

Neue Wege zu Bis[(cyclopentadienyl)cobalt]- μ -(η^5 -2,3-dihydro-1,3-diboroly)-Tripeldeckerkomplexen über Wasserstoff-Verschiebungsreaktionen in Derivaten des 4,5-Diisopropyliden-1,3-diborolans, des 2,4,5-Triisopropyliden-1,3-diborolans und des Benzo-1,3-diborafulvens[☆]

Markus Enders, Bernd Gangnus, Ralph Hettrich, Zsuzsanna Magos-Martin, Martin Stephan, Hans Pritzkow, Walter Siebert* und Ulrich Zenneck^[*]

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

Eingegangen am 19. Februar 1993

Key Words: 1,3-Diboroly complexes, bis[(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt] / 1,3-Diborolane, 4,5-diisopropylidene- and 2,4,5-triisopropylidene- / Benzo-1,3-diborafulvene / Electrochemistry / ESR

New Routes to Bis[(cyclopentadienyl)cobalt]- μ -(η^5 -2,3-dihydro-1,3-diboroly) Triple-Decker Complexes by Hydrogen Shift Reactions in Derivatives of 4,5-Diisopropylidene-1,3-diborolane, 2,4,5-Triisopropylidene-1,3-diborolane, and Benzo-1,3-diborafulvene

The 31 VE dicobalt triple-decker complexes **6**, **7a**, **7b**, **c**, **8a**, **b**, and **9a**, **b** with bridging 2,3-dihydro-1,3-diboroly ligands are prepared. The reaction of the 1,3-diborole **1** with [(C₅Me₅)Co(C₂H₄)₂] leads to the sandwich complex **5**, which is treated with [(C₅H₅)Co(C₂H₄)₂] to yield unsymmetrical **6**. The 4,5-diisopropylidenetrimethyl-1,3-diborolane **3** undergoes a metal-induced 1,5-hydrogen shift and reacts with [(C₅H₅)Co(C₂H₄)₂] to form the triple-decker **7a**. The reaction of the 2,4,5-triisopropylidene-1,3-diborolane **4** with [(C₅H₅)Co(C₂H₄)₂] leads to a mixture of the triple-deckers **7b/c**, formed by intermolecular

hydrogen shift. The benzo-1,3-diborafulvene derivatives **2b** and **2c** also react with [(C₅H₅)Co(C₂H₄)₂] to give the triple-decker **8b** and a mixture of **9a**, **b**. In addition, the trinuclear complex **8c** is obtained in low yield. The new paramagnetic triple-decker complexes have been analyzed by NMR and ESR spectroscopic measurements as well as by electrochemistry. The constitutions of **7b/c**, **8b**, **8c**, and **9a/b** have been confirmed by X-ray structure analyses. The complexes are isostructural, the Co-Co distances range from 3.277(1) (**7b/c**) to 3.316(1) Å for **8c**.

Mit dem 2,3-Dihydro-1*H*-1,3-diborol **1** gelang der Aufbau zahlreicher Metallkomplexe, in denen der Heterocyclus als 2e- oder 4e-Donor oder nach Abspaltung des H-Atoms an C-2 als 3e-Donor wirkt^[1]. Kürzlich fanden wir mit der Hydrocobaltierung des Benzo-1,3-dihydro-1,3-diborafulvens **2b** einen neuen Zugang zu 1,3-Diborolykobalt-Komplexen^[2], während analoge Umsetzungen mit [H₂Fe(CO)₄] nicht erfolgreich verliefen. Die Liganden **2a**, **b** reagieren mit

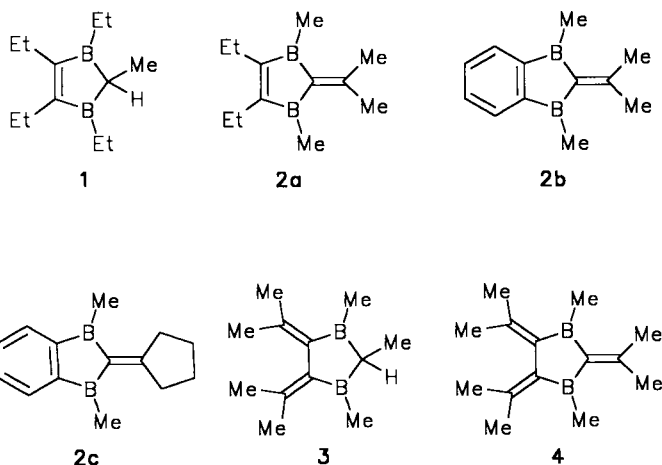
Tricarbonylbis(cycloocten)eisen zu den Einkernkomplexen [(η^5 -**2**)Fe(CO)₃] und zu den „slipped“ Tripeldecker-Verbindungen [(μ , η^5 , η^4 -**2**){Fe(CO)₃]₂, in denen das zweite Fe(CO)₃-Fragment η^4 an das B₂C=C-Gerüst gebunden ist^[3]. Analog sollte das zu Fe(CO)₃ isolobale Co(C₅H₅)-Fragment mit **2** Einkernkomplexe [(**2**)Co(C₅H₅)] und „slipped“ Tripeldecker-Verbindungen [(**2**){Co(C₅H₅)]₂ bilden.

Die Untersuchungen ergeben jedoch einen anderen Reaktionsverlauf: Man erhält neue Derivate des 31-VE-Tripeldecker-Sandwichkomplexes^[4] **6**. Dabei tritt eine intramolekulare H-Verschiebung auf, bei der z.B. aus der Isopropylidengruppe von **2b** ein Isopropylsubstituent am Brückenligand des Produkts **8b** wird. Darauf aufbauend haben wir die Ligandeneigenschaften des 4,5-Diisopropyliden-1,3-diborolans **3** und des 2,4,5-Triisopropyliden-1,3-diborolans **4** durch Umsetzungen mit dem (Cyclopentadienyl)cobalt-Fragment untersucht. In den ungesättigten Heterocyclen befinden sich die Doppelbindungen ausschließlich exocyclisch; Wasserstoff-Verschiebungsreaktionen sind wie bei **2a-c** zu erwarten. Im folgenden berichten wir über Bildung und Eigenschaften der Komplexe **6-9**.

Ergebnisse und Diskussion

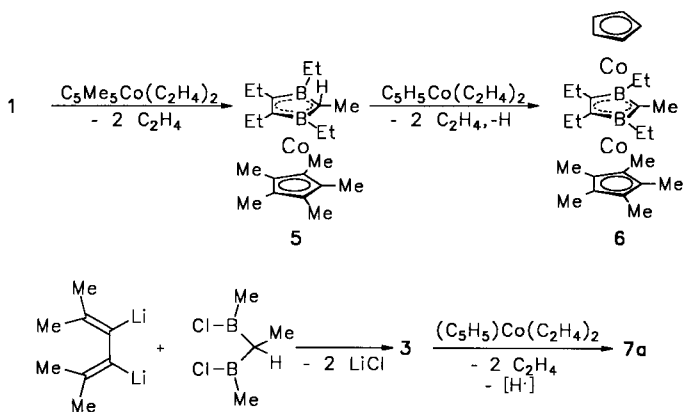
Darstellung und Eigenschaften der Tripeldecker **6-9**

Durch Umsetzung von **1** mit [(C₅Me₅)Co(C₂H₄)₂] entsteht der kristalline Sandwichkomplex **5**, der wie analoge

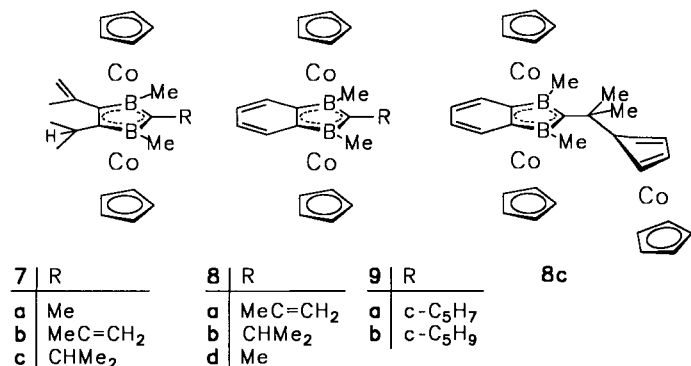


[*] Neue Adresse: Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstraße 1, W-8520 Erlangen.

Komplexe^[5] ein Hochfeldsignal ($\delta = -8.23$) für den axialen Wasserstoff am C2-Atom aufweist. **5** läßt sich mit $[(C_5H_5)Co(C_2H_4)_2]$ unter Wasserstoff-Eliminierung zum paramagnetischen, unsymmetrischen Tripeldecker **6** aufstocken (44% Ausbeute).



Zur Synthese von Tripeldecker-Komplexen über die Verschiebung von Wasserstoff innerhalb des Brückenliganden haben wir die Borheterocyclen **3** und **4** getestet. Das Heptamethylderivat **3** des 4,5-Dimethylen-1,3-diborolans, durch Umsetzung von 1,1-Bis(chlormethylborol)ethan^[6] mit 3,4-Dilithio-2,5-dimethyl-2,4-hexadien^[7] als zitronengelbe Flüssigkeit mit 34% Ausbeute erhalten, reagiert mit $[(C_5H_5)Co(C_2H_4)_2]$ zum grünen Tripeldecker **7a** (44% Ausbeute). Bei der Bildung erfolgten eine metallinduzierte Wasserstoff-Eliminierung und eine 1,5-H-Verschiebung in **3**. Wir nehmen an, daß hierbei zunächst der zu **5** analoge Einkernkomplex mit einem Isopropyl- und einem Isopropenyl-Substituenten entsteht, der dann mit einem weiteren $(C_5H_5)Co$ -Fragment zum Tripeldecker **7a** reagiert. **7a** zeigt wie alle 31-VE-Tripeldecker ein paramagnetisches 1H -NMR-Spektrum, dessen Zuordnung nach Oxidation von **7a** mit $AgBF_4$ zum 30-VE-Kation-Salz **7a**⁺ BF_4^- gelingt^[8].



Als weiteres Edukt für einen Brückenliganden dient das Octamethyl-Derivat **4**^[9] des 2,4,5-Trimethylen-1,3-diborolans. Die Umsetzung mit $[(C_5H_5)Co(C_2H_4)_2]$ liefert ein Gemisch der Komplexe **7b** und **7c**, deren Bildung durch eine intramolekulare (wie bei **7a**) und eine intermolekulare H-Wanderung erfolgt sein muß. Der Versuch einer Trennung der Produkte **7b** und **7c** war nicht erfolgreich. Auch hier ist

die Zuordnung der paramagnetischen 1H -NMR-Spektren erst durch Untersuchung der partiell bis vollständig oxidierten Proben von **7b/c** zu **7b**⁺ bzw. **7c**⁺ möglich. Die daraus abgeleitete Konstitution wird durch eine Röntgenstrukturanalyse des Gemisches **7b/c** bestätigt.

Analog zu **1**, **3** und **4** werden die Benzo-1,3-diborafulvene **2b** und **2c** mit $[(C_5H_5)Co(C_2H_4)_2]$ umgesetzt und die Tripeldecker **8b** bzw. **9a**, **b** isoliert. Bei der Reaktion mit **2b** wird zunächst ein Gemisch der Komplexe **8a** und **8b** massenspektrometrisch identifiziert; nach Chromatographie an SiO_2/PE wird nur **8b** erhalten. Zusätzlich entsteht mit **2b** der Dreikernkomplex **8c** mit <2% Ausbeute, dessen Bildung wir auf die Reaktion einer Radikal-Zwischenstufe mit dem 19-VE-Sandwich $[Co(C_5H_5)_2]$ (entstanden durch Zerfall von $[(C_5H_5)Co(C_2H_4)_2]$) zurückführen. Eine gezielte Umsetzung von **2b** mit $[(C_5H_5)Co(C_2H_4)_2]$ und $[Co(C_5H_5)_2]$ liefert **8c** mit 36% Ausbeute. Die Konstitution des Dreikernkomplexes ist durch eine Röntgenstrukturanalyse abgesichert.

Spektroskopische und elektrochemische Untersuchungen

Der zu **6**, **7**, **8** und **9** strukturanaloge CoCo-Tripeldecker mit dem 1,3-Diborolyl-Liganden 1-H ist elektrochemisch erstmals von Geiger et al. untersucht worden^[4]. Es konnten in Acetonitril insgesamt vier Redoxprozesse beobachtet werden, wobei die Oxidation zum Monokation und die Reduktion zum Monoanion jeweils reversibel verlaufen.

Die Reihe der neuen CoCo-Tripeldeckerkomplexe **6–9** mit unterschiedlich substituierten, verbrückenden 1,3-Diborolyl-Liganden erlaubt die systematische Überprüfung ihrer Redox Eigenschaften. Während 30-VE-Monokationen und 32-VE-Monoanionen durchweg stabile und im Falle der Kationen auch chemisch isolierbare Spezies sind, erweisen sich die doppelt geladenen Ionen generell im elektrochemischen Experiment als nicht stabil (Tab. 1). Die Oxidation der chemisch oder elektrochemisch erzeugten Kationen verlief unter allen Versuchsbedingungen, d.h. bei Spannungsvorschüben zwischen 1 und 10 V/s und tiefen Meßtemperaturen [verwendete Lösungsmittel CH_2Cl_2 , 1,2- $C_2H_4(OMe)_2$], irreversibel. Obgleich Lösungsmiteleinflüsse nicht beobachtet wurden, können nach neueren Untersuchungen der Oxidation von Ruthenocen und Osmocen^[10] destabilisierende Effekte des PF_6^- -Anions des Leitelektrolyten auf Kationen nicht ausgeschlossen werden. Für die Existenz stabiler Dianionen (33 VE) konnten keine Hinweise gefunden werden.

Cyclovoltammogramme (CV), polarographische Messungen (s. Abb. 1 und 2) sowie die NMR-spektroskopischen Untersuchungen an Mischungen von **8d/8d**⁺^[8] belegen, daß mit den Einelektronen-Übergängen keine nennenswerten Strukturveränderungen eintreten. Erwartungsgemäß zeigen die dargestellten luftstabilen 30-VE-Kationen **7a**⁺, **8b**⁺ und **8d**⁺ die gleiche Elektrochemie wie die entsprechenden Neutralverbindungen (Tab. 1).

Von **7b/c**, **8b** und **9a/b** konnten erstmals bei Temperaturen unterhalb 30 K ESR-Spektren erhalten werden. Bis 30 K erwiesen sich die getesteten Verbindungen in Toluolglas bei unterschiedlicher Konzentration wie auch bei den bis-

lang durchgeführten Messungen die CoCo-Tripeldecker mit 1,3-Diboroly-Liganden als ESR-inaktiv. Unterhalb dieser Temperatur konnten Spektren erhalten werden, deren Signale selbst bei 4 K sich für **8b** noch über einen Bereich von 200 mT erstrecken. Im ESR-Spektrum läßt sich keine Kopplung des Elektrons mit den Co-Kernen ($I = 7/2$) feststellen. Es ist davon auszugehen, daß analog zu den Metallocenen sehr kurze Relaxationszeiten auftreten und die Spektren zudem temperatur-, konzentrations- und matrixabhängig sind^[11].

Tab. 1. Elektrochemische Daten der 31-VE-CoCo-Tripeldecker **6**, **7a**, **7b/c**, **8b** und **9a/b** sowie der 30-VE-Kationen **7a⁺**, **8b⁺** und **8d⁺**

Verb.	Redox-paar	E ^o a)b)	DE _p c)	Stromverhältnis d)	v ^e)	Lösungs-mittel h)
6	3+/2+	+0.35	f		0.1	DME
	2+/ ⁺	-0.15	75	0.95	0.1-0.5	
	+/0	-0.51	77	0.96		
	0/-	-1.63	90			
7a	-/2-	-2.23	f		0.1	DME
	+/0	-0.31	72	0.99	0.05-1	
	0/-	-1.38	72	0.96		
	-/2-	-2.81	f		0.1	
7a⁺	2+/ ⁺	+1.95g)	f		0.1	DME
	+/0	-0.31	96	0.99	0.1-0.5	
	0/-	-1.39	90	0.90		
7bc	2+/ ⁺	+1.95g)	f		0.05	DME
	+/0	-0.29	74	0.98	0.05-10	
	0/-	-1.34	80	0.96		
	-/2-	-2.74	f		0.05	
8b	2+/ ⁺	+1.94g)	f		0.1	DME
	+/0	-0.29	72	0.98	0.1-10	
	0/-	-1.34	80	0.97	0.1-10	
	-/2-	-2.69	f		0.05	
8b⁺	+/0	-0.31	80	0.98	0.1-10	DME
	0/-	-1.37	80	0.98		
	2+/ ⁺	+1.94	f		0.05	
8d⁺	+/0	-0.47	64	0.93	0.05-0.5	DCM
	0/-	-1.53	64	0.90		
	2+/ ⁺	+1.61	f		0.05	
	+/0	-0.29	90	0.96	0.05-1	
9ab	0/-	-1.37	90	0.98		DME
	-/2-	-2.68	f		0.05	

a) Werte für Platin- oder Glascarbon (GC)-Arbeitselektroden; verwendet werden 0.1 M Bu₄NPF₆-Elektrolytlösungen. — b) Einheit: V vs. SCE; E^o für reversible Signale und Peakpotentiale (E_p^{ox}; E_p^{red}) für irreversible Signale (v = 0.1 V/s). — c) Peak-Peak-Separation in mV für kathodische und anodische Peaks; DE_p überschreitet in DME im allgemeinen 60–70 mV wegen unkompenziertem inneren Widerstand (iR); DE_p für Cp₂Fe⁺⁰ beträgt 80–100 mV unter vergleichbaren Bedingungen. — d) i_a/i_c für Reduktionen; i_c/i_a für Oxidationen. — e) Spannungsvorschub in V/s. — f) Irreversibel. — g) Alle Übergänge 2+/⁺ sind Mehr-Elektronen-Oxidationen und zeigen Signale von Folgeprodukten; die Peakpotentiale sind in DME zum Teil nur als Schultern am Rand des Spannungsfensters erkennbar. — h) Dichlormethan (DCM), 1,2-Dimethoxyethan (DME).

ESR-spektroskopische und elektrochemische Untersuchungen deuten darauf hin, daß sich der drei unterschiedliche Liganden enthaltende Komplex **6** in seiner elektronischen Grundstruktur von den bislang bekannten CoCo-Tripeldeckern merklich unterscheidet. **6** erweist sich in glasartig erstarrtem Toluol bis zu einer Temperatur von 30 K als ESR-inaktiv. Unterhalb dieser Temperatur erhält man ein etwa 100 mT breites Signal, das bei 4 K die schwach ausgeprägte ⁵⁹Co-HFS eines Kerns erkennen läßt. Im Tieffeldbereich werden sechs von acht ⁵⁹Co-Hyperfeinkomponenten

(g₁ = 2.25, A₁ = 10.4 mT) gefunden, während im Hochfeldbereich keine Hyperfeinaufspaltung erkennbar ist, so daß g_{2,3} nur zu 1.96 abgeschätzt werden kann. Es liegt also ein anisotroper g-Tensor vor, wobei die große Co-Kopplung von 10.4 mT für eine Lokalisierung des ungepaarten Elektrons in einem metallzentrierten MO spricht. Vergleiche mit 31-VE-Radikalanionen Co-haltiger Tripeldecker^[12] und 19-VE-Radikalanionen von Co-Sandwichkomplexen^[13] ergeben übereinstimmende Werte für g₁ und A₁. Dieser Befund spricht neben der praktisch diamagnetischen Position der Cp*-Protonen im ¹H-NMR-Spektrum dafür, daß das ungepaarte Elektron weitgehend in einem Co-zentrierten MO lokalisiert ist, und zwar an dem Co-Atom, das den Cp-Liganden trägt. Eine ähnliche Verteilung der Spindichte in der Umgebung der Metallzentren wird aus den NMR- und ESR-spektroskopischen Messungen an nicht-symmetrischen, paramagnetischen FeCo- und RuCo-Tripeldeckern mit C₂B₃-Brückenliganden (29 VE) abgeleitet^[14,15].

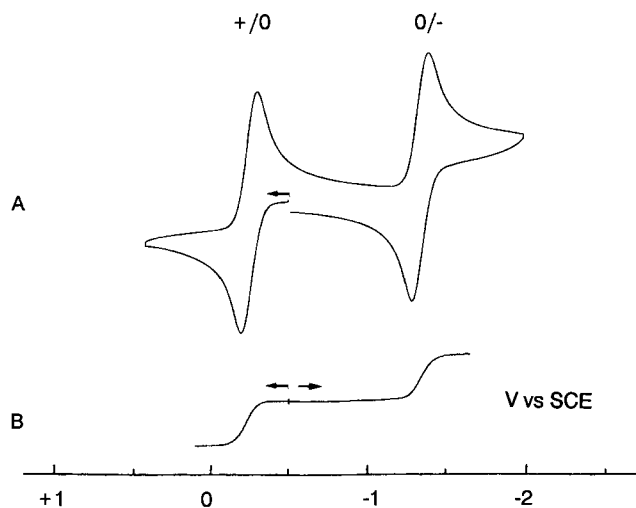


Abb. 1. A. Cyclovoltammogramm von **7b/c** (DME/Bu₄N⁺PF₆⁻, Glascarbon-Arbeitselektrode, v = 0.1 V/s, 298 K); B. Polarogramm von **7b/c** in derselben Meßanordnung (rotierende Arbeitselektrode)

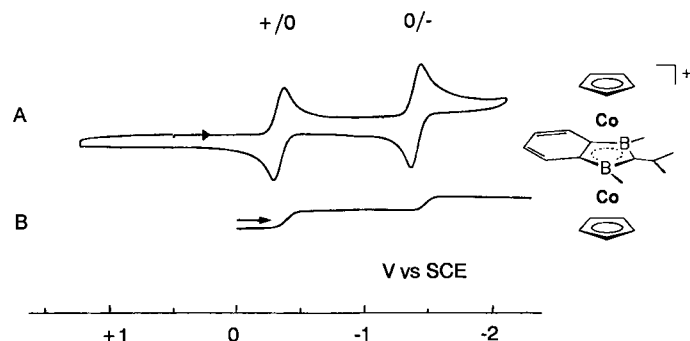


Abb. 2. A. Cyclovoltammogramm von **8b⁺** (Bedingungen wie Abb. 1); B. Polarogramm von **8b⁺** in der gleichen Meßanordnung

Im Gegensatz zu den symmetrischen CoCo-Tripeldeckern **7–9** wurden für **6** bei -0.51 und -0.15 V zwei nur 360 mV auseinanderliegende reversible Oxidationen gefunden (Tab. 1). Eine weitere Oxidation bei +0.35 V (0.1 V/s) entspricht

einem irreversiblen Übergang und führt nach wenigen Durchläufen zur Desaktivierung der Arbeitselektrode. Die Reduktion $6^{0/-}$ verläuft bei -1.63 V reversibel. Das 33-VE-Dianion 6^{2-} ist ebenso instabil wie die Dianionen 7^{2-} , 8^{2-} und 9^{2-} .

Kristallstrukturen von 7b/c, 8b, 8c, 9a/b

Die vier Verbindungen haben alle das Tripeldeckergestüt $\text{CpCo}(\text{C}_3\text{B}_2)\text{CoCp}$ und unterscheiden sich nur durch die Substituenten am Diborolyring. Die Geometrie der vier Komplexe ist ähnlich, **8c** zeigt in der einen Hälfte (an Co2) größere Abweichungen (durch den sperrigen Substituenten $[\text{CpCoC}_5\text{H}_5-\text{Me}_2\text{C}-]$ an C2 werden die Abstände zwischen Co2 und den beiden Ringen aufgeweitet, und der Cp-Ring wird leicht gekippt). Die Ebenen durch die drei Ringe sind nahezu parallel (Winkel zwischen der Ebene durch den Diborolyring und den Ebenen durch die Cp-Ringe $0.2-5.0^\circ$, für **8c** 4.5 und 8.2°). Der Co–Co-Abstand beträgt $3.277(1)$ für **7b/c**, $3.294(1)$ für **8b**, **9a/b** und $3.316(1)$ Å für **8c**. Der Abstand der Cobaltatome zur Ebene durch den Diborolyring liegt zwischen 1.64 und 1.65 Å (in **8c** für Co2 1.670 Å), zur Ebene durch den Cp-Ring zwischen 1.68 und 1.70 Å.

Diese Werte stehen nur teilweise mit den bekannten Strukturen^[4] der Tripeldecker $\text{CpM}[(\text{CET})_2(\text{BMe})_2\text{CH}]\text{CoCp}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ni}$) in Einklang. Der Co–Co-Abstand liegt zwar wie erwartet zwischen den gefundenen M–Co-Werten für den Fe–Co- (3.204 Å) und Ni–Co-Komplex (3.337 Å), aber der Abstand des Co-Atoms zur Ebene durch den Diborolyring ist in allen vier untersuchten Co–Co-Komplexen deutlich größer als man nach den entsprechenden Werten im Fe–Co- (1.58) und im Ni–Co-Komplex (1.61 Å) erwarten sollte.

Die unterschiedlichen Substituenten am 1,3-Diborolyring des Ni–Co- und Fe–Co-Tripeldeckers einerseits und der Co–Co-Tripeldecker andererseits können für diese Abweichung verantwortlich sein. Eine Wirkung des ankondensierten

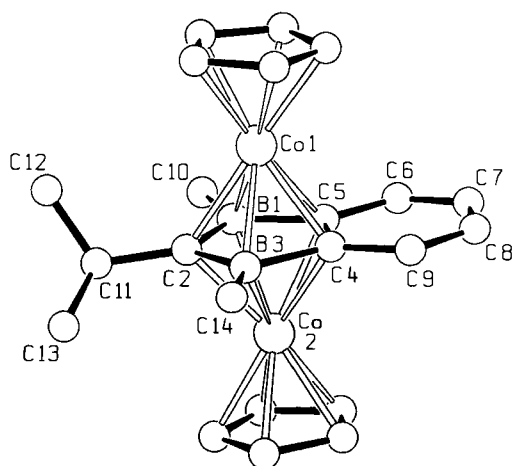


Abb. 3. Molekülstruktur von **8b**^[24]. Ausgewählte Abstände [Å]: Co1–Co2 $3.294(1)$, Co1–B 2.139 , $2.148(3)$, Co1–C2 $2.122(2)$, Co1–C4(5) 2.073 , $2.081(2)$, Co2–B 2.134 , $2.148(3)$, Co2–C2 $2.094(2)$, Co2–C4(5) 2.076 , $2.084(2)$, B1–C2 $1.570(5)$, C2–B3 $1.570(5)$, B3–C4 $1.586(5)$, C4–C5 $1.458(4)$, C5–B1 $1.570(4)$

Benzorings bei **8b**, **8c** und **9a/b** auf die elektronische Struktur ist nicht auszuschließen, aber auch sterische Effekte der zum Teil voluminösen Substituenten spielen eine Rolle. Wie sich z. B. bei $\text{CpNi}[(\text{CET})_2(\text{BMe})_2\text{CH}]\text{NiCp}$ gezeigt hat^[4], hängt der Abstand des Zentralatoms zu den Ringebenen von der Lage der Substituenten ab: die Ethylgruppen sind beide zur selben Seite abgewinkelt, und das Ni-Atom auf dieser Seite ist weiter von der zentralen Ringebene entfernt (1.72 vs. 1.70 Å, ähnliches ergibt sich auch bei **8c** für die beiden Seiten des Tripeldeckers). Im Fe–Co- und Ni–Co-Tripeldecker liegen die Methylgruppen der Ethylsubstituenten des Brückenliganden auf der Seite des Eisens bzw. Nickels. Eine Aufweitung des Abstands Co–Ringebene durch die Substituenten tritt bei diesen beiden Strukturen^[4] nicht ein. Das gilt nicht für die hier untersuchten Co–Co-Tripeldecker, bei denen notwendigerweise eine Wechselwirkung zwischen den Substituenten der Borheterocyclen und den (Cyclopentadienyl)cobalt-Fragmenten gegeben ist.

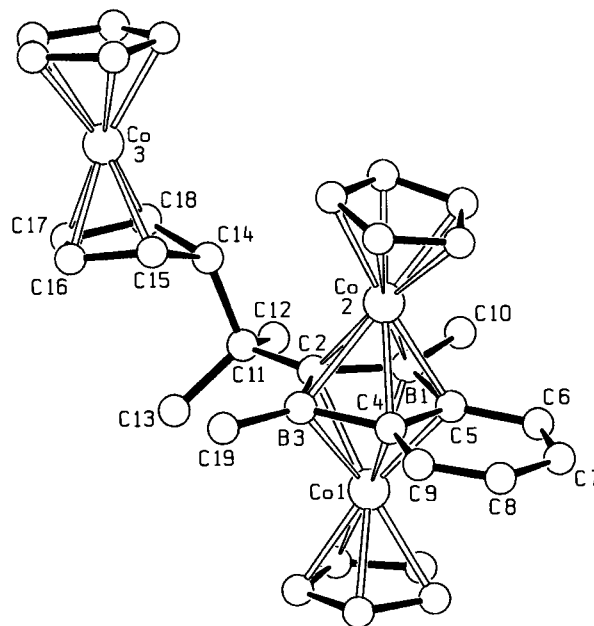


Abb. 4. Molekülstruktur von **8c**^[24]. Ausgewählte Abstände [Å]: Co1–Co2 $3.316(1)$, Co1–B 2.147 , $2.162(5)$, Co1–C2 $2.119(4)$, Co1–C4(5) 2.079 , $2.046(4)$, Co2–B 2.141 , $2.178(6)$, Co2–C2 $2.181(6)$, Co2–C4(5) 2.075 , $2.079(4)$, Co3–C15(18) 2.046 , $2.028(5)$, Co3–C16(17) 1.965 , $1.958(5)$, Co3–C_{CP} $2.019-2.088(5)$

In den Tripeldeckern **8b**, **8c** und **9a/b** hat sich durch die Einbeziehung der Doppelbindung C4–C5 in die Komplexierung des Co-Atoms im ankondensierten Benzoring ein Diensystem $\text{C6}=\text{C7}-\text{C8}=\text{C9}$ ausgebildet. Die Strukturen von **8b** und **9a/b** sind trotz des unterschiedlichen Substituenten an C2 isotyp.

In **8c** ist an C2 ein Co-Sandwich gebunden, bei dem der eine Fünfring als Cyclopentadienyl, der andere als Cyclopentadien koordiniert ist und in der Envelope-Form vorliegt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247), dem Land Baden-Württemberg, dem Fonds der Chemischen Industrie, der BASF AG und der Degussa AG für die Förderung dieser

Arbeit sowie der *Bruker Analytische Meßtechnik GmbH* für ESR-Meßzeit.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter nachgereinigtem Stickstoff oder Argon durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach gängigen Methoden getrocknet und von Sauerstoff befreit. Die spezielle Reagenzienreinigung für die in den elektrochemischen Untersuchungen verwendeten Substanzen folgte ausgearbeiteten Vorschriften^[16]. — NMR: Bruker 200 AC und Jeol FX-90. — MS: Finnigan MAT 8230, Varian MAT CH7. — ESR: Varian E-3, Bruker ESP 300E mit He-Kryostat von Oxford Instruments. — CV: EG + G M-173, M-175, M-178, M-179, Tektronix-2224-Oszilloskop, Meßzellen und Elektroden (Pt, GC) von Metrohm. — C,H-Analysen: Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg.

(*Pentamethylcyclopentadienyl*)(η^5 -1,3,4,5-tetraethyl-2,3-dihydro-2-methyl-1,3-diborol)cobalt (**5**): Zu 1.245 g (4.93 mmol) [(C₅Me₅)Co(C₂H₄)₂]^[17] in 40 ml Toluol werden bei -20°C 1.03 g (5.42 mmol) **1** gegeben. Man rührt 5 h bei 60–80°C, entfernt Toluol i. Vak. und chromatographiert den Rückstand mit Petrolether (40–60°C) an Al₂O₃ (mit 5% H₂O desaktiviert). Eine orangefarbene Fraktion liefert nach Entfernen des Lösungsmittels 916 mg (2.38 mmol, 48%) orangefarbenes **5**, Schmp. 95°C. — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 2.22 (m, 4H, CCH₂), 1.72 (m, 4H, BCH₂), 1.40 (s, 15H, Me), 1.30 (t, 6H, BCCH₃), 1.24 (t, 6H, CCCH₃), 0.87 (d, 3H, CHCH₃), -8.23 (q, 1H, CHCH₃). — ¹³C-NMR (C₆H₆): δ = 98 (CB, br), 89.41 (C₅Me₅), 38 (BCB, br), 22.39, 17.28, 14.55, 13.66, 9.73, 8.76 (C₅CH₃), 6 (BCH₂, br). — ¹¹B-NMR (C₆D₆): δ = 25.4. — MS (EI), *m/z* (%): 384 [M⁺] (100), 355 [M⁺ - Et] (32), 194 [C₅Me₅Co⁺] (18), 135 [C₅Me₅⁺] (23). — C₂₂H₃₉B₂Co (384.1): ber. C 68.79, H 10.23; gef. C 68.67, H 10.36.

(*Cyclopentadienyl*)cobalt- μ -(η^5 -1,3,4,5-tetraethyl-2,3-dihydro-2-methyl-1,3-diborolyl)-(pentamethylcyclopentadienyl)cobalt (**6**): Zu 130 mg (0.42 mmol) **1** in 20 ml Toluol wird bei -20°C eine Lösung von 104 mg (0.41 mmol) [(C₅H₅)Co(C₂H₄)₂]^[18] in 20 ml Toluol gegeben. Anschließend wird auf 60°C erwärmt und 5 h bei dieser Temp. gerührt. Das entstandene grüne Reaktionsgemisch wird nach Entfernen des Toluols i. Vak. mit Petrolether (40–60°C) zweimal an Al₂O₃ (mit 5% H₂O desaktiviert) chromatographiert. Man erhält einen Teil des Edukts [(C₅H₅)Co(C₂H₄)₂] zurück und als zweite Fraktion nach Entfernen des Lösungsmittels ein grünes Öl: Ausb. 91 mg (0.18 mmol, 44%). — ¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆), alle Signale breite Singulets: δ = 20.4, 16.6, 12.3, 8.8, 5.2, 4.2, 1.5, -9.3, -10.0, -16.2, -18.5, -25.2. — MS (EI), *m/z* (%): 507 [M⁺] (100), 372 [M⁺ - C₅Me₅] (27), 314 [M⁺ - C₅Me₅Co] (14), 194 [C₅Me₅Co⁺] (59), 135 [C₅Me₅⁺] (47). — C₂₇H₄₃B₂Co₂ (507.1): ber. C 63.95, H 8.54; gef. C 64.05, H 8.62.

1,1-Bis(chlormethylboryl)ethan: Zu 19.2 g (100 mmol) 1,1-Bis(dichloroboryl)ethan^[19] werden innerhalb von 20 min bei 0°C 35.8 g (200 mmol) Tetramethylzinn getropft, wobei eine Reaktion eintritt. Zur Vervollständigung der Methylierung wird die Mischung noch 0.5 h bei 40°C gerührt. Nach Abkühlen erfolgt Zugabe von 100 ml Pentan, und das entstandene Chlortrimethylstannan wird durch zweifache Kristallisation zuerst bei -20°C und anschließend bei -75°C abgetrennt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird destilliert: 10.1 g (67%) farblose Flüssigkeit, Sdp. 60°C/40 Torr. — ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 2.51 (q, 1H, CH), 1.27 (d, 3H, CCH₃), 1.05 (s, 6H, BCH₃). — ¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃): δ = 12.91 (CCH₃), 14 (br, BCH₃), 44.80 (CCH₃). — ¹¹B-NMR (28.75 MHz, CDCl₃): δ = 75.2. — EI-MS, *m/z* (%): 135 [M⁺ - CH₃] (1.3), 115 [M⁺ - Cl] (26.8), 54 [C₃H₇B⁺] (100), 53 [C₃H₆B⁺] (100).

4,5-Diisopropyliden-1,2,3-trimethyl-1,3-diborolan (**3**): Zu einer Lösung von 9.0 g (60 mmol) 1,1-Bis(chlormethylboryl)ethan in 500 ml Et₂O wird innerhalb von 2 h bei -15°C eine Lösung von 7.3 g (60 mmol) 3,4-Dilithio-2,5-dimethyl-2,4-hexadien^[7] getropft. Es bildet sich sofort ein farbloser Niederschlag, die überstehende Lösung ist schwach gelb. Nach 1stdg. Rühren bei 0°C wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der gelbe Rückstand in 80 ml Hexan aufgenommen, unlösliches LiCl abfiltriert und destilliert: Ausb. 3.8 g (34%) zitronengelbe Flüssigkeit, Sdp. 45°C/0.01 Torr. — ¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆): δ = 1.95 (s, 6H, =CCH₃), 1.65 (s, 6H, =CCH₃), 1.23 (d, 3H, CHCH₃), 1.03 (s, 6H, BCH₃), H am quartären C nicht beobachtet. — ¹³C-NMR (50.3 MHz, C₆D₆): δ = 9 (br, BCH₃), 9.3, 24.1, 27.0 (3 CH₃), 48 (br, CCH₃), 138.0 (=CCH₃), 146 (br, quart. C an B). — ¹¹B-NMR (28.75 MHz, C₆D₆): δ = 79.8. — EI-MS, *m/z* (%): 188 [M⁺] (43.0), 173 [M⁺ - CH₃] (10.7), 147 [M⁺ - C₃H₅] (11.1), 41 [C₃H₅⁺] (100).

μ -(η^5 -2,3-Dihydro-4-isopropenyl-5-isopropyl-1,2,3-trimethyl-1,3-diborolyl)-bis[(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt] (**7a**): Zu einer Lösung von 360 mg (2.0 mmol) [(C₅H₅)Co(C₂H₄)₂] in 15 ml Hexan werden 188 mg (1.0 mmol) **3** gegeben. Es wird 3 h unter Rückfluß erhitzt, danach eingeeengt, an Al₂O₃ (5% H₂O/12 × 2 cm/Hexan) chromatographiert und das grüne Produkt aus Pentan umkristallisiert: 190 mg **7a** (44%). — ¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆, jeweils breite Singulets): δ = 12.7, 10.1, 6.3, 5.7, -5.3, -18.0, -22.5, -27.7, -34.9. — EI-MS, *m/z* (%): 435 [M⁺] (100), 189 [Cp₂Co⁺] (15.5). — C₂₂H₃₁B₂Co₂ (435.0): ber. C 60.75, H 7.18; gef. C 60.69, H 7.46.

Oxidation von **7a** zu **7a**⁺: Zur Lösung von 107 mg (0.246 mmol) **7a** in 10 ml Et₂O werden 1.8 ml einer Lösung von 48 mg (0.246 mmol) AgBF₄ in Et₂O getropft. Der gebildete dunkelbraune Niederschlag wird abfiltriert, mehrmals mit Et₂O gewaschen, in Dichlormethan gelöst und die Lösung filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man 110 mg (85%) braunen Feststoff, Schmp. > 360°C. — ¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂): δ = 5.58 (m, 1H, =CH₂), 5.28 (m, 1H, =CH₂), 4.92 (s, 10H, C₃H₅), 2.99 [sep, 1H, CH(CH₃)], 2.34 (m, 3H, =CCH₃), 2.21 (s, 3H, CCH₃), 1.67 (d, 3H, iPr), 1.58 (d, 3H, iPr), 1.56 (s, 3H, BCH₃), 1.46 (s, 3H, BCH₃). — ¹³C-NMR (50.3 MHz, CD₂Cl₂): δ = 143.14 (=CCH₃), 119.12 (=CH₂), 84.33 (Cp), 32.62, 31.60, 30.03, 27.03, 26.90, 25.97, 23.48, 1 (br, BCH₃), quart. Ring-C-Atome nicht beobachtet. — ¹¹B-NMR (28.75 MHz, CD₂Cl₂): δ = 18.0, 0.3 (BF₄). — FD-MS, *m/z* (%): 435 [M⁺ - BF₄⁻] (100). — C₂₂H₃₁B₃Co₂F₄ (521.8): ber. C 50.64, H 5.99; gef. C 51.90, H 6.24.

μ -(η^5 -2,3-Dihydro-2,4-diisopropenyl-5-isopropyl-1,3-dimethyl-1,3-diborolyl)-bis[(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt] (**7b**) und μ -(η^5 -2,3-Dihydro-4-isopropenyl-2,5-diisopropyl-1,3-dimethyl-1,3-diborolyl)-bis[(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt] (**7c**): Eine Lösung von 378 mg (2.1 mmol) [(C₅H₅)Co(C₂H₄)₂] in 20 ml Pentan wird mit 225 mg (1.05 mmol) **4**^[9] versetzt und 2 h unter Rückfluß erhitzt. Die eingeeengte Reaktionslösung wird an Al₂O₃ (5% H₂O/10 × 3 cm/Hexan) chromatographiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels werden 180 mg (37%) **7b/c**-Gemisch bei 95°C/0.01 Torr sublimiert. Das grüne Feststoffgemisch ließ sich nicht trennen. — EI-MS, *m/z* (%): 463 [M⁺ (7c)] (42.3), 461 [M⁺ (7b)] (100), 189 [(C₅H₅)₂Co⁺] (27.1), 124 [(C₅H₅)Co⁺] (24.6). — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 27.8, 23.0, 12.4, 11.7, 9.8, 9.2, 7.4, 7.0, 6.2, 5.9, 1.4, -8.3, -16.9, -18.0, -20.4, -24.4, -27.0.

Oxidation von **7b/c** zu **7c**⁺BF₄⁻ und **7b**⁺BF₄⁻: Umsetzung und Aufarbeitung wie **7a**⁺BF₄⁻: Aus 73 mg (0.16 mmol) **7b/c** und 0.16 mmol einer Lösung von AgBF₄ in Et₂O werden 70 mg (81%) grünschwarzes Produkt erhalten. — ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 5.67–5.63 (m), 5.45–5.41 (m), 5.38 (m), 5.33–5.31 (m), 5.04 (s), 4.95 (s), 3.24 (2 sept), 2.80 (sept), 2.36 (m), 2.31 (m), 1.66 (s), 1.60 (d), 1.46 (d). —

^{11}B -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 18.3, 0.4$. — ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 149.9$ (C_q), 143.5 (C_q), 143.2 (C_q), 120.7 (CH_2), 120.1 (CH_2), 118.7 (CH_2), 84.8 (C_5H_5), 83.9 (C_5H_5), 38.5 (CH), 34.1 (CH), 33.4 (CH), 27.3; 27.1; 26.1; 25.8; 25.3; 25.2 (6 CH_3), 4 (BC, br). — FD-MS, m/z (%): 463 [M^+ (**7c**)] (47.7), 461 [M^+ (**7b**)] (100). — $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{B}_3\text{Co}_2\text{F}_4$ (548.8) (1:1-Gemisch **7b**⁺/**7c**⁺): ber. C 52.52, H 6.25; gef. C 52.58, H 6.49.

μ -(η^5 -2,3-Dihydro-2-isopropyl-1,3-dimethyl-1,3-benzodiborolyl)-bis[(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt] (**8b**): Zu 0.147 g (0.8 mmol) **2b** in 20 ml Pentan werden 0.320 g (1.76 mmol) [(C_5H_5)Co(C_2H_4)₂] als Feststoff gegeben. Man rührt 20 h und erwärmt 5 min auf 60°C. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile i. Vak. wird der braune Rückstand an Al_2O_3 /Petrolether (40/60°C) chromatographiert: **8a**, **b** und **8c** werden isoliert. Die erste Fraktion enthält laut Massenspektrum eine Mischung aus **8a** und **8b**, die nach Chromatographie an SiO_2 /Petrolether (40/60°C) nur dunkelbraunes **8b** ergibt: 0.144 g (41%), Schmp. >260°C. — MS/Ei, m/z (%): 431 [M^+] (100). — ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 35.8$ (2H, H_{ar}), 14.4 (2H, H_{ar}), 5.60 (6H, CMe_2), -7.6 (1H, CH), -17.5 (10H, C_5H_5), -31.8 (6H, BMe). — $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{B}_2\text{Co}_2$ (430.9): ber. C 61.32, H 6.32; gef. C 61.35, H 6.30.

Tricobalt-Komplex **8c**: Als zweite Fraktion (an Al_2O_3 /Hexan) bei der Isolierung von **8b** wird eine dunkle Lösung erhalten, aus der

nach Einengen und Kühlung wenige Kristalle (<2%) isoliert werden, Schmp. 157°C. — MS/EI, m/z (%): 430 [M^+ — $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$] (100). — ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 32.5$ (2H, H_{ar}), 17.4 (2H, H_{ar}), 4.8 (6H, CCH_3), -17.3 (10H, C_5H_5), -25.3 (6H, BCH_3); diamagnetischer (C_5H_5)Co(C_5H_5)-Teil: 10.6 (1H, CH), 5.75 (2H, CH), 4.78 (5H, C_5H_5), 3.91 (2H, CH). — Gezielte Synthese von **8c**: In 40 ml Petrolether (40/60°C) werden 0.112 g (0.61 mmol) **2b**, 0.222 g (1.23 mmol) [(C_5H_5)Co(C_2H_4)₂] und 0.118 g (0.62 mmol) [Co(C_5H_5)₂] gelöst. Die Lösung wird 20 h gerührt. Danach erwärmt man 5 min auf 60°C, entfernt alle flüchtigen Bestandteile i. Vak. und chromatographiert den braunen Rückstand an Al_2O_3 /Hexan: Ausb. 0.134 g (0.22 mmol, 36%) **8c**. — $\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{B}_2\text{Co}_3$ (619.1): ber. C 62.09, H 5.86; gef. C 61.88, H 5.96.

Oxidation von **8b** zu **8b**⁺ BF_4^- : Umsetzung und Aufarbeitung wie **7a**⁺ BF_4^- . Aus 54 mg (0.13 mmol) **8b** und 2 mmol $\text{AgBF}_4\text{-Et}_2\text{O}$ -Lösung werden 61 mg (0.11 mmol, 91%) **8b**⁺ BF_4^- erhalten. — ^1H -NMR (200 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8.45$ –8.50 (m, 2H), 7.31–7.36 (m, 2H), 4.51 (s, 10H), 2.81 (sept, 1H, HCMe_2), 1.75 (s, 6H, BCH_3), 1.45 [d, 6H, CCH_3 , $^3J(\text{HH}) = 6.8$ Hz]. — ^{13}C -NMR (50.2 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 141.5$ (C_{ar}), 128.8 (C_{ar}), 83.3 (C_5H_5), 36.1 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 26.5 [$(\text{CCH}_3)_2$], BCH_3 und CB_2 nicht gefunden. — ^{11}B -NMR (28.75 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 16.6, 0.3$. — MS/FD, m/z (%): 431 [**8b**⁺] (100).

Tab. 2. Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen

	7bc	8b	8c	9a
Formel	$\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{B}_2\text{Co}_2$	$\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{B}_2\text{Co}_2$	$\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{B}_2\text{Co}_3$	$\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{B}_2\text{Co}_2$
Molmasse	462.0	430.9	619.0	455.0
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$\text{P2}_1/\text{n}$	$\text{P2}_1/\text{a}$	$\text{P2}_1/\text{m}$	$\text{P2}_1/\text{a}$
a [Å]	8.513 (10)	8.499 (6)	10.625 (7)	8.394 (4)
b [Å]	17.46(2)	15.924(11)	29.429(17)	16.418(9)
c [Å]	15.95(3)	15.393(10)	13.652(9)	16.084(8)
β [°]	102.62(13)	100.66(5)	104.97(5)	102.04(4)
Zellvolumen [Å ³]	2312	2047	4124	2168
Z	4	4	6	4
d [gcm ⁻³]	1.33	1.40	1.50	1.39
μ [cm ⁻¹]	13.7	15.5	17.3	14.7
Kristallgröße [mm]	0.2x0.7x0.6	0.6x0.6x0.6	0.2x0.4x0.5	0.2x0.4x0.7
Transmissionsber.	0.59-1.00	0.48-0.56	0.64-1.00	0.81-1.00
$2\theta_{\text{max}}$ [°]	58°	55°	50°	56°
Reflexe gemessen	6354	4866	7431	5408
beobachtet ($I > 2\sigma_1$)	1956	2953	4763	3378
hkl-Bereich	$\pm 11, 23, 21$	$\pm 11, 20, 20$	$\pm 12, 34, 16$	$\pm 11, 21, 21$
Verfeinerung				
anisotrop	Co, B, C	Co, B, C	Co, B, C	Co, B, C
isotrop	H	H	B, C, H	H
Zahl der Parameter	264	311	453	326
R	0.063	0.033	0.043	0.047
R_w	0.063	0.040	0.050	0.055
max. Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.4	0.2	0.5	0.5

2-Cyclopentyliden-2,3-dihydro-1,3-dimethyl-1H-1,3-benzodiborol (2c): Zu einer Lösung von 2.0 g (8.35 mmol) 1,2-Bis(dichlorborol)-benzol^[20] in 150 ml Toluol wird bei -20°C innerhalb von 3 h eine Lösung von 3.35 g (8.35 mmol) [Bis(trimethylstannyl)methylen]cyclopentan^[21] getropft und 12 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen des Toluols i. Vak. wird gebildetes Me_3SnCl bei $30^\circ\text{C}/0.001$ Torr absublimiert und anschließend 1,3-Dichlor-2-cyclopentyliden-2,3-dihydro-1H-1,3-benzodiborol bei $100^\circ\text{C}/0.001$ Torr sublimiert, Ausb. 1.63 g (78%), Schmp. 140°C (Zers.). — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.34-1.41$ (m, 4H, CH_2), 2.77–2.85 (m, 4H, CH_2), 7.07–7.21 (m, 2H, CH), 7.80–7.85 (m, 2H, CH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 25.8$ (CH_2), 38.2 (CH_2), 131.1 (CH), 133.9 (CH), 153 (CB), 197.3 [$\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2)_2$], $\text{B}_2\text{C}=\text{C}$ nicht gefunden. — $^{11}\text{B-NMR}$ (28.75 MHz, C_6D_6): $\delta = 61.6$. — EI-MS, m/z (%): 248 [M^+] (100).

Zu einer Suspension von 1.98 g (7.98 mmol) des erhaltenen Benzodiborols in 50 ml Pentan wird bei -40°C eine Lösung von 0.383 g (5.32 mmol) AlMe_3 innerhalb von 2.5 h getropft. Es wird 4 h bei -20°C und dann 1 h bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung wird i. Vak. auf 25 ml eingengt und dann filtriert. Durch Abkühlen auf -78°C werden gelbe, nadelförmige Kristalle von 2c erhalten. Ausb. 1.16 g (70%), Schmp. 57°C . — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6): 1.22 (s, 6H, BCH_3), 1.46–1.54 (m, 4H, CH_2), 2.54–2.61 (m, 4H, CH_2), 7.34–7.38 (m, 2H, CH), 7.82–7.86 (m, 2H, CH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (50.33 MHz, C_6D_6): $\delta = 7$ (BCH_3), 26.4 (CH_2), 37.6 (CH_2), 131.7 (CH), 144 (br, $\text{B}_2\text{C}=\text{C}$), 158 (br, CB), 186.5 [$\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2)_2$]. — $^{11}\text{B-NMR}$ (28.75 MHz, C_6D_6): $\delta = 72$.

$\mu-(\eta^5-2\text{-Cyclopent-1-en-1-yl-2,3-dihydro-1,3-dimethyl-1,3-benzodiboroly})\text{-bis}[(\eta^5\text{-cyclopentadienyl)cobalt}]$ (9a) und $\mu-(\eta^5-2\text{-Cyclopentyl-2,3-dihydro-1,3-dimethyl-1,3-benzodiboroly})\text{-bis}[(\eta^5\text{-cyclopentadienyl)cobalt}]$ (9b): Zu einer Lösung von 470 mg (2.6 mmol) [$\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$] in 30 ml Petrolether (40/60) werden bei 0°C 250 mg (1.2 mmol) 2c, gelöst in 10 ml Petrolether (40/60), gegeben. Die Mischung wird auf Raumtemp. aufgewärmt, 12 h gerührt und nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. durch Chromatographie an $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Petrolether}$ (3 \times 20 cm) aufgetrennt. Eine 1:1-Mischung von 9a und 9b wird als rotbraune Fraktion eluiert, durch Kristallisation aus Pentan werden braunschwarze, nadelförmige Mischkristalle erhalten. Ausb. 266 mg (49%), Schmp. 210°C . — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -34$ (6H, BCH_3), -31 (6H, BCH_3), -17.4 (20H, Cp), -9.4 (2H), 1.5 (1H), 1.66 (2H), 1.77 (2H), 2.52 (2H), 5.1 (2H), 7.7 (2H), 9.5 (2H), 13.0 (2 H_{ar}), 14.6 (2 H_{ar}), 16.3 (1H), 35.7 (2 H_{ar}), 37.4 (2 H_{ar}). — EI-MS, m/z (%): 455 und 457 [M^+] (100), 189 [Cp_2Co^+] (35), 124 [CpCo^+] (5). — $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{B}_2\text{Co}_2$ (456.0) (1:1-Gemisch 9a/9b): ber. C 63.22, H 6.19; gef. C 63.91, H 6.61.

Oxidation von 9a/b zu $9a^+\text{BF}_4^-$ und $9b^+\text{BF}_4^-$: Umsetzung und Aufarbeitung wie $7a^+\text{BF}_4^-$: Aus 70 mg (0.16 mmol) 9a/b werden 76 mg (90%) dunkelrotes $9a/b^+\text{BF}_4^-$ erhalten. — $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 8.51-8.46$ (m, 4H), 7.38–7.32 (m, 4H), 6.19 (s, 1H), 4.51 (s, 10H), 4.46 (s, 10H), 2.88–2.84 (m, 4H), 2.54–2.48 (m, 4H), 2.27–2.18 (m, 2H), 2.08 (m, 2H), 1.94–1.89 (m, 1H), 1.85 (s, 6H), 1.82–1.70 (m, 2H), 1.75 (s, 6H). — $^{11}\text{B-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 16.6$, 0.8. — $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 149.1$ (C_q), 144.5 (C_{ar}), 140.9 (C_{ar}), 131.5 (CH), 129.1 (C_{ar}), 128.8 (C_{ar}), 83.5 (C_5H_5), 83.3 (C_5H_5), 48.0 (CH), 38.2, 37.4, 33.8, 26.0, 24.5 (je CH_2). — FD-MS, m/z (%): 455 und 457 (100).

Kristallstrukturanalysen von 7b/c, 8b, 8c und 9a/b^[22]: Tab. 2 enthält Einzelheiten zu den Strukturbestimmungen. Die Intensitäten wurden mit einem Vierkreis-Diffraktometer (Mo- K_α -Strahlung, ω -scan) gemessen. Eine empirische Absorptionskorrektur wurde durchgeführt. Die Strukturbestimmung erfolgte mit der Schweratommethode. Wasserstoffatome wurden für 8b und 9a teilweise in

gefundenen Lagen isotrop verfeinert, ansonsten wie bei 7b/c und 8c in berechneten Lagen oder als Teil einer starren Gruppe (CH_3) eingegeben. In 7b/c lassen sich die Substituenten am Fünfring nicht eindeutig einer Isopropyl- bzw. Isopropenylgruppe zuordnen. 8c wurde in der Raumgruppe $P2_1/m$ verfeinert. Dabei liegt ein Molekül in einer allgemeinen, das andere fehlgeordnet auf einer speziellen Lage (Spiegelebene). Eine Verfeinerung in $P2_1$ zeigte starke Korrelationen und konvergierte nicht. Der eine Cyclopentadienylring in 9a ist fehlgeordnet und wurde mit zwei starren Fünfringen (Besetzungsdichte 0.5) verfeinert. Alle Rechnungen wurden mit den Programmen SHELX76 und SHELXS86^[23] durchgeführt.

* Herrn Professor Dr. Wolfgang Sundermeyer zum 65. Geburtstag gewidmet.

- [1] W. Siebert, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 924–939; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 943–958; *Pure Appl. Chem.* **1987**, *59*, 947–954.
- [2] Z. Nagy-Magos, M. Enders, H. Pritzkow, W. Siebert, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1992**, *47*, 35–38.
- [3] A. Feßenbecker, M. Enders, H. Pritzkow, W. Siebert, I. Hyla-Kryspin, R. Gleiter, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1505–1509.
- [4] J. Edwin, M. Bochmann, M. C. Böhm, D. E. Brennan, W. E. Geiger, C. Krüger, J. Pebler, H. Pritzkow, W. Siebert, W. Swiridoff, H. Wadehoff, J. Weiss, U. Zenneck, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2582–2598.
- [5] J. Edwin, M. C. Böhm, N. Chester, D. M. Hoffman, R. Hoffmann, H. Pritzkow, W. Siebert, K. Stumpf, H. Wadehoff, *Organomet.* **1983**, *2*, 1666–1674.
- [6] R. Hettrich, Dissertation, Universität Heidelberg, **1992**.
- [7] A. Maercker, R. Dujardin, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 612–613; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 571–572.
- [8] Vgl. hierzu H. Schulz, Th. Deforth, W. Siebert, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1993**, *48*, 68–71.
- [9] M. Enders, A. Krämer, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 80–81; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 84–85.
- [10] M. G. Hill, W. M. Lamanna, K. R. Mann, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4687–4690.
- [11] [11a] J. L. Robbins, N. Edelstein, B. Spencer, J. C. Smart, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1882–1893. — [11b] J. H. Ammeter, N. Ostwald, R. Bucher, *Helv. Chim. Acta* **1975**, *58*, 671–682.
- [12] M. D. Attwood, K. K. Fonda, R. N. Grimes, G. Brodt, D. Hu, U. Zenneck, W. Siebert, *Organomet.* **1989**, *8*, 1300–1303.
- [13] [13a] W. Siebert, M. El-Din M. El-Essawi, R. Full, J. Heck, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1985**, *40*, 458–461. — [13b] U. Koelle, B. Fuss, M. V. Rajasekharan, B. L. Ramakrishna, J. H. Ammeter, M. C. Böhm, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4152–4160.
- [14] J. W. Merkert, J. H. Davis, W. E. Geiger, R. N. Grimes, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, im Druck.
- [15] M. Stephan, Dissertation, Universität Heidelberg, **1992**.
- [16] [16a] J. Zwecker, T. Kuhlmann, H. Pritzkow, W. Siebert, U. Zenneck, *Organomet.* **1988**, *7*, 2316–2324. — [16b] M. Stephan, J. H. Davis, X. Meng, K. J. Chase, J. Hauß, U. Zenneck, H. Pritzkow, W. Siebert, R. N. Grimes, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5214–5221.
- [17] [17a] U. Koelle, F. Khouzami, B. Fuss, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 132–134; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 230–240; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 131–133. — [17b] K. Toellner, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, **1991**.
- [18] K. Jonas, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 513–531; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 520–538.
- [19] G. Knörzer, W. Siebert, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1990**, *45*, 15–18.
- [20] D. Kaufmann, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 901–905.
- [21] T. N. Mitchell, W. Reimann, *Organomet.* **1986**, *5*, 1991–1997.
- [22] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57309, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [23] G. M. Sheldrick, *SHELX76, Program for Crystal Structure Determination*, Univ. of Cambridge, **1976**; *SHELXS86*, Univ. Göttingen, **1986**.
- [24] E. Keller, *SCHAKAL88*, Universität Freiburg, **1988**.