

Komplexierung von 1,3-Dihydro-1,3,10,10-tetramethyl-1,3-dibora-4,5-benzopentafulvenen mit $\text{Fe}(\text{CO})_3$ - und CpCo -Fragmenten: Synthese, Kristall- und Elektronenstruktur von Tricarbonyl $[(\eta^5\text{-cyclopentadienyl)cobalt}][\mu, \eta^5: \eta^4\text{-}(1,3\text{-dihydro-1,3,10,10-tetramethyl-1,3-dibora-4,5-benzopentafulven})]$ eisen

Zsuzsanna Nagy-Magos^a, Achim Feßenbcker^a, Hans Pritzkow^a, Walter Siebert^{*a}, Isabella Hyla-Krystin^b und Rolf Gleiter^b

Anorganisch-Chemisches Institut^a und Organisch-Chemisches Institut^b der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg

Eingegangen am 15. Juni 1991

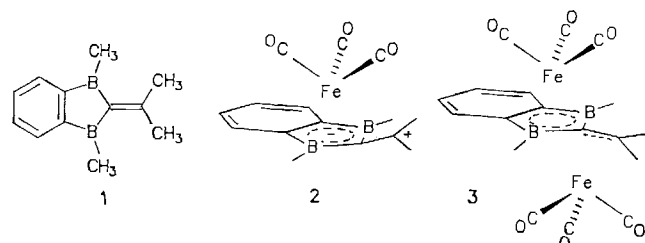
Key Words: Cobalt, $(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})(1,3\text{-dibora-4,5-benzopentafulvene})$ - / Iron tricarbonyl complexes / Triple decker, mixed-metal, slipped / Calculations, ab initio, EH

Complexation of 1,3-Dihydro-1,3,10,10-tetramethyl-1,3-dibora-4,5-benzopentafulvene with $\text{Fe}(\text{CO})_3$ and CpCo Fragments: Synthesis, Crystal and Electronic Structure of Tricarbonyl $[(\eta^5\text{-cyclopentadienyl)cobalt}][\mu, \eta^5: \eta^4\text{-}(1,3\text{-dihydro-1,3,10,10-tetramethyl-1,3-dibora-4,5-benzopentafulvene})]$ iron

Reaction of the 1,3-dibora-4,5-benzopentafulvene **1** with the isolobal organometallic fragments $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)$ and $\text{Fe}(\text{CO})_3$ leads to the slipped triple-decker complex **5**. It is also formed when **2** is stacked with the $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)$ fragment. The X-ray structure analysis of **5** reveals that the $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)$ fragment is coordinated

to the 1,3-diborole ring, and the $\text{Fe}(\text{CO})_3$ group interacts with the Y-shaped $\text{B}_2\text{C}=\text{C}$ unit. An MO calculation indicates that the formation of **5** occurs by distortion of **2** ($\eta^5 \rightarrow \eta^4$ -bonding) and complexation of the $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)$ group. **5** is 16 kcal/mol more stable than its structural isomer **6**.

Durch Reaktion des 14-VE-Metallkomplexfragments $\text{Fe}(\text{CO})_3$ mit 1,3-Dihydro-1,3,10,10-tetramethyl-1,3-dibora-4,5-benzopentafulven (**1**) entsteht der Komplex **2**¹⁾ mit einem im Benzoring fixierten Dien-System. Der Ligand **1** wirkt mittels der endo- und exocyclischen Doppelbindung als 4-e-Donor. Eine zweite $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe greift nicht wie bei einem Tricarbonyl $(\eta^6\text{-1,4-diboranaphthalin})$ eisen-Komplex²⁾ am Benzoring an, sondern sie bildet den „slipped“ Tripeldecker **3**³⁾. Daraus resultieren unterschiedlich koordinierte $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppen: Ein $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Fragment ist pentahapto (η^5) an den Fünfring, die zweite tetrahapto (η^4) an das Y-Gerüst $\text{C}=\text{CB}_2$ gebunden. EH- und Ab-initio-MO-Rechnungen legen nahe, daß nach einer Verschiebung der $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe in **2** ($\eta^5 \rightarrow \eta^4$ -Koordination) das zweite $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Fragment am Heterocyclus angreift.



Eine Verschiebung der η^4 -gebundenen $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe in **3** unter Bildung einer symmetrischen (koaxialen) Anordnung [beide $\text{Fe}(\text{CO})_3$ pentahapto-gebunden] würde nach dem allgemeinen MO-Schema von Hoffmann et al.⁴⁾ einen 32-VE-Tripeldecker-Komplex mit einem Triplett-Grund-

zustand erwarten lassen. Den ersten Slipped-Tripeldecker mit η^4, η^5 -Koordination von zwei $\text{Rh}(\text{COD})$ -Fragmenten an einen 3,4-Diborafulven-Brückenliganden beschrieben Herberich et al.⁵⁾. Ein instruktives Beispiel zu der Thematik Slipped-Tripeldecker lieferten Lagowski et al.⁶⁾ mit der Synthese und strukturellen Charakterisierung des 34-VE-Komplexes μ, η^6, η^6 -Naphthalin-bis $[(\eta^6\text{-benzol})\text{chrom}]$, in dem C-9 und C-10 des Naphthalins die Brückenatome bilden. Eine mögliche bifaciale Koordination der $(\eta^6\text{-Benzol})\text{chrom}$ -Fragmente an einen Ring des Naphthalins unter Bildung eines 30-VE-Tripeldeckers wird nicht realisiert. Das erste Beispiel für einen 30-VE-Tris(aren)dichrom-Tripeldecker wurde von Lamanna⁷⁾ beschrieben. Der Indenyl-Ligand kann analog dem Naphthalin eine Brückenfunktion in Zweikernkomplexen ausüben^{8,9,10)}.

Um den Einfluß isolobaler Komplexfragmente auf die Koordination und die Geometrie von Zweikernkomplexen des Typs **3** kennenzulernen, haben wir **2** mit dem $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)$ -Fragment umgesetzt. Es sollte geklärt werden, ob mit $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)$ eine η^4 -Koordination am $\text{C}=\text{CB}_2$ -Gerüst wie im kürzlich beschriebenen Trimethylenmethan-Komplex **4**¹¹⁾ erfolgt.

Ergebnisse und Diskussion

Darstellung und Eigenschaften von **5**

Durch Umsetzung von **2** mit $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ ¹²⁾ im Molverhältnis 1:1 oder als Eintopfreaktion von **1** mit $(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2$ ¹³⁾ und $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ im Molverhältnis 1:1:1 entsteht jeweils ein rotbrauner Komplex, der durch

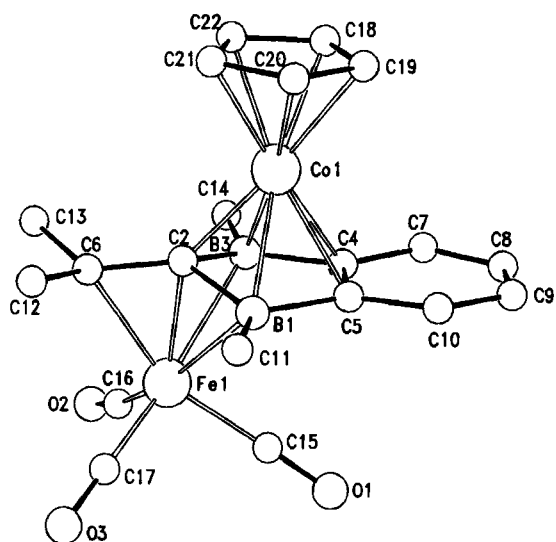
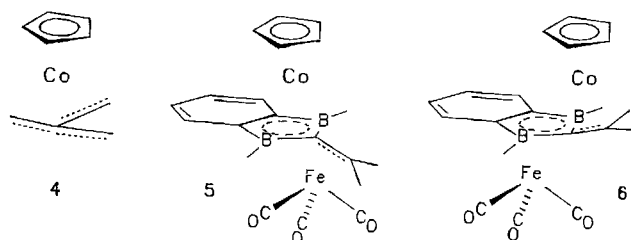


Abb. 1. Molekülstruktur von 5. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] (gemittelt für beide Moleküle): Fe1–B1(3) 2.377(4), Fe1–C2 1.908(3), Fe1–C6 2.128(3), Co1–B1(3) 2.174(4), Co1–C2 1.928(3), Co1–C4(C5) 2.098(3), C2–B1(3) 1.666(5), C4(5)–B3(1) 1.550(5), C4–C5 1.434(4), C2–C6 1.431(4); B1–C2–B3 103.2(3), B1(3)–C2–C6 124.7(3), C2–B3(1)–C4(5) 104.1(3), B3(1)–C4(5)–C5(4) 112.3(3)



Chromatographie an SiO₂/PE gereinigt und aus Hexan kristallisiert wird. Auf der Basis der IR-, NMR- und MS-Untersuchungen kann zwischen den beiden Strukturmöglichkeiten 5 und 6 nicht unterschieden werden. Die ¹³C- und ¹H-NMR-Spektren weisen auf einen unkomplexierten Benzoring hin. Das IR-Spektrum zeigt drei Absorptionsbanden im Carbonylbereich bei 2036 cm⁻¹ (vs), 1977 (m), 1967 (s), die im Vergleich mit dem Einkernkomplex 2 nach höheren Wellenzahlen verschoben sind. Im Massenspektrum (70 eV) tritt der Molekülpeak sowie das für Carbonylkomplexe typische Fragmentierungsmuster mit sukzessivem Verlust von drei Carbonylgruppen auf. Der ¹¹B-NMR-Wert liegt mit δ = 8.7 im typischen Bereich für antifacial koordinierte Borheterocyclen¹⁴. Die ¹H-NMR-Daten weichen nur unwesentlich von denen des Komplexes 3 ab, bei δ = 3.91 erscheint das Signal für den Cyclopentadienylring.

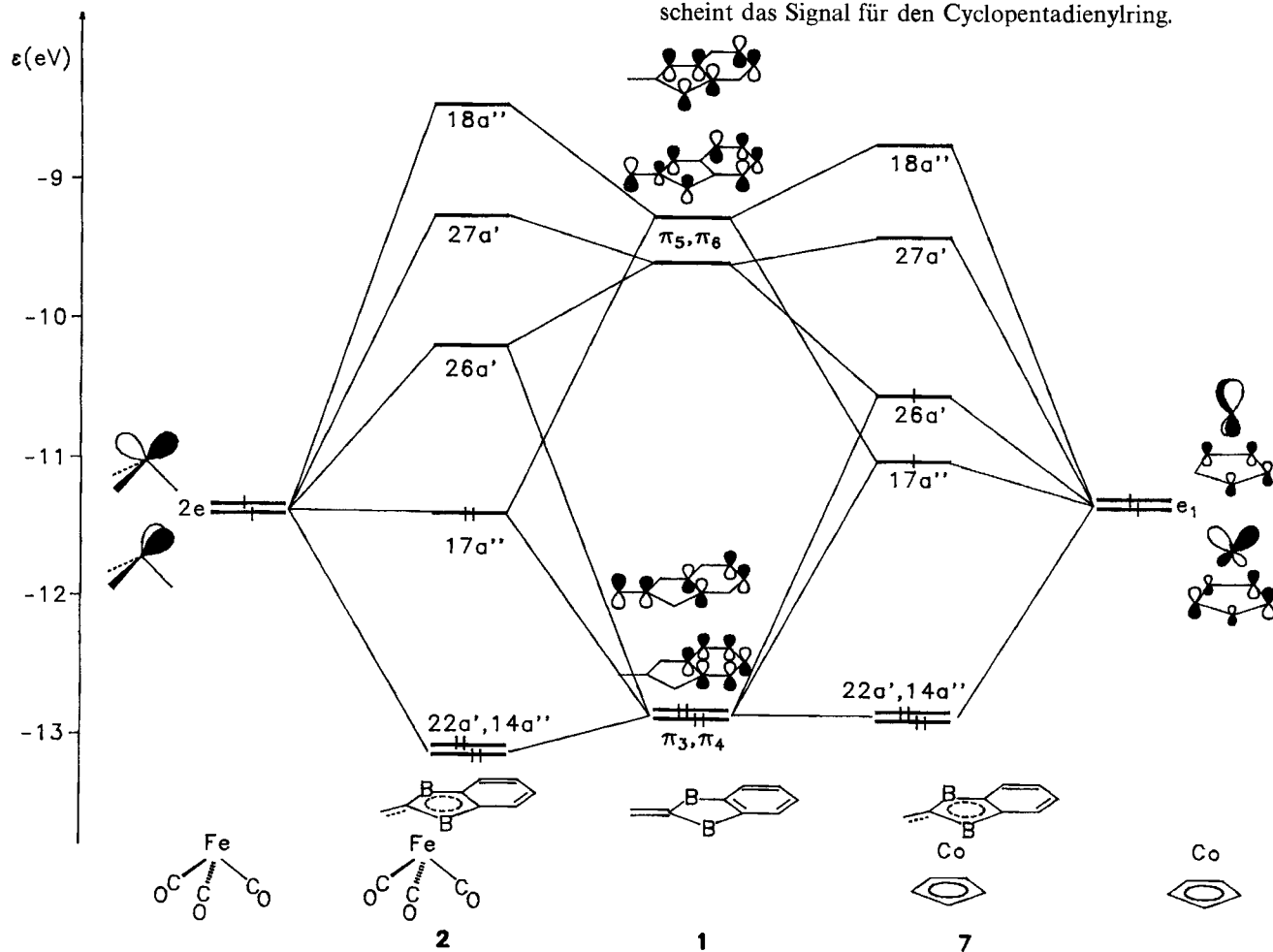


Abb. 2. Wechselwirkungsdiagramm zwischen den Grenzorbitalen einer Fe(CO)₃-Einheit (links) bzw. einer Co(C₅H₅)-Einheit (rechts) und denen von 1

Kristallstrukturanalyse von 5

Die Elementarzelle enthält zwei unabhängige Moleküle, die sich nur geringfügig unterscheiden. Abb. 1 zeigt die „slipped“ Tripeldecker-Struktur, in der die $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)$ -Gruppe pentahapto (η^5) an den Fünfring, die $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe antifacial tetrahapto (η^4) an das Y-Gerüst $\text{C}=\text{CB}_2$ gebunden ist. Das Eisenatom wird wie in 3 regenschirmartig von der $\text{B}_2\text{C}=\text{C}$ -Gruppe umspannt. Das Atom C2 liegt 0.25 \AA über, das Fe-Atom 1.66 \AA unter der Ebene durch die Atome B1, B3 und C6. Das Co-Atom ist pentahapto an den Heterocyclus gebunden, der entlang der Linie B1–B3 um 20° so gefaltet ist, daß die Boratome vom Co wegzeigen. Die Abstände zu den Ringatomen zeigen deutliche Abweichungen gegenüber Cobalt-Diborol- bzw. -Diborolylkomplexen: Während der Co–C2-Abstand um ca. 0.1 \AA verkürzt ist, sind die Abstände zu C4 und C5 um ca. 0.05 \AA und zu B1 und B3 um ca. 0.1 \AA länger. Die Abstände C2–B im Ring sind mit 1.67 \AA deutlich länger als in Diborolylingen (1.56 \AA) und entsprechen eher den Werten in Diborolkomplexen (1.63 \AA)¹⁵, in denen das C2-Atom zwischen den beiden Borylgruppen wie in 5 pentakoordiniert ist. Beide Metallatome bilden mit dem Atom C2 eine stärkere Bindung als in anderen Komplexen mit dem B_2C_3 -Liganden, während

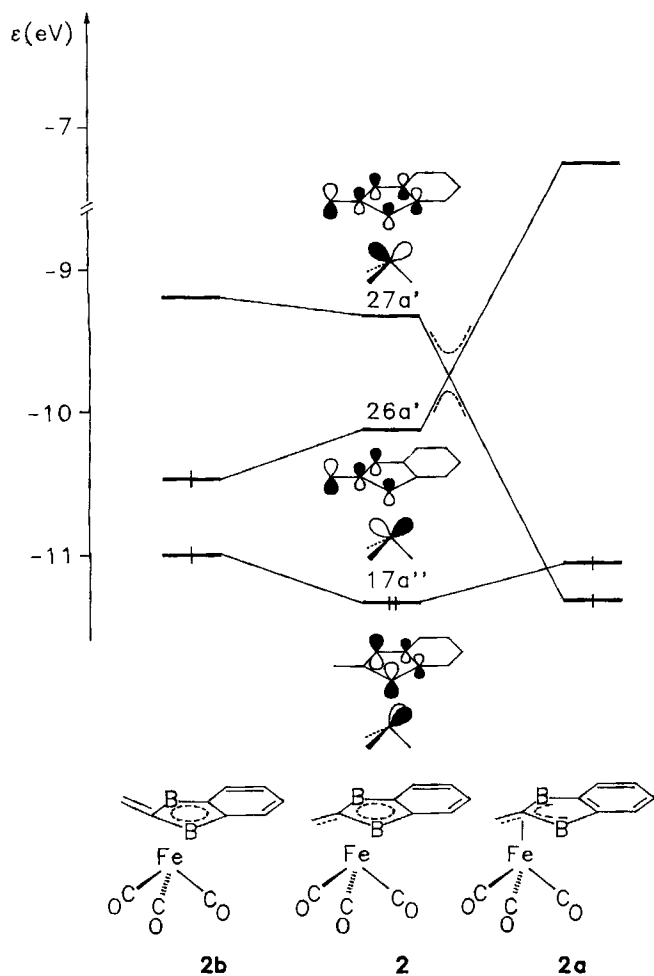


Abb. 3. Korrelationsdiagramm für die Grenzorbitale des Übergangs $2 \rightarrow 2a$ bzw. $2 \rightarrow 2b$

die Wechselwirkung zu den Boratomen geringer ist. Die Benzogruppe liegt in der Ebene durch die Atome B1, B3, C4 und C5 des Heterocyclus. Die nicht an der Koordination beteiligten Atome C7–C10 bilden erwartungsgemäß ein Diensystem.

Elektronenstrukturen von 2, 5 und 7

Der Vergleich der Untersuchungen an 2, 3³⁾ und 5 führt zu den Fragen, warum 2, aber nicht 7 [$1 \cdot \text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)$, s. Abb. 2] isolierbar und warum 5 stabiler als 6 ist. Um die erste Frage zu beantworten, betrachten wir die Wechselwirkung zwischen dem freien Liganden 1 und einem $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Fragment (Abb. 2, linke Seite) bzw. zwischen 1 und dem zu $\text{Fe}(\text{CO})_3$ isolobalen $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)$ -Fragment (Abb. 2, rechte Seite). Die Wechselwirkung zwischen $\text{Fe}(\text{CO})_3$ und 1 ergibt eine relativ große Aufspaltung zwischen HOMO ($17a''$) und LUMO ($26a'$). Wir können diese Wechselwirkung gedanklich in zwei Schritten vollziehen. Zuerst betrachten wir die Wechselwirkung zwischen dem halbbesetzten e-Satz der $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Einheit und den π -Orbitalen π_3 und π_4 von 1. Dies führt zu einer Destabilisierung von $17a''$ und $26a'$. Der Nettoeffekt dieser Wechselwirkung ist destabilisierend, da drei MO's mit Elektronen besetzt sind. Im zweiten Schritt erlauben wir die Wechselwirkung zwischen den unbesetzten π -MO's von 1 (π_5, π_6) mit $17a''$ und $26a'$. Es erfolgt eine Stabilisierung von $17a''$, so daß ein stabiles Teilchen, 2, entsteht.

Beim Ersatz des $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Fragments durch $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)$ können wir ganz analog vorgehen. Die Orbital-Energien des e₁-

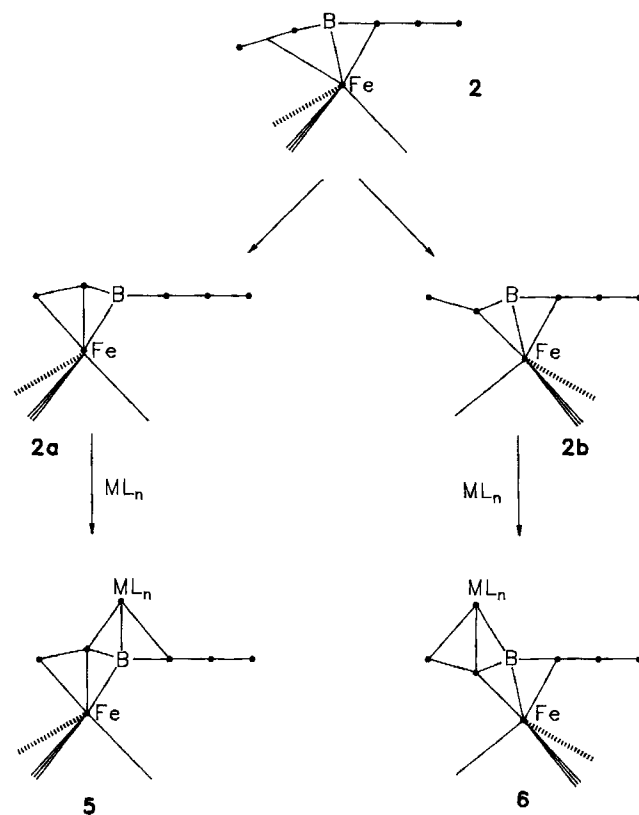


Abb. 4. Mögliche Bildungswege der Zweikernkomplexe 5 und 6 ausgehend von 2

Satzes sind nahezu identisch mit denen des 2e-Satzes. Die Überlappung zwischen den Wellenfunktionen des Organometallfragments und denen des Liganden **1** ist jedoch bei Co kleiner als bei Fe. Dadurch resultiert eine geringere Aufspaltung zwischen $17a''$ und $26a'$ für **7** im Vergleich zu **2** (Abb. 2 rechts). Dies würde erklären, warum **7** nicht isoliert wird und warum **5** aus **2** entsteht.

Eine Stabilisierung von **7** könnte erreicht werden, wenn Co durch Rh oder Ir (bessere Überlappung) bzw. wenn der C_5H_5 -Ligand durch den elektronenreicheren C_5Me_5 -Liganden ersetzt wird.

Ausgehend von **2** sind als reaktive Zwischenprodukte **2a** und **2b** denkbar (Abb. 3, 4). In **2a** ist $Fe(CO)_3$ η^4 an den Liganden gebunden, wie dies im Trimethylenmethan- $Fe(CO)_3$ -Komplex¹⁶⁾ der Fall ist. Bei **2b** ist $Fe(CO)_3$ η^5 -gebunden, die Exomethylen-Gruppe ist weggedreht. In beiden Fällen wird der Abstand zwischen HOMO ($17a''$) und LUMO ($26a'$) verringert (vgl. Abb. 3), und es resultiert ein Triplett-Grundzustand. Eine Stabilisierung des Grundzustandes (große Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO) kann erreicht werden, wenn antifacial eine $Fe(CO)_3$ - oder $Co(C_5H_5)$ -Einheit an das Zwischenprodukt angelagert wird (vgl. Abb. 4).

Da die geometrische Störung $2 \rightarrow 2a$ um 19 kcal/mol günstiger (EH-Rechnung) vorausgesagt wird als $2 \rightarrow 2b$, sollte mit $Co(C_5H_5)$ nur der Komplex **5** gebildet werden. In Abb. 5 ist ein Wechselwirkungsdiagramm zwischen **2a** und $Co(C_5H_5)$ gezeigt. Man sieht, daß ein großer Abstand zwischen den HOMO's und den LUMO's resultiert. Modellrechnungen an **5** und **6** zeigen, daß **5** um 16 kcal/mol stabiler ist als **6**.

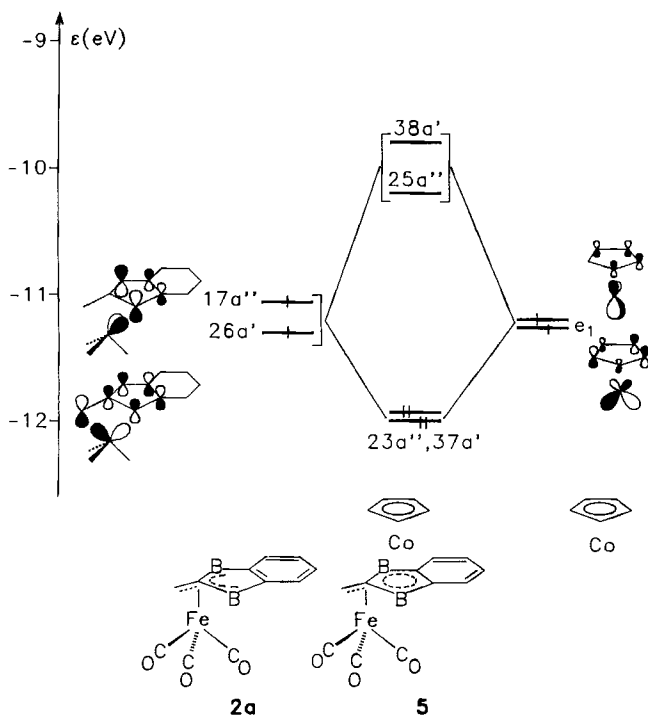


Abb. 5. Wechselwirkungsdiagramm zwischen den Grenzorbitalen von $Co(C_5H_5)$ und **2a**

Schlussfolgerung

Obwohl die Fragmente $Co(C_5H_5)$ und $Fe(CO)_3$ isolobal sind, ist **7** nicht stabil. Dies beruht auf der schlechteren Überlappung zwischen den Valenzorbitalen des $Co(C_5H_5)$ -Fragments und **1**. Die Instabilität von **7**, zusammen mit der günstigeren Verschiebung der $Fe(CO)_3$ -Einheit (η^4 -Bindung) im Vergleich zum Abbiegen der Exomethylengruppe vom Fe-Zentrum wie in **6**, erklärt, warum **5** stabiler ist als **6**.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter nachgereinigtem Stickstoff durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach gängigen Methoden getrocknet und von Sauerstoff befreit. — NMR: Bruker AC-200 und Jeol FX-90. — IR: Perkin Elmer 983G. — MS: Finnigan MAT 8230. — C,H-Analyse: Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg. — Die Ausgangsverbindungen **1**¹¹⁾, $(CO)_3Fe(C_8H_{14})_2$ ¹³⁾, $(\eta^5-C_5H_5)Co(C_2H_4)_2$ ¹²⁾ und **2**¹¹⁾ wurden nach Literaturvorschrift dargestellt.

Tricarbonyl[(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt][μ,η^5 : η^4 -(1,3-dihydro-1,3,10,10-tetramethyl-1,3-dibora-4,5-benzopentafulven)]eisen (5): Zur Lösung von 0.10 g (0.55 mmol) **1** in 10 ml Hexan und 1 ml Cycloocten werden bei Raumtemp. 0.20 g (0.55 mmol) $(CO)_3Fe(C_8H_{14})_2$ gegeben. Man rührt 2 h, entfernt alle flüchtigen Anteile im Hochvak. und identifiziert gebildetes **2** mittels IR-Spektrum. Das braune Rohprodukt **2** wird in 12 ml Pentan gelöst und zu 0.10 g (0.55 mmol) $(C_5H_5)Co(C_2H_4)_2$ gegeben, wobei starke C_2H_4 -Gasentwicklung eintritt. Man rührt 2.5 h bei Raumtemp., entfernt alle flüchtigen Bestandteile i. Vak. und nimmt den dunkelbraunen Rückstand in ca. 4 ml Pentan auf. Chromatographie an SiO_2 /Petrolether (40–60°C) ergibt **5** als zweite rotbraune Fraktion, aus der sich Kristalle abscheiden. Ausb. 170 mg (0.38 mol, 70%).

Eine Lösung von 0.10 g (0.55 mmol) **1**, 0.20 g (0.55 mmol) $(CO)_3Fe(C_8H_{14})_2$ und 0.10 g (0.55 mmol) $(C_5H_5)Co(C_2H_4)_2$ in 50 ml Petrolether (40–60°C) wird 2.5 h bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wird im Hochvak. entfernt, der dunkelbraune Rückstand in 4 ml Petrolether (40–60°C) gelöst und an SiO_2 /Petrolether chromatographiert. Man erhält als zweite Fraktion eine rotbraune Lösung, aus der sich Kristalle abscheiden. Ausb. 0.158 g (0.35 mmol, 65%), Schmp. 170–171°C. — IR (Hexan): $\nu_{CO} = 2036$ (vs), 1977 (m), 1967 cm^{-1} (s). — 1H -NMR (200 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.85$ –7.84 (m, 2H), 7.28–7.27 (m, 2H), 3.91 (s, 5H), 2.49 (s, 6H), 0.22 (s, 6H). — ^{13}C -NMR (50.2 MHz, C_6D_6): $\delta = 210.6$ (CO), 137.9 (C_{Aryl}), 128.7 (C_{Aryl}), 82.4 (C_5H_5), 79.6 [$C(CH_3)_2$], 32.24 [$C(CH_3)_2$], 3 (br, BCH_3). — ^{11}B -NMR (28.75 MHz, C_6D_6): $\delta = 8.7$ (br). — MS/EI: m/z (%) = 446 (3) [M^+], 418 (14) [$M^+ - CO$], 390 (24) [$M^+ - 2 CO$], 360 (100) [$M^+ - 3 CO - 2 H$].

$C_{20}H_{21}B_2CoFeO_3$ (445.7) Ber. C 53.89 H 4.75
Gef. C 53.97 H 4.92

*Röntgenstrukturanalyse von 5*¹⁷⁾: Kristalldaten: $C_{20}H_{21}B_2CoFeO_3$, $M = 445.7$, Raumgruppe $P2_1/c$, Nr. 14, $a = 8.413(8)$, $b = 16.439(15)$, $c = 29.455(29)$ Å, $\beta = 97.04(8)^\circ$, $Z = 8$, $V = 4043$ Å³, $d_{calc} = 1.47$ g cm^{-3} , Kristallgröße $0.38 \times 0.53 \times 0.75$ mm, $\mu = 14.8$ cm^{-1} .

Intensitätsmessung: Siemens-Stoe-AED2-Diffraktometer, MoK_α -Strahlung, ω -Scans, $\theta_{max} = 25^\circ$, hkl -Bereich $\pm 10, 19, 35$; 7434 gemessene Reflexe, davon 4808 unabhängige, beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma_I$), empirische Absorptionskorrektur, Transmissionskoeffizient 0.88–1.00.

Strukturbestimmung: Lösung mit Patterson- und Differenz-Fourier-Synthesen. Für eine fehlgeordnete Carbonylgruppe (C16b und

Tab. 1. Atomparameter von 5; a) \bar{U} ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten Tensors U ; b) isotrop verfeinert

Atom	x	y	z	\bar{U}
Fe1a	0.09756(6)	0.84782(3)	0.31464(2)	0.045
Co1a	-0.20591(6)	0.68992(3)	0.29941(2)	0.050
B1a	-0.1185(5)	0.7865(3)	0.34653(14)	0.046
C2a	-0.0890(4)	0.7884(2)	0.29153(11)	0.041
B3a	0.0397(5)	0.7130(3)	0.28755(14)	0.043
C4a	0.0248(4)	0.6603(2)	0.33053(11)	0.043
C5a	-0.0639(4)	0.7004(2)	0.36264(11)	0.044
C6a	-0.1015(4)	0.8600(2)	0.26357(12)	0.049
C7a	0.0809(5)	0.5796(2)	0.34068(14)	0.060
C8a	0.0534(5)	0.5423(3)	0.38024(15)	0.069
C9a	-0.0341(5)	0.5813(3)	0.41149(14)	0.065
C10a	-0.0943(5)	0.6570(3)	0.40302(13)	0.056
C11a	-0.2239(7)	0.8426(3)	0.37544(19)	0.079
C12a	-0.0688(6)	0.8561(3)	0.21398(13)	0.069
C13a	-0.2239(6)	0.9251(3)	0.26990(18)	0.074
C14a	0.1228(6)	0.6810(3)	0.24564(14)	0.059
C15a	0.2276(5)	0.8013(3)	0.35982(14)	0.061
O1a	0.3146(4)	0.7722(2)	0.38817(11)	0.095
C16a	0.2441(5)	0.8748(3)	0.27889(14)	0.061
O2a	0.3370(4)	0.8901(2)	0.25489(12)	0.099
C17a	0.0804(5)	0.9477(3)	0.33750(16)	0.072
O3a	0.0631(5)	1.0120(2)	0.35099(15)	0.121
C18a	-0.4411(9)	0.7042(5)	0.2801(5)	0.161
C19a	-0.4216(8)	0.6449(7)	0.3106(3)	0.119
C20a	-0.3353(9)	0.5854(4)	0.2953(3)	0.112
C21a	-0.3018(10)	0.6089(7)	0.2516(4)	0.151
C22a	-0.3691(14)	0.6840(9)	0.2446(3)	0.179
Fe1b	0.41856(6)	0.32371(3)	0.42649(2)	0.044
Co1b	0.73152(5)	0.17426(3)	0.45754(2)	0.044
B1b	0.4876(5)	0.2025(3)	0.46901(13)	0.042
C2b	0.6111(4)	0.2746(2)	0.45550(11)	0.041
B3b	0.6351(5)	0.2525(3)	0.40115(14)	0.049
C4b	0.5799(4)	0.1624(2)	0.39557(11)	0.049
C5b	0.5001(4)	0.1347(2)	0.43303(12)	0.045
C6b	0.6219(4)	0.3552(2)	0.47396(13)	0.052
C7b	0.6004(5)	0.1059(3)	0.35928(14)	0.065
C8b	0.5364(6)	0.0303(3)	0.36036(18)	0.079
C9b	0.4635(6)	0.0030(3)	0.39752(18)	0.081
C10b	0.4477(5)	0.0521(2)	0.43321(16)	0.063
C11b	0.4061(5)	0.1875(3)	0.51438(13)	0.059
C12b	0.5918(6)	0.3714(3)	0.52302(14)	0.074
C13b	0.7387(6)	0.4167(3)	0.45864(19)	0.077
C14b	0.7371(7)	0.2947(4)	0.36540(19)	0.083
C15b	0.2853(5)	0.2576(3)	0.38996(13)	0.052
O1b	0.1974(4)	0.2163(2)	0.36818(11)	0.082
C16b	0.4212(12)	0.4010(6)	0.3842(4)	0.046
C16b'	0.4356(13)	0.4147(7)	0.3963(4)	0.061
O2b	0.4326(8)	0.4525(5)	0.3575(2)	0.071
O2b'	0.4496(9)	0.4733(5)	0.3741(3)	0.083
C17b	0.2758(5)	0.3684(2)	0.45885(13)	0.056
O3b	0.1848(4)	0.3965(2)	0.48024(11)	0.086
C18b	0.9453(6)	0.1229(4)	0.4470(2)	0.092
C19b	0.8634(6)	0.0710(3)	0.4730(2)	0.091
C20b	0.8394(6)	0.1099(4)	0.51271(19)	0.083
C21b	0.9034(5)	0.1866(4)	0.51206(18)	0.082
C22b	0.9713(5)	0.1951(4)	0.4713(2)	0.087

O2b) wurden 2 C- und 2 O-Atome mit der Besetzungsdichte 0.5 eingegeben und isotrop verfeinert. Die übrigen Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, die Wasserstoffatome in berechneten Lagen bzw. für die Methylgruppen als Teil einer starren Gruppe eingegeben: $R = 0.036$, $R_w = 0.044$ ($w = 1/\sigma^2 F$), 552 Parameter, Restelektronendichte $0.4 \text{ e } \text{Å}^{-3}$.

Alle Rechnungen wurden mit den Programmen SHELX76 und SHELXS86¹⁸⁾ durchgeführt. Atomkoordinaten und \bar{U} -Werte finden sich in Tab. 1.

CAS-Registry-Nummern

1: 128113-37-1 / 2: 128113-39-3 / 5: 136176-57-3 / 6: 136176-58-4 / 7: 136201-65-5 / (CO)₅Fe(C₈H₁₄)₂: 88657-71-0 / (C₅H₅)Co(C₂H₄)₂: 69393-67-5

- ¹⁾ A. Feßenbecker, H. Schulz, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.* **123** (1990) 2273.
- ²⁾ H. Schulz, H. Pritzkow, W. Siebert, Manuskript in Vorbereitung.
- ³⁾ A. Feßenbecker, M. Enders, H. Pritzkow, W. Siebert, I. Hyla-Kryspin, R. Gleiter, *Chem. Ber.* **124** (1991) 1507.
- ⁴⁾ J. W. Lauher, M. Elian, R. H. Summerville, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 3219.
- ⁵⁾ G. E. Herberich, C. Ganter, L. Wesemann, R. Boese, *J. Organomet. Chem.* **394** (1990) C1.
- ⁶⁾ B. F. Bush, V. M. Lynch, J. J. Lagowski, *Organometallics* **6** (1987) 1267.
- ⁷⁾ W. M. Lamanna, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 2096; W. M. Lamanna, W. B. Gleason, *Organometallics* **6** (1987) 1584.
- ⁸⁾ A. Cecon, A. Gambaro, S. Santi, G. Valle, A. Venzo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 51.
- ⁹⁾ A. K. Kakkar, S. F. Jones, N. J. Taylor, S. Collins, T. B. Marder, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1454.
- ¹⁰⁾ M. L. H. Green, N. D. Lowe, D. O'Hare, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1547.
- ¹¹⁾ R. S. Lokey, N. S. Mills, *Organometallics* **8** (1989) 1803.
- ¹²⁾ K. Jonas, C. Krüger, *Angew. Chem.* **92** (1980) 513; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 520.
- ¹³⁾ H. Fleckner, F.-W. Grevels, D. Hess, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 2027.
- ¹⁴⁾ W. Siebert, *Pure Appl. Chem.* **59** (1987) 947, und zitierte Literatur.
- ¹⁵⁾ W. Siebert, *Angew. Chem.* **97** (1985) 924; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 943.
- ¹⁶⁾ A. J. Deeming, *Compr. Organomet. Chem.* **4** (1982) 447, und zitierte Literatur.
- ¹⁷⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55665, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.
- ¹⁸⁾ G. M. Sheldrick, SHELX76, *Program for Crystal Structure Determination*, Univ. of Cambridge 1976; SHELXS86, Univ. Göttingen 1986.

[240/91]