

Tripeldecker-Komplexe, VIII¹⁾

Elektrophile Aufstockungsreaktionen von Borataferrocen- und Bis(borol)cobaltat-Ionen mit Tricarbonylmetall-Fragmenten der Chrom- und Mangan-Gruppe²⁾

Gerhard E. Herberich*, Dieter P. J. Köffer und Karl M. Peters

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen, Professor-Pirlet-Straße 1, W-5100 Aachen

Eingegangen am 4. März 1991

Key Words: (Borole)metal complexes / Tripledecker complexes, electrophilic stacking reaction of, nucleophilic degradation of

Tripeldecker Complexes, VIII. – Electrophilic Stacking Reactions of Borataferrocene and Bis(borole)cobaltate Ions with Tricarbonylmetal Fragments of Chromium and Manganese Group Metals

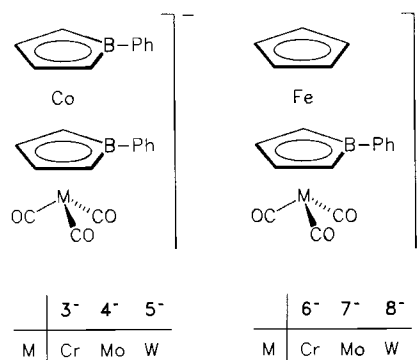
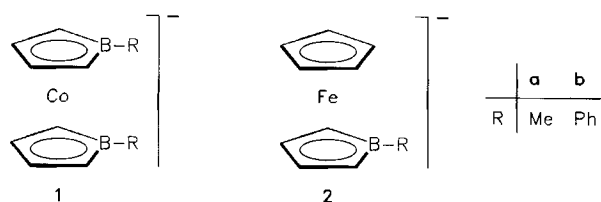
Bis(borole)cobaltate ions $[\text{CoL}_2]^-$ (**1**⁻) and borataferrocene ions $[\text{CpFeL}]^-$ (**2**⁻) (**a**: L = C₄H₄BMe; **b**: L = C₄H₄BPh) readily undergo stacking reactions. When treated with sources of chromium group M(CO)₃ fragments, **1b**⁻ and **2b**⁻ form 30-e tripledecker anions $[\mu\text{-L}(\text{CoL})\{\text{M}(\text{CO})_3\}]^-$ (M = Cr, Mo, W) (**3**⁻–**5**⁻) and $[\mu\text{-L}(\text{FeCp})\{\text{M}(\text{CO})_3\}]^-$ (M = Cr, Mo, W) (**6**⁻–**8**⁻). These 30-e anions are very sensitive to nucleophilic degradation by e.g. water, acetonitrile and to a lesser extent acetone. Cyclic voltammetry reveals a reversible oxidation of **6**⁻ to give the 29-e neutral tripledecker complex $\mu\text{-L}(\text{FeCp})[\text{Cr}(\text{CO})_3]$ (**6**), while the oxidation of the higher hom-

ologues is fully irreversible. Protonation of **6**⁻–**8**⁻ affords hydrido complexes $\mu\text{-L}(\text{FeCp})[\text{MH}(\text{CO})_3]$ (M = Cr, Mo, W) (**9**–**11**), and, with PhCH₂Br, the benzyl derivate $\mu\text{-L}(\text{FeCp})\text{-}[\text{W}(\text{CO})_3(\text{CH}_2\text{Ph})]$ (**12**) is produced. Similar stacking reactions with manganese group M(CO)₃ fragments produce neutral tripledecker complexes as e.g. $\mu\text{-L}(\text{CoL})[\text{Re}(\text{CO})_3]$ (**14**) (L = C₄H₄BPh). In the case of the reaction of $[\text{CpFeL}]^-$ (**2**⁻) with $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NCMe})_3]\text{PF}_6$ symmetric tripledecker compounds $\mu\text{-L}[\text{Mn}(\text{CO})_3]_2$ (**15 a,b**) and $\mu\text{-L}(\text{FeCp})_2$ (**16 a,b**) are formed in a novel dismutation reaction (**a**: L = C₄H₄BMe; **b**: L = C₄H₄BPh).

In den letzten Jahren ist eine rasch wachsende Zahl von Tripeldecker-Komplexen beschrieben worden^{3–5)}. Gleichwohl ist noch wenig bekannt, in welchem Rahmen die Komplexfragmente der Tripeldecker-Verbindungen – bei der Synthese oder nachträglich am fertigen Tripeldecker-Komplex – variiert werden können. Welche Faktoren stabilisieren oder destabilisieren Tripeldecker-Strukturen?

Wir haben versucht, systematisch Metallcarbonyl-Fragmente der frühen d-Metalle in Tripeldecker-Komplexe einzubauen⁶⁾. Hier berichten wir über Aufstockungsreaktionen der Sandwich-Anionen **1**⁻⁷⁾ und **2**⁻⁸⁾ mit M(CO)₃-Fragmenten; erste Ergebnisse sind bereits veröffentlicht worden^{1,7,9)}.

als kristalline Salze $[\text{NMe}_3\text{Ph}] \cdot \mathbf{3}^{7)}$ bzw. $[\text{NMe}_3\text{Ph}] \cdot \mathbf{6}^{9)}$ fällen. Die höheren Homologen werden im Prinzip in ähnlicher Weise erhalten, jedoch ist die Wahl der Reaktionsbedingungen hier sehr kritisch. Als Tricarbonylmetall-Quellen eignen sich Mo(CO)₃(NCMe)₃^{10,11)} und W(CO)₃(NCMe)₃^{10,11)}; die Reaktion gelingt beim Cobaltat **1b**⁻ in Diethylether und beim Borataferrocen-Ion **2b**⁻ in Tetrahydrofuran, jeweils bei Raumtemperatur.



Ergebnisse Aufstockungen mit M(CO)₃-Fragmenten der Chrom-Gruppe

Die Sandwich-Anionen **1b**⁻ und **2b**⁻ lassen sich mit Cr(NH₃)₃(CO)₃ in siedendem Dioxan zu den Tripeldecker-Anionen **3**⁻ und **6**⁻ aufstocken und aus wässriger Lösung

Während die Tricarbonylchromat-Ionen **3**⁻ und **6**⁻ in wässriger Lösung wenigstens für kurze Zeit beständig sind, erweisen sich ihre höheren Homologen als außerordentlich empfindlich gegen nucleophilen Abbau. Das Cobaltat-Ion wird in Diethylether mit Mo(CO)₃(NCMe)₃ in ca. 40 min bzw. mit W(CO)₃(NCMe)₃ in ca. 17 h aufgestockt; Zugabe

der stöchiometrischen Menge (!) von [15]Krone-5¹²⁾ liefert dann kristalline Produkte [Na([15]Krone-5)] · 4 bzw. [Na([15]Krone-5)] · 5. Diese werden offenbar in Gleichgewichtsreaktionen gebildet, da sie durch Lösen in Acetonitril in wenigen Sekunden abgebaut werden. Versucht man die Synthese in THF, so beobachtet man IR-spektroskopisch zunächst (d. h. unter kinetischer Kontrolle) die Bildung der Tripeldecker-Ionen 4⁻ und 5⁻; diese Ionen werden dann durch das Solvens langsam und zu Ende quantitativ wieder abgebaut.

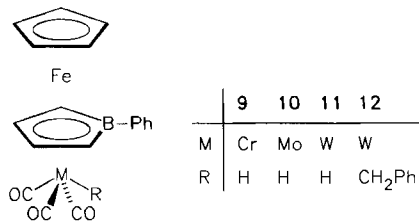
Bei den vom Borataferrocen-Ion 2b⁻ abgeleiteten Tripeldecker-Ionen 7⁻ und 8⁻ liegt das Gleichgewicht der Bildung deutlich günstiger. Die Synthese wird in THF durchgeführt. Filtrieren und Entfernen alles Flüchtigen im Vakuum liefert rohe Natrium-Salze Na · 7 · x THF bzw. Na · 8 · x THF, deren THF-Gehalt jeweils NMR-spektroskopisch festgestellt werden muß. Mit [15]Krone-5 werden analytisch definierte, kristalline Produkte [Na([15]Krone-5)] · 7 · THF bzw. [Na([15]Krone-5)] · 8 · ½ THF erhalten.

Bei allen hier beschriebenen Umsetzungen ist eine Reaktionsüberwachung mit Hilfe der ν(CO)-Banden der Reaktanden unentbehrlich; Bandenzahl und Spektrentypus werden dabei selbstverständlich durch Ionenpaarbildung beeinflußt, wie von Carbonylalten allgemein bekannt¹³⁾.

Hydride und andere Derivate

Trotz der hier zutagetretenden, geringen Stabilität der 30-e-Tripeldecker-Anionen 3⁻–8⁻ haben wir mit erheblichen Mühen nach Reaktionen gesucht, bei denen die Tripeldeckerstruktur intakt bleibt.

In der cyclischen Voltammetrie zeigt das CrFe-Anion 6⁻⁹⁾ in THF einen reversiblen Redoxprozeß mit einem Mittelpotential von -0.226 V gegen GKE. Demnach kann das 30-e-Anion reversibel in den neutralen 29-e-Tripeldecker-Komplex 6 übergeführt werden. Die höheren Homologen 7⁻ und 8⁻ zeigen dagegen irreversible Oxidation mit anodischen Peakpotentialen von E_p^a = -0.049 (7⁻) und -0.087 V (8⁻), an die sich eine irreversible Reduktion bei E_p^k = -0.847 (7⁻) bzw. -1.128 V (8⁻) anschließt. Die entsprechenden Cyclopentadienyl-Komplexe [CpM(CO)₃]⁻ zeigen – zumindest auf den ersten Blick – das gleiche Verhalten¹⁴⁾. Es ist uns jedoch in keinem Fall gelungen, die elektrochemisch erzeugten Produkte durch weitere Befunde zweifelsfrei zu identifizieren.



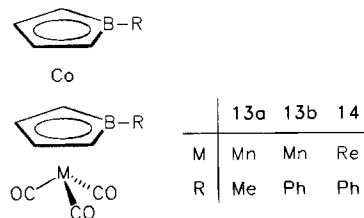
Die Anionen 6⁻–8⁻ können im Zweiphasensystem Pentan/30proz. Phosphorsäure zu Hydriden 9–11 protoniert werden; Essigsäure ist für diesen Zweck zu schwach, während CF₃CO₂H Zersetzung bewirkt.

Die Hydridochrom-Verbindung 9 ist nur bei < -50°C kurze Zeit haltbar und konnte nur spektroskopisch charakterisiert werden; von den homologen Mo- und W-Verbindungen 10 und 11 wurden dagegen auch Elementaranalysen und Massenspektren erhalten. Die chemischen Verschiebungen δ(¹H) = -5.30 (9), -5.46 (10) und -6.51 (11) unterscheiden sich nur wenig von denen der entsprechenden Cyclopentadienyl-Verbindungen CpMH(CO)₃ mit δ(¹H) = -5.46 (M = Cr), -5.52 (M = Mo) und -7.33 (M = W)¹⁵⁾. Die Stereochemie der MH(CO)₃-Gruppe wird vom Typ einer quadratischen Pyramide sein, wie für CpWH(CO)₃ NMR-spektroskopisch bewiesen¹⁶⁾. Bei der Molybdän-Verbindung 10 beobachtet man auch bei -85°C ein scharfes Dublett für die Carbonyl-Gruppen; die MoH(CO)₃-Gruppe ist also bei dieser Temperatur noch fluktuierend. Daß dieses Signal durch Kopplung mit dem hydridischen H-Atom zu einem Dublett aufgespalten ist, beweist nochmals das Vorliegen einer Mo–H-Bindung. Im Fall der Wolfram-Verbindung 11 findet man bei Raumtemperatur im ¹³C-NMR-Spektrum ein verbreitertes Signal für die Carbonyl-Gruppen; die Kopplung mit dem hydridischen H-Atom war nicht aufgelöst. Im Tieftemperaturgrenzfall des ¹³C{¹H}-NMR-Spektrums findet man für die Carbonyl-Gruppen zwei Signale im Verhältnis 2:1 (2 CO_{cis}, 1 CO_{trans}), die bei 223 ± 5 K koaleszieren; die Aktivierungsbarriere beträgt ΔG[‡] 49 ± 5 kJ mol⁻¹.

Das Tripeldeckeranion 8⁻ läßt sich auch mit Benzylbromid zum Benzyl-Derivat 12 alkylieren. Dieser Komplex 12 gehört zum gleichen Strukturtyp wie 11. Er verrät die Bindung der Benzyl-Gruppe an das Wolfram-Zentrum durch Wolfram-Satelliten des Protonensignals der benzyllischen CH₂-Gruppe (²J_{WH} = 5.7 Hz).

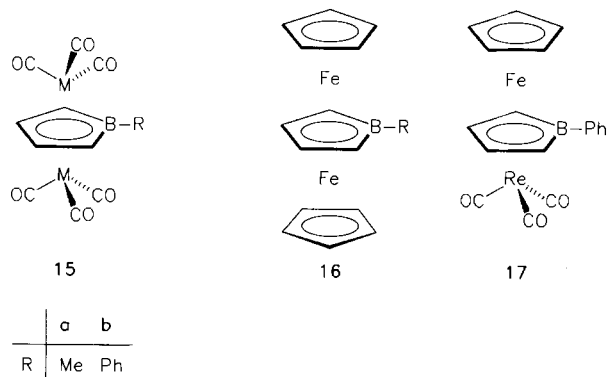
Aufstockungen mit M(CO)₃-Fragmenten der Mangan-Gruppe

Bei der Aufstockung der Anionen 1⁻ und 2⁻ mit [M(CO)₃]⁺-Fragmenten mit M = Mn, Re sind Neutralprodukte zu erwarten. So erhielten wir in der Cobalt-Reihe mit [Mn(CO)₃(NCMe)₃]PF₆¹⁷⁾ die Tripeldecker-Komplexe 13a,b⁷⁾. Nach dem gleichen Schema ergibt ReBr(CO)₃(NCMe)₂¹⁸⁾ mit 1b⁻ den Rhenium-Komplex 14.



Die Aufstockung der Anionen 2⁻ mit [Mn(CO)₃(NCMe)₃]PF₆¹⁷⁾ nimmt dagegen einen ganz unerwarteten Verlauf: Man erhält nicht die unsymmetrischen MnFe-Tripeldecker-Komplexe, sondern nebeneinander die symmetrischen Komplexe 15 und 16, also die Produkte einer neuartigen Dismutation. Die entsprechenden Derivate μ-

$L(\text{FeCp})_2$ und $\mu\text{-L}[\text{Mn}(\text{CO})_3]_2$ mit $L = 2\text{-Ethyl-1-phenylborol}$ sind lange bekannt und beide röntgenographisch charakterisiert¹⁹, ebenso **15b**²⁰. Bei der Reaktion von **2b**⁻ mit $\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{NCMe})_2$ ¹⁸) in Diethylether wird dagegen wieder der erwartete, unsymmetrische ReFe -Tripeldecker-Komplex **17** gebildet¹.



Diskussion

In dieser Arbeit haben wir eine Reihe neuartiger Tripeldecker-Komplexe synthetisiert und charakterisiert (Tab. 1–3). Die Konstitutionsermittlung konnte sich dabei auf die röntgenographische Strukturbestimmung von $[\text{NMe}_3\text{Ph}] \cdot \mathbf{6}^9$ und auf umfangreiches Datenmaterial über (Borol)metall-Komplexe²² stützen. Gleichzeitig haben wir in der außerordentlichen Empfindlichkeit mancher Tripeldecker-Komplexe gegen nucleophilen Abbau Grenzen der synthetischen Realisierbarkeit solcher Strukturen ange-troffen, wie sie schon einmal bei der ersten Tripeldecker-Verbindung, dem Wernerschen Tripeldecker-Komplex $[\text{Ni}_2\text{Cp}_3]^+{}^{23}$, gefunden worden waren.

Wir weisen noch auf ungelöste Probleme hin. Beim nucleophilen Abbau werden in aller Regel die Metallcarbonyl-Fragmente abgespalten, hier wie bei den Komplexen mit $\text{M}(\text{CO})_4$ -Komplexfragmenten ($\text{M} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$)⁶. Der ReFe -Komplex **17** ist in dieser Hinsicht eine Ausnahme: Mit Cyanid wird hier das CpFe -Fragment abgespalten¹. Ein analoger Fall ist vom Thiadiborolen-Komplex $\mu\text{-L}(\text{FeCp})[\text{Mn}(\text{CO})_3]$ [$L = (\text{EtC})_2(\text{BMe})_2\text{S}$] bekannt, wo mit NaCp ebenfalls das CpFe -Fragment abgespalten wird²⁴. Die von uns gefundene Dismutation unsymmetrischer Tripeldecker-Komplexe ist unverständlich: Warum erfolgt die Bildung der MnCo -Komplexe **13a,b**, des ReCo -Komplexes **14** und des ReFe -Komplexes **17** ohne Komplikation, während sich die Dismutation bei der beabsichtigten Synthese der MnFe -Komplexe nicht verhindern läßt? Wir haben mehrfach in Nebenprodukten Hinweise auf derartige Dismutationen erhalten; jedoch konnte noch in keinem Fall ein einmal isolierter, unsymmetrischer Tripeldecker-Komplex nachträglich zum Dismutieren gebracht werden²⁵. Offensichtlich bleibt hier für die Zukunft ein weites Feld mechanistischer Untersuchung.

Diese Arbeit wurde durch die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* und den *Fonds der Chemischen Industrie* großzügig gefördert.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Stickstoff als Schutzgas mit absolutierten, Sauerstoff-freien Lösungsmitteln durchgeführt. — Die verwendeten Filterhilfsmittel Seesand (Riedel de Haen, gereinigt) und Kieselgur (Merck) wurden bei 200 °C ausgeheizt, i. Vak. abgekühlt und unter Stickstoff aufbewahrt. Aluminiumoxid zur Chromatographie (Woelm, N-Super O) wurde bei 300 °C i. Vak. ausgeheizt und unter Stickstoff mit 7% Sauerstoff-freiem Wasser desaktiviert. — NMR: WP-80 PFT (¹H, 80 MHz, bis –80 °C), Bruker; JNM-PS 100 (¹³B, 32.08 MHz), Jeol; WH-270 PFT (¹³C, 67.88 MHz, bis –95 °C, in Klammern neben der Multiplizität jeweils *J* in Hz), Bruker. — MS: Varian MAT CH-5-DF (nominelle Elektronenenergie 70 eV). — IR: Gitterspektrometer 580, Perkin-Elmer. — Cyclovoltammetrische Messungen wurden mit Hilfe eines Programmgebers, Modell 175, und eines Potentiostaten, Modell 173, jeweils von PAR, durchgeführt. Die Cyclovoltammogramme wurden in einer Zelle mit einer Pt-Inlay-Elektrode als Arbeitselektrode, einer Pt-Hilfselektrode und einer gesättigten Kalomel-Elektrode (GKE) als Bezugslektrode und mit THF als Solvens gemessen; die Lösungen waren 10⁻³ M an elektroaktiver Substanz und 0.1 M an NBu_4PF_6 . — Die Tabellen 1–3 enthalten Analysen und spektroskopische Daten.

$(\text{Na}[\mathbf{15}]\text{Krone-5})^+ [\eta^5\text{-}(C_4H_4BPh)Co-\mu\text{-}(\eta^5\text{-}C_4H_4BPh)]Mo\text{-}(CO)_3]^- ([\text{NaL}] \cdot \mathbf{4})$: Zu 340 mg (0.94 mmol) $\text{Na} \cdot \mathbf{1b}^7$) in 130 ml Et_2O fügt man unter Rühren 340 mg (1.12 mmol) 340 mg $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{NCMe})_3$ ^{10,11}). Die Reaktionsmischung wird sofort rot. Nach 40 min wird durch Seesand filtriert. Zum Filtrat rührt man 0.20 g (0.91 mmol) $[\mathbf{15}]\text{Krone-5}$ in 7 ml Et_2O . Die Kristallisation wird durch Kratzen an der Glaswand eingeleitet. Nach 1 h dekantiert man die Mutterlauge, wäscht den Feststoff mit wenig Et_2O , trocknet

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

Komplex ^{a)}	Summenformel Molmasse (MS) ^{b)}	Analyse		Farbe Schmp./Zers. [°C]
		Ber. C	H	
$[\text{NaL}] \cdot \mathbf{4}$	$\text{C}_{33}\text{H}_{38}\text{B}_2\text{CoMoNaO}_8$ 762.1 ^{c)}	50.01 51.80	5.03 4.98	lila — ^{c)}
$[\text{NaL}] \cdot \mathbf{5}$	$\text{C}_{33}\text{H}_{38}\text{B}_2\text{CoNaO}_8\text{W}$ 850.1 ^{c)}	46.63 46.41	4.51 4.39	dunkelrot 113–114/> 120
$[\text{NaL}] \cdot \mathbf{7} \cdot \text{THF}$	$\text{C}_{32}\text{H}_{42}\text{BFeMoNaO}_9$ 756.3 ^{c)}	50.82 50.54	5.60 5.48	dunkelrot 156/> 160
$[\text{NaL}] \cdot \mathbf{8} \cdot \frac{1}{2} \text{THF}$	$\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{BFeNaO}_{8.5}\text{W}$ 808.1 ^{c)}	44.59 44.21	4.74 4.72	dunkelrot 160–161 ^{d)}
10	$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{BFeMoO}_3$ 441.9 ^{c)}	48.92 48.81	3.42 3.51	dunkelrot 80/> 140
11	$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{BFeO}_3\text{W}$ 529.8 (530)	40.81 40.72	2.85 2.98	violett 93–94/> 155
12	$\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{BFeO}_3\text{W}$ 619.9 ^{c)}	48.44 48.80	3.41 3.40	rot-violett 138/> 160
14	$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{B}_2\text{CoO}_3\text{Re}$ 609.1 (610)	45.35 45.30	2.98 3.04	dunkelrot 131/— ^{e)}
15a	$\text{C}_{11}\text{H}_7\text{B}_2\text{Mn}_2\text{O}_6$ 355.9 (356)	37.13 37.21	1.98 2.04	orangerot 130–132/> 200
16a	$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{BFe}_2$ 319.8 (320)	56.34 56.22	5.36 5.21	dunkelgrün 184/— ^{e)}
16b	$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{BFe}_2$ 381.9 (382)	62.91 62.93	5.02 5.10	dunkelgrün 162–164/— ^{d)}

a) $L = [\mathbf{15}]\text{Krone-5}$. — b) Massenzahl der häufigsten Isotopenkombination des Molekülpeaks; für Fragmentierungsmuster siehe Lit.²⁾ — c) Nicht bestimmt. — d) Schmilzt unter Zersetzung. — e) Keine Zers. bis 250 °C.

Tab. 2. ¹H- und ¹¹B-NMR-Spektren

Komplex ^{a)}	¹ H-NMR ^{b)}			sonstige Gruppen	Solvens	δ (¹¹ B) ^{c)}
	Borol-Ring ^{d)}					
	2-/5-H	3-/4-H	N			
[NaL]·4	3.45 3.84	4.80 5.14	4.8 5.8	7.67m (2 H _O), 7.48m (2 H _O), 7.20m (4 H _m , 2H _p), 3.71s (20H, L)	[D ₆]Aceton	12 br ^{e)}
[NaL]·5	3.44 3.93	4.73 5.26	4.8 5.8	7.70m (2 H _O), 7.46m (2 H _O), 7.18m (4 H _m , 2H _p), 3.71s (20H, L)	[D ₆]Aceton	12 br ^{f)}
[NaL]·7·THF	2.87	4.41	4.4	7.69m (2 H _O), 7.14m (2 H _m , H _p), 3.95s (Cp), 3.71s (20H, L) ^{g)}	[D ₆]Aceton	9.0
[NaL]·8·½THF	2.88	4.39	4.2	7.67m (2 H _O), 7.12m (2 H _m , H _p), 4.03s (Cp), 3.72s (20H, L) ^{g)}	[D ₆]Aceton	7.7
9	3.51	5.09	-h)	7.83m (2 H _O), 7.33m (2 H _m , H _p), 4.14s (Cp), -5.30s (CrH)	[D ₆]Aceton	-g)
10	3.74	5.17	4.2	7.77m (2 H _O), 7.31m (2 H _m , H _p), 4.20s (Cp), -5.46s (MoH)	[D ₆]Aceton	10.4
11	3.85	5.25	3.9	7.78m (2 H _O), 7.33m (2 H _m , H _p), 4.33s (Cp), -6.51s (WH) ⁱ⁾	[D ₆]Aceton	14.7
12	3.87	5.22	4.2	7.71m (2 H _O), 7.34m (2 H _m , H _p), Benzyl: 7.01m (Ph), 2.96s (CH ₂) ^{j)} , 4.30s (Cp)	[D ₆]Aceton	14.7
14	3.63 4.28	4.98 5.57	4.7 5.6	7.22-7.91m (2 Ph)	CDCl ₃	13.9 25.8
15a	2.51	5.19	4.7	0.77s (Me)	CD ₂ Cl ₂	19.0
16a	2.27	4.05	3.1	3.68s (2 Cp), 1.09s (Me)	CD ₂ Cl ₂	6.7
16b	2.68	4.24	3.6	3.69s (2 Cp), 7.96m (2H _O), 7.35m (2 H _m , H _p)	CD ₂ Cl ₂	6.0

^{a)} L = [15]Krone-5. — ^{b)} δ-Werte, gegen int. TMS. — ^{c)} Gegen ext. BF₃·OEt₂. — ^{d)} Zwei Multipletts eines AA'BB'-Systems mit N = ³J₂₃ + ⁴J₂₄ [Hz]; vgl. Lit.⁷⁾ — ^{e)} Halbwertsbreite 335 Hz (10.4 ppm). — ^{f)} Halbwertsbreite 440 Hz (13.7 ppm). — ^{g)} Ferner Signale von freiem THF. — ^{h)} Nicht gemessen. — ⁱ⁾ ¹J_{WH} = 34.4 Hz. — ^{j)} ²J_{WH} = 5.7 Hz.

i. Vak. und erhält so 450 mg (63%) [NaL]·4 als lilafarbenes Kristallinat; luftempfindlich, wenig löslich in Et₂O, gut löslich in CH₂Cl₂.

(Na[15]Krone-5)⁺[η⁵-(C₄H₄BPh)Co-μ-(η⁵-(C₄H₄BPh))>W(CO)₃]⁻ ([NaL]·5): Zu 770 mg (2.13 mmol) Na·1b⁷⁾ in 300 ml Et₂O fügt man unter Rühren 1.18 g (3.02 mmol) W(CO)₃(NCMe)₃^{10,11)}. Die sich rot färbende Reaktionsmischung wird nach 15 h durch Seesand filtriert. Zum Filtrat rührt man 0.47 g (2.14 mmol) [15]Krone-5 in 16 ml Et₂O und rührt noch 1 h. Abfiltrieren des Niederschlags, Waschen mit wenig Et₂O und Trocknen i. Vak. gibt 1.20 g (66%) [NaL]·5 als dunkelrote Kristalle; luftempfindlich, wenig löslich in Et₂O, gut löslich in CH₂Cl₂.

(Na[15]Krone-5)⁺[η⁵-(C₅H₅)Fe-μ-(η⁵-(C₄H₄BPh))>Mo(CO)₃]⁻·THF ([NaL]·7·THF): Na·2b, dargestellt aus 350 mg (1.34 mmol) CpFeH(C₄H₄BPh)⁸⁾ und NaH in 110 ml THF, wird mit 600 mg (1.98 mmol) Mo(CO)₃(NCMe)₃^{10,11)} 2 h bei Raumtemp. gerührt. Man filtriert durch eine 3-cm-Schicht von Kieselgur, engt das Filtrat auf 50 ml ein und fügt 0.9 ml (1.25 mmol) [15]Krone-5, verdünnt in THF, zu. Übersichten mit 40 ml iPr₂O und Kühlen auf -30°C liefert 0.80 g (79%) [NaL]·7·THF als dunkelrote

Kristalle; luft- und feuchtigkeitsempfindlich, sehr wenig löslich in Et₂O, löslich in THF und CH₂Cl₂; aus der Mutterlauge kann weiteres Produkt gewonnen werden. — Das Filtrat der Reaktionslösung liefert durch einfaches Entfernen alles Flüchtigen i. Vak. Na·

Tab. 3. IR-Spektrum: Carbonyl-Banden

Komplex ^{a)}	ν(CO) [cm ⁻¹]	Solvens
[NaL]·4	1911, 1802, 1759	CH ₂ Cl ₂
[NaL]·5	1905, 1798, 1755	CH ₂ Cl ₂
[NaL]·7·THF	1908, 1797, 1754	THF
[NaL]·8·½THF	1897, 1787, 1745	CH ₂ Cl ₂
9	2018, 1950, 1936	Pentan
10	2028, 1952, 1941	Pentan
11	2022, 1942, 1932	Pentan
12	2018, 1938, 1925	Hexan
14	2035, 1951, 1940	Hexan
15a	2026, 1968, 1961	Pentan

^{a)} L = [15]Krone-5.

7 · x THF (Gehalt 77% mit 23% THF; $x \approx 2$) (95%) als rotbraunen, pyrophoren Feststoff. — ^{13}C -NMR ($[\text{D}_6]$ Aceton, 30°C): $\delta = 233.6$ (s, MoCO), 134.3 (dt, 155/7, 2 C_o), 127.2 (dd, 155/6, 2 C_m), 125.6 (dt, 158/7, C_p), 69.5 (t, 143, [15]Krone-5), 69.0 (dquin, 175/6.5, Cp), 60.9 (dm, 178, C-3/-4), 55 (d br, ≈ 165 , C-2/-5), dazu Signale von THF.

$(\text{Na}[15]\text{Krone-5})^+[\eta^5-(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}-\mu-(\eta^5-(\text{C}_4\text{H}_4\text{BPh}))\text{W}(\text{CO})_3]^- \cdot 1/2 \text{ THF}$ ($[\text{NaL}] \cdot 8 \cdot 1/2 \text{ THF}$): Na · **2b**, dargestellt aus 560 mg (2.14 mmol) $\text{CpFeH}(\text{C}_4\text{H}_4\text{BPh})^8$ und NaH in 140 ml THF, werden mit 890 mg (2.27 mmol) $\text{W}(\text{CO})_3(\text{NCMe})_3$ ^{10,11} 24 h bei Raumtemp. gerührt. Man filtriert durch eine 3-cm-Schicht von Kieselgur und rührt zum Filtrat 3.8 ml (2.16 mmol) [15]Krone-5, verdünnt in THF. Überschichten mit 70 ml $i\text{Pr}_2\text{O}$ und Kühlen auf -30°C liefert 1.31 g (76%) $[\text{NaL}] \cdot 8 \cdot 1/2 \text{ THF}$ als dunkelrote, quaderförmige Kristalle; luft- und feuchtigkeitsempfindlich, sehr wenig löslich in Et_2O , löslich in THF und CH_2Cl_2 ; aus der Mutterlauge kann weiteres Produkt gewonnen werden. — Das Filtrat der Reaktionslösung liefert durch einfaches Entfernen alles Flüchtligen i. Vak. Na · **8** · x THF (Gehalt 88% mit 12% THF; $x \approx 1$) (94–98%) als rotbraunen, pyrophoren Feststoff. — ^{13}C -NMR ($[\text{D}_6]$ Aceton, 30°C): $\delta = 225.7$ (s, WCO), 134.5 (dt, 157/7, 2 C_o), 127.3 (dd, 155/7, 2 C_m), 125.9 (dt, 156/7, C_p), 69.6 (t, 143, [15]Krone-5) und (dm, 175, Cp), 58.3 (ddd, 180/11/8, C-3/-4), 53.7 (d br, 171, C-2/-5), dazu Signale von THF.

$\eta^5-(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}-\mu-(\eta^5-(\text{C}_4\text{H}_4\text{BPh}))\text{CrH}(\text{CO})_3$ (**9**): Nach Lit.⁹ wird Na · **2b**, dargestellt aus 230 mg (0.88 mmol) $\text{CpFeH}(\text{C}_4\text{H}_4\text{BPh})^8$ und NaH in 20 ml Dioxan, mit 165 mg (0.88 mmol) $\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{CO})_3$ ²¹ 4 h auf 100°C erhitzt. Entfernen des Solvens i. Vak., Lösen in THF, Filtrieren durch eine 5-cm-Schicht von Kieselgur und Entfernen alles Flüchtligen i. Vak. ergibt rohes Na · **6** (Gehalt 75%, mit 12.6% THF und 12.4% Dioxan). — Rohsalz mit einem Gehalt von 158 mg Na · **6** (0.38 mmol), suspendiert in 60 ml Pentan, wird mit 8 ml 30proz. Phosphorsäure 3 min kräftig geschüttelt. Die rote organische Phase wird sogleich durch wasserfreies MgSO_4 in eine auf -78°C gekühlte Vorlage filtriert. Die wäßrige Phase wird noch zweimal mit 20 ml Pentan extrahiert und ist dann moosgrün. Aus der roten Pentanlösung erhält man durch Entfernen des Solvens bei $\leq -50^\circ\text{C}$ i. Vak. **9** als schwarze Kristalle, die sich bei $> -40^\circ\text{C}$ rasch zersetzen.

$\eta^5-(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}-\mu-(\eta^5-(\text{C}_4\text{H}_4\text{BPh}))\text{MoH}(\text{CO})_3$ (**10**): Rohes Na · **7** mit einem Gehalt von 575 mg (1.24 mmol), suspendiert in 40 ml Pentan, wird mit 2 ml 30proz. Phosphorsäure 3 min kräftig geschüttelt. Die dunkelrote organische Phase wird sogleich durch wasserfreies MgSO_4 filtriert. Einengen des Filtrats auf 20 ml und Kühlen auf -30°C liefert 0.39 g (71%) **10** als schwarzrote, würfelige Kristalle; luft- und feuchtigkeitsempfindlich, löslich in Pentan, sehr gut löslich in THF. — ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 30°C): $\delta = 225.4$ (d, $^2J_{\text{C,H}} = 13$ Hz, MoCO, auch bei -85°C scharf), 142.0 (s br, bei -80°C , C_i), 132.9 (dt, 156/7, 2 C_o), 127.4 (dd, 157/7, 2 C_m), 127.0 (dt, 159/7, C_p), 69.5 (dm, 178/7, Cp), 63.8 (ddd, 186/11/7, C-3/-4), 63.1 (d br, 176, C-2/-5).

$\eta^5-(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}-\mu-(\eta^5-(\text{C}_4\text{H}_4\text{BPh}))\text{WH}(\text{CO})_3$ (**11**): Darstellung wie bei **10** aus rohem Na · **8** mit einem Gehalt von 790 mg (1.43 mmol), suspendiert in 120 ml Pentan, und 10 ml 30proz. Phosphorsäure liefert 0.33 g (44%) **11** als violette Plättchen; luft- und feuchtigkeitsempfindlich, löslich in Pentan, sehr gut löslich in THF. — ^{13}C -NMR ($[\text{D}_6]$ Aceton, 30°C): $\delta = 218.8$ (s, WCO), 141.1 (s, bei -60°C , C_i), 133.8 (dt, 157/7, 2 C_o), 128.2 (dd, 157/6, 2 C_m), 127.8 (dt, 158/7, C_p), 71.1 (dm, 178/7, Cp), 62.3 (dm, 191, C-3/-4), 61.0 (d br, 181, C-2/-5); CO-Gruppen bei -60°C : $\delta = 225.7$ (s, CO_{trans}), 215.7 (s, 2 CO_{cis}); Tieftemperatur-Reihe: $T_C = 223 \pm 5 \text{ K}$, $\Delta G^\ddagger = 49 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$.

$\eta^5-(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}-\mu-(\eta^5-(\text{C}_4\text{H}_4\text{BPh}))\text{W}(\text{CO})_3-\eta^1-(\text{CH}_2\text{Ph})$ (**12**): Man tropft zu 0.75 g (1.36 mmol) Na · **8** in 50 ml THF bei -78°C 0.16 ml (1.36 mmol) Benzylbromid in 15 ml THF, läßt die Temp. auf 20°C ansteigen, rührt noch 1 h bei Raumtemp. und entfernt dann alles Flüchtige (zuletzt bei 10^{-6} bar). Der Rückstand wird in 40 ml CH_2Cl_2 gelöst; Filtrieren durch Aluminiumoxid, Überschichten mit 40 ml Hexan und Kühlen auf -30°C liefert 345 mg (41%) **12** als rotviolette Kristalle; aus der Mutterlauge kann weiteres Produkt gewonnen werden.

$\eta^5-(\text{C}_4\text{H}_4\text{BPh})\text{Co}-\mu-(\eta^5-(\text{C}_4\text{H}_4\text{BPh}))\text{Re}(\text{CO})_3$ (**14**): Man gibt zu 758 mg (1.84 mmol) $\text{NMe}_4 \cdot 1\text{b}^7$ in 100 ml CH_2Cl_2 795 mg (1.84 mmol) $\text{ReBr}(\text{NCMe})_2(\text{CO})_3$ ¹⁸ und rührt 4 h bei Raumtemp. Verdünnen mit 120 ml Hexan, Einengen auf die Hälfte und Abfiltrieren des ausgefallenen NMe_4Br ergibt ein dunkelrotes Filtrat, aus dem durch Einengen und Kühlen auf -30°C 896 mg (80%) **14** als schwarzrote, luftbeständige Kristalle erhalten werden; schwerlöslich in Hexan, gut löslich in Et_2O und CH_2Cl_2 .

$\mu-(\eta^5-(1\text{-Methylborol)})\text{-bis}(\text{tricarboxylmangan})$ (**15a**) und $\mu-(\eta^5-(1\text{-Methylborol)})\text{-bis}[(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{eisen}]$ (**16a**): Man tropft eine Lösung von Na · **2a** in 10 ml THF, dargestellt aus 120 mg (0.60 mmol) $\text{CpFeH}(\text{C}_4\text{H}_4\text{BMe})^8$ und festem NaH, zu 270 mg (0.66 mmol) $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NCMe})_3]\text{PF}_6$ ¹⁷ in 10 ml THF. Das Reaktionsgemisch wird in Sekunden tiefgrün. Nach 15 min wird das Solvens i. Vak. entfernt und der Rückstand mit Pentan an Al_2O_3 (7% Wasser, Säule $65 \times 2 \text{ cm}$, -25°C) chromatographiert.

a) **16a**: Die erste Zone ist grün. Einengen und Kristallisieren bei -30°C gibt 21 mg (11%) **16a** als dunkelgrüne Kristalle; mäßig luftempfindlich.

b) **15a**: Die zweite Zone ist orangegelb. Einengen und Kristallisieren bei -30°C gibt 41 mg (20%) **15a** als orangefarbene Kristalle; lichtempfindlich.

$\mu-(\eta^5-(1\text{-Phenylborol)})\text{-bis}[(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{eisen}]$ (**16b**): Darstellung wie bei **16a** aus 100 mg (0.38 mmol) $\text{CpFeH}(\text{C}_4\text{H}_4\text{BPh})^8$ und 180 mg (0.44 mmol) $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NCMe})_3]\text{PF}_6$ ¹⁷. Das Reaktionsgemisch wird nach 30 min vom Solvens befreit und der Rückstand mit Hexan extrahiert. Kristallisation aus 20 ml Hexan bei -30°C ergibt 45 mg (32%) **16b** als dunkelgrüne Nadeln; luftempfindlich, wird auf der Chromatographiesäule zersetzt. Durch Chromatographie der Mutterlauge kann man auch **15b**²⁰ (16 mg, 11%) gewinnen.

CAS-Registry-Nummern

Na · **1b**: 111800-81-8 / $\text{NMe}_4 \cdot 1\text{b}$: 111800-84-1 / Na · **2a**: 133870-01-6 / Na · **2b**: 118657-25-3 / $[\text{NaL}] \cdot 4$: 133869-88-2 / $[\text{NaL}] \cdot 5$: 133886-78-9 / Na · **6**: 133870-00-5 / $[\text{NaL}] \cdot 7$: 133869-90-6 / $[\text{NaL}] \cdot 8$: 133869-92-8 / **9**: 133869-93-9 / **10**: 133869-94-0 / **11**: 133869-95-1 / **12**: 133869-96-2 / **14**: 133869-97-3 / **15a**: 133869-98-4 / **16a**: 133869-99-5 / **16b**: 133870-02-7 / $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{NCMe})_3$: 15038-48-9 / $\text{W}(\text{CO})_3(\text{NCMe})_3$: 16800-47-8 / $\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{CO})_3$: 14974-11-9 / $\text{ReBr}(\text{NCMe})_2(\text{CO})_3$: 28862-30-8 / $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NCMe})_3]\text{PF}_6$: 54039-60-0

¹⁾ G. E. Herberich, B. J. Dunne, B. Heßner, *Angew. Chem.* **101** (1989) 798; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 737.

²⁾ ^{2a)} K. M. Peters, *Diplomarbeit*, Technische Hochschule Aachen, 1986. — ^{2b)} K. M. Peters, *Dissertation*, Technische Hochschule Aachen, 1989. — ^{2c)} D. P. J. Köffer, *Dissertation*, Technische Hochschule Aachen, 1986.

³⁾ Mit Cp-Brückenliganden: H. Werner, *Angew. Chem.* **89** (1977) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 1; A. R. Kudinov, M. I. Rybinskaya, Yu. T. Struchkov, A. I. Yanovskii, P. V. Petrovskii, *J. Organomet. Chem.* **336** (1987) 187. — Mit Benzol-Brückenliganden: A. W. Duff, K. Jonas, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 5479; W. M. Lamanna, W. B. Gleason, D. Britton, *Organometallics* **6** (1987) 1583.

- ⁴⁾ Mit B- und C-Atomen im Brückenliganden: ^{4a)} R. N. Grimes, *Coord. Chem. Rev.* **28** (1979) 47. — ^{4b)} W. Siebert, *Angew. Chem.* **97** (1985) 924; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 943. — ^{4c)} G. E. Herberich, *Boron Ring Systems as Ligands to Metals in Comprehensive Organometallic Chemistry* (G. Wilkinson, F. G. A. Stone und E. W. Abel, Hrsg.), Bd. 1, S. 381, Pergamon Press, Oxford 1982. — ^{4d)} K. J. Chase, R. N. Grimes, *Organometallics* **8** (1989) 2492, und dort zitierte Literatur; J. H. Davis, Jr., E. Sinn, R. N. Grimes *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 4776, und dort zitierte Literatur. — ^{4e)} G. E. Herberich, B. Hessner, M. Hostalek, *J. Organomet. Chem.* **355** (1988) 473. — ^{4f)} K. F. Wörner, J. K. Uhm, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.* **123** (1990) 1239.
- ⁵⁾ Mit P- und As-Atomen im Brückenliganden: M. Di Vaira, L. Sacconi, *Angew. Chem.* **94** (1982) 338; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 330; O. J. Scherer, *ibid.* **102** (1990) 1137; **29** (1990) 1104; O. J. Scherer, *Comments Inorg. Chem.* **6** (1987) 1; W. Tremel, R. Hoffmann, M. Kertesz, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 2030.
- ⁶⁾ Komplexe mit M(CO)₄-Fragmenten (M = V, Nb, Ta): G. E. Herberich, I. Hausmann, N. Klaff, *Angew. Chem.* **101** (1989) 328; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 319.
- ⁷⁾ G. E. Herberich, B. Hessner, R. Saive, *J. Organomet. Chem.* **319** (1987) 9.
- ⁸⁾ G. E. Herberich, B. Heßner, D. P. J. Köffer, *J. Organomet. Chem.* **362** (1989) 243.
- ⁹⁾ G. E. Herberich, B. Heßner, J. A. K. Howard, D. P. J. Köffer, R. Saive, *Angew. Chem.* **98** (1986) 177; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 165.
- ¹⁰⁾ D. P. Tate, W. R. Knipple, J. M. Augl, *Inorg. Chem.* **1** (1962) 433.
- ¹¹⁾ B. L. Roos, J. G. Grasselli, W. M. Ritchey, H. D. Kaesz, *Inorg. Chem.* **2** (1963) 1023.
- ¹²⁾ C. J. Pedersen, H. K. Frensdorff, *Angew. Chem.* **84** (1972) 16; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **11** (1972) 16.
- ¹³⁾ M. Y. Darensbourg, *Progr. Inorg. Chem.* **33** (1985) 221.
- ¹⁴⁾ T. Madach, H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch. Teil B*, **34** (1979) 573; **33** (1978) 1301.
- ¹⁵⁾ A. Davison, J. A. McCleverty, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1963**, 1133.
- ¹⁶⁾ J. W. Faller, A. S. Anderson, C.-C. Chen, *Chem. Commun.* **1969**, 719.
- ¹⁷⁾ R. H. Reimann, E. Singleton, *J. Organomet. Chem.* **59** (1973) C24.
- ¹⁸⁾ M. F. Farona, K. F. Kraus, *Inorg. Chem.* **9** (1970) 1700.
- ¹⁹⁾ G. E. Herberich, J. Hengesbach, G. Huttner, A. Frank, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* **246** (1983) 141.
- ²⁰⁾ G. E. Herberich, W. Boveleth, B. Hessner, D. P. J. Köffer, M. Negele, R. Saive, *J. Organomet. Chem.* **308** (1986) 153.
- ²¹⁾ G. A. Razuvaev, A. N. Artemov, A. A. Aladjin, W. J. Sirotkin, *J. Organomet. Chem.* **111** (1976) 131.
- ²²⁾ G. E. Heberich, M. Negele, H. Ohst, *Chem. Ber.* **124** (1991) 25, und frühere Arbeiten der gleichen Reihe, insbesondere Lit.^{7,8,20}.
- ²³⁾ A. Salzer, H. Werner, *Angew. Chem.* **84** (1972) 949; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **11** (1972) 930; A. Salzer, H. Werner, *Synth. Inorg. Met.-Org. Chem.* **2** (1972) 249; E. Dubler, M. Textor, H. R. Oswald, G. B. Jameson, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **39** (1983) 607.
- ²⁴⁾ W. Siebert, W. Rothermel, C. Böhle, C. Krüger und D. J. Brauer, *Angew. Chem.* **91** (1979) 1014; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 949.
- ²⁵⁾ N. Klaff, *Dissertation*, Technische Hochschule Aachen, 1989.

[104/91]