

SYNTHESEN MIT 1-PHENYLBORA-2,5-CYCLOHEXADIEN. KOMPLEXE VON EISEN, COBALT UND NICKEL MIT TEILWEISE HYDRIERTEN BORABENZOL-LIGANDEN*

G.E. HERBERICH* und E. RAABE**

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

(Eingegangen den 22. Januar 1986)

Summary

Phenylbora-2,5-cyclohexadiene (LH) is a versatile ligand precursor in reactions with $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, and $\text{Ni}(\eta^4\text{-1,5-COD})_2$. Photochemical reaction with $\text{Fe}(\text{CO})_5$ gives $(\eta^5\text{-LH})\text{Fe}(\text{CO})_3$ which under irradiation slowly converts to the known borabenzene derivative $[(\eta^6\text{-L})\text{Fe}(\text{CO})_2]_2(\text{Fe-Fe})$. LH reacts with $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ to give the known complex $(\eta^6\text{-L})\text{Co}(\text{CO})_2$ and two isomers $(\eta^4\text{-LH}_2)\text{Co}(\text{CO})_3$ with the novel bora-5-cyclohexen-2-yl and bora-3-cyclohexen-2-yl ligands, respectively. $\text{Ni}(\text{CO})_4$ similarly yields two isomers $\text{Ni}(\eta^6\text{-L})(\eta^4\text{-LH}_2)$, whereas $\text{Ni}(\eta^4\text{-1,5-COD})_2$ gives $\text{Ni}(\eta^6\text{-L})(1,4,5\text{-}\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})$. Complexes with ligands of the type $\eta^4\text{-2-bora-3-buten-1-yl}$ show strong metal–boron interactions as evidenced by a Ni–B distance of 217 pm in the corresponding isomer $\text{Ni}(\eta^6\text{-L})(\eta^4\text{-LH}_2)$ and by $\delta(^{11}\text{B})$ values ranging from 19.6 to 24.4 ppm. In contrast to this, complexes with ligands of the type $\eta^4\text{-1-bora-3-buten-2-yl}$ show weak metal–boron interactions as revealed by a comparatively long Co–B distance of 248.1(7) pm in the corresponding isomer $\text{Co}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)(\eta^4\text{-LH}_2)$ and by $\delta(^{11}\text{B})$ values at significantly lower field, ranging from 41.5 to 30.8 ppm.

Zusammenfassung

Phenylbora-2,5-cyclohexadien (LH) erweist sich in Reaktionen mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und $\text{Ni}(\eta^4\text{-1,5-COD})_2$ als vielseitiger Ligandenvorläufer. Photo-

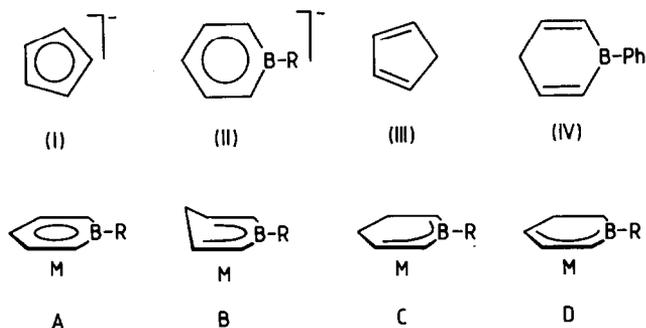
* Aus Lit. 1.

** Jetzige Anschrift: Dr. E. Raabe, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim/Ruhr (B.R.D.)

chemische Umsetzung mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ liefert $(\eta^5\text{-LH})\text{Fe}(\text{CO})_3$, das unter Bestrahlung langsam in das bekannte Borabenzol-Derivat $[(\eta^6\text{-L})\text{Fe}(\text{CO})_2]_2(\text{Fe}-\text{Fe})$ übergeht. Mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ergibt LH den bekannten Komplex $(\eta^6\text{-L})\text{Co}(\text{CO})_2$ und zwei Isomere $(\eta^4\text{-LH}_2)\text{Co}(\text{CO})_3$ mit den neuartigen Bora-5-cyclohexen-2-yl- bzw. Bora-3-cyclohexen-2-yl-Liganden. In ähnlicher Weise liefert $\text{Ni}(\text{CO})_4$ zwei Isomere $\text{Ni}(\eta^6\text{-L})(\eta^4\text{-LH}_2)$, während $\text{Ni}(\eta^4\text{-1,5-COD})_2$ $\text{Ni}(\eta^6\text{-L})(1,4,5\text{-}\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})$ ergibt.

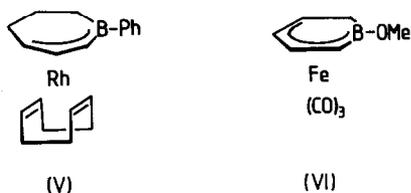
Komplexe mit Liganden vom $(\eta^4\text{-2-Bora-3-buten-1-yl})$ -Typ zeigen starke Metall-Bor-Wechselwirkungen, die durch einen Abstand Ni-B von 217 pm im entsprechenden Isomer $\text{Ni}(\eta^6\text{-L})(\eta^4\text{-LH}_2)$ und durch $\delta(^{11}\text{B})$ -Werte im Bereich von 19.6 bis 24.4 pm belegt werden. Im Gegensatz dazu zeigen Komplexe mit Liganden vom $(\eta^4\text{-1-Bora-3-buten-2-yl})$ -Typ schwache Metall-Bor-Wechselwirkungen, die sich in einem vergleichsweise langen Co-B-Abstand von 248.1(7) pm im entsprechenden Isomer $\text{Co}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)(\eta^4\text{-LH}_2)$ und in $\delta(^{11}\text{B})$ -Werten bei wesentlich tieferem Feld im Bereich zwischen 41.5 und 30.8 pm zeigen.

Cyclopentadienid-Ionen (I) und Boratabenzol-Ionen (II) zeigen grosse Ähnlichkeit, wie besonders in der Chemie ihrer Übergangsmetall-Komplexe in grosser Breite belegt ist [2]. Komplexierungsreaktionen von Cyclopentadien (III) mit Übergangsmetallsubstraten ergeben zumeist Komplexe mit η^5 -Cyclopentadienyl, η^4 -Cyclopentadien- oder η^3 -Cyclopentenyl-Liganden. Wir beschreiben hier analoge Reaktionen von 1-Phenylbora-2,5-cyclohexadien (IV) [3] mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und $\text{Ni}(\eta^4\text{-1,5-COD})_2$, die zu Komplexen mit η^6 -Bora-3,5-cyclohexadien-2-yl- (A), η^5 -Bora-2,5-cyclohexadien- (B) und den zwei isomeren η^4 -Bora-5-cyclohexen-2-yl- (C) und η^4 -Bora-3-cyclohexen-2-yl-Liganden (D) führen. Bei diesen Reaktionen treten Möglichkeiten von Strukturisomerie auf, die bei III nicht gegeben sind.



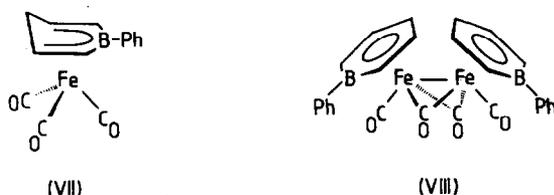
Über verwandte Komplexe mit teilweise hydrierten Ringliganden ist zusammenfassend berichtet worden [4]. Komplexe vom Typ C und vom Typ D werden hier erstmals vorgestellt. Kernproblem ist die Frage, ob in C und D η^4 -Liganden mit Bor-Metall-Wechselwirkung oder η^3 -Liganden ohne Bor-Metall-Wechselwirkung vorliegen. Diese Frage kann hier erstmals anhand struktureller Daten diskutiert werden. Die gleiche Frage stellt sich auch für andere Komplexe mit nicht cyclisch konjugierten Liganden, insbesondere für die im weiteren Sinn zum Typ D gehörende

Rh-Verbindung V [5] oder den Bora-2,4-cyclohexadien-Komplex VI [6], für die keine Strukturdaten vorliegen.

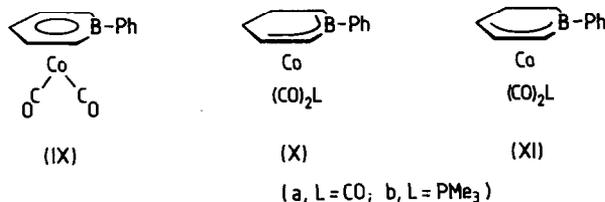


I. Präparative Ergebnisse

1-Phenylbora-2,5-cyclohexadien (IV) bildet mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ unter Bestrahlung mit langwelligem UV-Licht den Tricarbonylisen-Komplex VII. Eng verwandte Verbindungen mit einer (η^5 -Divinylboran)metall-Gruppierung haben wir bereits früher beschrieben und strukturell durch eine Röntgenstrukturanalyse von $\text{Fe}(\text{CO})_3[\eta^5\text{-Me}_2\text{Si}(\text{CHCH})_2\text{BPh}]$ gesichert [7]. Als Nebenprodukt finden wir die bekannte Zweikernverbindung VIII [8] mit einem Boratabenzol-Liganden (korrekter: η^6 -Bora-3,5-cyclohexadien-2-yl), deren Menge mit fortdauernder Bestrahlung zunimmt. Die photochemische Umwandlung des analogen Cyclopentadien-Komplexes $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_6)$ in $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]_2(\text{Fe-Fe})$ ist wohlbekannt [9].



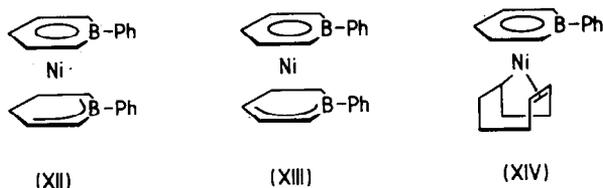
Mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ reagiert IV spontan, wobei insgesamt drei Produkte mit bororganischen Liganden beobachtet werden. Bei Temp. oberhalb 60°C ist das bekannte Dicarbonyl(1-phenylboratabenzol)cobalt (IX) [10] das einzige derartige Produkt. Bei Temp. um 30°C findet man im wesentlichen zwei zusätzliche, gelbe, chromatographisch trennbare Substanzen mit den isomeren Konstitutionen Xa und XIa.



Die Mengenverhältnisse der Produkte sind stark abhängig von der Temperatur und der Reaktionsdauer. Xa isomerisiert bei Raumtemperatur merklich, oberhalb 40°C schnell zu XIa, welches also das thermodynamisch stabilere Isomer ist. Da beide Isomere thermisch sehr empfindlich sind, ist IX bei allen Temperaturen das Hauptprodukt. Beide Isomere Xa und XIa tauschen bei Raumtemperatur in Pentan spontan eine CO-Gruppe gegen Trimethylphosphan aus. Die Produkte, das intensiv

gelbe Xb und das orangerote XIb, sind thermisch beständiger und gut handhabbar; sie zersetzen sich in Lösung bei 60°C langsam.

Umsetzung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit Cyclopentadien (III) ergibt unter transannularer Wasserstoffwanderung (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^3 -cyclopentenyl)nickel [11]. Liganden wie das 4,4-Dimethyl-Derivat von IV bilden dagegen Bis(ligand)nickel-Komplexe [12]. Bei der Umsetzung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit IV tritt zunächst eine gelbe Farbe auf, die bereits bei 20°C in 20 min nach Rot umschlägt. In siedendem Hexan findet man als Hauptprodukt den roten Komplex XII, während in siedendem Heptan hauptsächlich das ebenfalls rote Isomere XIII neben wenig XII gebildet wird. Als Nebenprodukte findet man in beiden Systemen geringe Mengen eines nicht vollständig charakterisierten Diastereomerenmischs von C-C-verknüpften Zweikernkomplexen μ -(η^4 - $\text{C}_5\text{H}_6\text{BPh}$) $_2$ -[Ni(η^6 - $\text{C}_5\text{H}_5\text{BPh}$)] $_2$ [1]. Das Isomere XII lagert in siedendem Benzol in 24 h in das thermodynamisch stabilere Isomere XIII um. In diesen Versuchen kann $\text{Ni}(\text{CO})_4$ nicht durch das bequemere Ni(η^4 -1,5-COD) $_2$ ersetzt werden. Dieses bildet nämlich mit IV den Boratabenzol-Komplex XIV, wie es von der analogen Reaktion mit III zu erwarten war [13].



II. Charakterisierung der neuen Komplexe

Einige präparative und analytische Daten der neuen Komplexe sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die Konstitution der neuen Verbindungen folgt aus ihren spektroskopischen Daten, wobei das wesentliche Problem die Erkennung der Konstitution der beiden Boracyclohexenyl-Liganden darstellt.

Für Dihydro-Derivate von Boratabenzol-Liganden sind im Prinzip insgesamt neun Isomere denkbar. Das ^{13}C -NMR-Spektrum von Xa zeigt, dass die fünf Ring-C-Atome verschieden sind (Symmetrie C_1), dass zwei CH_2 -Gruppen vorliegen und dass zwei $\text{C}(sp^2)$ -H-Gruppen dem B-Atom benachbart sind, erkennbar an der ^{10}B (^{11}B)-Quadrupolverbreiterung der entsprechenden Signale. Daraus folgt die Konstitution eines Bora-5-cyclohexen-2-yl-Liganden eindeutig. Aus dem ^1H -NMR-Spektrum kann diese Konstitution nicht abgeleitet werden, weil zufällige Isochronie zwischen zwei olefinischen Protonen die Analyse des Spektrums mit Hilfe von Doppelresonanzexperimenten zu weitgehend einschränkt. Das PMe_3 -Derivat Xb und der Nickel-Komplex XII gehören nach ihren ^{13}C -NMR-Spektren zum gleichen Strukturtyp; bei XII kann die Konstitution auch aus dem ^1H -NMR-Spektrum, gemessen bei 400 MHz, mit Hilfe von Doppelresonanzexperimenten vollständig abgeleitet werden.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von XIa zeigt wieder zwei nichtäquivalente CH_2 -Gruppen und drei verschiedene CH-Gruppen im Ring. Jeweils eine CH_2 -Gruppe und eine CH-Gruppe sind dem B-Atom benachbart. Die Analyse des ^1H -NMR-Spektrums zeigt, dass die beiden CH_2 -Gruppen des Rings benachbart sind. Daraus folgt insgesamt die Konstitution eines Bora-3-cyclohexen-2-yl-Liganden. Das PMe_3 -De-

TABELLE 1
PRÄPARATIVE DATEN UND C,H-ANALYSEN

Komplex	Summenformel	Molmasse (g/mol)	MS ^a	Analysen (Gef. (ber.)(%))		Ausb. (%)	Farbe	Schmp. (°C)
				C	H			
VII	C ₁₄ H ₁₁ BFeO ₃	293.9	294	57.08 (57.22)	3.88 (3.77)	53	gelb	89–90 ^b
Xa	C ₁₄ H ₁₂ BCoO ₃	298.0	298	56.33 (56.43)	4.16 (4.06)	4.7	blassgelb	72
Xb	C ₁₆ H ₂₁ BCoO ₂ P	346.1	346	55.46 (55.53)	5.99 (6.12)	29	gelb	73–74
XIa	C ₁₄ H ₁₂ BCoO ₃	298.0	298	56.28 (56.43)	4.10 (4.06)	9.4	gelb	58
XIb	C ₁₆ H ₂₁ BCoO ₂ P	346.1	346	55.49 (55.53)	6.08 (6.12)	30	orangerot	68
XII	C ₂₂ H ₂₂ B ₂ Ni	366.7	366	71.91 (72.05)	6.29 (6.05)	39	rot	83
XIII	C ₂₂ H ₂₂ B ₂ Ni	366.7	366	71.89 (72.05)	5.97 (6.05)	33 ^c	dunkelrot	73–74
XIV	C ₁₉ H ₂₃ BNi	320.9	320	70.86 (71.11)	7.35 (7.22)	37	dunkelrot	99–100

^a Massenzahl der häufigsten Isotopenkombination; Fragmentierungsmuster siehe Lit. 1. ^b Zers. > 140°C.

^c Neben 6% XII.

riyat XIIb und der Nickel-Komplex gehören insbesondere nach ihren ¹³C-NMR-Spektren ebenfalls zu diesem Strukturtyp.

Die Hinzufügung einer Borandiyl-Gruppierung zu einem Kohlenwasserstoffliganden (z.B. beim Übergang von Cyclopentadienyl zu Bora-3,5-cyclohexadien-2-yl) führt in der Regel zu einer Erhöhung des Acceptorvermögens und einer Abnahme des Donatorvermögens [2,4]. Die $\nu(\text{CO})$ -Daten in Tab. 2 zeigen, dass dieser Effekt bei einem 2-Bora-3-buten-1-yl-System in Komplexen des Typs C stärker ausgeprägt ist als bei einem 1-Bora-3-buten-2-yl-System in Komplexen des Typs D. Dieser Befund lässt sich mit Hilfe elementarer Hückel-Rechnungen erklären: Die Energien des HOMOs (ψ_2) und des LUMOs (ψ_3) nehmen in der Reihenfolge Allyl, 1-Bora-3-buten-2-yl, 2-Bora-3-buten-1-yl ab [1].

Die ¹¹B-NMR-Verschiebungen von Komplexen des Typs C (Xa: δ 20.9, Xb 19.6, XII 24.4 ppm) liegen im Erwartungsbereich für Verbindungen mit starken

TABELLE 2
 $\nu(\text{CO})$ -FREQUENZEN VON X UND XI MIT VERGLEICHSMATERIAL

Komplex	Frequenzen (cm ⁻¹)	Mittel (cm ⁻¹)	Solvens	Lit.
 Co(CO) ₃	2066.2, 1999.7	2021.9	Hexan	[14]
 Co(CO) ₃	2061.2, 1995.7	2017.5	Hexan	[14]
Xa	2077, 2031, 2022	2043	Pentan	–
XIa	2060, 2017, 2008	2028	Pentan	–

Bor–Metall-Wechselwirkungen [15]. Bei Komplexen des Typs D treten die ^{11}B -Resonanzen bei wesentlich tieferem Feld auf (XIa: δ 38.6, XIb 30.8, XIII 41.5 ppm, dazu V: 35.0 ppm [5]). Diese Tatsache deutet auf eine vergleichsweise geringere Beteiligung des B-Atoms an der Metall–Ligand-Bindung.

III. Strukturdaten

Wegen der Neuartigkeit der Strukturtypen C und D haben wir versucht, für beide Klassen je eine röntgenographische Strukturbestimmung durchzuführen. Wir beschreiben hier die Struktur von XIb. Von Xb konnten wegen Zwillingbildung keine zur Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle erhalten werden. Stattdessen geben wir hier einige Daten einer Strukturbestimmung von XII.

Die Struktur von XIb

Der Komplex XIb kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14) mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Figur 1 gibt eine Ansicht des Moleküls wieder, aus der auch die kristallographische Numerierung der Atome ersichtlich ist. Die Parameter der Strukturlösung sind in Tabelle 3, die Bindungslängen und Bindungswinkel in Tabelle 4 zusammengestellt.

Die Ligandengeometrie zeigt ein konjugiertes Vierzentren- π -Elektronensystem. Der Abstand B–C(1) ist mit 153.3(9) pm deutlich verkürzt (vgl. B–C(6) 156.0(9), BMe_3 157.8(1) [16] und BPh_3 157.7 (Mittel) pm [17]). Der Abstand C(1)–C(2) ist mit 138.7(8) pm signifikant kürzer als C(2)–C(3) mit 143.5(8) pm.

Das Co-Atom ist etwas unsymmetrisch an den Allyl-Teil des Liganden gebunden und in Richtung auf das C(1)- und das B-Atom verschoben. Der Unterschied zwischen Co–C(1) und Co–C(3) beträgt jedoch nur 3.3 pm. Gleichzeitig bleibt der Co–B-Abstand mit 248.1(7) pm ungewöhnlich lang.

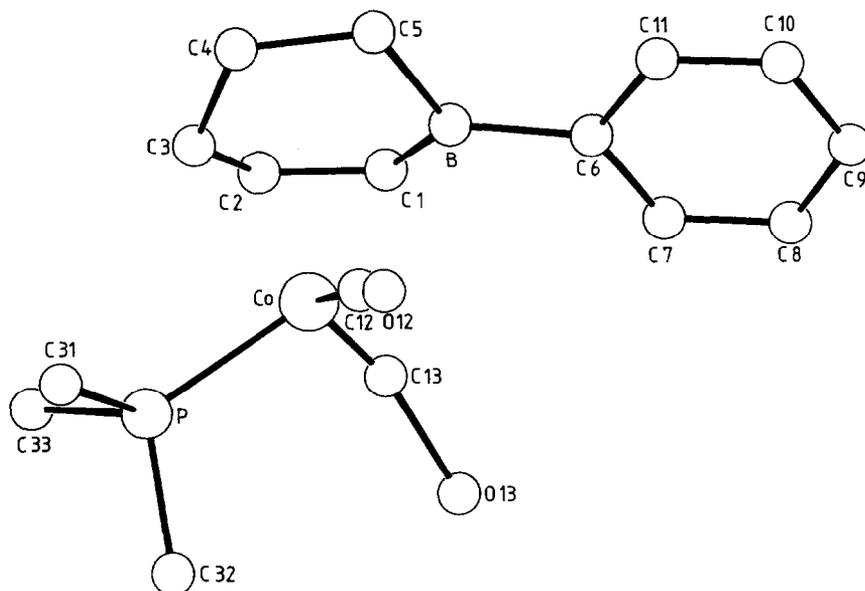


Fig. 1. Die Struktur von XIb.

TABELLE 3

DIE ATOMKOORDINATEN UND TEMPERATURKOEFFIZIENTEN^a VON XIb

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
Co	0.1995(1)	0.05658(8)	0.21358(8)	H(1)	-0.0634	0.0132	0.1030
C(1)	0.0028(7)	-0.0027(6)	0.1718(6)	H(2)	0.0950	-0.1172	0.1210
C(2)	0.0995(8)	-0.0765(6)	0.1807(7)	H(3)	0.2957	-0.1017	0.2876
C(3)	0.2059(8)	-0.0882(6)	0.2845(6)	H(4 _{exo})	0.1535	-0.1533	0.4073
C(4)	0.1814(9)	-0.0798(6)	0.3881(7)	H(4 _{endo})	0.2745	-0.0553	0.4499
C(5)	0.0695(8)	-0.0061(6)	0.3840(6)	H(5 _{exo})	-0.0096	-0.0479	0.3981
B	0.0025(8)	0.0530(7)	0.2724(7)	H(5 _{endo})	0.1124	0.0486	0.4470
C(6)	-0.0920(7)	0.1456(6)	0.2642(6)	H(7)	-0.1247	0.1887	0.1106
C(7)	-0.1489(8)	0.2036(6)	0.1708(6)	H(8)	-0.2766	0.3177	0.0968
C(8)	-0.2383(8)	0.2816(7)	0.1625(7)	H(9)	-0.3322	0.3612	0.2453
C(9)	-0.2727(8)	0.3064(7)	0.2496(8)	H(10)	-0.2425	0.2670	0.4034
C(10)	-0.2187(8)	0.2514(7)	0.3432(7)	H(11)	-0.0945	0.1370	0.4149
C(11)	-0.1311(8)	0.1736(7)	0.3492(6)	H(311)	0.6274	-0.0047	0.3154
C(12)	0.2516(8)	0.1339(6)	0.3320(6)	H(312)	0.5465	0.0783	0.3762
C(13)	0.1473(7)	0.1421(6)	0.1037(6)	H(313)	0.5131	-0.0522	0.3724
O(12)	0.2953(7)	0.1835(5)	0.4050(5)	H(321)	0.5593	0.0991	0.1388
O(13)	0.1141(6)	0.2010(5)	0.0368(4)	H(322)	0.3918	0.1352	0.0587
P	0.3964(2)	0.0257(2)	0.2019(2)	H(323)	0.4746	0.1915	0.1860
C(31)	0.5351(9)	0.0102(9)	0.3297(8)	H(331)	0.5101	-0.0911	0.1252
C(32)	0.4623(9)	0.1232(9)	0.1399(9)	H(332)	0.3833	-0.1516	0.1598
C(33)	0.4082(9)	-0.0851(8)	0.1242(8)	H(333)	0.3372	-0.0771	0.0423
Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃	
Co	53.0(5)	37.3(5)	44.3(4)	-3.0(5)	14.0(4)	-2.6(5)	
C(1)	51(4)	47(4)	45(4)	-2(3)	17(3)	1(4)	
C(2)	67(4)	44(5)	66(5)	-19(4)	16(4)	-14(4)	
C(3)	66(4)	54(5)	71(4)	0(4)	32(3)	4(4)	
C(4)	94(6)	53(5)	57(5)	-2(5)	19(4)	14(4)	
C(5)	79(5)	52(5)	49(4)	-10(4)	28(3)	4(4)	
B	51(4)	48(5)	64(5)	-10(4)	22(3)	1(5)	
C(6)	50(4)	47(4)	47(4)	-7(4)	20(3)	0(4)	
C(7)	65(4)	61(5)	54(4)	2(4)	22(3)	0(4)	
C(8)	61(4)	78(6)	69(5)	9(5)	24(4)	16(5)	
C(9)	68(5)	61(5)	103(6)	13(4)	35(4)	-5(5)	
C(10)	78(5)	84(6)	76(5)	-7(5)	43(4)	-21(5)	
C(11)	67(5)	65(5)	57(4)	-4(4)	22(4)	-6(4)	
C(12)	74(4)	39(4)	51(4)	-6(4)	26(3)	4(4)	
C(13)	51(4)	48(4)	53(4)	-10(4)	18(3)	-13(4)	
O(12)	123(4)	70(4)	66(3)	-28(3)	32(3)	-36(3)	
O(13)	90(4)	75(4)	60(3)	-12(3)	13(3)	23(3)	
P	54(1)	60(1)	68(1)	2(1)	15(1)	-4(1)	
C(31)	64(5)	111(8)	89(6)	11(6)	64(4)	20(7)	
C(32)	84(5)	104(8)	144(7)	-1(6)	36(4)	-22(6)	
C(33)	85(5)	112(8)	84(6)	10(6)	22(3)	1(5)	

^a Definiert in der Form $\exp[-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + \dots + hka^*b^*U_{12} + \dots)]$; angegeben wird $10^3 \cdot U_{ij}$ (Å²).

Dieser Co-B-Abstand ist länger als die typischen Co-B-Abstände in Metallaboranen und Metallacarbaboranen von ca. 200–220 pm (vgl. z.B. (CpCo)₄(BH)₄ [18] und CpCo(C₂B₁₀H₁₂) [19]) und in Übergangsmetall-Komplexen cyclisch konjugierter Liganden von 222–227 pm (vgl. CpCo[η⁶-MeB(C₂H₂)₂BMe] [20] und Co(CO)₂(η⁶-C₅H₅BPh) [10]). In Komplexen nicht cyclisch konjugierter Liganden

TABELLE 4

BINDUNGSLÄNGEN (Å) UND BINDUNGSWINKEL (°) VON XIb

Co-B	2.481(7)	B-C(1)	1.533(9)	B-C(1)-C(2)	120.2(6)
Co-C(1)	2.096(6)	C(1)-C(2)	1.387(8)	C(1)-C(2)-C(3)	116.7(6)
Co-C(2)	2.020(5)	C(2)-C(3)	1.435(8)	C(2)-C(3)-C(4)	122.7(6)
Co-C(3)	2.129(6)	C(3)-C(4)	1.500(9)	C(3)-C(4)-C(5)	114.3(5)
Co-C(4)	3.008(6)	C(4)-C(5)	1.520(9)	C(4)-C(5)-B	114.8(5)
Co-C(5)	3.171(6)	C(5)-B	1.599(9)	C(1)-B-C(5)	115.9(6)
Co-P	2.181(2)	B-C(6)	1.560(9) [§]		
Co-C(12)	1.791(6)	C(12)-O(12)	1.125(7)	Co-C(12)-O(12)	173.6(6)
Co-C(13)	1.773(7)	C(13)-O(13)	1.140(7)	Co-C(13)-O(13)	176.4(5)

sind terminale M-C-Abstände länger als innere; dieser Unterschied beträgt für Allyl- und Butadien-Komplexe typisch 8–11 pm (z.B. 7.9 und 11.2 pm in $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)$ [21] und 8.7 pm in *cis*-($\mu\text{-CO}$)₂[Co(CO)($\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8$)]₂(Co-Co) (mit $\text{C}_6\text{H}_8 = 1,3\text{-Cyclohexadien}$) [22]). Auf dieser Basis würde man für terminale Co-B-Abstände im Typ D 230–239 pm erwarten.

Der Co-B-Abstand in XIb ist andererseits kürzer als ein nichtbindender Kontakt. Kürzeste nichtbindende Co-C-Kontakte finden sich in Derivaten von CpCo($\eta^4\text{-C}_5\text{H}_6$) (mit $\text{C}_5\text{H}_6 = 1,3\text{-Cyclopentadien}$) mit Co-C(*sp*³)-Kontakten von 255 pm (z.B. 255 pm in CpCo[$\eta^4\text{-(5-exo-PhC}_5\text{H}_5)$] [23], 257 pm in CpCo[$\eta^4\text{-(5-exo-PhCOC}_5\text{H}_5)$] [24] und 253 pm in CpCo[$\eta^4\text{-(5-exo-MeO}_2\text{CC}_5\text{H}_5)$] [25]); diese sehr kurzen Kontakte sind zweifellos durch die geringe Flexibilität des Fünfringliganden erzwungen. Unter Berücksichtigung des grösseren Atomradius von Bor (85–90 pm für B, 77 pm für C [26]) erwarten wir für kürzeste nichtbindende Co-B-Kontakte bei Fünfringliganden ≥ 263 pm und wesentlich grössere Werte bei flexibleren Liganden.

Wir schliessen insgesamt, dass in XIb eine nachweisliche, schwach bindende Co-B-Wechselwirkung vorliegt.

Die Struktur von XII

Der Komplex XII kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Tabelle 5 gibt gemittelte Werte für die Ni-Ringglied-Abstände aus einer vorläufigen Strukturanalyse [1]. Die beiden Ringliganden sind in den zwei unabhängigen Molekülen gegeneinander um 85 bzw. 114° verdreht.

TABELLE 5

GEMITTELTE Ni-C- UND Ni-B-ABSTÄNDE (pm) IN XII

Bora-5-cyclohexen-2-yl-Ring		Bora-3,5-cyclohexadien-2-yl-Ring	
Ni-B	217	Ni-B	226
Ni-C(2)	205	Ni-C(2)/C(6)	214
Ni-C(3)	276	Ni-C(3)/C(5)	216
Ni-C(4)	278	Ni-C(4)	217
Ni-C(5)	207		
Ni-C(6)	203		

Diese Daten bestätigen nochmals, dass in XII der Strukturtyp C vorliegt. Die sehr kurzen Abstände Ni–C und Ni–B im 2-Bora-3-buten-1-yl-Teil zeigen starkes Mischen von Metall- und Ligandenorbitalen an, während die Bindung zum Boratabenzol-Gegenliganden vergleichsweise ionischer ist. Vergleichbar sind hierzu die Strukturen von CpCo(η^4 -C₄H₄) [27] und CpNi[η^5 -{Et₂C₂(BEt)₂CMe}] [28], wo die Bindung des Metalls zum Cyclopentadienyl-Liganden ebenfalls wesentlich länger ist als die zum Gegenliganden.

Experimentelles

Alle Versuche wurden mit Hilfe der üblichen Schlenktechnik und mit Stickstoff als Schutzgas durchgeführt. Lösungsmittel wurden nach gängigen Vorschriften gereinigt, getrocknet und von O₂-Spuren befreit.

Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren wurden, wenn nicht anders vermerkt, bei Raumtemperatur mit einem WH 270-PFT-Spektrometer der Fa. Bruker registriert. Gemessen wurden $\delta(^1\text{H})$ -Werte (ppm) bei 270 MHz gegen internes TMS und $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte (ppm) bei 67.88 MHz gegen internes TMS. Die ¹¹B-NMR-Spektren wurden bei Raumtemperatur mit einem NM-PS-100-Spektrometer der Fa. JEOL aufgenommen. Gemessen wurden $\delta(^{11}\text{B})$ -Werte (ppm) gegen externes BF₃ · OEt₂.

1. 1-Phenylbora-2,5-cyclohexadien (IV) [3]

Die Darstellung von IV erfolgte in Anlehnung an Lit. 4 mit den Stufen 1,4-Pentadiin in THF [29], 1,1-Dibutylstanna-2,5-cyclohexadien [30] und IV [3]. In typischen Ansätzen wurden 30 g (0.1 mol) 1,1-Dibutylstanna-2,5-cyclohexadien (als 80%iges Rohdestillat) mit 16 g (0.10 mol) PhBCl₂ in 200 ml Hexan bei –80°C eingebracht. Man erwärmt im Verlauf einiger Stunden unter Rühren bis 60°C und hält die Temp. 1 h bei 60°C. Fraktionierende Kristallisation bei –30°C liefert zunächst Bu₂SnCl₂, dann Gemische von Bu₂SnCl₂/IV und zuletzt bei –80°C Fraktionen mit bis zu 82% Gehalt an IV. Die Gehaltsbestimmung erfolgte ¹H-NMR-spektroskopisch in CS₂. Alle folgenden Synthesen sind mit rohem IV mit Gehalten von 65–82% durchgeführt worden.

2. Tricarbonyl[η^5 -(1-phenylbora-2,5-cyclohexadien)]eisen (VIII)

1.00 g (6.5 mmol) IV aus Vorschrift 1 und 2.55 g (13.0 mmol) Fe(CO)₅ in 70 ml Hexan werden mit einer Quecksilberhochdrucklampe (Original Hanau, TQ 150, 150 W) bestrahlt, bis die Gasentwicklung sehr langsam wird (3 h, 150 ml CO). Abziehen alles Flüchtigen, Filtration durch eine 5 cm-Schicht von Al₂O₃ (7% H₂O) mit Pentan/CH₂Cl₂ (1/1), Chromatographie an Al₂O₃ (7% H₂O) mit Pentan und Kristallisation aus Pentan bei –78°C ergibt aus der gelben Hauptzone 1.01 g (3.44 mmol; 53%) gelbe Kristalle von VII, Schmp. 89–90°C, Zers. ab 140°C. Mit CH₂Cl₂ lässt sich noch eine rote Zone von VIII eluieren.

¹H-NMR-Spektrum ($\delta(^1\text{H})$ (ppm), C₆D₆): 8.08 dd (2 H_o), 7.45–7.31 m (2 H_m, H_p), 4.40 d (2-H, 6-H), 2.90 "t" (3-H, 5-H), 2.07 m (4-H_{endo}), 1.62 d (4-H_{exo}); J_{om} 7.8, J_{op} 1.4; J₂₃ 8.8, J_{3,4endo} 7.0, J_{3,4exo} ≈ 0, J_{4endo,4exo} 13.2 Hz. $\delta(^{11}\text{B})$ 23.0 ppm in C₆D₆. ν (CO) (Pentan): 2056s, 1995s cm⁻¹.

3. Tricarbonyl[η^4 -(1-phenylbora-5-cyclohexen-2-yl)]cobalt (Xa) und Tricarbonyl[η^4 -(1-phenylbora-3-cyclohexen-2-yl)]cobalt (XIa)

1.54 g (10.0 mmol) IV aus Vorschrift 1 und 3.5 g (10 mmol) Co₂(CO)₈ in 50 ml

Pentan rührt man 3 h bei 38°C. Filtration durch eine 5 cm-Schicht von Al₂O₃ (7% H₂O) und Chromatographie an Al₂O₃ (7% H₂O) mit Pentan bei -30°C liefert aus der ersten gelben Zone 515 mg eines Gemischs von Xa und XIa und aus der zweiten orangefarbenen Zone 1.26 g (47.0 mmol; 47%) IX. Erneute Chromatographie des Isomerengemisches (Säule: l 80 cm, Ø 20 mm) liefert aus der ersten gelben Fraktion 140 mg (4.7 mmol; 5%) Xa, kristallisiert aus Pentan bei -78°C in blassgelben Kristallen, Schmp. 72°C. Man verwirft eine Zwischenfraktion und erhält aus der zweiten gelben Fraktion 280 mg (9.4 mmol; 9%) XIa, kristallisiert aus Pentan bei -78°C in gelben Kristallen, Schmp. 58°C.

(a) *Daten von Xa.* ¹H-NMR-Spektrum (δ(¹H) (ppm), Aceton-d₆): 7.81 dd (2H_o), 7.31 m (2H_m, H_p), 5.09 "s" (2-H, 6-H), 4.37 dt (5-H), 2.18–1.89 m (3H), 1.61 m (1H), keine Zuordnung für die vier aliphatischen Protonen; J_{om} 7.0, J_{op} 2.3, J₅₆ 6.1, J_{4exo,5} ≈ J_{4endo,5} 2.2 Hz. ¹³C-NMR-Spektrum (δ(¹³C) (ppm) (J (Hz)), C₆D₆): 133.9 dt (¹J 155.1, ³J 7.5) (2C_o), 129.4 dt (teilweise verdeckt; ³J 7.6) (C_p), 128.2 dd (¹J 157.1, ³J 7.4) (2 C_m), 93.1 d (¹J 149.6) (C(5)), 83.9 d (br) (C(6)), 78.5 d (br) (C(2)), 28.4 t (¹J 125.8) und 28.0 t (¹J 124.3) (C(3), C(4)). δ(¹¹B) 20.9 ppm in C₆D₆. ν(CO) (Pentan): 2077s, 2031s, 2022s cm⁻¹.

(b) *Daten von XIa.* ¹H-NMR-Spektrum (δ(¹H) (ppm), Aceton-d₆): 7.77 dd (2H_o), 7.34 m (2H_m, H_p), J_{om} 6.6, J_{op} 2.1 Hz; die spektralen Daten für den Bora-3-cyclohexen-2-yl-Teil sind in Fig. 2 dargestellt und werden mit Hilfe der Karplusgleichung zugeordnet: 5.75 "t"d (3-H), 5.36 dd (2-H), 4.66 m (4-H), 1.98 ddm (5-H_{exo}), 1.81 dd"t" (5-H_{endo}), 1.52 ddd (6-H_{endo}), 0.60 ddd (6-H_{exo}). ¹³C-NMR-Spektrum (δ(¹³C) (ppm) (J(Hz)), Aceton-d₆): 142s (C_i), 134.2 d (¹J 155.3) (2 C_o), 130.4 dt (¹J 159.1, ³J 7.4) (C_p), 128.6 dd (¹J 160.9, ³J 5.5) (2 C_m), 92.4 dd (¹J 167.4, ³J 7.8) (C(3)), 82.8 d (¹J 157.2) (C(4)), 81 d (br) (C(2)), 27.4 t (¹J 127.6) (C(5)), 11 t (br) (C(6)). δ(¹¹B) 38.6 ppm in C₆D₆. ν(CO) (Pentan): 2060s, 2017s, 2008s cm⁻¹.

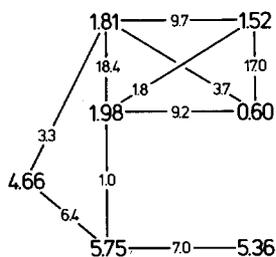


Fig. 2. Das ¹H-NMR-Spektrum des C₅H₇B-Teils in XIa in schematischer Darstellung (δ(¹H) (ppm) und J (Hz)).

4. Dicarbonyl[η⁴-(1-phenylbora-5-cyclohexen-2-yl)](trimethylphosphan)cobalt (Xb) und Dicarbonyl[η⁴-(1-phenylbora-3-cyclohexen-2-yl)](trimethylphosphan)cobalt (XIb)

Zu 360 mg (1.21 mmol) des Isomerengemischs Xa/XIa aus Vorschrift 3 in 20 ml Pentan gibt man 91 mg (1.20 mmol) PMe₃. Es bildet sich sofort ein Niederschlag, der sich in reichlich Pentan lösen lässt. Chromatographie wie unter 3. liefert als erste gelbe Zone 121 mg (0.35 mmol; 29%) Xb; kristallisiert aus Pentan bei -78°C in leuchtend gelben Nadeln, Schmp. 73–74°C. Als zweite gelbe Zone erhält man 126 mg (0.36 mmol; 30%) XIb; kristallisiert aus Pentan bei -78°C in orangefarbenen Nadeln, Schmp. 68°C.

(a) Daten von Xb. ^1H -NMR-Spektrum ($\delta(^1\text{H})$ (ppm), C_6D_6): 8.07 d (2H_o), 7.42 "t" (2H_m), 7.31 t (H_p), 4.46 t (5-H), 4.01 m (2-H, 6-H), 2.07 m (br) (2H), 1.70 m (br) (2H), 0.52 d (PMe_3), $J_{om} \approx J_{mp}$ 7.0, $^3J_{4endo,5} \approx ^3J_{56}$ 7.0, $^2J(^{31}\text{P}-^1\text{H})$ 8.8 Hz. ^{13}C -NMR-Spektrum ($\delta(^{13}\text{C})$ (ppm) (J (Hz)), C_6D_6): 133.8 d (1J 154.8) (2C_o), Bereich von C_m und C_p verdeckt, 86.0 d (1J 149.0) (C(5)), C(2) und C(6) nicht beobachtet, 29.0 t (1J 129.0) und 28.2 t (1J 128.0) (C(3), C(4)), 18.6 qd ($^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ 129.5, $^1J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$ 26.8) (PMe_3). $\delta(^{11}\text{B})$ 19.6 ppm in C_6D_6 . $\nu(\text{CO})$ (Pentan): 2022s, 1977s cm^{-1} .

(b) Daten von XIb. ^1H -NMR-Spektrum: 8.01 d (2H_o), 7.35 "t" (2H_m), 7.25 t (H_p), 4.96 t (3-H), 4.73 d (2-H), 3.34 m (br) (4-H), 1.68–1.87 m (5- H_{endo} , 5- H_{exo} , 6- H_{endo}), 0.80 m (6- H_{exo}), 0.60 d (PMe_3), $J_{om} \approx J_{mp}$ 7.0, $^3J_{23} \approx ^3J_{34}$ 6.4, $^2J(^{31}\text{P}-^1\text{H})$ 9.2 Hz. ^{13}C -NMR-Spektrum ($\delta(^{13}\text{C})$ (ppm) (J (Hz)), C_6D_6): 133.6 dt (1J 155.3, 3J 7.7) (2C_o), Bereich von C_m und C_p verdeckt, 88.9 d (1J 165.4) (C(3)), 78.9 (br) (C(2)), 74.9 d (1J 149.1) (C(4)), 26.9 t (1J 124.8) (C(5)), 18.5 qd ($^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ 128.9, $^1J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$ 27.4) (PMe_3), 12 (br) (C(6)). $\delta(^{11}\text{B})$ 30.8 ppm in C_6D_6 . $\nu(\text{CO})$ (Pentan): 2000s, 1958s cm^{-1} .

5. [η^6 -(1-Phenylbora-3,5-cyclohexadien-2-yl)][η^4 -(1-phenylbora-5-cyclohexen-2-yl)]-nickel (XII)

1.80 g (11.7 mmol) IV aus Vorschrift 1 in 40 ml Hexan werden mit 3 ml $\text{Ni}(\text{CO})_4$ bei -78°C versetzt. Man erwärmt langsam bis Siedetemp. und erwärmt dann 3 h unter Rückfluss. Abziehen alles Flüchtigen, Chromatographie an Al_2O_3 (7% H_2O) mit Pentan bei 10°C und Kristallisation aus Pentan bei -78°C liefert aus der roten Hauptzone 830 mg (2.26 mmol; 39%) rote Kristalle von XII, Schmp. 83°C . Mit Pentan/ CH_2Cl_2 ($\leq 9/1$) können noch 275 mg (0.38 mmol; 13%) der roten Nebenprodukte μ -(η^4 - $\text{C}_5\text{H}_6\text{BPh}$) $_2$ - $[\text{Ni}(\eta^6$ - $\text{C}_5\text{H}_5\text{BPh})_2$] (siehe oben) eluiert werden.

^1H -NMR-Spektrum ($\delta(^1\text{H})$ (ppm), Toluol- d_8 , 400 MHz): 7.91 dd mit J_{om} 8.0, J_{op} 1.3 Hz (2H_o), 7.72 dd mit J_{om} 7.6, J_{op} 1.9 Hz (2H_o), 7.39 m (4 H_m , 2H_p); die spektralen Daten der metallgebundenen Ringe sind in Fig. 3 dargestellt; Borabenzol-Ring: 6.24 m (5-H), 6.22 m (6-H), 5.75 dd (3-H), 5.41 dd (2-H), 4.63 dd (4-H); Bora-5-cyclohexen-2-yl-Ring: 5.26 dt (2-H), 4.87 ddd (3-H), 4.48 m (6-H), 1.47 dddd (4- H_{endo}), 1.18 dddd (5- H_{endo}), 0.92 dddd (4- H_{exo}), 0.28 dddd (5- H_{exo}). ^{13}C -NMR-Spektrum ($\delta(^{13}\text{C})$ (ppm) (J (Hz)), Aceton- d_6): Phenyl-Gruppen: 142 s

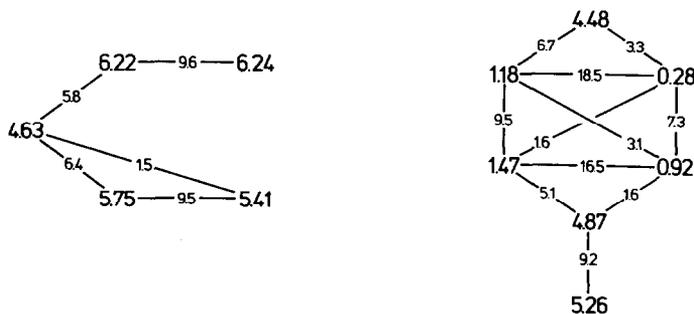


Fig. 3. Das ^1H -NMR-Spektrum des $\text{C}_5\text{H}_5\text{B}$ - und des $\text{C}_5\text{H}_7\text{B}$ -Teils in XII in schematischer Darstellung ($\delta(^1\text{H})$ (ppm) und J (Hz)).

(br) (2C_i), 134.3 dt (¹J 156, ³J 7) und 133.8 dt (¹J 156, ³J 7) (4C_o), 129.5 dt (¹J 159, ³J 7) und 129.1 dt (¹J 159, ³J 7) (2 C_p), 128.6 dd (¹J 157, ³J 7) und 128.3 dd (¹J 158, ³J 7) (4 C_m); Borabenzol-Ring: 118.2 d (¹J 162.8) und 117.3 d (¹J 163.3) (C(3), C(5)), 109.1 d (br) (¹J 155) und 106.5 d (br) (¹J 155) (C(2), C(6)), 92.4 dt (¹J 168, ³J 8.5) (C(4)); Bora-5-cyclohexen-2-yl-Ring: 100.0 d (q) (¹J 155) (C(3)), 94.1 d (br) (¹J ≈ 142) (C(2)), 81.6 d (br) (¹J ≈ 142) (C(6)), 28.0 t (¹J 128) (C(4)), 27.5 t (¹J 127) (C(5)). δ(¹¹B) 24.4 ppm in C₆D₆.

6. [η^6 -(1-Phenylbora-3,5-cyclohexadien-2-yl)]/[η^4 -(1-phenylbora-3-cyclohexen-2-yl)]-nickel (XIII)

1.00 g (6.4 mmol) IV aus Vorschrift 1 wird wie unter 5. in siedendem Heptan umgesetzt. Abziehen alles Flüchtigem, Filtration durch eine 5 cm-Schicht von Al₂O₃ (7% H₂O) und Chromatographie an Silica-Gel liefert mit Pentan als Eluens 71 mg (0.19 mmol; 6%) XII, dann mit Diethylether als Eluens 392 mg (1.07 mmol; 33%) dunkelrotes XIII, Schmp. 73–74°C.

¹H-NMR-Spektrum (δ(¹H) (ppm) (J (Hz)), C₆D₆): 7.96 d (J_{om} 6.9) (2H_o), 7.72 m (2H_o), 7.38 m (4H_m, 2H_p), 6.45 d (³J 8.9) (1H), 5.91 m (3H), 5.31 t (³J 6.9) (1H), 4.89 d (³J 7.6) (1H), 4.57 m (1H), 3.68 m (1H), 1.26 "dd" (²J ≈ 15, ³J 8)(5-H_{exo}(?)), 1.09 ddd (²J 17.7, ³J 10.2, ³J 3.2) (6-H_{endo}), 0.67 "dd" (³J 17, ²J 10) (5-H_{endo}(?)), 0.46 dd (³J 17.8, ²J 8.6) (6-H_{exo}). ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum (δ(¹³C) (ppm), C₆D₆): 142 (br) (2C_i), 133.8 und 133.3 (4C_o), 130.1 (C_p), Bereich von C_m und C_p verdeckt; Borabenzol-Ring: 116.7 und 116.4 (C(3), C(5)), 109.2 (br) und 107.9 (br) (C(2), C(6)), 89.0 (C(4)); Bora-3-cyclohexen-2-yl-Ring: 102.0 (C(3)), 78.2 (br) (C(2)), 77.7 (C(4)), 23.7 (C(5)), 13.1 (br) (C(6)). δ(¹¹B) 41.5 und 24.0 ppm in C₆D₆.

7. (1,4,5- η^3 -4-Cycloocten-1-yl)[η^6 -(1-phenylbora-3,5-cyclohexadien-2-yl)]nickel (XIV)

1.50 g (10.0 mmol) IV aus Vorschrift 1 und 1.30 g (5.0 mmol) Ni(η^4 -1,5-COD)₂ werden bei –78°C in 30 ml Toluol vereinigt. Man erwärmt langsam und hält dann die Temp. 3 h bei 70°C. Filtration durch eine 5 cm-Schicht von Al₂O₃ (7% H₂O) und Chromatographie an Al₂O₃ (7% H₂O) bei –20°C mit Pentan/CH₂Cl₂ (10/1) liefert aus der ersten Zone 590 mg (1.84 mmol; 37%) dunkelrotes XIV, Schmp. 99–100°C. Bei weiterer Elution findet man geringe Mengen von XII und XIII sowie danach geringe Mengen weiterer Nebenprodukte.

¹H-NMR-Spektrum (δ(¹H) (ppm), C₆D₆): Phenyl-Gruppe: 7.86 dd (2H_o), 7.27 m (2H_m, H_p), J_{om} 7.9, J_{op} 1.5 Hz; Borabenzol-Ring: 6.75 m (3-H, 5-H), 6.49 "dd" (2-H, 6-H), 4.54 m (4-H); Cyclooctenyl-Teil: 5.30 m (4-H oder 5-H), 4.50 m (4-H oder 5-H), 2.74 m (1-H), 2.22–1.78 m (5H), 1.58 m (2H), 1.25 m (1H), 0.77 dd (1-H) (J 12.8 und 7.0 Hz), 0.20 m (1H). ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum (δ(¹³C) (ppm), C₆D₆): Phenyl-Gruppe: 133.7 (2C_o), C_m und C_p verdeckt; Borabenzol-Ring: 119.9 und 119.3 (C(3), C(5)), 108 (br) (C(2), C(6)), 94.0 (C(4)); Cyclooctenyl-Teil: 85.4 und 74.1 (C(4), C(5)), 43.6 (C(1)), 36.2 und 35.9 (C(2), C(8)), 28.4, 27, 1 und 26.4 (C(3), C(6), C(7)); Vergleichsmaterial: (1,4,5- η^3 -C₈H₁₃)Ni(acac) [31]. δ(¹¹B) 22.4 ppm in C₆D₆.

8. Strukturbestimmung von XIb

Co(CO)₂ (PMe)₃ (η^4 -C₅H₇BPh) (XIb); Molmasse: 346.06 g/mol; monoklin, Raumgruppe P2₁/n (Nr. 14), a 1056.8 (2), b 1326.7(2), c 1334.2(2) pm, β 111.60(1)°; Z = 4; U 1.7375(10) nm³; d_{ber.} 1.32 g cm⁻³; Absorptionskoeffizient für Mo-K_α-Strahlung μ 11.26 cm⁻¹. Messung: Automatisches Vierkreisdiffraktometer CAD4

(Fa. Enraf-Nonius, Delft/Niederlande); Mo- K_{α} -Strahlung (Graphit-Monochromator, λ 0.71069 Å); ω - 2θ -Methode mit $2 \leq \theta \leq 22.5^{\circ}$; Raumtemperatur.

Gemessen wurden 2502 Reflexe; auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet. Bei der Strukturlösung wurden 1527 unabhängige Reflexe mit $I \geq 3.0\sigma(I)$ berücksichtigt. Die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, die Wasserstoffatome an berechneten Lagen eingesetzt. Die Verfeinerung mit 181 Parametern führte zu $R = 0.047$ und $R_{\text{gew.}} = 0.056$, wobei Einheitsgewichte gewählt wurden.

9. Strukturbestimmung von XIII

* Ni(η^6 -C₅H₅BPh)(η^4 -C₅H₇BPh) (XIII); Molmasse: 366.75 g/mol; triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), a 1125.5(4), b 1284.1(4), c 1458.6(9) pm, α 90.53(4), β 110.46(4), γ 107.41(3) $^{\circ}$; $Z = 4$; U 1.869 nm³; $d_{\text{ber.}}$ 1.30 g cm⁻³; Absorptionskoeffizient für Fe- K_{α} -Strahlung μ 27.52 cm⁻¹. Messung: wie unter 8.; Fe- K_{α} -Strahlung (Graphit-Monochromator, λ 1.93728 Å); Messbereich $0.1 \leq \theta \leq 78^{\circ}$.

Gemessen wurden 3912 Reflexe; bei der Strukturlösung wurden 3478 unabhängige Reflexe mit $I \geq 3.0\sigma(I)$ berücksichtigt. Die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, die Wasserstoffatome an berechneten Lagen eingesetzt. Die Verfeinerung mit 451 Parametern führte zu $R = 0.067$ und $R_{\text{gew.}} = 0.082$, wobei $\omega^{-1} = \sigma^2(F_0)$ als Wichtungsschema gewählt wurde.

Dank

Wir danken Herrn Dr. R. Mynott für die Messung der NMR-Spektren von XII und Herrn Dr. J.D. Korp für Hilfe bei der Strukturbestimmung von XIb. Unsere Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie grosszügig gefördert.

Literatur

- 1 E. Raabe, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1984.
- 2 G.E. Herberich und H. Ohst, Adv. Organomet. Chem., im Druck.
- 3 A.J. Ashe III und P. Shu, J. Am. Chem. Soc., 93 (1971) 1804.
- 4 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.
- 5 G.E. Herberich, J. Hengesbach und U. Kölle, Chem. Ber., 110 (1977) 1171.
- 6 A.J. Ashe III, W. Butler und H.F. Sandford, J. Am. Chem. Soc., 101 (1979) 7066.
- 7 G.E. Herberich, E. Bauer, J. Hengesbach, U. Kölle, G. Huttner und H. Lorenz, Chem. Ber., 110 (1977) 760.
- 8 G.E. Herberich, H.J. Becker und G. Greiss, Chem. Ber., 107 (1974) 3780; G. Huttner und W. Gartzke, Chem. Ber., 107 (1974) 3786.
- 9 T.H. Whitesides und J. Shelly, J. Organomet. Chem., 92 (1975) 215.
- 10 G.E. Herberich und H.J. Becker, Z. Naturforsch. B, 29 (1974) 439; E. Raabe, J. Organomet. Chem., in Vorbereitung.
- 11 M. Dubeck und A.H. Filbey, J. Am. Chem. Soc., 83 (1961) 1257; E.O. Fischer und H. Werner, Chem. Ber., 92 (1959) 1423; E.O. Fischer und H. Werner, Tetrahedron Lett., (1961) 17.
- 12 G.E. Herberich, M. Thönnessen und D. Schmitz, J. Organomet. Chem., 191 (1980) 27.
- 13 K.W. Barnett, J. Organomet. Chem., 21 (1970) 477.
- 14 G. Bor, Collected Papers Symp. Coord. Chem., Tihany 1964, S. 397 ff.
- 15 H. Nöth und B. Wrackmeyer, in P. Diehl, E. Fluck und R. Kosfeld (Hrsg.), NMR Basic Principles and Progress, Bd. 14, Springer Verlag, Berlin, 1978.
- 16 L.S. Bartell und B.L. Carroll, J. Chem. Phys., 42 (1965) 3076.

- 17 F. Zettler, H.D. Hausen und H. Hess, *J. Organomet. Chem.*, 72 (1974) 157.
- 18 J.R. Pipal und R.N. Grimes, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 257.
- 19 M.R. Churchill und B.G. DeBoer, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 1411.
- 20 G.E. Herberich, B. Hessner, S. Beswetherick, J.A.K. Howard und P. Woodward, *J. Organomet. Chem.*, 192 (1980) 421.
- 21 P.V. Rinze und U. Müller, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 1973.
- 22 F.S. Stephens, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1972) 1752.
- 23 M.R. Churchill und R. Mason, *Proc. Chem. Soc. [London]*, (1963) 112; *Proc. Roy. Soc. [London]*, Ser. A, 279 (1964) 191.
- 24 M.R. Churchill, *J. Organomet. Chem.*, 4 (1965) 258.
- 25 N. El Murr, Y. Dusaosoy, J.E. Sheats und J. Agnew, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1979) 901.
- 26 J.E. Huheey, *Inorganic Chemistry*, Harper & Row, New York, 3. Aufl., 1983, S. 258; vgl. auch: F.A. Cotton und G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 4. Aufl., 1980, S. 289.
- 27 P.E. Riley und R.E. Davis, *J. Organomet. Chem.*, 113 (1976) 157.
- 28 W. Siebert, M. Bochmann, J. Edwin, C. Krüger und Y.-H. Tsay, *Z. Naturforsch. B*, 33 (1978) 1410.
- 29 H.D. Verkruisje und M. Hasselaar, *Synthesis*, 4 (1979) 292.
- 30 A.J. Ashe III, W.-T. Chan und E. Perozzi, *Tetrahedron Lett.*, (1975) 1083; A.J. Ashe III und W.-T. Chan, *J. Org. Chem.*, 44 (1979) 1409.
- 31 R. Mynott, unveröffentlichte Daten.