

(Borol)dicarbonylcobaltat-Ionen: Synthese, Struktur und Reaktivität^[3]

Gerhard E. Herberich*, Tobias Carstensen und Ulli Englert

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

Eingegangen am 6. April 1992

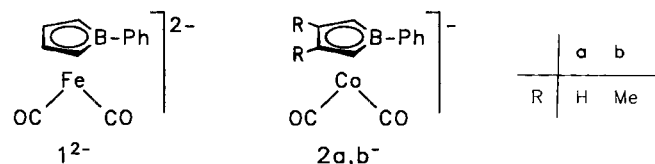
Key Words: (Borole)dicarbonylcobalt anions, methylation, protonation / (Boracyclopentenyl)dicarbonyl(phosphane)cobalt complexes, hydride abstraction / (Borole)dicarbonyl(phosphane)cobalt cation, hydride addition**Derivatives of Borole, XIX^[1]. – (Borole)dicarbonylcobaltate Ions: Synthesis, Structure, and Reactivity^[3]**

Reduction of the dinuclear (borole)carbonylcobalt complexes $[(3,4-R_2C_4H_2BPh)Co(CO)_2]_2$ (**3a**: R = H, **b**: R = Me) with Na/Hg in THF at $-30^\circ C$ affords the anions $[(3,4-R_2C_4H_2BPh)Co(CO)_2]^-$ (**2a**, **b**⁻) which can be isolated as $[Na([15]crown-5)]^+$ salts. The structural data of $PPh_4 \cdot 2a$ indicate a strong Co–C(CO) interaction and relatively weak cobalt-to-boron bonding. Methylation of the anions **2a**, **b**⁻ gives labile metal alkyl complexes $(3,4-R_2C_4H_2BPh)Co(CO)_2Me$ while protonation and subsequent addition of phosphanes afford boracyclo-

pentenyl complexes as e.g. $(C_4H_5BPh)Co(CO)_2(PMe_3)$ (**5a**). The latter reacts with Ph_3CBF_4 to give the salt $[(C_4H_4BPh)Co(CO)_2(PMe_3)]BF_4$ (**6** · BF_4). At $-80^\circ C$ cation **6**⁺ undergoes hydride addition at the carbonyl carbon to give the formyl species $(C_4H_4BPh)Co(CO)(CHO)(PMe_3)$ (**7**) which transforms to the hydride $(C_4H_4BPh)CoH(CO)(PMe_3)$ (**8**). At room temperature the same reaction produces **5a**. Deuteration studies show that the oxidative formation of **6**⁺ from **5a** and the formation of **5a** by addition of hydride to **6**⁺ are nonstereospecific processes.

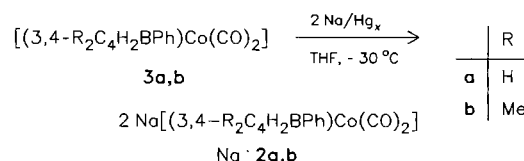
In der vielfältigen Chemie der (Borol)metall-Komplexe nehmen die (Borol)metallate einen wichtigen Platz ein. Man kennt Anionen mit Sandwich-Struktur wie die Borataferrocen-Ionen $[(CpFe(C_4H_4BR))]^-$ mit R = Me, Ph^[4] und die Bis(borol)cobaltat-Ionen $[(Co(C_4H_4BR)_2)]^-$ mit R = Me, Ph^[5], vereinzelt solche mit Halbsandwich-Struktur wie $[(C_4H_4BPh)Re(CO)_3]^-$ ^[6] und ferner einige 30-c-Tripeldecker-Anionen wie $[CpFe(\mu-C_4H_4BPh)Cr(CO)_3]^-$ ^[7].

Wie verhalten sich (Borol)metallate gegen einfache Elektrophile wie H^+ und MeI? Die Antwort auf diese Frage ist, wie wir in mehreren Arbeiten zeigen wollen, verschieden von System zu System. Das (Borol)dicarbonylferrat-Dianion $[(C_4H_4BPh)Fe(CO)_2]^{2-}$ (**1**²⁻)^[2] wird, wie jüngst mitgeteilt, durch H^+ und Ph_3SnCl am Fe-Atom elektrophil angegriffen. Hier in dieser Arbeit behandeln wir die zu **1**²⁻ isoelektronischen (Borol)dicarbonylcobaltat-Ionen **2a**, **b**⁻.

**Synthese der Anionen**

Die dehydrierende Komplexierung von 3-Borolenen mit $Co_2(CO)_8$ bietet den einfachsten Zugang zu (Borol)cobalt-Komplexen und liefert Komplexe des Typs $[(3,4-R_2C_4H_2BPh)Co(CO)_2]_2$ (**3a**: R = H^[8], **b**: R = Me). Diese Reaktion ist für **3a** bekannt; mit 3,4-Dimethyl-1-phenylborolen^[9] verläuft sie langsamer und mit schlechten Ausbeuten. Beide Komplexe **3a**, **b** zeigen *cis*-Konfiguration mit zwei verbrückenden und zwei terminalen Carbonyl-

Gruppen^[10]. Sie lassen sich an der Co–Co-Bindung oxidativ oder reaktiv spalten^[5]. Mit Natriumamalgam in THF bei $-30^\circ C$ ^[11] liefern sie rote Lösungen mit den (Borol)dicarbonylcobaltat-Ionen **2a**, **b**⁻, aus denen nach Komplexierung des Natrium-Ions mit [15]Krone-5 (im folgenden = L) pulverige, gelbgrüne Salze $[Na \cdot L] \cdot 2a$, **b** isoliert werden können. Durch Salzmetathese mit Tetraphenylphosphonium-chlorid kann auch das rote, kristalline Phosphonium-Salz $PPh_4 \cdot 2a$ gewonnen werden.



Die einfachen Natrium-Salze $Na \cdot 2a$, **b** zeigen im IR-Spektrum drei $\nu(CO)$ -Banden. Beim Übergang zu den Kronenether-Addukten $[Na \cdot L] \cdot 2a$, **b** und zu $PPh_4 \cdot 2a$ verschwindet die $\nu(CO)$ -Bande bei kleinster Wellenzahl. Dies bedeutet, daß bei den einfachen Natrium-Salzen in THF Kontakt-Ionenpaare im Gleichgewicht vorhanden sind^[12].

Struktur von $PPh_4 \cdot 2a$

Zur Charakterisierung der Struktur der Anionen des Typs **2**⁻ wurde eine Röntgenstrukturanalyse des Phosphonium-Salzes $PPh_4 \cdot 2a$ (Abb. 1 und Tab. 1) durchgeführt. Das Salz kristallisiert in klaren, roten Kristallen der Raumgruppe $P2_1/c$. Man findet ein Ionengitter; spezifische Wechselwirkungen zwischen Kation und Anion sind nicht erkennbar.

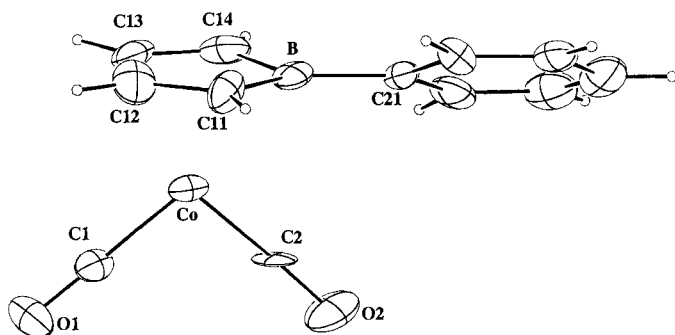


Abb. 1. Molekülstruktur des Anions von $\text{PPh}_4 \cdot 2\mathbf{a}$ mit Atomnummerierung. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°]: Co–C1 172(1), Co–C2 168(1), Co–B 221(1), Co–C11 214(1), Co–C12 200(1), Co–C13 205(1), Co–C14 216(1), C1–O1 116(1), C2–O2 118(1), C11–B 151(2), C11–C12 139(1), C12–C13 142(1), C13–C14 141(1), C14–B 157(2); C1–Co–C2 101.3(5), Co–C1–O1 178(1), Co–C2–O2 177(1), C11–B–C14 103(1), C11–B–C21 129(1), C14–B–C21 128(1)

Die Struktur des Anions $2\mathbf{a}^-$ läßt sich von der regulär tetraedrischen Anordnung der Carbonyl-Gruppen im d^{10} -Komplex $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ ableiten: Zwei Carbonyl-Liganden sind durch den Borol-Liganden ersetzt, wobei die Doppelbindungsregion des Borol-Rings die Stelle der CO-Gruppen einnimmt.

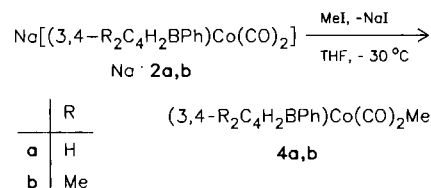
Die Abstände Co–C1 = 172(1) und Co–C2 = 168(1) pm der Carbonyl-Gruppen sind im Vergleich zu den Abständen in $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ (typisch 173–175 pm)^[13] bemerkenswert kurz und zeigen eine extrem starke Metall-CO-Wechselwirkung an.

Die Bindung des Cobalts an den Borol-Ring zeigt Besonderheiten. Der Abstand des Cobalt-Atoms von der Ringebene des Borols ist mit 170.5(10) pm auffällig lang; dieser Abstand beträgt für die äußeren Ringe im Tripeldeckerkomplex $\mu\text{-(C}_4\text{H}_4\text{BMe)}\text{-}[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_4\text{BMe})_2]$ 162.4 pm (Mittel)^[5]. Die azentrische Verschiebung („slip distorsion“) des Metalls vom geometrischen Schwerpunkt des Borol-Rings in Richtung auf C-3/4 ist mit 12.8 pm verhältnismäßig groß; sie beträgt z. B. für $(\text{C}_4\text{H}_4\text{BPh})\text{Fe}(\text{CO})_3$ 6.9 pm^[8]. Der Borol-Ligand ist entlang der Achse C-2/C-5 um 2.1° gefaltet, und zwar so, daß sich das B-Atom dem Co-Atom annähert, wohingegen in allen bisher bekannten Strukturen von (Borol)-metall-Komplexen die entgegengesetzte Faltung gefunden worden ist. Dadurch wird der Abstand Co–B auf 221(1) pm verkürzt; dennoch ist dieser Abstand immer noch etwas länger als im obengenannten Tripeldeckerkomplex (217.0 pm für die äußeren Liganden). Das Borol besitzt C–C-Bindungslängen [139(1)/142(1)/141(1) pm], die eine nur mäßige Rückbindung vom Metall in das LUMO des Borol-Liganden demonstrieren. Insgesamt ist die Bindung des Borol-Rings an das Metall durch die starke Wechselwirkung des Cobalt-Atoms mit den Carbonyl-Gruppen geschwächt.

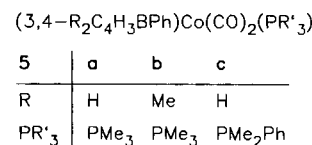
Reaktionen von $2\mathbf{a}, \mathbf{b}^-$ mit H^+ und MeI

Das Borataferrocen-Ion $[\text{CpFe}(\text{C}_4\text{H}_4\text{BPh})]^-$ wird am Metall protoniert und durch Methyljodid in 2/5-Stellung des Borol-Rings alkyliert^[14]. Dagegen reagieren die Anionen $2\mathbf{a},$

\mathbf{b}^- mit Methyljodid, genau wie von $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^-$ bekannt^[15], unter Alkylierung am Metall zu den thermolabilen Metall-Alkyl-Komplexen $(3,4\text{-R}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{BPh})\text{Co}(\text{CO})_2\text{Me}$ ($4\mathbf{a}, \mathbf{b}$). Diese Verbindungen wurden unter -30°C charakterisiert. Im ^{13}C -NMR-Spektrum gibt sich die Co-gebundene Methyl-Gruppe durch ein Quartett bei hohem Feld [$\delta = -17.3$ für $4\mathbf{a}$; vgl. $\delta = -23.4$ für $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Me}$ ^[16]] zu erkennen. Bei der thermischen Zersetzung werden hauptsächlich die Zweikernverbindungen $3\mathbf{a}, \mathbf{b}$ gebildet; für eine Wanderung der Methyl-Gruppe an den Ring wurden keine Hinweise gefunden.

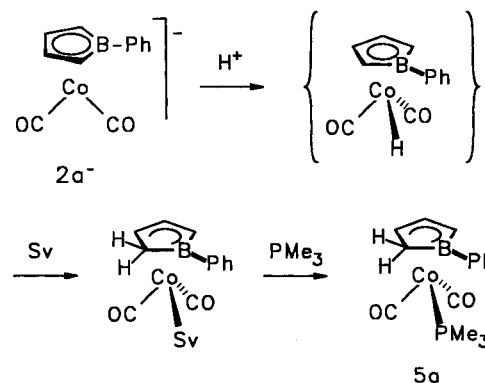


Die Protonierung der Anionen $2\mathbf{a}, \mathbf{b}^-$ mit $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ bei Raumtemperatur führt zu Zersetzung und liefert wieder hauptsächlich die Zweikernverbindungen $3\mathbf{a}, \mathbf{b}$. Beobachtet man die Reaktion bei tiefer Temperatur im ^1H -NMR-Experiment, so findet man eine Protonierung in der α -Stellung (C-2/5) des Borol-Liganden (Schema 1). Die entstehenden, durch das Solvens stabilisierten η^4 -Boracyclopentenyl-Komplexe sind thermolabil, können aber durch Phosphane als gut isolierbare η^4 -Boracyclopentenyl-Komplexe $5\mathbf{a} \text{--} \mathbf{c}$ abgefangen werden.



Der Gesamtzusammenhang suggeriert, daß die Protonierung primär am Metall erfolgt und anschließend das H-Atom an den Borol-Ring wandert. Tatsächlich wurde bei der Protonierung mit $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$ bei -30°C mit nachfolgendem Abfangen durch PMe_3 *endo*-5-D₁- $5\mathbf{a}$ erhalten, welches einen

Schema 1



Sv = THF, Me_2CO u. ä.

Deuterierungsgrad von 60% in der *endo*-5-Stellung und kein Deuterium in anderen Ringpositionen aufwies. Die Deuterierung erfolgt also stereospezifisch von der *endo*-Seite des Liganden, was als Argument für eine primäre Deuterierung am Metall gewertet werden kann.

Ein agostisches Isomer als Zwischenstufe bei der Wasserstoffverschiebung konnte nicht beobachtet werden. Bei dem verwandten Hydrid $\text{CpFeH}(\text{C}_4\text{H}_4\text{BPh})$ ist dagegen die Wasserstoffverschiebung zu einem agostischen Isomer ein schneller und reversibler Prozeß; die klassische Boracyclopentenyl-Struktur wird dort erst durch Zufügen eines Donors (*tert*-Butylisocyanid) zugänglich^[14].

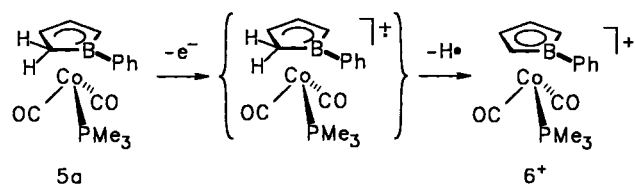
Hydrid-Abzug aus 5a

Zur Absicherung der oben getroffenen stereochemischen Aussage schien es wünschenswert, auch das Isotopomer *exo*-5-D₁-5a darzustellen und in die Untersuchung einzubeziehen. Dazu sollte 5a in wohlbekannter Weise^[17] zum Kation 6⁺ dehydriert werden und dann durch nucleophile D⁻-Addition^[20] in das gewünschte Isotopomer übergeführt werden.

Die Reaktion von 5a in CH_2Cl_2 mit Ph_3CBF_4 erfolgt trotz der sterischen Hinderung^[17b] durch die *B*-Phenyl-Gruppe bereits bei -50°C (!) und liefert unter Aufhellung von Orange nach Gelb das Salz $[(\text{C}_4\text{H}_4\text{BPh})\text{Co}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]\text{BF}_4$ ($6 \cdot \text{BF}_4$). Zudem liefert *endo*-5-D₁-5a (mit 60% Deuterierungsgrad) das Produkt 2-D₁-6 $\cdot \text{BF}_4$ mit nur noch 30% Deuterierungsgrad, mit anderen Worten, die Bindungen C-*endo*-5-H und C-*exo*-5-H haben im Verhältnis 1:1 reagiert.

Beide Befunde sind mit dem Mechanismus eines Hydrid-Abzugs nicht vereinbar, da dieser stereospezifisch aus der *exo*-Position erfolgt^[17a] und durch sterische Hinderung unterdrückt wird^[17b]. Dagegen kann die Bildung des Kations 6⁺ durch einen oxidativen ET-Mechanismus^[17c] erklärt werden (Schema 2). 5a wird primär zu einem Radikal-Kation 5a' oxidiert; dieses spaltet ein H-Atom aus dem CH_2 -Ringglied ab, und zwar unselektiv entweder aus der *Sendo*- oder der *Sexo*-Position, und geht so in 6⁺ über.

Schema 2



Dieser Mechanismus wird durch elektrochemische Untersuchungen an 5a und 6⁺ gestützt (Abb. 2). 5a läßt sich im Cyclovoltammogramm bis zu einem Potential von $E_p^k = -1.5$ V gg. GKE in CH_2Cl_2 nicht reduzieren, wird aber bei $E_p^a = 0.48$ V irreversibel oxidiert. Das Folgeprodukt dieser Oxidation wird – genau wie 6⁺ – bei $E_p^k = -0.65$ und -1.09 V irreversibel reduziert. Die anodische Oxidation von 5a in CH_2Cl_2 bei $E = 0.50$ V liefert 6⁺ mit einem Ladungsumsatz von 0.94 ± 0.08 F. Auch die Oxidation von

5a in CH_2Cl_2 mit $[\text{FeCp}_2]\text{BF}_4$ ($E_{1/2} = 0.40$ V für $\text{FeCp}_2^{+/0}$) ergibt bei -30°C $6 \cdot \text{BF}_4$ (66% Ausbeute) und Ferrocen.

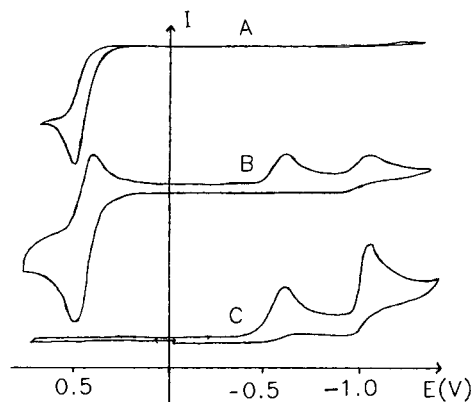
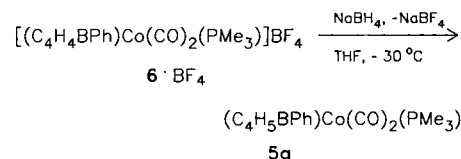


Abb. 2. Cyclische Voltammogramme. (A) Versuch der Reduktion von 5a und nachfolgende Oxidation von 5a. (B) Weitgehend irreversible Oxidation von 5a mit nachfolgender Reduktion des Folgeprodukts. (C) Zum Vergleich die irreversible Reduktion von 6⁺

In der Reaktion mit 5a wirken das Ferricenium-Ion und das Trityl-Ion ($E_{1/2} = 0.331$ V für $\text{Ph}_3\text{C}^+/\text{PhC}_3$ ^[19]) also nicht als Dehydrierungsagentien, sondern als Ein-Elektronen-Oxidationsmittel. Die angegebenen Redoxpotentiale würden zwar unter Gleichgewichtsbedingungen für die Oxidation von 5a nicht ausreichen, jedoch wird die Oxidation durch die irreversible Folgereaktion ermöglicht.

Hydrid-Addition an 6⁺

Das Kation 6⁺ reagiert mit NaBH_4 oder LiBHET_3 in THF bei -30°C zum Neutralkörper 5a. Ein Überschuß an Hydrid ist dabei zu vermeiden.

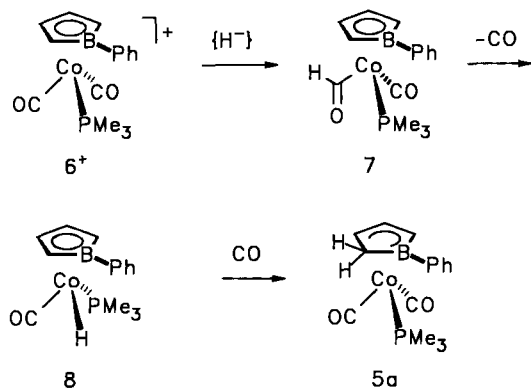


Derartige nucleophile Additionen erfolgen in aller Regel stereospezifisch von der *exo*-Seite her^[20]. Auch hier ergibt sich bei der Umsetzung mit den entsprechenden deuterierten Verbindungen NaBD_4 und LiBDEt_3 jedoch eine Überraschung. Das Produkt D₁-5a ist eine 1:1-Mischung aus den beiden Isotopomeren *endo*-5-D₁-5a und *exo*-5-D₁-5a; die nucleophile Addition erfolgt völlig unselektiv!

Der Verlauf der Reaktion konnte mit Hilfe von Tieftemperatur-NMR-Spektren aufgeklärt werden. Gibt man in eine Lösung von $6 \cdot \text{BF}_4$ in CD_2Cl_2 bei -80°C ein Äquivalent LiBHEt_3 , so beobachtet man zunächst den Formyl-Komplex 7 [$\delta(^1\text{H}) = 12.85$, $^3J_{\text{PH}} = 4.1$ Hz]^[21] neben dem klassischen Hydrido-Komplex 8 [$\delta(^1\text{H}) = -14.71$, $^2J_{\text{PH}} = 73$ Hz; vgl. $\delta(^1\text{H}) = -11.7$ für $\text{CpFeH}(\text{CO})_2$ ^[22a] und $\delta(^1\text{H}) = -10.98$, $^2J_{\text{PH}} = 40.5$ Hz, für $\text{CoH}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]$ ^[22b]]. Oberhalb von -60°C verschwindet 7. Die Signale von 8 zeigen oberhalb von -50°C eine Linienverbreiterung. Bei -30°C erscheint das Signal des hydridischen Wasserstoffs

nur noch als verbreitertes Singulett mit einer Halbwertsbreite $w_{1/2} = 20$ Hz, die $^2J_{\text{PH}}$ -Kopplung ist nicht mehr erkennbar; dies deutet auf eine hohe intermolekulare Beweglichkeit des hydridischen Wasserstoffs.

Schema 3



Primär erfolgt der nucleophile Angriff des Hydrids also am Carbonyl-C-Atom unter Ausbildung von **7**, welches dann über die hydridische Zwischenstufe **8** zerfällt und letztlich **5a** bildet. Für derartige Zerfallswege werden radikalische Mechanismen diskutiert, was den Verlust der Stereoselektivität erklärt^[23].

Spektren und Konstitution

Für die hier beschriebenen (Borol)metall-Komplexe ist die Interpretation des Spektrenmaterials weitgehend trivial. Schwieriger war die Analyse der komplexen Spinsysteme von **5a–c**, die durch hochaufgelöste 300-MHz- ^1H -NMR-Spektren, Einstrahllexperimente sowie iterative Spektrensimulation aufgeklärt werden konnten. Das Hauptproblem war die Unterscheidung der *endo*-5- und *exo*-5-Atome von **5a–c** in den IR- und ^1H -NMR-Spektren.

Cyclopentadien- und Cyclohexadienyl-Liganden zeigen für die C–H_{endo}-Bindung Valenzschwingungen im Bereich 2850–2980 und für die C–H_{exo}-Bindung bei 2745–2830 cm^{-1} ; die $\nu(\text{CH}_{\text{exo}})$ -Bande zeichnet sich dabei durch eine ungewöhnlich langwellige Lage mit oft stark erhöhter Intensität aus^[18]. Bei boracarbo-cyclischen Liganden ist dieses Phänomen abgeschwächt ebenfalls beobachtet worden^[24]. Für **5a** findet man die stärkste C–H-Valenzschwingungsbande bei 2796 cm^{-1} , die wir also der C–H_{exo}-Bindung zuordnen. Für *endo*-5-D₁-**5a** ist diese Bande nach 2815 cm^{-1} verschoben, und gleichzeitig tritt eine scharfe Bande $\nu(\text{CD}_{\text{endo}}) = 2173$ cm^{-1} auf, was in grober Näherung^[25] $\nu(\text{CH}_{\text{endo}}) \approx 2955$ cm^{-1} entspricht. Im Gemisch von *endo*-5-D₁-**5a** und *exo*-5-D₁-**5a** werden weitere $\nu(\text{CD})$ -Banden bei 2104 und 2072 cm^{-1} gefunden [entsprechend $\nu(\text{CH}) \approx 2861$ und 2821 cm^{-1}], die in den Bereich von C–D_{exo}-Schwingungen fallen. Eine Bande von **5a** bei 2926 ist nach 2918 cm^{-1} verschoben und geschwächt; diese Bande ist also die $\nu(\text{CH}_{\text{endo}})$ -Valenzschwingung. Da beide Isotopomere nicht mit hoher Isotopenreinheit zugänglich waren, ist die Basis der hier getroffenen Zuordnungen allerdings schmal.

Schließlich beobachtet man im ^1H -NMR-Spektrum von **5a** für das CH₂-Ringglied zwei Multipletts bei $\delta = 2.18$ und 1.67. In der 60proz. Probe von *endo*-5-D₁-**5a** hat das Multiplett bei $\delta = 2.18$ geringe Intensität und ist daher *endo*-5-H von **5a** zuzuordnen.

Schlußbemerkung

Die (Borol)dicarbonylcobalt-Ionen **2a**, **b**[−] sind an den Grenzen der präparativen Zugänglichkeit. Die Röntgenstrukturanalyse von $\text{PPh}_4 \cdot \mathbf{2a}$ zeigt einerseits eine extrem starke Co–CO-Wechselwirkung und andererseits eine schwache Borol-Metall-Bindung.

Bei der Protonierung der Anionen weicht das System durch Verschiebung des hydridischen H-Atoms an die 2-Position des Borol-Rings aus. Die so gebildeten Boracyclopentenyl-Komplexe werden als Phosphan-Komplexe **5a–c** faßbar. Vermutete Zwischenstufen wie das klassische Hydrid mit Co–H-Bindung (analog **4a**, **b**) als primäres Protonierungsprodukt können nicht beobachtet werden. Im Komplex **8** ist dagegen das klassische Hydrid durch den Phosphan-Liganden soweit stabilisiert, daß es direkt beobachtet werden kann.

Daß die Dehydrierung von **5a** und ebenso die Hydridierung von **6**⁺ nicht den wohlbekannten Mechanismen von stereospezifischem Hydrid-Abzug und stereospezifischer Hydrid-Addition folgen, war überraschend, aber nicht ohne Präzedenzfälle.

Diese Arbeit wurde durch die *Deutsche Forschungsgemeinschaft*, die *Volkswagen-Stiftung* und den *Fonds der Chemischen Industrie* großzügig gefördert. T.C. dankt der *Stiftung Stipendien-Fonds des Verbandes der Chemischen Industrie* für die Gewährung eines Doktorandenstipendiums.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Stickstoff als Schutzgas mit wasser- und sauerstofffreien Lösungsmitteln durchgeführt. Aluminiumoxid zur Chromatographie (Woelm, N-Super O) wurde bei 300 °C ausgeheizt und unter Stickstoff mit 7% sauerstofffreiem Wasser desaktiviert. – NMR-Spektren, wenn nicht anders vermerkt: WP-80 PFT (^1H , 80 MHz) und WH-270 PFT [^{13}C , 67.88 MHz, in Klammern Multiplizität, Kopplungskonstante(n) in Hz, Zuordnung], Bruker; NM-PS-100 (^{11}B , 32.08 MHz), Jeol; ferner Varian VXRD 300 (^1H , 300 MHz; ^{11}B , 96.23 MHz; ^{13}C , 75.43 MHz; ^{31}P , 125.70 MHz). – MS: Varian MAT CH-5-DF (nominelle Elektronenenergie 70 eV). – IR: Gitterspektrometer 842, Perkin Elmer, FTIR 1720 X, Perkin-Elmer. – Cyclovoltammetrische Messungen: Programmgeber Modell 175, Potentiostat Modell 173, jeweils von PAR. Die Cyclovoltammogramme wurden in einer Zelle mit einer Pt-Inlay-Elektrode als Arbeitselektrode, einer Pt-Hilfselektrode und einer gesättigten Kalomel-Elektrode (GKE) als Bezugslektrode gemessen, die gegen Ferrocen/Ferricenium kalibriert wurde [$E(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = 0.400$ V gg. GKE]; die Lösungen waren ca. 10^{-3} M an elektroaktiver Substanz und ca. 0.1 M an Leitsalz $[\text{NBu}_4]\text{PF}_6$ (TBAH).

Di-μ-carbonyl-dicarbonylbis[η⁵-(3,4-dimethyl-1-phenylborol)]dicobalt(Co–Co) (3b): Zu 6.45 g (18.9 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in 100 ml Hexan gibt man 12.68 g (75.5 mmol) 3,4-Dimethyl-3-borolen^[9] und erhitzt 72 h unter Rückfluß. An der Kolbenwand setzt sich ein dunkelroter Feststoff ab, der abfiltriert und mit Hexan gewaschen

wird. Der Rückstand wird in einer Soxhlet-Apparatur mit 150 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Durch Einengen der roten CH_2Cl_2 -Lösung, Filtrieren und Trocknen im Hochvak. erhält man 2.15 g (20%) **3b** als rotes, luftbeständiges Pulver; Schmp. 223 °C (Zers.), unlöslich in Hexan, wenig löslich in CH_2Cl_2 . — $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 7.74\text{--}7.81$ (m, 4 H_o), 7.33–7.41 (m, 4 $\text{H}_m + 2\text{H}_p$), 3.94 (s, 2 2-/5-H), 1.74 (s, 2 3-/4-Me). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$): $\delta = 227.5$ (4 CO), 140.8 (2 C_i), 136.2 (4 C_o), 130.0 (2 C_p), 128.2 (4 C_m), 122.9 (2 C-3/4), 87.9 (2 C-2/5), 13.4 (2 3-/4-Me). — IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO}) = 2015$ vs, 1998 m, 1828 cm^{-1} s.

Natrium-[dicarbonyl $\{\eta^5$ -(1-phenylborol)]cobaltat ($\text{Na} \cdot \mathbf{2a}$): Zu 641 mg (1.26 mmol) **3a** in 50 ml THF gibt man bei -30°C 2 ml Natriumamalgame (0.7%, 8 mmol) und rührt, bis im IR-Spektrum die $\nu(\text{CO})$ -Banden des Edukts (2057, 2013 und 1857 cm^{-1}) verschwunden sind (ca. 2 h). Das überschüssige Natriumamalgame wird abfiltriert und das Filtrat in die folgenden Versuche eingesetzt. — IR (THF): $\nu(\text{CO}) = 1933$ vs, 1866 s und 1851 cm^{-1} s.

Natrium-[dicarbonyl $\{\eta^5$ -(3,4-dimethyl-1-phenylborol)]cobaltat ($\text{Na} \cdot \mathbf{2b}$): Zu 385 mg (0.68 mmol) **3b** in 50 ml THF gibt man bei -30°C 2 ml Natriumamalgame (0.8%, 9 mmol) und rührt, bis im IR-Spektrum die $\nu(\text{CO})$ -Banden des Edukts (2015, 1998, 1830 cm^{-1}) verschwunden sind (ca. 20 h). Das überschüssige Natriumamalgame wird abfiltriert und das Filtrat in die folgenden Versuche eingesetzt. — IR (THF): $\nu(\text{CO}) = 1918$ vs, 1880 w, 1858 m, 1843 cm^{-1} s.

[[15]Krone-5)natrium]-[dicarbonyl $\{\eta^5$ -(1-phenylborol)]cobaltat ($[\text{Na} \cdot \text{L}] \cdot \mathbf{2a}$): Zu einer Lösung von 1.65 mmol $\text{Na} \cdot \mathbf{2a}$ in THF gibt man 1.65 mmol Kronenether [15]Krone-5 und rührt 15 min bei Raumtemp. Dann entfernt man das Lösungsmittel im Hochvak. und rührt das zurückbleibende rote Öl 2 h mit 10 ml Diethylether. Abfiltrieren und Trocknen im Hochvak. ergibt 553 mg (67%) $[\text{Na} \cdot \text{L}] \cdot \mathbf{2a}$ als gelbgrünes, sehr luftempfindliches Pulver; Zers.-P. 105–106 °C, löslich in THF, unlöslich in Hexan und Et_2O . — $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 7.55\text{--}7.67$ (m, 2 H_o), 7.05 bis 7.23 (m, 2 $\text{H}_m + \text{H}_p$), 4.78 (m, $N = 6.3$ Hz^[26], 3-/4-H), 3.77 (m, $N = 6.3$ Hz, 2-/5-H), 3.62 (s, 20H, L). — $^{11}\text{B-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 15.2$. — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}/\text{Aceton}$): $\delta = 215.8$ (s, 2 CO), 146.7 (s, C_i), 135.0 (dt, 155, 7, 2 C_o), 127.2 (dd, 155, 6, 2 C_m), 125.4 (dt, 157, 6, C_p), 87.6 (dm, 163, C-3/4), 79.0 (d br, C-2/5), 69.4 (t, 143, 10 CH_2O). — IR (THF): $\nu(\text{CO}) = 1938$ vs, 1867 cm^{-1} vs.

$\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{BCoNaO}_7$ (498.1) Ber. C 53.04 H 5.87
Gef. C 53.20 H 5.78

Tetraphenylphosphonium-[dicarbonyl $\{\eta^5$ -(1-phenylborol)]cobaltat ($\text{PPh}_4 \cdot \mathbf{2a}$): Zu 1.62 mmol $\text{Na} \cdot \mathbf{2a}$ in 40 ml THF gibt man bei Raumtemp. 662 mg (1.66 mmol) Tetraphenylphosphoniumchlorid und rührt 5 h bei Raumtemp. Dann filtriert man vom ausgefallenen NaCl ab, engt das Filtrat im Hochvak. auf ca. 10 ml ein und fällt das Produkt durch Zugabe von 50 ml Hexan aus. Kristallisation durch Lösen in THF und Überschichten mit Et_2O ergibt 804 mg (84%) $\text{PPh}_4 \cdot \mathbf{2a}$, rote, wenig luftempfindliche Kristalle; Zers.-P. 118 °C. — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 7.47\text{--}8.11$ (m, 4 PPh + 2 H_o), 6.97–7.21 (m, 2 $\text{H}_m + \text{H}_p$), 4.68 (m, $N = 6.0$ Hz^[26], 3-/4-H), 3.75 (m, $N = 6.0$ Hz, 2-/5-H). — $^{11}\text{B-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 15.4$. — IR (THF): $\nu(\text{CO}) = 1935$ vs, 1867 cm^{-1} vs.

[[15]Krone-5)natrium]-[dicarbonyl $\{\eta^5$ -(3,4-dimethyl-1-phenylborol)]cobaltat ($[\text{Na} \cdot \text{L}] \cdot \mathbf{2b}$): Zu 1.46 mmol $\text{Na} \cdot \mathbf{2b}$ in 50 ml THF gibt man 1.46 mmol [15]Krone-5 und rührt 10 min bei Raumtemp. und entfernt dann das Solvens im Hochvak. Das zurückbleibende rote Öl wird 10 h mit 10 ml Et_2O gerührt. Durch Abfiltrieren und Trocknen im Hochvak. erhält man 409 mg (53%) $[\text{Na} \cdot \text{L}] \cdot \mathbf{2b}$ als feines, gelbgrünes, sehr luftempfindliches Pulver; Zers.

125–130 °C, löslich in THF, wenig löslich in Et_2O . — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = 7.35\text{--}7.60$ (m, 2 H_o), 6.85–7.15 (m, 2 $\text{H}_m + \text{H}_p$), 3.67 (s, 2-/5-H), 3.59 (s, 20H, L), 2.01 (s, 3-/4-Me). — $^{11}\text{B-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = 14.5$. — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}/\text{THF}$): $\delta = 134.9$ (d, 159, 2 C_o), 126.6 (d, 152, 2 C_m), 124.6 (d, 154, C_p), 104.1 (s, C-3/4), 81.5 (d br, C-2/5), 69.6 (t, 143, 10 CH_2O), 17.0 (q, 124, 3-/4-Me). — IR (THF): $\nu(\text{CO}) = 1925$ vs, 1858 cm^{-1} vs.

$\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{BCoNaO}_7$ (526.2) Ber. C 54.45 H 6.27
Gef. C 54.78 H 6.32

Dicarbonylmethyl $\{\eta^5$ -(1-phenylborol)]cobalt (**4a**): Zu 0.99 mmol $\text{Na} \cdot \mathbf{2a}$ in 25 ml THF gibt man bei -40°C 70 μl (159 mg, 1.1 mmol) Iodmethan und rührt 4 h, wobei die Lösung tiefrot wird. Man entfernt das Lösungsmittel bei -30°C im Hochvak., nimmt den Rückstand in Et_2O auf, filtriert die Lösung bei -30°C durch Kieselgur und engt auf etwa 5 ml ein. Überschichten mit 15 ml Pentan und Kühlen auf -70°C ergibt 110 mg (40%) **4a** als wachsartigen, dunklen Feststoff; bereits bei -70°C langsame Zersetzung. — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$, -40°C): $\delta = 7.65\text{--}7.78$ (m, 2 H_o), 7.26–7.34 (m, 2 $\text{H}_m + \text{H}_p$), 5.79 (m, $N = 6.5$ Hz^[26], 3-/4-H), 4.07 (m, $N = 6.5$ Hz, 2-/5-H), 0.45 (s, CoMe). — $^{11}\text{B-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$, -50°C): $\delta = 24.7$. — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}/\text{THF}$, -50°C): $\delta = 209.5$ (s, 2 CO), 142.3 (s, C_i), 135.9 (d, 156, 2 C_o), 129.6 (d, 159, C_p), 128.5 (d, 155, 2 C_m), 101.2 (dm, 170, C-3/4), 85.1 (d, 160, C-2/5), -17.3 (q, 139, CoMe). — IR (THF): $\nu(\text{CO}) = 2059$ vs, 2018 vs, 1985 cm^{-1} m.

Dicarbonyl $\{\eta^5$ -(3,4-dimethyl-1-phenylborol)]methylcobalt (**4b**): Wie bei **4a** erhält man aus 1.36 mmol $\text{Na} \cdot \mathbf{2b}$ und 100 μl (227 mg, 1.6 mmol) MeI 260 mg (64%) **4b** als zersetzliche, schwarze Kristalle; Zers. ca. -30°C . — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$, -30°C): $\delta = 7.60\text{--}7.73$ (m, 2 H_o), 7.22–7.33 (m, 2 $\text{H}_m + \text{H}_p$), 3.86 (s, 2-/5-H), 2.02 (s, 3-/4-Me), 0.34 (s, CoMe). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}/\text{THF}$, -70°C): $\delta = 206.1$ (s, 2 CO), 135.9 (s, C_i), 135.7 (d, 155, 2 C_o), 129.4 (d, 159, C_p), 128.4 (d, 157, 2 C_m), 117.9 (s, C-3/4), 86.0 (d br, 161, C-2/5), 14.4 (q, 127, 3-/4-Me), -13.3 (q, 138, CoMe). — IR (THF): $\nu(\text{CO}) = 2051$ vs, 2009 vs, 1998 cm^{-1} s.

Dicarbonyl $\{\eta^4$ -(1-phenyl-1-bora-3-cyclopenten-2-yl)](triorganylphosphan)cobalt-Komplexe (**5a–c**): Zu 2.00 mmol $\text{Na} \cdot \mathbf{2a}$, **b** in 50 ml THF gibt man bei -40°C 2 mmol $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ und rührt 15 min. Dann gibt man 2 mmol Phosphan zu und läßt die Lösung innerhalb von 15 h auf Raumtemp. kommen. Man entfernt das THF im Hochvak. und extrahiert den roten Rückstand erschöpfend mit Hexan. Die vereinigten Extrakte werden mit Hexan an wenig Aluminiumoxid (Fritte, 3 cm weit, 5 cm hoch mit Al_2O_3 belegt) chromatographiert. Aus dem orangefarbenen Eluat kristallisiert man das Produkt durch Einengen und Kühlen.

a) **5a**: Orangefarbene, luftstabile Kristallnadeln (60%); Schmp. 57 °C, Zers. 85 °C. — $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.83\text{--}7.91$ (m, 2 H_o), 7.22–7.32 (m, 2 $\text{H}_m + \text{H}_p$); $\text{C}_4\text{H}_5\text{B}$: 5.46 (dddd, 3-H), 4.75 (ddd, 2-H), 3.66 (dddd, 4-H), 2.18 (dddd, *endo*-5-H), 1.67 (dddd, *exo*-5-H), $^3J_{2,3} = 3.98$, $^4J_{2,4} = 2.01$, $^3J_{3,4} = 3.15$, $^4J_{3,\text{endo}} = ^4J_{3,\text{exo}} = 0.84$, $^3J_{4,\text{endo}} = 2.04$, $^3J_{4,\text{exo}} = 2.01$, $^2J_{\text{endo},\text{exo}} = 15.48$, $^3J_{\text{P},2} = 2.25$, $^3J_{\text{P},3} = 2.03$, $^3J_{\text{P},4} = 4.03$, $^3J_{\text{P},\text{endo}} = 2.30$, $^3J_{\text{P},\text{exo}} = 8.29$; 0.64 (d, $^2J_{\text{P,H}} = 9.40$ Hz, PM_{e_3}). — $^{11}\text{B-NMR}$ (96.23 MHz, C_6D_6): $\delta = 30.0$. — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 205.9$ (s, 2 CO), 135.7 (dt, 156, 6.5, 2 C_o), 128.9 (C_p) und 127.9 (2 C_m) (nur im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum gemessen), 96.1 (d, 163, C-3), 80.4 (d br, 154, C-2), 70.4 (dd, 161, $^2J_{\text{P,C}} = 6$ Hz, C-4), 31.1 (t br, 121, C-5), 18.9 (qd, 129, $^1J_{\text{P,C}} = 27.4$ Hz, PM_{e_3}). — $^{31}\text{P-NMR}$ (121.42 MHz, C_6D_6): $\delta = 10.26$. — IR (Hexan): $\nu(\text{CO}) = 2003$ s, 1951 cm^{-1} s. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3035$ w, 2968 w, 2925 w, 2849 w, 2796 w, 1978 vs, 1930 vs, 1587 w, 1426 m, 1416 m, 1381 m,

1354 m, 1321 m, 1303 s, 1285 s, 1233 m, 1165 w, 948 s, 838 m, 754 w, 745 w, 734 w, 714 w, 696 m, 676 w, 584 w, 535 cm⁻¹ m.

C₁₅H₁₉BCoO₂P (332.0) Ber. C 54.26 H 5.77
Gef. C 54.14 H 5.69

b) **5b**: Orangefarbene, luftstabile Kristallnadeln (34%); Schmp. 86 °C, Zers. 125 °C. — ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 7.88–7.91 (m, 2H_o), 7.25–7.33 (m, 2H_m + H_p); 3,4-Me₂C₄H₃B: 4.53 (d, ³J_{P,2} = 6.7 Hz, 2-H), 2.34 (dd, ²J_{Sendo,Sexo} = 15.1, ³J_{P,Sendo} = 5.0 Hz, endo-5-H), 2.04 (s, 4-Me), 1.77 (dd, ²J_{Sexo,Sendo} = 15.1, ³J_{P,Sexo} = 16.1 Hz, exo-5-H), 1.72 (d, ⁴J_{P,H} = 6.7 Hz, 3-Me); 0.63 (d, ³J_{P,H} = 8.7 Hz, PMe₃). — ¹¹B-NMR (C₆D₆): δ = 25.3. — ¹³C{¹H}-NMR (75.43 MHz, C₆D₆): δ = 135.78 (2 C_o), 128.82 (C_p), 114.56 (C-3), 86.60 (C-2), 86.16 (C-4), 39.70 (C-5), 22.68 (3-Me), 19.42 (d, ¹J_{P,C} = 26.2 Hz, PMe₃), 16.83 (4-Me). — IR (Pentan): ν(CO) = 1986 s, 1941 cm⁻¹ vs.

C₁₇H₂₃BCoO₂P (360.1) Ber. C 56.70 H 6.44
Gef. C 56.53 H 6.48

c) **5c**: Rotes, luftempfindliches Öl (35%). — ¹H-NMR (80 MHz, C₆D₆): δ = 7.65–7.80 (m, 4H_o), 7.01–7.37 (m, 4H_m + 2H_p); C₄H₃B: 5.39 (dddd, 3-H), 4.75 (ddd, 2-H), 3.66 (dddd, 4-H), 2.18 (dddd, endo-5-H), 1.67 (dddd, exo-5-H), ³J_{2,3} = 3.9, ⁴J_{2,4} = 2.1, ³J_{3,4} = 3.3, ⁴J_{3,Sendo} = ⁴J_{3,Sexo} = 0.8, ³J_{4,Sendo} = 2.1, ³J_{4,Sexo} = 1.7, ²J_{Sendo,Sexo} = 15.7, ³J_{P,2} = 2.1, ³J_{P,3} = 2.0, ³J_{P,4} = 4.05, ³J_{P,Sendo} = 2.1, ³J_{P,Sexo} = 9.2; 1.08 (d, ²J_{P,H} = 8.6 Hz, PMe), 1.04 (d, ²J_{P,H} = 8.7 Hz, PMe). — ¹¹B-NMR (C₆D₆): δ = 31.7. — ¹³C-NMR (C₆D₆/C₆H₆): δ = 207.0 (s, 2 CO); 140.5 (s, BC_i), 138.4 (d, ¹J_{P,C} = 38 Hz, PC_i), 135.8 (d, 150, 2 C_o), 129.5 (2 C_o), 129.3 (C_p), 129.0 (C_p), 128.8 (2 C_m) und 127.9 (2 C_m) (nur im ¹³C{¹H}-Spektrum gemessen), 96.9 (d, 167, C-3), 81.3 (d, 156, C-2), 71.5 (dd, 163, ²J_{P,C} = 5 Hz, C-4), 31.2 (t, 121, C-5), 18.4 und 17.9 (jeweils qd, 130, ¹J_{P,C} = 25 Hz, PMe). — IR (Hexan): ν(CO) = 2003 s, 1950 cm⁻¹ s.

[Dicarbonyl{η⁵-(1-phenylborol)}(trimethylphosphan)cobalt]-tetrafluoroborat (6 · BF₄): Zu 134 mg (0.40 mmol) **5a** in 25 ml CH₂Cl₂ gibt man bei –50 °C 133 mg (0.40 mmol) Ph₃CBF₄ und rührt 1 h. Man läßt die Temperatur auf Raumtemp. steigen und engt die Lösung im Hochvak. auf ca. 3 ml ein. Das Produkt wird durch Zugabe von 20 ml Et₂O ausgefällt, abfiltriert und mit 3 × 10 ml Et₂O gewaschen. Man erhält so 146 mg (87%) **6 · BF₄** als blaßgelbes Pulver; Zers.-P. 148 °C, löslich in CH₂Cl₂, unlöslich in Et₂O. — ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 7.99–8.02 (m, 2H_o), 7.40–7.49 (m, 2H_m + H_p), 6.64 (m, N + ³J_{P,H} = 6.8 Hz^[26], 3-/4-H), 5.06 (m, N + ³J_{P,H} = 9.5 Hz, 2-/5-H), 2.00 (d, ²J_{P,H} = 12.2 Hz, PMe₃). — ¹¹B-NMR ([D₆]Aceton): δ = 27.5 (C₄H₄B), –0.6 (BF₄). — ¹³C-NMR ([D₆]Aceton/Aceton): δ = 199.0 (s, 2 CO), 137.1 (dt, 157, 7, 2 C_o), 131.8 (dt, 162, 8, C_p), 129.2 (dd, 159, 7, 2 C_m), 106.5 (dm, 176, C-3/4), 87.6 (d br, 163, C-2/5), 19.1 (qd, 132, ¹J_{P,C} = 35 Hz, PMe₃). — IR (CH₂Cl₂): ν(CO) = 2096 s, 2064 cm⁻¹ vs.

C₁₅H₁₈B₂CoF₄O₂P (417.8) Ber. C 43.12 H 4.34
Gef. C 43.00 H 4.40

Hydrierung von **6 · BF₄**: Zu einer Suspension von 350 mg (0.84 mmol) **6 · BF₄** in 20 ml THF gibt man bei –30 °C 0.85 ml 1 M LiBHET₃ (in THF) und rührt 15 min, wobei das Edukt vollständig in Lösung geht. Man entfernt das Solvens im Hochvak., extrahiert den roten, öligen Rückstand mit Pentan und filtriert die vereinigten Extrakte durch Al₂O₃ (2 cm hoch). Einengen und Kristallisation bei –30 °C ergibt 205 mg (73%) **5a**.

Strukturbestimmung von PPH₄ · **2a**: C₃₆H₂₉BCoO₂P, Formelmasse 594.35 g mol⁻¹, monoklin, Raumgruppe P2₁/c (Nr. 14), a = 1167.2(3), b = 985.3(4), c = 2656.5(9) pm, β = 94.88(2)°; V = 3.044(3) nm³; Z = 4; d_{ber.} = 1.2968 g cm⁻³; μ = 6.42 cm⁻¹. Enraf-Nonius-CAD4-Vierkreisdiffraktometer, Mo-K_α-Strahlung (λ = 70.93 pm), Graphitmonochromator. Messung bei Raumtemp. im

Tab. 1. Atomkoordinaten und Temperaturkoeffizienten von PPH₄ · **2a**. Die Temperaturfaktoren sind in der Form ihrer isotropen Äquivalente angegeben [10⁴ pm²]. Die anisotrop verfeinerten Atome besitzen äquivalente isotrope Temperaturfaktoren der Form: B_{eq} = 4/3 · [a²β₁₁ + b²β₂₂ + c²β₃₃ + ac(cos β)β₁₃]. Mit * versehene Atome wurden isotrop verfeinert

Atom	x	y	z	B _{eq}
Co	0.2033 (1)	0.2142 (1)	0.59551 (5)	3.37 (3)
P	0.2649 (2)	0.3818 (3)	0.8724 (1)	2.84 (7)
O1	0.1601 (6)	0.4353 (7)	0.5258 (3)	6.6 (2)
O2	0.0651 (6)	0.2948 (8)	0.6740 (3)	7.9 (2)
C1	0.1751 (7)	0.3455 (9)	0.5535 (3)	3.6 (3)
C2	0.1230 (7)	0.2590 (9)	0.6424 (4)	3.9 (3)
C11	0.3680 (8)	0.128 (1)	0.6182 (3)	4.6 (3)
C12	0.3394 (8)	0.131 (1)	0.5662 (4)	5.4 (3)
C13	0.2415 (9)	0.049 (1)	0.5528 (4)	5.9 (3)
C14	0.197 (1)	–0.005 (1)	0.5962 (4)	6.2 (3)
C21	0.2724 (7)	0.0108 (9)	0.6992 (3)	2.9 (3)
C22	0.1694 (8)	–0.0220 (9)	0.7187 (4)	5.3 (3)
C23	0.1598 (9)	–0.059 (1)	0.7691 (4)	6.0 (3)
C24	0.2540 (9)	–0.057 (1)	0.8032 (4)	6.5 (4)
C25	0.3604 (9)	–0.0283 (9)	0.7855 (4)	5.3 (3)
C26	0.3684 (8)	0.0052 (9)	0.7343 (3)	4.2 (3)
C31	0.2591 (7)	0.5244 (9)	0.9124 (3)	2.6 (2) *
C32	0.1552 (8)	0.6018 (9)	0.9124 (3)	3.9 (3) *
C33	0.1519 (8)	0.718 (1)	0.9415 (3)	4.8 (3) *
C34	0.2500 (7)	0.761 (1)	0.9694 (3)	4.2 (3) *
C35	0.3512 (7)	0.6888 (9)	0.9700 (3)	3.9 (3) *
C36	0.3549 (7)	0.5700 (9)	0.9408 (3)	2.9 (2) *
C41	0.1311 (7)	0.289 (1)	0.8726 (3)	2.9 (2) *
C42	0.0924 (7)	0.261 (1)	0.9186 (3)	4.2 (3) *
C43	–0.0091 (8)	0.180 (1)	0.9204 (4)	5.3 (3) *
C44	–0.0625 (8)	0.137 (1)	0.8753 (3)	4.6 (3) *
C45	–0.0255 (8)	0.168 (1)	0.8301 (4)	5.0 (3) *
C46	0.0742 (7)	0.2461 (9)	0.8277 (3)	4.1 (3) *
C51	0.3809 (7)	0.2707 (9)	0.8920 (3)	2.5 (2) *
C52	0.4926 (7)	0.306 (1)	0.8837 (3)	4.2 (3) *
C53	0.5848 (8)	0.218 (1)	0.8975 (3)	4.1 (3) *
C54	0.5635 (8)	0.098 (1)	0.9198 (3)	4.0 (3) *
C55	0.4543 (7)	0.064 (1)	0.9294 (3)	4.5 (3) *
C56	0.3613 (8)	0.1477 (9)	0.9173 (3)	3.2 (2) *
C61	0.2879 (7)	0.4355 (9)	0.8113 (3)	2.7 (2) *
C62	0.2818 (7)	0.5718 (9)	0.7964 (3)	3.5 (2) *
C63	0.2993 (8)	0.611 (1)	0.7473 (3)	4.9 (3) *
C64	0.3276 (8)	0.515 (1)	0.7134 (4)	5.0 (3) *
C65	0.3333 (8)	0.376 (1)	0.7259 (3)	4.4 (3) *
C66	0.3171 (7)	0.3400 (9)	0.7753 (3)	3.6 (3) *
B	0.2780 (9)	0.047 (1)	0.6426 (4)	3.9 (4)

ω-Modus (3 ≤ Θ ≤ 24°). An einem Kristall von 0.7 × 0.3 × 0.3 mm³ wurden 5355 Reflexe vermessen. Eine empirische Absorptionskorrektur wurde auf der Basis von Psi-Scans^[27] durchgeführt. Die Strukturlösung^[28] erfolgte nach der Schweratommethode. Bei der abschließenden Verfeinerung mit 1962 symmetrieunabhängigen Reflexen mit I > 1.7 σ(I) wurde eine Korrektur auf Sekundärextinktion^[29] durchgeführt. Das P-Atom und alle Nichtwasserstoffatome des Anions **2a**[–] wurden anisotrop, die C-Atome des Kations PPH₄⁺ isotrop verfeinert und die H-Atome an berechneten Lagen [C–H 98 pm, B_{iso}(H) = 1.3 · B_{iso}(C)] mitgeführt: 251 Parameter, R = 0.090, R_w = 0.054 mit w⁻¹ = σ²(F_o). Die maximale Restelektronendichte betrug 1.5 · 10⁻⁶ e pm⁻³, ca. 20 pm vom Metallatom entfernt^[30]. Tab. 1 enthält die Atomkoordinaten.

[1] XVIII. Mitteilung: Siehe Lit.^[2]

[2] G. E. Herberich, T. Carstensen, N. Klaff, M. Neuschütz, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1801–1805.

[3] [3a] T. Carstensen, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, **1992**. — [3b] Röntgenstrukturanalysen: U. Englert.

[4] G. E. Herberich, B. Heßner, D. P. J. Köffer, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *362*, 243–257.

[5] G. E. Herberich, B. Heßner, R. Saive, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *319*, 9–27.

- [6] G. E. Herberich, B. J. Dunne, B. Heßner, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 798–800; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 737–738; G. E. Herberich, D. P. J. Köffer, K. M. Peters, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1947–1952.
- [7] G. E. Herberich, B. Heßner, J. A. K. Howard, D. P. J. Köffer, R. Saive, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 177–178; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 165.
- [8] G. E. Herberich, W. Boveleth, B. Heßner, D. P. J. Köffer, M. Negele, R. Saive, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *308*, 153–166.
- [9] [9a] D. Söhnen, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, **1984**. — [9b] G. E. Herberich, W. Boveleth, B. Heßner, M. Hostalek, D. P. J. Köffer, H. Ohst, D. Söhnen, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 420–433.
- [10] Vgl. hierzu *cis*-[CpFe(CO)₂]₂: A. R. Manning, *J. Chem. Soc. A*, **1968**, 1319–1324; *cis*-[(Dien)Co(CO)₂]₂-Komplexe: P. McArdle, A. R. Manning, *J. Chem. Soc. A*, **1970**, 2123–2128; *cis*-[(C₄H₄BNiPr₂)Co(CO)₂]₂: G. E. Herberich, H. Ohst, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 4303–4313.
- [11] Bei Raumtemperatur ergibt die Reduktion eine grüne Lösung ungeklärter Natur.
- [12] M. Y. Darensbourg, *Progr. Inorg. Chem.* **1985**, *33*, 221–274.
- [13] Für die Alkalimetall-Salze M[Co(CO)₄]: P. Klüfers, *Z. Kristallogr.* **1984**, *167*, 253–260 und 275–286; für [CpRu(CO)(PPh₃)₂][Co(CO)₄]: G. Doyle, D. van Engen, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *280*, 253–259; für den Cyclopentadienyld-Komplex [(Ph₃PC₅H₄)Co(CO)₂][Co(CO)₄]: N. C. Baenziger, R. M. Flynn, N. L. Holy, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1979**, *35*, 741–744.
- [14] G. E. Herberich, T. Carstensen, D. P. J. Köffer, N. Klaff, R. Boese, I. Hyla-Krypsin, R. Gleiter, U. Zennek, M. Stephan, unveröffentlicht.
- [15] T. S. Piper, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1956**, *3*, 104–124.
- [16] L. F. Farnell, E. W. Randall, E. Rosenberg, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 1078–1079.
- [17] [17a] Stereospezifische Dehydrierungen mit Ph₃C⁺: Lit.^[18]; mit NBS: A. Efraty, P. M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3744–3750. — [17b] Sterische Hinderung der Reaktion mit Ph₃C⁺: A. J. Pearson, *Transition Metal Chem.* **1981**, *6*, 67–78. — [17c] Nichtstereospezifische, oxidative Dehydrierungen: J. C. Hayes, P. Jernakoff, G. A. Miller, N. J. Cooper, *Pure Appl. Chem.* **1984**, *56*, 25–33; D. Mandon, D. Astruc, *Organometallics* **1989**, *8*, 2372–2377; dazu auch Lit.^[19]
- [18] I. U. Khand, P. L. Pauson, W. E. Watts, *J. Chem. Soc. C* **1969**, 2024–2030.
- [19] M. F. Asaro, G. S. Bodner, J. A. Gladysz, S. R. Cooper, N. J. Cooper, *Organometallics* **1985**, *4*, 1020–1024.
- [20] S. G. Davies, M. L. H. Green, D. M. P. Mingos, *Tetrahedron* **1978**, *34*, 3047–3077.
- [21] Vergleichsmaterial: [21a] W. Tam, G.-Y. Lin, J. A. Gladysz, *Organometallics* **1982**, *1*, 525–529. — [21b] H. Berke, G. Weiler, G. Huttner, O. Orama, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 297–302. — [21c] D. H. Gibson, K. Owens, S. K. Mandal, W. E. Sattich, J. O. Franco, *Organometallics* **1989**, *8*, 498–505.
- [22] [22a] T. H. Whitesides, J. Shelly, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *92*, 215–226. — [22b] J. S. Leigh, K. H. Whitmire, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **1989**, *45*, 210–212.
- [23] [23a] G. O. Nelson, C. E. Sumner, *Organometallics* **1986**, *5*, 1983–1990. — [23b] T. A. Shackleton, S. C. Mackic, S. B. Fergusson, L. J. Johnston, M. C. Baird, *Organometallics* **1990**, *9*, 2248–2253.
- [24] G. E. Herberich, C. Engelke, W. Pahlmann, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 607–624.
- [25] Die Umrechnung berücksichtigt nur den Masseneffekt; die in einer CH₂-Gruppe im Vergleich zu einer CHD-Gruppe veränderte Kopplung zwischen den Schwingungen der beiden C–H-Bindungen und der Einfluß der Anharmonizität bleiben unberücksichtigt.
- [26] $N = {}^3J_{23} + {}^4J_{24}$ bestimmt die Breite des Multipletts.
- [27] A. C. T. North, D. C. Phillips, F. S. Mathews, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **1968**, *24*, 351–359.
- [28] B. A. Frenz (1978), *The ENRAF-NONIUS CAD4-SDP – a Real-Time System for Concurrent X-Ray Data Collection and Crystal Structure Determination in Computing in Crystallography* (Hrsg.: H. Schenk, R. Olthof-Hazekamp, H. van Koningsveld, G. C. Bassi), Delft University, SDP-PLUS, Version 1.1 (1984) und VAXSDP, Version 2.2 (1985).
- [29] W. H. Zachariasen, *Acta Crystallogr.* **1963**, *16*, 1139–1144.
- [30] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56429, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[156/92]

CAS-Registry-Nummern

Na · **2a**: 142040-06-0 / [Na · L] · **2a**: 142040-09-3 / PPh₄ · **2a**: 142040-10-6 / Na · **2b**: 142040-07-1 / [Na · L] · **2b**: 142040-12-8 / **3a**: 107375-42-8 / **3b**: 142040-05-9 / **4a**: 142040-13-9 / **4b**: 142040-14-0 / **5a**: 142040-15-1 / **5b**: 142040-16-2 / **5c**: 142040-17-3 / **6** · BF₄: 142040-19-5 / 3,4-Dimethyl-1-phenyl-1H-borol: 112214-79-6