

## DERIVATE DES BOROLS

### VIII \*. ( $\eta^5$ -BOROL)COBALT-KOMPLEXE

G.E. HERBERICH\*, B. HESSNER und R. SAIVE \*\*

*Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen, Professor-Pirlet-Str. 1, D-5100 Aachen (B.R.D.)*

(Eingegangen den 4. Juli 1986)

#### Summary

A large variety of ( $\eta^5$ -borole)cobalt complexes have been prepared starting with  $\mu$ -(CO)<sub>2</sub>[Co(CO)( $\eta^5$ -C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>BR)]<sub>2</sub>(Co–Co) (IIIa: R = Me, IIIb: R = Ph), including inter alia, the sandwich complexes CpCo( $\eta^5$ -C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>BR) (VIIa, b), the triple-decked complexes  $\mu$ -( $\eta^5$ -C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>BR)[Co( $\eta^5$ -C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>BR)]<sub>2</sub> (VIIIa, b) and  $\mu$ -( $\eta^5$ -C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>BR)-(FeCp)[Co( $\eta^5$ -C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>BR)] (X, R = Ph), the dinuclear complex  $\mu$ -(CO)<sub>2</sub>[Fe(CO)Cp]-[Co(CO)( $\eta^5$ -C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>BPh)](Fe–Co) (IX), and salts M[Co( $\eta^5$ -C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>BR)]<sub>2</sub> (XVa, b: M = Na; XVIa, b: M = NMe<sub>4</sub>; XVII: M = Cs, R = Ph). The anions [Co( $\eta^5$ -C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>BR)]<sub>2</sub><sup>–</sup> readily undergo stacking reactions to form multiple-decked complexes such as the triple-decker compounds  $\mu$ -( $\eta^5$ -C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>BR)[Mn(CO)<sub>3</sub>][Co( $\eta^5$ -C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>BR)] (XIIa, b),  $\mu$ -( $\eta^5$ -C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>BR)[Co( $\eta^5$ -C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>BR)][Rh( $\eta$ -1,5-COD)] (XVIII), [NMe<sub>3</sub>Ph][ $\mu$ -( $\eta^5$ -C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>BPh){Cr(CO)<sub>3</sub>}{Co( $\eta^5$ -C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>BPh)}] (XX), and the quadruple-decker complex Ru[ $\mu$ -( $\eta^5$ -C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>BR)Co( $\eta^5$ -C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>BR)]<sub>2</sub> (XXI). The monofacially bound  $\eta^5$ -borole ligands in VIIb and VIIIb show regiospecific H/D exchange, at the  $\alpha$  position of the boron, on treatment with CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>D at room temperature. VIIb undergoes a Friedel–Crafts substitution to give the 2-acetyl derivative XXIV with MeCOCl/SnCl<sub>4</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> at room temperature.

The structure of VIIIa, as determined by X-ray diffraction studies is that of a typical triple-decker compound with nearly coplanar rings. The three borole rings form a helix with torsional angles of 59.8 and 72.2°. All intra-ring bond distances of the central ligand are longer than those of the outer ligands. The metal–ligand interaction is somewhat stronger for the outer ligands than for the central ligand.

\* Für VII. Mitteilung siehe Lit. 1.

\*\* Vgl. Lit. 2.

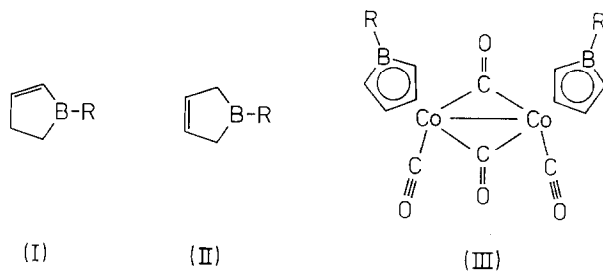
## Zusammenfassung

Eine grosse Vielfalt von ( $\eta^5$ -Borol)cobalt-Komplexen wurde ausgehend von  $\mu$ -((CO)<sub>2</sub>[Co(CO)( $\eta^5$ -C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>BR)]<sub>2</sub>(Co-Co) (IIIa: R = Me, IIIb: R = Ph) dargestellt, darunter die Sandwich-Komplexe CpCo( $\eta^5$ -C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>BR) (VIIa, b), die Tripeldeckerkomplexe  $\mu$ -( $\eta^5$ -C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>BR)[Co( $\eta^5$ -C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>BR)]<sub>2</sub> (VIIIa, b) und  $\mu$ -( $\eta^5$ -C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>BR)-(FeCp)[Co( $\eta^5$ -C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>BR)] (X, R = Ph), der Zweikernkomplex  $\mu$ -(CO)<sub>2</sub>[Fe(CO)Cp]-Co(CO)( $\eta^5$ -C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>BPh)](Fe-Co) (IX) und Salze M[Co( $\eta^5$ -C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>BR)]<sub>2</sub> (XVa, b: M = Na; XVIa, b: M = NMe<sub>4</sub>; XVII: M = Cs, R = Ph). Die Anionen [Co( $\eta^5$ -C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>BR)]<sub>2</sub><sup>-</sup> lassen sich leicht unter Bildung von Multipeldeckerkomplexen aufstocken wie den Tripeldeckerverbindungen  $\mu$ -( $\eta^5$ -C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>BR)[Mn(CO)<sub>3</sub>][Co( $\eta^5$ -C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>BR)] (XIIa, b),  $\mu$ -( $\eta^5$ -C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>BR)[Co( $\eta^5$ -C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>BR)][Rh( $\eta$ -1,5-COD)] (XVIII), [NMe<sub>3</sub>Ph][ $\mu$ -( $\eta^5$ -C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>BPh){Cr(CO)<sub>3</sub>}{Co( $\eta^5$ -C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>BPh)}] (XX) und dem Quadrupeldeckerkomplex Ru[ $\mu$ -( $\eta^5$ -C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>BR)-Co( $\eta^5$ -C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>BR)]<sub>2</sub> (XXI). Die monofacial gebundenen  $\eta^5$ -Borol-Liganden in VIIb und VIIIb reagieren mit CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>D bei Raumtemperatur unter regiospezifischem H/D-Austausch in der  $\alpha$ -Position zum Bor. VIIb erleidet mit MeCOCl/SnCl<sub>4</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei Raumtemperatur Friedel-Crafts-Substitution und ergibt das 2-Acetyl-Derivat XXIV.

Die Röntgenstrukturanalyse von VIIIa zeigt eine typische Tripeldeckerstruktur mit nahezu coplanaren Ringen. Die drei Borol-Ringe bilden eine Helix mit Torsionswinkeln von 59.8 und 72.2°. Alle Bindungslängen innerhalb des Rings des zentralen Liganden sind verlängert im Vergleich zu denen der äusseren Liganden. Die Metall-Ligand-Wechselwirkung ist etwas stärker für die äusseren Liganden als für den zentralen Liganden.

Die dehydrierende Komplexierung von 2-Borolenen (I) und 3-Borolenen (II) [3] mit geeigneten Übergangsmetall-Komplexen bietet, wie wir in vorangegangenen Arbeiten dieser Reihe bereits ausgeführt haben, einen allgemeinen Zugang zu ( $\eta^5$ -Borol)metall-Komplexen [1,4,5]. Alle sonstigen Methoden zur Darstellung von ( $\eta^5$ -Borol)metall-Komplexen sind vergleichsweise speziell [6-9].

Octacarbonyldicobalt reagiert mit Borolenen unter dehydrierender Komplexierung zu den Zweikernkomplexen III [4]. In dieser Arbeit entwickeln wir, ausgehend von dieser Reaktion, die Chemie der ( $\eta^5$ -Borol)cobalt-Komplexe.

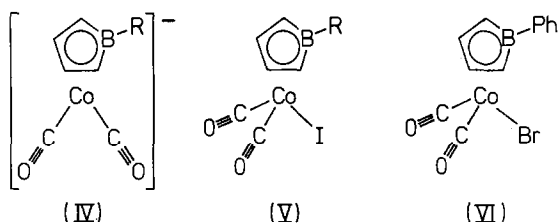


(a, R = Me; b, R = Ph)

## Ergebnisse

### Reaktionen der Komplexe III unter Bildung einkerniger Produkte

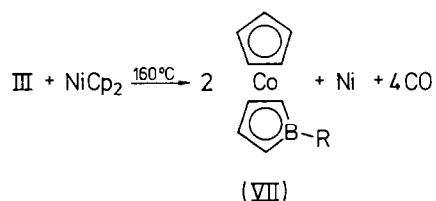
Die zweikernigen Komplexe III sind isoelektronisch mit  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ . Sie sind deshalb erwartungsgemäss der reduktiven Spaltung unter Bildung der Anionen IVa, b zugänglich, z.B. durch Reduktion mit Amalgam in THF. Die oxidative Spaltung mit Iod liefert glatt die Iodide Va, b; IIIb wird mit  $\text{CuBr}_2$  in Dichlormethan bei Raumtemperatur zum Bromid VI gespalten.



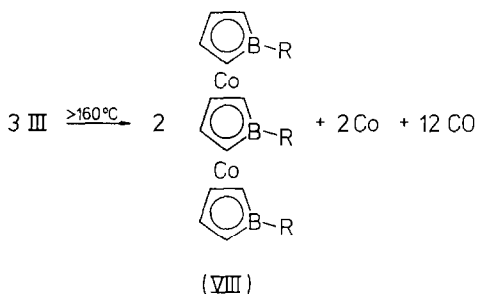
Die Pyrolyse der Komplexe III in Gegenwart von Nickelocen liefert in siedendem Mesitylen in einer ganz überraschend selektiven Reaktion die Sandwichverbindungen VIIa, b (Schema 1). Derartige Cyclopentadienylierungsreaktionen mit Nickelocen sind in der Literatur nur angegeben [10], weil in der Regel einfachere Alternativen verfügbar sind. Die direkte Pyrolyse von IIIb in Gegenwart von Cyclopentadien liefert ein Gemisch von VIIb, VIIIb (siehe unten) und wenig  $\text{Co}(\text{CO})_2\text{Cp}$ , IR-spektroskopisch nachgewiesen durch seine  $\nu(\text{CO})$ -Banden, und ist damit präparativ wenig nützlich.

### Reaktionen der Komplexe III unter Bildung mehrkerniger Produkte

Pyrolyse der Carbonyl-Komplexe III in Abwesenheit von Reaktionspartnern führt bei 160–180°C in praktisch quantitativer Reaktion zu den schwarzvioletten Tripeldeckerkomplexen VIII (Schema 2), welche der 30e-Regel genügen [11]. Die thermische Decarbonylierung von IIIa und IIIb verläuft wesentlich leichter als beim isoelektronischen  $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2$ . Ein Analogon des Kingschen Komplexes  $[\text{Fe}(\text{CO})\text{Cp}]_4$  [12] haben wir auch unter milderer Reaktionsbedingungen nicht gefunden. Ein Tris(diisopropylamino)-Derivat des Typs VIII ist in anderem Zusammenhang bereits beschrieben worden [8], ebenso die Rhodium-Homologen von VIIIfa und VIIIIfb [1].



SCHEMA 1



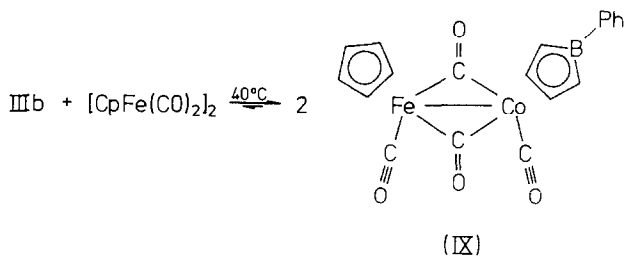
SCHEMA 2

Es lag nahe, analoge Pyrolysen in heterobimetallischen Systemen zu untersuchen. Im System IIIb/[Fe(CO)<sub>2</sub>Cp]<sub>2</sub> beobachtet man ein Umverteilungsgleichgewicht (Schema 3), welches im wesentlichen auf der Seite des heterobimetallischen Komplexes IX liegt. Derartige Gleichgewichte sind wohlbekannt [13]. Komplex IX zeigt in Hexan  $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 2036, 1994 und 1815 cm<sup>-1</sup> mit ähnlichen Intensitätsverhältnissen wie in [Co(CO)<sub>2</sub>( $\eta$ -C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(Co-Co) [14] und in IIIa und IIIb [4], so dass für IX eine doppelt verbrückte *cis*-Struktur in Lösung anzunehmen ist. Die Pyrolyse von IX oder ebensogut eines Gemisches von IIIb und [Fe(CO)<sub>2</sub>Cp]<sub>2</sub> liefert Ferrocen, VIIb, den Tripeldeckerkomplex X als Hauptprodukt und etwas VIIIb. Die Verbindung X steht strukturell zwischen VIIIb und dem bereits bekannten Komplex XI [15].

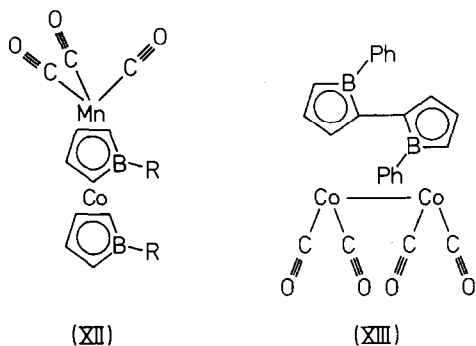
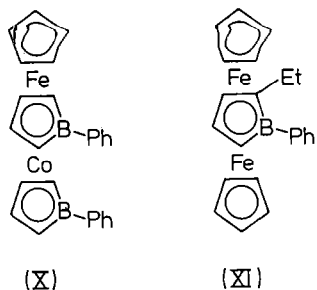
Die analoge Pyrolyse von IIIb mit Decacarbonyldimangan (*Mn-Mn*) liefert die Tripeldeckerkomplexe XIIb und VIIIb sowie als Nebenprodukt die Zweikernverbindung XIII mit einem C-C-verknüpften 2,2'-Bisborolyll-Liganden. Die Bildung dieses Nebenproduktes erinnert an die in geringem Umfang ablaufende Bildung von Biferrocenyl bei Pyrolysereaktionen mit [Fe(CO)<sub>2</sub>Cp]<sub>2</sub> [16]. Den gleichen Strukturtyp findet man z.B. beim Zweikernkomplex  $\mu$ -( $\eta^5$ : $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)[Ru(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>-(Ru-Ru) [17].

#### Abbaureaktionen der Tripeldeckerkomplexe VIII

Die Tripeldeckerkomplexe VIII sind wie ihre Rhodium-Homologen [1] dem Siebertschen Cyclopentadienid-Abbau [18] zugänglich und liefern dabei die Neutralkörper VII und die Anionen XIV in Form von Natrium-Salzen XV (Schema 4). Die Anionen XIV sind bei pH > 6 in wässrigem Medium existenzfähig. Aus



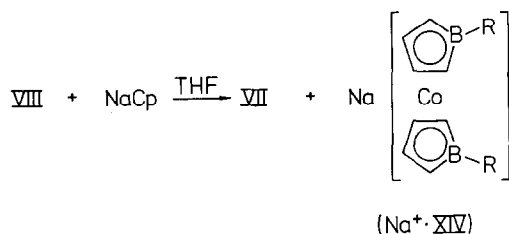
SCHEMA 3



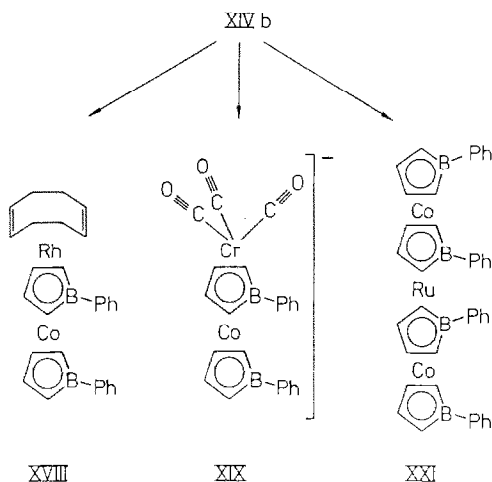
solchen Lösungen lassen sich Tetramethylammonium-Salze XVI und in der Phenyl-Reihe auch das Caesium-Salz XVII fällen. Die gleichen Anionen XIV werden neben metallischem Cobalt auch durch reduzierenden Abbau der Tripeldeckerkomplexe VIII mit Alkalimetallen, z.B. mit Natrium-Amalgam in Tetrahydrofuran, erhalten. Dabei beobachtet man bei VIIIa eine blaugüne, bei VIIIb tiefgrüne Zwischenstufe.

#### Aufstockungsreaktionen der Anionen XIV

Sandwich-Anionen mit 18e-Valenzschalen eröffnen wichtige synthetische Möglichkeiten, wie erstmals am Beispiel systematischer Synthesen von Quadrupel-deckerkomplexen gezeigt worden ist [18]. Im Prinzip kann man zu jeder Komple-



SCHEMA 4. XV = Na<sup>+</sup>·XIV; XVI = [NMe<sub>4</sub>]<sup>+</sup>·XIV; XVII = Cs<sup>+</sup>·XIVb.

SCHEMA 5. XX =  $[\text{PhNMe}_3]^+ \cdot \text{XIX}$ .

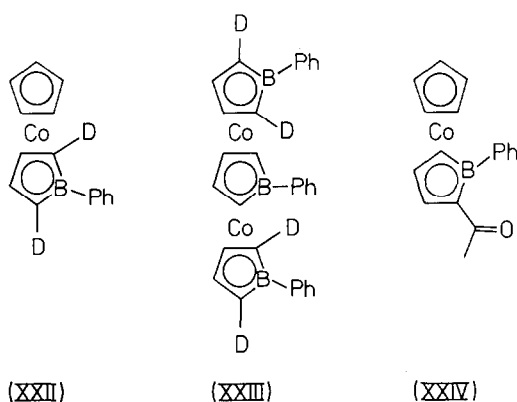
xierungsreaktion mit Cyclopentadienid-Ionen eine entsprechende Aufstockungsreaktion mit edelgaskonfigurierten Sandwich-Anionen konzipieren.

Beispielsweise reagieren die Bis( $\eta^5$ -borol)cobaltate XIV mit  $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]\text{-PF}_6$  in Dichlormethan bei Raumtemperatur zu den Aufstockungsprodukten XIIa und XIIb. Diese Reaktion verläuft im Gegensatz zu der oben beschriebenen pyrolytischen Bildung von XIIb glatt und ohne Nebenreaktionen. Mit  $[\text{RhCl}(\eta\text{-}1,5\text{-COD})]_2$  erhält man aus XIVb den Tripeldeckerkomplex XVIII (Schema 5). Mit  $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3$  wird XIVb regiospezifisch in das Tripeldecker-Anion XIX überführt, das in wässriger Lösung existenzfähig ist und aus solchen Lösungen als Trimethylphenylammonium-Salz XX gefällt werden kann. Die erste derartige Aufstockung mit einem  $12e$ -Komplexfragment, die zum isoelektronischen Salz  $[\text{NMe}_3\text{Ph}][\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_4\text{H}_4\text{BPh})\text{FeCp}]$  geführt hatte, wurde kürzlich mitgeteilt [19]. Schliesslich haben wir aus  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  durch Reduktion und Umsetzung mit XVb den Quadrupeldeckerkomplex XXI, den ersten derartigen Komplex mit zentralem  $\eta^5$ -Borol-Liganden, dargestellt.

#### *Elektrophile Substitutionsreaktionen an VIIb*

Die Sandwichkomplexe VII können als isoelektronische Analoga von Ferrocen betrachtet werden, so dass die Frage nach elektrophilen Substitutionsreaktionen an den koordinierten Liganden naheliegt. In der Tat ist bei  $\text{CpRh}(\eta^5\text{-C}_4\text{H}_4\text{BPh})$ , dem Rhodium-Homologen von VIIb, mit  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$  elektrophiler H/D-Austausch in der  $\alpha$ -Position zum Bor (d.h. an C(2/5)) beobachtet worden [1]. In gleicher Weise reagiert auch der Cobalt-Komplex VIIb bei Raumtemperatur mit  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$  als Lösungsmittel oder mit  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$  in  $\text{CDCl}_3$  im NMR-Experiment schnell und völlig regiospezifisch zum 2,5-Dideuterio-Derivat XXII. Bei längerer Reaktionsdauer tritt langsamer Abbau von VIIb ein, weitergehende Deuterierung ist jedoch bei  $35^\circ\text{C}$  auch nach mehreren Tagen nicht zu beobachten. Auch der Tripeldeckerkomplex VIIIb wird bei Raumtemperatur von  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$  in den Borol-Ringen der äusseren Liganden regiospezifisch zum Bis(2,5-dideuterioborol)-Derivat XXIII deuteriert.

Friedel–Crafts-Acetylierung von VIIb mit  $\text{MeCOCl}/\text{SnCl}_4$  in Dichlormethan bei Raumtemperatur liefert das 2-Acetyl-Derivat XXIV. Die 2-Position der Acetyl-Gruppe am Borol-Liganden ergibt sich einfach durch Vergleich der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von VIIb und XXIV. Ringliedsubstitutionsprodukte, wie man sie bei ( $\eta^6$ -Bora-3,5-cyclohexadien-2-yl)- [20] und bei ( $\eta^6$ -1,4-Dibora-2,5-cyclohexadien)metall-Komplexen [21] beobachtet, sind nicht gefunden worden; nach der Hydrolyse des Reaktionsgemischs liessen sich aus der wässrigen Phase mit  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  keine komplexen Kationen fällen.



### Konstitution und Spektren

Nachdem die molekulare Identität der neuen Verbindungen durch Massenspektren und Elementaranalysen (Tabelle 1) festgestellt ist, folgt die Konstitution im allgemeinen in sehr einfacher Weise aus den NMR-Daten (Tabelle 2) und den  $\nu(\text{CO})$ -Daten (Tabelle 3).

C-unsubstituierte Borol-Liganden zeigen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein sehr charakteristisches AA'BB'-Muster, gewöhnlich in Form zweier schmaler, wenig aufgelöster Multipletts zwischen 3 und 5 ppm. Typisch sind die Sandwichkomplexe VII, während bei VI diese Multipletts extrem tief liegen. Das Multiplett bei höherem Feld ist im allgemeinen den Protonen H(2)/H(5) zuzuordnen. Bei Übergang von einer Methyl- zu einer analogen Phenyl-Verbindung (vgl. VIIa und VIIb) findet man dementsprechend eine typische Tieffeldverschiebung dieser Protonen, die durch die magnetische Anisotropie der benachbarten Phenyl-Gruppe verursacht wird.

Bei den Tripeldeckerkomplexen VIII hat man ähnliche Verhältnisse wie bei den homologen Rhodium-Komplexen [1]. Die Multipletts des zentralen Liganden erscheinen in der Regel bei höherem Feld als die der äusseren Liganden; wie das Beispiel der Protonen H(3)/H(4) von VIIa zeigt, gibt es jedoch Ausnahmen von dieser Regel. Die Multiplettbreite wird im wesentlichen durch  $N = {}^3J_{23} + {}^4J_{24}$  bestimmt; die Werte  $N$  von 4.2 Hz für den zentralen Liganden und 5.7 Hz für die äusseren Liganden von VIIa sind typisch. Diese Beobachtung ist wertvoll bei der Zuordnung der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von X, XIIb, XVIII, XX und XXI. Für weitere Angaben zu den NMR-spektroskopischen Daten konsultiere man frühere Arbeiten dieser Reihe [1,4].

TABELLE 1  
PRÄPARATIVE DATEN UND C,H-ANALYSEN

Komplex	Summenformel	Molmasse (g/mol)	MS <sup>a</sup>	Analysen (Gef. (ber.) (%))		Farbe	Schmp./Zers. (°C)
				C	H		
Va	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> BCoIO <sub>2</sub>	319.8	320	26.02 (26.29)	2.30 (2.21)	schwarz	39/160
Vb	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> BCoIO <sub>2</sub>	381.9	382	37.48 (37.75)	2.33 (2.38)	schwarz	-/190
VI	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> BBrCoO <sub>2</sub>	334.9	- <sup>b</sup>	43.06 (43.04)	2.64 (2.71)	braun	106/ <sup>c</sup>
VIIa	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> BCo	201.9	202	59.31 (59.48)	5.95 (5.99)	gelb	34/210
VIIb	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> BCo	264.0	264	68.43 (68.24)	5.40 (5.35)	gelb	88/240
VIIIa	C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> B <sub>3</sub> Co <sub>2</sub>	351.6	352	51.44 (51.24)	5.98 (6.02)	violett	86/230
VIIIb	C <sub>30</sub> H <sub>27</sub> B <sub>3</sub> Co <sub>2</sub>	537.8	538 <sup>d</sup>	66.87 (67.00)	5.07 (5.06)	schwarz- violett	175/ > 250
IX	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub> BCoFeO <sub>4</sub>	431.9	432 <sup>d</sup>	52.59 (52.84)	3.29 (3.27)	rot	177/181
X	C <sub>25</sub> H <sub>23</sub> B <sub>2</sub> CoFe	459.9	460	65.05 (65.30)	4.96 (5.04)	schwarz glänzend	140/ > 250
XIIa	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> B <sub>2</sub> CoMnO <sub>3</sub>	353.7	354 <sup>d</sup>	44.05 (44.14)	3.99 (3.99)	violettrot	72/205
XIIb	C <sub>23</sub> H <sub>18</sub> B <sub>2</sub> CoMnO <sub>3</sub>	477.9	478 <sup>d</sup>	57.60 (57.81)	3.92 (3.78)	violettrot	96/216
XVIa	C <sub>14</sub> H <sub>26</sub> B <sub>2</sub> CoN	288.9	-	58.32 (58.20)	9.18 (9.07)	gelb	-/180
XVII	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> B <sub>2</sub> CoCs	471.8	-	50.77 (50.91)	3.94 (3.85)	gelb	-/197
XVIII	C <sub>28</sub> H <sub>30</sub> B <sub>2</sub> CoRh	550.0	550 <sup>d</sup>	61.00 (61.15)	5.58 (5.50)	rot	149/ > 25
XX	C <sub>32</sub> H <sub>32</sub> B <sub>2</sub> CoCrNO <sub>3</sub>	611.2	-	62.72 (62.89)	5.25 (5.28)	violett	-/ > 250
XXI	C <sub>40</sub> H <sub>36</sub> B <sub>4</sub> Co <sub>2</sub> Ru	778.9	779 <sup>d</sup>	60.14 (61.68)	4.72 (4.66)	schwarz	179/ > 250
XXIV	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> BCoO	306.1	306 <sup>d</sup>	66.58 (66.72)	5.38 (5.27)	orangerot	85/ > 250

<sup>a</sup> Massenzahl der häufigsten Isotopenkombination des Molekül-Ions. <sup>b</sup> Wegen thermischer Zers. nicht beobachtet. <sup>c</sup> Schmilzt unter Zers. <sup>d</sup> Molekül-Ion ist nicht Basispeak; siehe Experimentelles.

Das Problem der Konstitutionsermittlung von XIII besteht in der Festlegung der Verknüpfung der beiden Borolyl-Ringe. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum findet man drei Signale für Protonen der Borol-Ringe im Intensitätsverhältnis 1/1/1 und mit Kopplungskonstanten, wie sie früher für das Tricarbonyl[ $\eta^5$ -(2-ethyl-1-phenylborol)]eisen [22] gefunden worden sind, wo die 2-Position des Ethyl-Substituenten durch röntgenographische Arbeiten an verwandten Verbindungen gesichert ist [15]. Wir nehmen daher eine 2,2'-Verknüpfung der beiden Borolyl-Ringe mit einer sterisch begründeten *trans*-Anordnung der beiden Phenylborandiyl-Gruppen an. Die ungewöhnliche Lage des Atoms H(3) muss dann durch die magnetische Anisotropie der nahen Phenyl-Gruppe verursacht sein. Wegen der geringen Menge



TABELLE 2

 $^1\text{H}$ - UND  $^{11}\text{B}$ -NMR-SPEKTREN

Komplex	$^1\text{H}$ -NMR <sup>a</sup>			$^{11}\text{B}$ -NMR <sup>b</sup>	Solvens	
	Borol-Ring		N(Hz)			sonstige Gruppen
	H(2)/H(5)	H(3)/H(4)				
Va	4.06m(2H)	6.25m(2H)	5.8	0.62s(Me)	27.9	$\text{CDCl}_3$
Vb	4.63m(2H)	6.48m(2H)	6.2	7.90m(2H <sub>o</sub> ), 7.55m(2H <sub>m</sub> , H <sub>p</sub> )	24.5	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$
VI	4.52m(2H)	6.63m(2H)	6.2	7.90m(2H <sub>o</sub> ), 7.57m(2H <sub>m</sub> , H <sub>p</sub> )	25.1	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$
VIIa	3.55m(2H)	5.02m(2H)	6 <sup>c</sup>	4.78s(Cp), 0.51s(Me)	21.9	$\text{CDCl}_3$
VIIb	4.09m(2H)	5.25m(2H)	5.8	7.75m(2H <sub>o</sub> ), 7.30m(2H <sub>m</sub> , H <sub>p</sub> ), 4.79s(Cp)	18.0	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$
VIIIa	3.57m(2H)	4.49m(2H)	4.2	0.72s(Me)	12.3	$\text{CDCl}_3$
	3.48m(4H)	4.58m(4H)	5.7	0.39s(2Me)	22.8	
VIIIb	3.70m(2H)	4.50m(2H)	4.2	7.64m(4H <sub>o</sub> ), 7.35m(2H <sub>o</sub> , 6H <sub>m</sub> , 3H <sub>p</sub> )	11.9	$\text{CDCl}_3$
	3.88m(4H)	5.06m(4H)	5.8		19.2	
IX	4.20m(2H)	4.88m(2H)	6 <sup>c</sup>	7.76m(2H <sub>o</sub> ), 7.23m(2H <sub>m</sub> , H <sub>p</sub> ), 4.68s(Cp)	28.1	$\text{CDCl}_3$
X	3.14m(2H)	3.80m(2H)	3.8	7.90m(4H <sub>o</sub> ), 7.43m(4H <sub>m</sub> , 2H <sub>p</sub> ), 3.45s(Cp)	7.3	$\text{C}_6\text{D}_6$
	3.89m(2H)	4.72m(2H)	5.5		16.7	
XIIa	3.05m(2H)	4.80m(2H)	4 <sup>c</sup>	0.77s(Me)	15.7	$\text{CDCl}_3$
	3.75m(2H)	5.30m(2H)	5.3	0.50s(Me)	24.7	
XIIb	2.80m(2H)	3.96m(2H)	4.4	7.85m(2H <sub>o</sub> ), 7.40m(2H <sub>o</sub> , 4H <sub>m</sub> , 2H <sub>p</sub> )	14.4	$\text{C}_6\text{D}_6$
	3.85m(2H)	4.85m(2H)	5.6		19.6	
XVIa	2.82m(4H)	4.12m(4H)	- <sup>c</sup>	3.32s(NMe <sub>4</sub> ), 0.30s(2Me)	14.1	$\text{CD}_3\text{COCD}_3$
XVII	3.28m(4H)	4.36m(4H)	5.7	7.42m(4H <sub>o</sub> ), 6.90m(4H <sub>m</sub> , 2H <sub>p</sub> )	13.9	$\text{CD}_3\text{COCD}_3$
XVIII	3.60m(2H)	4.59m(2H)	3.9	7.70m(2H <sub>o</sub> ), 7.49m(2H <sub>o</sub> ), 7.28m(4H <sub>m</sub> , 2H <sub>p</sub> )	11.6	$\text{CDCl}_3$
	4.12m(2H)	5.09m(2H)	5.9	COD: 3.93m(4H), 1.58–2.08m(br)(8H)	18.2	
XX	3.20m(2H)	3.61m(2H)	4.9	8.01m(2H <sub>o</sub> ), 7.60m(7H), 7.18m(6H)	12.9	$\text{CD}_3\text{COCD}_3$
	3.76m(2H)	5.05m(2H)	5.9	3.82s(NMe <sub>3</sub> )	16.2	
XXI	3.22m(4H)	4.12m(4H)	3.6	7.60m(8H <sub>o</sub> ), 7.30m(8H <sub>m</sub> , 4H <sub>p</sub> )	8.2	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$
	3.83m(4H)	5.09m(4H)	5.9		19.6	

<sup>a</sup>  $\delta$ -Werte (ppm), gegen int. TMS, 80 MHz. <sup>b</sup>  $\delta$ -Werte (ppm), gegen ext.  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ . <sup>c</sup> Signal nicht gut aufgelöst.

dieser Substanz und wegen ihrer schlechten Kristallisationseigenschaften konnte unser Vorschlag weder durch  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten, noch durch eine Röntgenstrukturanalyse erhärtet werden.

TABELLE 3

 $\nu(\text{CO})$ -FREQUENZEN ( $\text{cm}^{-1}$ )

Komplex	Solvens	
Va	Hexan	2082, 2057
Vb	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	2086, 2058
VI	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	2094, 2066
IX	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	2036, 1994, 1815
XIIa	Hexan	2032, 1955, 1949
XIIb	Hexan	2038, 1963, 1951
XIII	Hexan	2063, 2020
XX	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	1904, 1793, 1778

Die  $\nu(\text{CO})$ -Daten zeigen erneut (vgl. Lit. 4) das ausgeprägte Rückbindungsvermögen der Borol-Liganden. Weiter zeigt der Vergleich der heterobimetallischen Tripeldeckerverbindungen XIIa, b und XX mit den entsprechenden Cyclopentadienyl-Komplexen  $\text{CpMn}(\text{CO})_3$  ( $\nu(\text{CO})$  (Cyclohexan): 2028, 1946  $\text{cm}^{-1}$  [23]) bzw.  $[\text{NMe}_3\text{Ph}][\text{CpCr}(\text{CO})_3]$  ( $\nu(\text{CO})$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 1888, 1773, 1764  $\text{cm}^{-1}$  [19]), dass die Anionen XIVa und XIVb sehr deutlich schwächere Donatoren als das Cyclopentadienid-Ion sind. Das gleiche gilt für die anderen bekannten (Borol)metallate [1,4,19].

#### Die Struktur von VIIIa

Strukturen von ( $\eta^5$ -Borol)metall-Komplexen mit monofacial [4] und mit bifacial gebundenen Borol-Liganden sind bereits beschrieben worden [15,19]. Das Problem der Vorzugskonformation und der internen Rotation von ( $\eta^5$ -Borol)metall-Komplexen ist theoretisch behandelt worden [24]. Wir beschreiben hier die röntgenographische Strukturbestimmung des Tripeldeckerkomplexes VIIIa.

VIIIa kristallisiert als Van der Waals-Kristall mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Figur 1 gibt eine Ansicht des Moleküls mit der kristallographischen Numerierung. Die Lage- und Temperaturparameter sind in Tabelle 4,

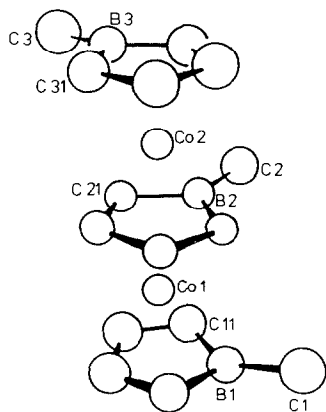


Fig. 1. Die Struktur von VIIIa.

TABELLE 4

DIE ATOMKOORDINATEN UND TEMPERATURKOEFFIZIENTEN <sup>a</sup> VON VIIIa

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
Co(1)	0.39955(4)	0.49469(3)	0.19949(4)				
Co(2)	0.61668(4)	0.68599(3)	0.24318(4)				
C(11)	0.2730(4)	0.4188(3)	0.2749(3)	H(11)	0.2641	0.4337	0.3604
C(12)	0.3610(4)	0.3473(3)	0.2448(5)	H(12)	0.4282	0.2971	0.3030
C(13)	0.3493(4)	0.3510(3)	0.1287(5)	H(13)	0.4051	0.3029	0.0833
C(14)	0.2545(4)	0.4256(3)	0.0786(4)	H(14)	0.2302	0.4473	-0.0100
B(1)	0.1913(4)	0.4718(3)	0.1691(4)	H(1)	0.0457	0.5787	0.0709
C(1)	0.0833(4)	0.5593(4)	0.1591(5)	H(1')	0.1237	0.6306	0.2044
				H(1'')	0.0059	0.5290	0.1946
C(21)	0.5780(3)	0.5362(2)	0.2999(3)	H(21)	0.6396	0.4882	0.3647
C(22)	0.5805(3)	0.5354(2)	0.1820(3)	H(22)	0.6453	0.4878	0.1452
C(23)	0.4815(3)	0.6085(2)	0.1195(3)	H(23)	0.4601	0.6220	0.0292
C(24)	0.4171(3)	0.6597(2)	0.1978(3)	H(24)	0.3410	0.7187	0.1744
B(2)	0.4721(4)	0.6182(3)	0.3208(3)	H(2)	0.4921	0.6046	0.5025
C(2)	0.4332(4)	0.6491(3)	0.4330(3)	H(2')	0.3324	0.6301	0.4258
				H(2'')	0.4482	0.7341	0.4483
C(31)	0.7986(3)	0.7229(3)	0.2236(3)	H(31)	0.8548	0.6753	0.1781
C(32)	0.7083(4)	0.8003(3)	0.1749(4)	H(32)	0.6871	0.8237	0.0869
C(33)	0.6493(4)	0.8431(3)	0.2565(5)	H(33)	0.5756	0.9046	0.2407
C(34)	0.7003(4)	0.7946(3)	0.3633(4)	H(34)	0.6694	0.8105	0.4405
B(3)	0.8070(4)	0.7150(3)	0.3508(4)	H(3)	0.8734	0.6513	0.5225
C(3)	0.8906(4)	0.6350(4)	0.4398(4)	H(3')	0.9921	0.6460	0.4421
				H(3'')	0.8629	0.5534	0.4159

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
Co(1)	3.56(2)	3.34(2)	4.97(3)	-0.51(2)	1.07(2)	-0.14(2)
Co(2)	3.35(2)	3.44(2)	5.10(3)	-0.46(2)	0.60(2)	-0.49(2)
C(11)	7.3(3)	6.2(2)	6.2(2)	-2.9(2)	2.8(2)	0.3(2)
C(12)	6.2(3)	3.9(2)	11.6(4)	-0.7(2)	2.1(3)	1.2(2)
C(13)	6.1(2)	4.6(2)	12.4(4)	-1.7(2)	3.8(3)	-3.2(2)
C(14)	5.6(2)	6.9(2)	6.4(2)	-3.0(2)	0.8(2)	-1.3(2)
B(1)	4.0(2)	4.6(2)	8.9(3)	-1.3(2)	1.8(2)	-0.3(2)
C(1)	4.7(2)	7.4(3)	15.4(5)	-0.1(2)	2.4(3)	0.1(3)
C(21)	3.8(2)	3.8(1)	5.4(2)	0.1(1)	0.9(1)	0.1(1)
C(22)	3.8(2)	3.8(1)	6.0(2)	-0.6(1)	1.6(2)	-1.1(1)
C(23)	4.5(2)	4.4(1)	4.3(2)	-1.2(1)	0.9(1)	-0.3(1)
C(24)	3.4(1)	3.6(1)	4.9(2)	-0.0(1)	0.6(1)	0.2(1)
B(2)	4.1(2)	3.7(2)	4.6(2)	0.1(1)	0.9(2)	-0.1(1)
C(2)	7.5(3)	6.6(2)	5.6(2)	0.4(2)	2.5(2)	-0.4(2)
C(31)	3.8(2)	6.4(2)	7.0(2)	-1.6(2)	1.3(2)	-1.1(2)
C(32)	5.7(2)	6.4(2)	7.8(3)	-3.2(2)	-0.1(2)	1.2(2)
C(33)	5.8(2)	3.6(2)	13.0(4)	-0.9(2)	0.8(3)	-0.9(2)
C(34)	6.9(3)	5.8(2)	7.7(3)	-2.3(2)	2.0(2)	-3.1(2)
B(3)	4.5(2)	5.6(2)	6.0(3)	-1.7(2)	0.1(2)	-1.1(2)
C(3)	6.8(3)	8.9(3)	8.1(3)	-1.6(2)	-1.9(2)	0.5(3)

<sup>a</sup> Form des Temperaturfaktors:  $\exp[-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12} + \dots)]$ ;  $U_{ij}$  in  $10^2 \text{ pm}^2$ .

intramolekulare Abstände und Bindungswinkel in Tabelle 5 und Interplanarwinkel zwischen wichtigen Ebenen in Tabelle 6 zusammengestellt.

Das Molekül VIIIa zeigt eine typische Tripeldeckerstruktur. Der zentrale Borol-Ring ist praktisch eben (grösste vertikale Auslenkung 1.0 pm), während die äusseren

TABELLE 5

INTRAMOLEKULARE ABSTÄNDE (pm) UND BINDUNGSWINKEL (°) VON VIIIa

Co(1)–Co(2)	327.3(1)	B(1)–C(11)	152.4(6)	B(1)–C(11)–C(12)	109.9(4)
Co(1)–C(11)	202.6(3)	C(11)–C(12)	139.9(6)	C(11)–C(12)–C(13)	109.6(4)
Co(1)–C(12)	198.7(4)	C(12)–C(13)	138.6(6)	C(12)–C(13)–C(14)	110.5(4)
Co(1)–C(13)	200.4(4)	C(13)–C(14)	140.2(6)	C(13)–C(14)–B(1)	109.1(4)
Co(1)–C(14)	205.4(3)	C(14)–B(1)	152.7(6)	C(14)–B(1)–C(11)	100.6(3)
Co(1)–B(1)	217.3(4)	B(1)–C(1)	156.6(6)	C(1)–B(1)–C(11)	129.1(4)
Co(1)–C(21)	206.7(3)			C(1)–B(1)–C(14)	129.9(4)
Co(1)–C(22)	204.4(3)	B(2)–C(21)	158.2(6)	B(2)–C(21)–C(22)	110.0(3)
Co(1)–C(23)	202.5(3)	C(21)–C(22)	143.7(5)	C(21)–C(22)–C(23)	109.6(3)
Co(1)–C(24)	206.6(3)	C(22)–C(23)	146.4(4)	C(22)–C(23)–C(24)	109.0(3)
Co(1)–B(2)	214.6(3)	C(23)–C(24)	144.1(4)	C(23)–C(24)–B(2)	110.8(3)
Co(2)–C(21)	206.3(3)	C(24)–B(2)	156.1(5)	C(24)–B(2)–C(21)	100.5(3)
Co(2)–C(22)	202.3(3)	B(2)–C(2)	156.0(5)	C(2)–B(2)–C(21)	129.9(3)
Co(2)–C(23)	206.2(3)			C(2)–B(2)–C(24)	129.6(3)
Co(2)–C(24)	208.7(3)	B(3)–C(31)	152.9(6)	B(3)–C(31)–C(32)	110.3(4)
Co(2)–B(2)	215.0(4)	C(31)–C(32)	139.2(5)	C(31)–C(32)–C(33)	110.0(4)
Co(2)–C(31)	205.1(3)	C(32)–C(33)	139.4(6)	C(32)–C(33)–C(34)	110.3(4)
Co(2)–C(32)	200.9(4)	C(33)–C(34)	142.0(6)	C(33)–C(34)–B(3)	108.5(4)
Co(2)–C(33)	198.9(4)	C(34)–B(3)	154.0(6)	C(34)–B(3)–C(31)	100.7(4)
Co(2)–C(34)	203.7(3)	B(3)–C(3)	158.2(6)	C(3)–B(3)–C(31)	128.5(4)
Co(2)–B(3)	216.7(4)			C(3)–B(3)–C(34)	130.3(4)

Borol-Ringe längs der Linie C(11)–C(14) um 4.4° bzw. längs C(31)–C(34) um 3.7° gefaltet sind, so dass sich der Abstand Co–B vergrößert. Die Ebenen durch die C<sub>4</sub>-Einheiten der drei Borol-Ringe sind dabei weitgehend koplanar (grösste Kippung 4.7°). Die drei Ringe bilden eine Helix mit Torsionswinkeln C(1)–B(1)–B(2)–C(2) von 59.8° und C(2)–B(2)–B(3)–C(3) von 72.2°. Der erhebliche Unterschied zwischen den beiden Werten weist auf eine niedrige Rotationsbarriere; damit stimmt überein, dass im allgemeinen bei ( $\eta^5$ -Borol)metall-Komplexen Rotationsbarrieren NMR-spektroskopisch nicht gefunden werden (für eine Ausnahme siehe Lit. 9).

Die Abstände in den Borol-Ringen und ebenso die Abstände Co–C und Co–B entsprechen den bereits bekannten Mustern [4,15,19]. Von besonderem Reiz ist jedoch die Möglichkeit, Strukturdaten des gleichen Liganden einmal in terminaler, einmal in zentraler Position innerhalb ein und desselben Moleküls zu vergleichen. Idealisierte, durch Mittelung erhaltene Daten sind in Figur 2 zusammengestellt.

TABELLE 6

DEFINITION EINIGER BESTER EBENEN UND WINKEL (°) ZWISCHEN DEN EBENEN IN VIIIa

Ebene A $\equiv$ [C(11) ··· C(14)]	$\sphericalangle$ (A,B)	4.4
Ebene B $\equiv$ [C(11), B(1), C(14)]	$\sphericalangle$ (C,D)	0.3
Ebene C $\equiv$ [C(21) ··· C(24)]	$\sphericalangle$ (E,F)	3.7
Ebene D $\equiv$ [C(21), B(2), C(24)]	$\sphericalangle$ (A,C)	2.0
Ebene E $\equiv$ [C(31) ··· C(34)]	$\sphericalangle$ (C,E)	3.9
Ebene F $\equiv$ [C(31), B(3), C(34)]	$\sphericalangle$ (A,E)	4.7

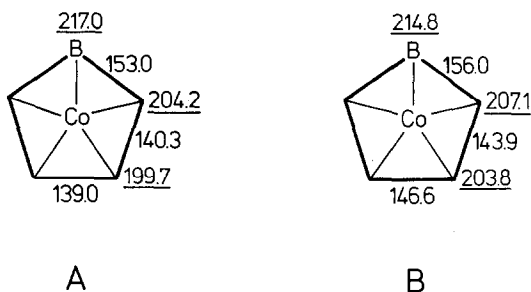


Fig. 2. Gemittelte Abstände (pm) für die äusseren (A) und für den zentralen (B) Liganden. Die unterstrichenen Zahlen geben die Abstände Co-C bzw. Co-B, die nicht unterstrichenen die Abstände C-C bzw. C-B an.

Zwei wesentliche Ergebnisse sind aus den Daten der Fig. 2 zu erkennen. Erstens nehmen alle Abstände im Ring beim Übergang von der äusseren zur zentralen Position signifikant zu. Zweitens ist die Metall-Ligand-Wechselwirkung für den äusseren Liganden etwas stärker als für den zentralen Liganden. Die Abstände Co-C sind für den äusseren Liganden im Mittel um 2.9 bzw. 4.1 pm kürzer. Dass der Abstand Co-B für den äusseren Liganden dagegen um 2.2 pm länger ist, hat seinen besonderen Grund in der oben beschriebenen Faltung der monofacial gebundenen Borol-Ringe. Der Abstand der Co-Atome von den  $C_4$ -Einheiten beträgt für die äusseren Ringe im Mittel 162.4 und für den zentralen Ring 163.6 pm. Diese Feststellungen sind auch dann noch richtig, wenn auf die idealisierende Mittelung einander entsprechender Abstände verzichtet wird!

## Diskussion

Die Chemie der ( $\eta^5$ -Borol)cobalt-Komplexe ist mit Hilfe der dehydrierenden Komplexierung von Borolenen mit Octacarbonyldicobalt und der hier ausgeführten Folgesynthesen gut zugänglich geworden. Unsere Ergebnisse zeigen deutlich die wesentlichen Eigenschaften der Borol-Liganden: ein ausgeprägtes Rückbindungsvermögen, die Fähigkeit zur Stabilisierung überraschend schwach basischer ( $\eta^5$ -Borol)metallate wie XIVa und XIVb, die Neigung zur Bildung von Multipeldeckerstrukturen, die sie mit anderen ungesättigten Boracarbocyclen teilen [6,25], und die Fähigkeit zu regiospezifischen elektrophilen Substitutionsreaktionen in der  $\alpha$ -Stellung zum Bor, wie man sie auch von ( $\eta^6$ -Boratabenzol)metall-Komplexen kennt [26]. Der Komplex XXI ist der erste Quadrupeldeckerkomplex mit einem  $\mu$ -Borol-Liganden. Das Acetyl-Derivat XXIV ist das erste Produkt einer Friedel-Crafts-Acylierung an einem ( $\eta^5$ -Borol)metall-Komplex.

Die Tripeldeckerkomplexe VIII haben die seltene Eigenschaft, von dem besonders einfachen Typ  $M_2L_3$  zu sein. Diese Eigenschaft findet man auch beim Wernerschen Tripeldecker  $[Ni_2Cp_3]^+$  [27] und bei dem Thiadiborolen-Komplex  $Co_2L_3$  [28] mit  $L = (EtC)_2(BMe)_2S$ . Die Strukturbestimmung von XIIIa war glücklicherweise nicht, wie bei Tripeldeckerkomplexen so häufig, durch Fehlordnung erschwert. Damit konnte mit Hilfe einer einzigen Struktur die Bindung eines Metalls an den gleichen Liganden in terminaler und in zentraler Position verglichen werden. Das Ergebnis — Verlängerung aller Bindungsabstände im zentralen

Liganden, etwas stärkere Wechselwirkung des Metalls mit den äusseren Liganden, – war schon früher in einem Übersichtsartikel [6] und im Zusammenhang mit der Struktur von  $[\text{Ni}_2\text{Cp}_3]^+$  [29] formuliert worden, jedoch war die Beweislage schwächer. Wie weit die Verallgemeinerung reicht, dass die Metall–Ligand-Bindung bei  $30e$ -Tripeldeckerkomplexen für den äusseren Liganden immer die stärkere sei, bleibt abzuwarten; ein Gegenbeispiel scheint der oben erwähnte Thiadiborolen-Komplex  $\text{Co}_2\text{L}_3$  zu sein (vgl. S. 333 in Lit. 30).

## Experimentelles

Alle Versuche wurden mithilfe der üblichen Schlenktechnik unter Stickstoff als Schutzgas durchgeführt. Lösungsmittel wurden nach gängigen Vorschriften gereinigt, getrocknet und von Sauerstoff-Spuren befreit.

### 1. Dicarboxyliodo[ $\eta^5$ -(1-methylborol)]cobalt (Va)

Zu 390 mg (1.01 mmol) IIIa in 15 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  tropft man bei  $-80^\circ\text{C}$  eine Lösung von 250 mg (0.98 mmol)  $\text{I}_2$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Man erwärmt auf Raumtemperatur, zieht alles Flüchtige ab, nimmt in 20 ml Hexan auf und filtriert durch eine G4-Fritte. Kühlen auf  $-60^\circ\text{C}$  liefert 220 mg (0.69 mmol, 35%) schwarze Stäbchen von Va; Schmp.  $39^\circ\text{C}$ , Zers.  $160^\circ\text{C}$ , in Lösung zersetzlich. MS:  $m/e$  ( $I_{\text{rel}}$ ) 320 (57;  $M^+$ ), 264 (100;  $M^+ - 2\text{CO}$ ).

### 2. Dicarboxyliodo[ $\eta^5$ -(1-phenylborol)]cobalt (Vb)

700 mg (1.37 mmol) IIIb und 330 mg (1.30 mmol)  $\text{I}_2$  werden wie oben umgesetzt. Einengen auf 10 ml, Zugabe von 10 ml Diethylether und Kühlen auf  $-60^\circ\text{C}$  liefert 800 mg (2.10 mmol, 81%) schwarze Stäbchen von Vb; Zers.-P.  $190^\circ\text{C}$ . MS:  $m/e$  ( $I_{\text{rel}}$ ) 382 (16;  $M^+$ ), 354 (38;  $M^+ - \text{CO}$ ), 326 (70;  $M^+ - 2\text{CO}$ ), 199 (100;  $326 - \text{I}$ ), 173 (53;  $199 - \text{C}_2\text{H}_2$ ).

### 3. Bromodicarbonyl[ $\eta^5$ -(1-phenylborol)]cobalt (VI)

Zu 400 mg (0.78 mmol) IIIb in 15 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gibt man 350 mg (1.57 mmol)  $\text{CuBr}_2$  und rührt über Nacht bei Raumtemperatur. Filtrieren, Übersichten des Filtrats mit Hexan und Kühlen auf  $-30^\circ\text{C}$  ergibt 300 mg (0.90 mmol; 57%) braune Tafeln und Stäbchen von VI; Schmp.  $106^\circ\text{C}$  (Zers.).

### 4. ( $\eta$ -Cyclopentadienyl)[ $\eta^5$ -(1-methylborol)]cobalt (VIIa)

500 mg (1.30 mmol) IIIa und 250 mg (1.32 mmol) Nickelocen werden in 10 ml Mesitylen 8 h auf  $160^\circ\text{C}$  erhitzt. Man fügt 50 ml Pentan zu und chromatographiert mit Pentan an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (7%  $\text{H}_2\text{O}$ ; Säule 60 cm lang). Der mesitylenhaltige Vorlauf wird verworfen. Das gelbe Eluat wird noch dreimal an der gleichen Säule chromatographiert, bis alles Mesitylen abgetrennt ist und im Vorlauf keine Schlieren mehr zu sehen sind. Dann engt man im Vakuum bei  $-80^\circ\text{C}$  auf 10 ml ein, erwärmt, bis alles gelöst ist, und erhält durch Kühlen auf  $-60^\circ\text{C}$  420 mg (2.08 mmol; 80%) schuppige Kristalle von VIIa; Schmp.  $34^\circ\text{C}$ , Zers.-P.  $210^\circ\text{C}$ .

### 5. ( $\eta$ -Cyclopentadienyl)[ $\eta^5$ -(1-phenylborol)]cobalt (VIIb)

510 mg (1.00 mmol) IIIb und 190 mg (1.01 mmol) Nickelocen werden in 10 ml Mesitylen 8 h auf  $160^\circ\text{C}$  erhitzt. Man zieht alles Flüchtige ab, chromatographiert

mit Pentan an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (7%  $\text{H}_2\text{O}$ ; Säule 10 cm lang) und erhält durch Kühlen des gelben Eluats auf  $-60^\circ\text{C}$  470 mg (1.78 mmol; 89%) gelbe Nadeln von VIIIb; Schmp.  $88^\circ\text{C}$ , Zers.-P.  $240^\circ\text{C}$ .

6.  $\mu$ - $[\eta^5$ -(1-Methylborol)]-bis $[\eta^5$ -(1-methylborol)cobalt] (VIIIa)

Man erhitzt 1.00 g (2.59 mmol) IIIa in 30 ml Mesitylen 16 h auf  $165^\circ\text{C}$ , wobei mithilfe einer Kapillare ein sehr schwacher  $\text{N}_2$ -Strom durch die Lösung gepert wird. Man zieht alles Flüchtige ab, chromatographiert mit Pentan an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (7%  $\text{H}_2\text{O}$ ; Säule 10 cm lang) und erhält durch Einengen des Eluats auf 20 ml und Kühlen auf  $-60^\circ\text{C}$  520 mg (0.97 mmol; 86%) violette Stäbchen von VIIIa; Schmp.  $86^\circ\text{C}$ , Zers.-P.  $220^\circ\text{C}$ .

Cyclische Voltammetrie ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , gegen GKE): reversible Reduktion bei  $E_{1/2} -1.41$  V.

7.  $\mu$ - $[\eta^5$ -(1-Phenylborol)]-bis $[\eta^5$ -(1-phenylborol)cobalt] (VIIIb)

Man erhitzt 5.10 g (10.0 mmol) IIIb 24 h auf  $180^\circ\text{C}$ . Man nimmt in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  auf, filtriert durch eine 5 cm-Schicht von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und wäscht nach. Einengen des Filtrats bis zur Sättigung, Überschichten mit dem fünffachen Volumen Pentan und Kühlen auf  $-60^\circ\text{C}$  ergibt 3.50 g (6.51 mmol) schwarzviolette Kristalle von VIIIb; Schmp.  $175^\circ\text{C}$ , bei  $250^\circ\text{C}$  noch beständig. MS:  $m/e$  ( $I_{\text{rel}}$ ) 538 (72;  $M^+$ ), 398 (100;  $\text{Co}_2\text{L}_2^+$  mit  $\text{L} = \text{C}_4\text{H}_4\text{BPh}$ ), 199 (51;  $\text{Co}_2\text{L}_2^{2+}$ ).

Cyclische Voltammetrie ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , gegen GKE): reversible Reduktion bei  $E_{1/2} -1.24$  V.

8. *cis*-Di- $\mu$ -carbonyl- $[(\eta$ -cyclopentadienyl)eisen] $[\eta^5$ -(1-phenylborol)cobalt](Fe-Co) (IX)

350 mg (0.99 mmol)  $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2$  und 510 mg (1.00 mmol) IIIb in 30 ml Toluol werden 8 h bei  $40^\circ\text{C}$  gerührt. Abziehen des Solvens und Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (7%  $\text{H}_2\text{O}$ ) mit Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20/1) liefert eine orangefarbene Zone mit einer Spur von IIIb und eine rote Hauptzone, aus welcher durch Abziehen des Eluens, Aufnehmen in möglichst wenig  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Überschichten mit dem fünffachen Volumen Pentan und Kristallisation bei  $-60^\circ\text{C}$  760 mg (1.76 mmol; 88%) rote Plättchen von IX erhalten werden; Schmp.  $177^\circ\text{C}$ , Zers.  $181^\circ\text{C}$ . MS:  $m/e$  ( $I_{\text{rel}}$ ) 538 (8;  $\text{Co}_2\text{L}_3^+$  mit  $\text{L} = \text{C}_4\text{H}_4\text{BPh}$ ), 460 (10;  $\text{FeCoL}_2^+$ ), 432 (14;  $M^+$ ), 328 (100;  $M^+ - 4\text{CO}$ ).

9.  $\mu$ - $[\eta^5$ -(1-Phenylborol)]- $[(\eta$ -cyclopentadienyl)eisen] $[\eta^5$ -(1-phenylborol)cobalt] (X)

1.05 g (2.97 mmol)  $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2$  und 510 mg (1.00 mmol) IIIb in 20 ml Mesitylen werden 50 h unter Rückfluss erhitzt. Abziehen des Solvens und Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (7%  $\text{H}_2\text{O}$ ) mit Pentan liefert eine gelbe Zone mit 50 mg Ferrocen und eine gelbe Zone mit 50 mg VIIb. Mit Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10/1) eluiert man eine schwarzbraune Zone mit 170 mg (0.37 mmol; 37%) X und eine violettbraune Zone mit 140 mg (0.26 mmol; 39%) VIIIb. X kristallisiert aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Hexan in schwarz glänzenden Nadeln; Schmp.  $140^\circ\text{C}$ , Zers.  $> 250^\circ\text{C}$ .

10.  $\mu$ - $[\eta^5$ -(1-Phenylborol)]- $[\eta^5$ -(1-phenylborol)cobalt](tricarboxylmangan) (XIIb) durch Pyrolyse und  $\mu$ - $(\eta^5$ : $\eta^5$ -(*trans*-1,1'-diphenyl-2,2'-bisboroly))-bis(dicarbonylcobalt)-(Co-Co) (XIII)

450 mg (0.88 mmol) IIIb und 700 mg (1.79 mmol)  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  in 20 ml

Mesitylen werden 8 h unter Rückfluss erhitzt. Abziehen des Solvens und Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (7%  $\text{H}_2\text{O}$ ) mit Pentan liefert eine gelbe Zone mit 520 mg (1.33 mmol) unumgesetztem  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ , eine rotviolette Zone mit ca. 10 mg des Nebenprodukts XIII und eine bräunlich orangerote Zone mit ca. 10 mg des bekannten Tripeldeckerkomplexes  $\mu-(\eta^5\text{-C}_4\text{H}_4\text{BPh})[\text{Mn}(\text{CO})_3]_2$  [4]. Mit Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10/1) eluiert man eine ziegelrote Zone mit 190 mg (0.40 mmol; 45%) XIIb und eine violette Zone mit 110 mg (0.20 mmol; 35%) VIIIb.

(a) XIIb kristallisiert aus Hexan in derben violett-roten Kristallen, Schmp.  $96^\circ\text{C}$ , Zers.  $216^\circ\text{C}$ . MS:  $m/e$  ( $I_{\text{rel}}$ ) 478 (16;  $M^+$ ), 394 (100;  $M^+ - 3\text{CO}$ ).

(b) XIII rotvioletter Feststoff, kristallisiert nicht gut. MS:  $m/e$  ( $I_{\text{rel}}$ ) 508 (21;  $M^+$ ), 480 (7;  $M^+ - \text{CO}$ ), 452 (32;  $M^+ - 2\text{CO}$ ), 424 (25;  $M^+ - 3\text{CO}$ ), 396 (100;  $M^+ - 4\text{CO}$ ).  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\delta$ (1H) (ppm), 80 MHz, gg. int. TMS,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ): 7.84m (4 $\text{H}_o$ ), 7.37m (4 $\text{H}_m$ , 2 $\text{H}_p$ ), 5.81dd (H(4)/H(4')), 5.05dd (H(5)/H(5')), 4.37dd (H(3)/H(3')) mit  $^3J_{34}$  2.6,  $^3J_{45}$  5.1,  $^4J_{35}$  1.9 Hz.  $\delta$ ( $^{11}\text{B}$ ): 21.9 ppm, gg. ext.  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ , in  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ .

#### 11. Tetramethylammonium-[bis( $\eta^5$ -(1-methylborol))cobaltat] (XVIa)

800 mg (2.28 mmol) VIIIa in 20 ml THF werden mit 300 mg (3.41 mmol) NaCp über Nacht bei  $20^\circ\text{C}$  gerührt. Man zieht das Solvens ab, nimmt mit 10 ml Diethylether und 10 ml Wasser auf, trennt und extrahiert die Etherphase mehrfach mit 10 ml Wasser, bis die Extrakte nicht mehr gelb sind. Die vereinigten wässrigen Extrakte werden im Vakuum auf 30 ml eingengt, falls eine leichte Trübung eintritt, filtriert und mit einer wässrigen Lösung von 0.60 g (3.9 mmol)  $[\text{NMe}_4]\text{Br}$  gefällt. Abfiltrieren der gelben Fällung, Waschen und Trocknen, Lösen mit wenig  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Überschichten mit dem fünffachen Volumen Pentan liefert 490 mg (1.70 mmol; 75%) gelbe, luftempfindliche Kristalle von XVIa, Zers.  $180^\circ\text{C}$ .

#### 12. Caesium-[bis( $\eta^5$ -(1-phenylborol))cobaltat] (XVII)

2.00 g (3.72 mmol) VIIIb in 50 ml THF werden mit 1.0 g (11 mmol) NaCp 3 d unter Rückfluss erhitzt. Man zieht das Solvens ab, nimmt mit 50 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und 25 ml Wasser auf, trennt und extrahiert die organische Phase mehrfach mit 25 ml Wasser, bis die Extrakte nicht mehr gelb sind. Zu den vereinigten wässrigen Extrakten gibt man eine gesättigte NaCl-Lösung. Die gelbe Fällung wird abfiltriert, getrocknet und mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen. Filtrieren und Abziehen des Solvens ergibt 1.10 g (3.04 mmol; 82%) gelbes Natrium-Salz XVb. Aus der anfangs gewonnenen organischen Phase kann man ähnlich wie unter 6. 830 mg (3.14 mmol; 85%) VIIb isolieren.

200 mg (0.55 mmol) des rohen XVb in 20 ml Wasser werden mit 140 mg (0.72 mmol)  $\text{CsNO}_3$  in wenig Wasser gefällt. Abfiltrieren, Trocknen und Umkristallisieren aus Aceton/Diethylether (1/5) ergibt 230 mg (0.49 mmol; 88%) gelbes, luftempfindliches Caesium-Salz XVII, Zers.  $197^\circ\text{C}$ .

#### 13. $\mu$ -[ $\eta^5$ -(1-Methylborol)]-[ $\eta^5$ -(1-methylborol)cobalt](tricarboxylmangan) (XIIa) durch Aufstockung

Zu 300 mg (1.04 mmol) XVIa in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gibt man 400 mg (0.98 mmol)  $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$  und rührt bei Raumtemp. über Nacht. Man filtriert, bringt das Filtrat zur Trockne und chromatographiert mit Pentan an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (7%  $\text{H}_2\text{O}$ ; Säule 15 cm lang). Kristallisation aus Pentan bei  $-60^\circ\text{C}$  liefert 280 mg (0.65 mmol;



66%) XIIa, Schmp. 72°C, Zers. 205°C. MS:  $m/e$  ( $I_{\text{rel}}$ ) 354 (25;  $M^+$ ), 298 (34;  $M^+ - 2\text{CO}$ ), 270 (100;  $M^+ - 3\text{CO}$ ).

14.  $\mu$ -[ $\eta^5$ -(1-Phenylborol)]-[ $\eta^5$ -(1-phenylborol)cobalt](tricarbonylmangan) (XIIb) durch Aufstockung

Man verarbeitet wie unter 13. 400 mg (0.97 mmol) XVIb und 400 mg (0.98 mmol)  $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$  und erhält 400 mg (0.84 mmol; 86%) XIIb; vgl. Vorschrift 10.

15.  $\mu$ -[ $\eta^5$ -(1-Phenylborol)]-[( $\eta$ -1,5-cyclooctadien)rhodium][ $\eta^5$ -(1-phenylborol)cobalt] (XVIII)

Man löst 400 mg (0.97 mmol) XVIb und 250 mg (0.51 mmol)  $[\text{RhCl}(\eta\text{-}1,5\text{-COD})]_2$  in wenig  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und rührt bei Raumtemperatur über Nacht. Man filtriert, bringt das Filtrat zur Trockne und chromatographiert mit Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5/1) an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (7%  $\text{H}_2\text{O}$ ; Säule 15 cm lang). Kristallisation aus Pentan liefert 450 mg (0.82 mmol; 84%) XVIII, Schmp. 149°C, Zers. > 250°C. MS:  $m/e$  ( $I_{\text{rel}}$ ) 550 (43;  $M^+$ ), 442 (100;  $M^+ - 1,5\text{-COD}$ ).

16. Trimethylphenylammonium- $[\mu\text{-}\{\eta^5\text{-(1-phenylborol)}\}\text{-}\{\eta^5\text{-(1-phenylborol)cobalt}\}\text{-}(\text{tricarbonylchromat})]$  (XX)

600 mg (1.66 mmol) Natrium-Salz XVb und 310 mg (1.66 mmol)  $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$  in 30 ml Dioxan werden 8 h auf 90°C erwärmt. Abziehen alles Flüchtigen, Filtrieren und Zugabe von 600 mg (2.3 mmol)  $[\text{NMe}_3\text{Ph}]\text{I}$  in wenig Wasser liefert einen violetten Niederschlag, der abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet wird. Umkristallisieren durch Lösen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Übersichten mit dem fünffachen Volumen Diethylether ergibt 490 mg (0.80 mmol; 48%) violette, luftempfindliche Kristalle von XX, Zers. > 250°C.

17. Bis[ $\mu\text{-}\{\eta^5\text{-(1-phenylborol)}\}\text{-}\{\eta^5\text{-(1-phenylborol)}\}\text{cobalt}]\text{ruthenium}$  (XXI)

Zu 180 mg (0.69 mmol)  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in 10 ml THF und 1 ml Ethanol gibt man 22 mg Zinkpulver und rührt 12 h kräftig. Man dekantiert die entstandene blaue Lösung vom Ungelösten und tropft sie dann bei -80°C zu einer Lösung von 500 mg (1.38 mmol) Natrium-Salz XVb in THF. Man erwärmt das Reaktionsgemisch auf Raumtemp., rührt noch 3 h, zieht das Solvens ab und chromatographiert den Rückstand an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (7%  $\text{H}_2\text{O}$ ). Mit Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5/1) wird eine Zone mit dem Tripeldeckerkomplex VIIIb eluiert, dann mit Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1/1) eine braunrote Zone mit XXI. Kristallisation durch Lösen in wenig  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Übersichten mit dem zehnfachen Volumen Pentan liefert bei -60°C 200 mg (0.26 mmol; 37%) schwarze Kristalle von XXI, Schmp. 179°C, Zers. > 250°C.

18. [ $\eta^5$ -(2-Acetyl-1-phenylborol)]( $\eta$ -cyclopentadienyl)cobalt (XXIV)

Zu 800 mg (3.03 mmol) VIIb in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  fügt man unter Rühren 220  $\mu\text{l}$  (3.0 mmol)  $\text{MeCOCl}$  und 380  $\mu\text{l}$  (3.0 mmol)  $\text{SnCl}_4$  und rührt 20 h bei Raumtemperatur. Hydrolyse mit Eiswasser und chromatographische Trennung der organischen Produkte an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (7%  $\text{H}_2\text{O}$ ) liefert mit Pentan als Eluens zunächst 60 mg (0.23 mmol) unumgesetztes VIIb, dann mit Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1/1) eine dunkelgelbe Zone; Abziehen des Eluens und Kristallisation aus Diethylether/Pentan liefert 450 mg (1.47 mmol; 49%, bezogen auf eingesetztes VIIb) orangerote Kristalle von

XXIV, Schmp. 85°C, Zers. > 250°C. IR-Spektrum (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\nu(\text{CO})$  1680m, 1668s cm<sup>-1</sup>. – MS:  $m/e$  ( $I_{\text{rel}}$ ) 306 (79;  $M^+$ ), 291 (100;  $M^+ - \text{Me}$ ). <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ( $\delta(^1\text{H})$  (ppm), 60 MHz, gg. int. TMS, CDCl<sub>3</sub>): 7.63m (2H<sub>o</sub>), 7.18m (2H<sub>m</sub>, H<sub>p</sub>), 5.48t (H(3)), 5.15dd (H(4)), 4.79s (Cp), 4.09dd (H(5)) mit <sup>3</sup>J<sub>34</sub> 2.4, <sup>3</sup>J<sub>45</sub> 4.7, <sup>4</sup>J<sub>35</sub> 1.9 Hz, 2.19s (Me).  $\delta(^{11}\text{B})$ : 21.3 ppm, gg. ext. BF<sub>3</sub> · OEt<sub>2</sub>, in CDCl<sub>3</sub>.

### 19. Strukturbestimmung von VIIIa

Co<sub>2</sub>( $\eta^5\text{-C}_4\text{H}_4\text{BMe}_3$ )<sub>3</sub> (VIIIa); Mol.-Masse: 351.63 g mol<sup>-1</sup>; monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr.14),  $a$  1061.2(3),  $b$  1246.3(2),  $c$  1214.0(3),  $\beta$  103.37(2)°;  $Z = 4$ ;  $U$  1.562(1) nm<sup>3</sup>,  $d_{\text{rönt.}}$  1.495 g cm<sup>-3</sup>; Absorptionskoeffizient für Mo- $K_\alpha$ -Strahlung  $\mu$  21.0 cm<sup>-1</sup>.

Messung: Automatisches Vierkreisdiffraktometer CAD 4 (Fa. Enraf–Nonius, Delft/Niederlande); Mo- $K_\alpha$ -Strahlung (Graphit-Monochromator,  $\lambda$  71.069 pm);  $\omega$ - $2\theta$ -Methode mit  $0.1 < \theta < 35^\circ$ ; Raumtemperatur.

An einem quaderförmigen Kristall ( $0.2 \times 0.25 \times 0.6$  mm<sup>3</sup>) wurden 7425 Reflexe gemessen. Eine empirische Absorptionskorrektur auf der Basis von  $\psi$ -Scans wurde durchgeführt. Bei der Strukturlösung [31,32] wurden 3910 unabhängige Reflexe mit  $I \geq \sigma(I)$  berücksichtigt. Die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, die Wasserstoffatome wurden an berechneten Lagen ( $d(\text{C-H})$  108.0 pm,  $U_{\text{eq}}$   $5.0 \times 10^2$  pm<sup>2</sup> bei CH-Gruppen,  $U_{\text{eq}}$   $7.5 \times 10^2$  pm<sup>2</sup> bei Me-Gruppen) eingesetzt. Bei der Verfeinerung wurden 3021 Reflexe mit  $I \geq 3\sigma(I)$  berücksichtigt; sie führte mit 181 Parametern zu  $R = 0.038$  und  $R_{\text{gew.}} = 0.047$ , wobei  $w^{-1} = \sigma^2(F_0) + 0.00035F_0^2$  als Wichtungsschema verwendet wurde.

### Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für grosszügige Förderung dieser Arbeit.

### Literatur

- 1 G.E. Herberich, W. Büschges, B. Hessner und H. Lütke, J. Organomet. Chem., 312 (1986) 13.
- 2 R. Saive, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1986.
- 3 G.E. Herberich, W. Boveleth, B. Hessner, M. Hostalek, D.P.J. Köffer, H. Ohst und D. Söhnen, Chem. Ber., 119 (1986) 420.
- 4 G.E. Herberich, W. Boveleth, B. Hessner, D.P.J. Köffer, M. Negele und R. Saive, J. Organomet. Chem., 308 (1986) 153.
- 5 G.E. Herberich, B. Hessner, W. Boveleth, H. Lütke, R. Saive und L. Zelenka, Angew. Chem., 95 (1983) 1024; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 22 (1983) 996; Angew. Chem. Suppl., (1983) 1503.
- 6 G.E. Herberich, in G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Hrsg.), Comprehensive Organometallic Chemistry, Bd. 1, Pergamon Press, Oxford, 1982, S. 381.
- 7 D.B. Palladino und T.P. Fehlner, Organometallics, 2 (1983) 1692.
- 8 G.E. Herberich und H. Ohst, Chem. Ber., 118 (1985) 4303.
- 9 A. Sebald und B. Wrackmeyer, J. Organomet. Chem., 304 (1986) 271.
- 10 T. Blackmore, J.D. Cotton, M.I. Bruce und F.G.A. Stone, J. Chem. Soc. A, (1968) 2931; J.F. Tilney-Basett, Proc. Chem. Soc., (1960) 419.
- 11 J.W. Lauher, M. Elian, R.H. Summerville und R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc., 98 (1976) 3219.
- 12 R.B. King, Inorg. Chem., 5 (1966) 2227; A.J. White, J. Organomet. Chem., 168 (1979) 197.
- 13 T. Maddach und H. Vahrenkamp, Chem. Ber., 113 (1980) 2675.
- 14 P. McArdle und A.R. Manning, J. Chem. Soc. A, (1970) 2123.

- 15 G.E. Herberich, J. Hengesbach, G. Huttner, A. Frank und U. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, 246 (1983) 141.
- 16 K. Carsten, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1978.
- 17 K.P.C. Vollhardt und T.W. Weidman, *Organometallics*, 3 (1984) 82.
- 18 W. Siebert, W. Rothermel, C. Böhle, C. Krüger und D.J. Brauer, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 1014; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 18 (1979) 949.
- 19 G.E. Herberich, B. Hessner, J.A.K. Howard, D.P.J. Köffer und R. Saive, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 177; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 165.
- 20 G.E. Herberich und A.K. Naithani, *J. Organomet. Chem.*, 241 (1983) 1.
- 21 G.E. Herberich und B. Hessner, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 3115.
- 22 G.E. Herberich, J. Hengesbach, U. Kölle und W. Oschmann, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 43; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 42.
- 23 D.J. Parker und M.H.B. Stiddard, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 2263.
- 24 T.A. Albright, P. Hofmann und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 7546; T.A. Albright und R. Hoffmann, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 1578.
- 25 W. Siebert, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 924; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 943.
- 26 G.E. Herberich und H. Ohst, *Adv. Organomet. Chem.*, 25 (1986) 199.
- 27 H. Werner und A. Salzer, *Synth. Inorg. Metal-Org. Chem.*, 2 (1972) 239.  
H. Werner, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 1.
- 28 W. Siebert und W. Rothermel, *Angew. Chem.*, 84 (1977) 346; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 333.
- 29 E. Dubler, M. Textor, H.R. Oswald und G.B. Jameson, *Acta Cryst. B*, 39 (1983) 607.
- 30 W. Siebert, *Adv. Organomet. Chem.*, 18 (1980) 301.
- 31 SDP-Programm-System: B.A. Frenz, in H. Schenk, R. Olthof-Hazekamp, H. van Koningfeld und G.C. Bassi (Hrsg.), *Computing in Crystallography*, Delft University Press, Delft, 1978, S. 64.
- 32 SHELX 76-Programmsystem: G.M. Sheldrick, *Program for Crystal Structure Determination*, University of Cambridge, England, 1976.