brücken-Heterocyclus liegen im ^1H -NMR-Spektrum tiefeld und die Bor-Methylgruppe hochfeld im Vergleich zum terminalen Liganden (s. Tab. 4).

Kristallstrukturanalysen von **6b** und **7a**

Abb. 1 zeigt die Molekülstruktur von **6b**. Der C_4B_2 -Ring ist nicht eben, die Boratome weichen um 0.1 \AA von der Ebene durch die vier C-Atome ab (vom Fe-Atom weg). Dies zeigt sich auch in den längeren Fe–B-Abständen (Fe–B 2.24, Fe–C 2.12–2.16 \AA). Die Methylgruppe des Toluolrings liegt in der Projektion zwischen den beiden H-substituierten C-Ringatomen, so daß nur schwache sterische Wechselwirkungen auftreten und die beiden Ringebenen parallel sind (Winkel 0.3°). Der Abstand des Eisenatoms zur C_4B_2 -Ringebene beträgt 1.59 \AA , zur Toluolringebene 1.54 \AA . Die Abstände und Winkel im C_4B_2 -Ring stimmen mit den Werten in den analogen Cobaltsandwichverbindungen überein⁸⁾.

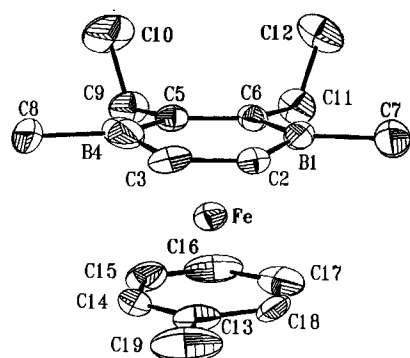
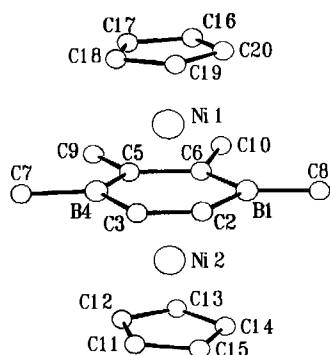
Abb. 1. Molekülstruktur von **6b**Abb. 2. Molekülstruktur von **7a**

Abb. 2 zeigt die Molekülstruktur von **7a**. Die vorläufige Strukturbestimmung dieser Verbindung erlaubt wegen der schlechten Kristallqualität keine Diskussion der Abstände und Winkel. In beiden unabhängigen Molekülen in der Elementarzelle stehen die beiden Cp-Ringe und der C_4B_2 -Ring annähernd parallel (Winkel $< 5^\circ$) zueinander. Der Ni–Ni-Abstand beträgt 3.41 \AA , die Abstände der Ni-Atome zur Ebene durch den zentralen C_4B_2 -Ring liegt zwischen 1.68 und 1.73 \AA , zu den Cp-Ringebenen zwischen 1.78 und 1.83 \AA .

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Land Baden-Württemberg, dem Fonds der Chemischen Industrie, der BASF AG und der Degussa AG für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Tetracarbonyl(1,2,3,4-tetramethyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadien)-chrom (4a): 200 mg (1.5 mmol) **1a** werden mit 1.0 g (3.8 mmol) $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ 3 h in 20 ml Toluol unter Rückfluß erhitzt. Man läßt abkühlen und chromatographiert die gelbe Lösung über Al_2O_3 ($5\% \text{ H}_2\text{O}$). **4a** wird zur weiteren Reinigung bei 25°C im Hochvak. sublimiert. Ausb. 200 mg (0.67 mmol , 45%), Schmp. 40°C .

Tricarbonyl(1,2,3,4-tetramethyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadien)eisen (5a): Vierstündiges Rühren von 200 mg (1.5 mmol) **1a** und 550 mg (1.57 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in 10 ml THF bei 50°C ergibt eine rote Lösung. Nach Abkühlen auf 25°C entfernt man das THF im Hochvak. und chromatographiert mit Petrolether (Siedebereich $40\text{--}60^\circ\text{C}$) über Al_2O_3 ($5\% \text{ H}_2\text{O}$). Man erhält **5a** als gelbes Öl; eine zweite rote Fraktion enthält keine borhaltige Verbindung. **5a** wird bei 25°C im Hochvak. destilliert. Ausb. 110 mg (0.40 mmol , 27%). – MS (EI): m/z (%) = 272 [M^+] (18.0), 244 [$\{\text{M} - \text{CO}\}^+$] (31.0), 216 [$\{\text{M} - 2 \text{CO}\}^+$] (56.1), 188 [$\{\text{M} - 3 \text{CO}\}^+$] (100), 132 [$\{\text{1a} - 2\text{H}\}^+$] (25.2), 56 [Fe^+] (25.2).

Tricarbonyl(2,3-diethyl-1,4-dimethyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadien)eisen (5b): Analog **5a** werden aus 150 mg (1.0 mmol) **1b** und 0.50 g (1.4 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, 40 mg (0.13 mmol , 13%) **5b** erhalten.

(2,3-Diethyl-1,4-dimethyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadien)(toluol)eisen (6b): In einem mit 250 ml Toluol beschickten rotierenden Metallatomverdampfer verdampft man bei -120°C Außenkühlung 5.6 g (0.10 mol) Eisen. Anschließend werden 1.0 g (6.2 mmol) **1b** einkondensiert. Diese Lösung läßt man 3 h bei -60°C rühren und entfernt dann das Lösungsmittel. Nach Aufnehmen mit 200 ml Petrolether ($40\text{--}60^\circ\text{C}$) chromatographiert man unter teilweiser Zersetzung über Silicagel. Ausb. 70 mg (0.23 mmol , 3.7%); Schmp. 54°C . – MS (EI): m/z (%) = 308 [M^+] (100), 282 [$\{\text{M} - \text{BMe}\}^+$] (33.1), 267 [$\{\text{M} - \text{BMe}_2\}^+$] (4.6), 216 [$\{\text{M} - \text{C}_7\text{H}_8\}^+$] (57.3), 160 [$\{\text{1b} - 2\text{H}\}^+$] (11.3), 92 [C_7H_8^+] (10.7), 56 [Fe^+] (35.1).

Bis(cyclopentadienyl)- μ -(η^6 -1,2,3,4-tetramethyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadien)-dinickel (7a): 2.25 g (7.5 mmol) $(\text{CpNiCO})_2$ werden in 50 ml Toluol auf 100°C erhitzt. Zu dieser Lösung gibt man 1.0 g (7.5 mmol) **1a** und läßt 4 h rühren. Bei der Chromatographie über Silicagel erhält man **7a** als erste Fraktion, die mit $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}$ verunreinigt ist. Zur Reinigung wird **7a** im Hochvak. bei 70°C sublimiert. Ausb. 1.0 g (2.63 mmol , 36%), Schmp. 112°C . – MS (EI): m/z (%) = 378 [M^+] (100), 313 [$\{\text{M} - \text{Cp}\}^+$] (8.2), 255 [$\{\text{M} - \text{CpNi}\}^+$] (8.7), 188 [Cp_2Ni^+] (28.8), 132 [$\{\text{1a} - 2\text{H}\}^+$] (1.7), 123 [CpNi^+] (21.3), 65 [Cp^+] (3.5), 58 [Ni^+] (6.3).

$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{B}_2\text{Ni}_2$ (379.4) Ber. C 56.98 H 6.38 Gef. C 56.85 H 6.39

Bis(cyclopentadienyl)- μ -(η^6 -1,2,3,4-tetramethyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadien)-dieisen (8a): 1.5 g (4.0 mmol) in 10 ml Decalin gelöstes $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ werden mit 200 mg (1.5 mmol) **1a** versetzt.

Nach 2 h bei 150°C läßt man auf 25°C abkühlen und entfernt das Lösungsmittel im Hochvak. Bei der Chromatographie mit Petroether über Al₂O₃ (5% H₂O) erhält man **8a** und 30 mg Ferrocen. Türkisgrünes **8a** wird bei 70°C im Hochvak. sublimiert. Ausb. 225 mg (0.60 mmol, 40%), Schmp. 185°C. — MS (EI): *m/z* (%) = 374 [M⁺] (100), 186 [Cp₂Fe⁺] (14.6), 121 [CpFe⁺] (15.0), 56 [Fe⁺] (7.0).

C₁₈H₂₄B₂Fe₂ (373.6) Ber. C 57.88 H 6.43 Gef. C 58.03 H 6.77

Bis(cyclopentadienyl)-μ-(η⁶-2,3-diethyl-1,4-dimethyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadien)-dieleisen (**8b**): Analog **8a** werden aus 200 mg (1.2 mmol) **1b** und 530 mg (1.5 mmol) [C₅H₅Fe(CO)₂]₂ 100 mg (0.25 mmol, 20%) **8b** erhalten. Schmp. 179°C.

Bis(η³-2-methylallyl)-μ-(η⁶-1,2,3,4-tetramethyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadien)-dinickel (**9a**): Zu einer Lösung von 405 mg (2.5 mmol) (2-CH₃C₃H₄)₂Ni in 10 ml Petroether (40–60°C) gibt man 165 mg (1.23 mmol) **1a** und erhitzt 1.5 h unter Rückfluß. Man erhält eine dunkle Lösung, die nach Abkühlen auf 25°C über Silicagel chromatographiert wird. Rotes **9a** wird zur weiteren Reinigung bei 50°C im Hochvak. sublimiert. Ausb. 200 mg (0.55 mmol, 46%), Schmp. 132°C. — MS (EI): *m/z* (%) = 358 [M⁺] (100), 244 [(M – C₄H₇Ni – H)⁺] (31.5), 113 [C₄H₇Ni⁺] (41.4), 58 [Ni⁺] (30.9).

C₁₆H₂₈B₂Ni₂ (358.1) Ber. C 53.46 H 7.85

Gef. C 49.04* H 7.86

* Unvollständige Verbrennung durch Borcarbidbildung.

Tris(η⁶-1,2,3,4-tetramethyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadien)-dirhodium (**10a**): Man rührt 150 mg (0.40 mmol) [(C₂H₄)₂RhCl]₂ und 220 mg **1a** 6 h in 15 ml THF, wobei Ethen und HCl freigesetzt werden. Nach Entfernen von THF im Hochvak. chromatographiert man **10a** mit Petroether (40–60°C) über Silicagel. Ausb. 147 mg (0.24 mmol, 61%), Schmp. 195°C (ab 170°C Dunkelfärbung). — MS (EI): *m/z* (%) = 601 [M⁺] (20.4), 575 [(M – BMe)⁺] (23.0), 549 [(M – 2 BMe)⁺] (3.1), 469 [(M – 1a – 2H)⁺] (5.2).

C₂₄H₄₂B₆Rh₂ (601.3) Ber. C 47.94 H 7.04 Gef. C 46.97 H 7.35

Tab. 5. Daten zu den Röntgenstrukturanalysen von **6b** und **7a**

	6b	7a
Formel	C ₁₇ H ₂₆ B ₂ Fe	C ₁₈ H ₂₄ B ₂ Ni ₂
Kristallsystem	monoklin	rhombisch
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Zellparameter		
<i>a</i> [Å]	8.236(10)	8.84(1)
<i>b</i> [Å]	17.130(12)	16.96(1)
<i>c</i> [Å]	11.944(9)	24.43(2)
β [°]	99.21(8)	
Zellvolumen [Å ³]	1662.8	3663
Moleküle/Zelle Z	4	8
μ(Mo-K _α) [cm ⁻¹]	20.8	20.6
<i>d</i> _{ber.} [gcm ⁻³]	1.23	1.38
Diffraktometer	Vierkreisdiffr.	Zweikreisdiffr.
Scan	Θ/2Θ	ω
Strahlung	Mo-K _α	Mo-K _α
2Θ _{max}	50°	46°
Zahl der Reflexe gemessen	1411	2458
beobachtet	1292 (<i>I</i> > 2σ _i)	1462 (<i>I</i> > σ _i)
<i>R</i>	0.060	0.11
<i>R</i> _w	0.072	0.08
Zahl der Variablen	190	184

Tab. 6. Atomparameter für (C₇H₇)Fe[C₄B₂H₂(CH₃)₂(C₂H₅)₂] (**6b**)

ATOM	X	Y	Z	\bar{U}
Fe	0.11736(14)	0.14405(6)	0.20234(9)	0.048
B1	0.1959(14)	0.1207(5)	0.3874(8)	0.069
C2	0.0180(10)	0.1400(5)	0.3556(6)	0.055
C3	-0.0389(10)	0.2077(5)	0.2956(7)	0.038
B4	0.0767(14)	0.2665(6)	0.2585(8)	0.085
C5	0.2618(10)	0.2418(4)	0.2749(6)	0.045
C6	0.3162(9)	0.1737(4)	0.3372(6)	0.038
C7	0.2497(14)	0.0409(5)	0.4545(9)	0.090
C8	0.0107(15)	0.3428(5)	0.1853(10)	0.098
C9	0.3759(12)	0.2906(5)	0.2165(8)	0.071
C10	0.4504(18)	0.3586(7)	0.2903(10)	0.142
C11	0.4955(10)	0.1482(6)	0.3501(7)	0.047
C12	0.5908(12)	0.1750(7)	0.4613(9)	0.042
C13	-0.0725(7)	0.0880(4)	0.0934(5)	0.064
C14	-0.0197(7)	0.1528(4)	0.0383(5)	0.087
C15	0.1473(7)	0.1633(4)	0.0347(5)	0.078
C16	0.2616(7)	0.1090(4)	0.0863(5)	0.061
C17	0.2088(7)	0.0442(4)	0.1414(5)	0.110
C18	0.0418(7)	0.0337(4)	0.1450(5)	0.133
C19	-0.2547(14)	0.0795(9)	0.1029(12)	0.070

Röntgenstrukturanalysen von **6b** und **7a**: Einzelheiten sind in Tab. 5 zusammengefaßt. Tab. 6 enthält die Atomparameter von **6b**. Alle Berechnungen wurden mit den Programmen SHELX 76 und SHELXS 86 durchgeführt¹²⁾. Bei **6b** wurden alle Nichtwasserstoffatome anisotrop und die Ringwasserstoffatome isotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome der Methylgruppen wurden als starre Gruppen, die der Methylengruppen in berechneten Positionen jeweils mit gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren für die Wasserstoffatome berücksichtigt. Wegen der schlechten Kristallqualität von **7a** war hier die Zahl der gemessenen Reflexe relativ gering, so daß nur die Nickelatome anisotrop verfeinert wurden. Die Methylgruppen und die Cyclopentadienylringe wurden als starre Gruppen mit gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren für die Wasserstoffatome verfeinert.

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54403, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

CAS-Registry-Nummern

1a: 120573-83-3 / **1b**: 125281-15-4 / **4a**: 125281-16-5 / **5a**: 125281-17-6 / **5b**: 125303-65-3 / **6b**: 125281-18-7 / **7a**: 125303-66-4 / **8a**: 125303-67-5 / **8b**: 125303-68-6 / **9a**: 125303-69-7 / **10a**: 125303-70-0 / (CH₃CN)₂Cr(CO)₂: 16800-46-7 / Fe₂(CO)₉: 15321-51-4 / [(C₅H₅)Ni(CO)]₂: 12170-92-2 / [(C₅H₅)Fe(CO)]₂: 12154-95-9 / (2-CH₃C₃H₄)₂Ni: 12261-14-2 / [(C₂H₄)₂RhCl]₂: 12081-16-2

¹⁾ Tripeldeckerkomplexe, 13; 12. Mitteilung: K.-F. Wörner, W. Siebert, *Z. Naturforsch., Teil B*, **44** (1989) 1211.

²⁾ P. S. Maddren, A. Modinos, P. L. Timms, P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 1272.

³⁾ G. E. Herberich in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, Hrsg.), Bd. 1, S. 381–410, Pergamon Press, Oxford 1982.

⁴⁾ P. Binger, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 2675.

⁵⁾ G. E. Herberich, B. Hessner, G. Huttner, L. Zsolnai, *Angew. Chem.* **93** (1981) 471; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 472.

⁶⁾ J. K. Uhm, H. Römich, H. Wadepohl, W. Siebert, *Z. Naturforsch. Teil B*, **43** (1988) 306.

- ⁷⁾ G. E. Herberich, M. M. Kucharska-Jansen, *J. Organomet. Chem.* **243** (1983) 45.
- ⁸⁾ J.-K. Uhm, *Dissertation*, Universität Heidelberg, 1987.
- ⁹⁾ K.-F. Wörner, *Dissertation*, Universität Heidelberg, 1989.
- ¹⁰⁾ H. Bönnemann, B. Bogdanovic, G. Wilke, *Angew. Chem.* **79** (1967) 817; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **6** (1967) 804.
- ¹¹⁾ G. E. Herberich, B. Heßner, W. Boveleth, H. Lüthe, R. Saive, L. Zelenka, *Angew. Chem.* **95** (1983) 1024; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 996.
- ¹²⁾ G. M. Sheldrick, *SHELX 76, A Program for Crystal Structure Determination*, Cambridge 1976; G. M. Sheldrick, *SHELXS 86*, Univ. Göttingen 1986.

[397/89]