

Journal of Organometallic Chemistry, 362 (1989) 243–257
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 09324

Derivate des Borols

XIII *. (η^5 -Borol)eisen-Komplexe und (η^5 -Borol)- (η^5 -cyclopentadienyl)metallhydride von Eisen, Ruthenium und Osmium

G.E. Herberich *, B. Hessner und D.P.J. Köffer

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

(Eingegangen den 27. Juni 1988)

Abstract

The η^5 -borole complexes $(C_4H_4BR)Fe(CO)_3$ (Ia: R = Ph; Ib: R = Me) yield a large variety of substitution products when irradiated in the presence of suitable ligands, thus affording the derivatives $(C_4H_4BR)Fe(CO)_2L$ (for R = Me: L = PMe_3 , for R = Ph: L = $CNBU^t$, $NCMe$, PMe_3), $(C_4H_4BR)Fe(CO)(PMe_3)_2$ (R = Me, Ph), and $(C_4H_4BPh)Fe(CO)L$ (L = butadiene, cyclopentadiene, 1,3-cyclohexadiene, 1,5-cyclooctadiene, *trans*- $PhCH=CHCOMe$). Exhaustive decarbonylation produces the basic $(C_4H_4BPh)Fe(PMe_3)_3$, the benzene complex $(C_4H_4BPh)Fe(C_6H_6)$, and hydrides $(C_4H_4BR)FeHCp$ (R = Me, Ph) which are both non-rigid at low temperature ($-80^\circ C$), and show a novel intramolecular proton exchange between Fe-H and H(2/5) above room temperature. $(C_4H_4BPh)FeHCp$ is readily deprotonated to give a borataferrocene anion which can be isolated as the (TMEDA)Li derivative and can form the triple-decked $\mu-(C_4H_4BPh)(FeCp)[Rh(COD)]$. Homologous hydrides $(C_4H_4BPh)MHCp$ (M = Ru, Os) can also be made photochemically from the tricarbonyls and cyclopentadiene.

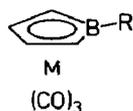
Zusammenfassung

Die η^5 -Borol-Komplexe $(C_4H_4BR)Fe(CO)_3$ (Ia: R = Ph; Ib: R = Me) liefern bei der Bestrahlung in Gegenwart geeigneter Liganden eine breite Vielfalt von Substitutionsprodukten $(C_4H_4BR)Fe(CO)_2L$ (für R = Me: L = PMe_3 , für R = Ph: L =

* Für XII. Mitteilung siehe Lit. 1.

CNBU^t, NMe₃, PMe₃) und (C₄H₄BR)Fe(CO)(PMe₃)₂ (R = Me, Ph), (C₄H₄BPh)Fe(CO)L (L = Butadien, Cyclopentadien, 1,3-Cyclohexadien, 1,5-Cyclooctadien, *trans*-PhCH=CHCOMe). Erschöpfende Decarbonylierung liefert das basische (C₄H₄BPh)Fe(PMe₃)₃, den Benzol-Komplex (C₄H₄BPh)Fe(C₆H₆) und Hydride (C₄H₄BR)FeHCp (R = Me, Ph), die bei tiefer Temperatur (−80 °C) nichtstarr sind und oberhalb Raumtemperatur einen neuartigen intramolekularen Protonenaustausch zwischen Fe–H und H(2/5) zeigen. (C₄H₄BPh)FeHCp läßt sich leicht zum Borataferrocen-Anion deprotonieren, das als (TMEDA)Li-Derivativ isoliert werden kann und den Tripeldecker-Komplex μ -(C₄H₄BPh)(FeCp)[Rh(COD)] bildet. Homologe Hydride (C₄H₄BPh)MHCp (M = Ru, Os) können ebenfalls photochemisch aus den Tricarbonylen und Cyclopentadien dargestellt werden.

Die (η^5 -Borol)tricarbonylmetall-Komplexe Ia,b [2], II und III [3] von Eisen, Ruthenium und Osmium sind, wie wir in früheren Veröffentlichungen dieser Reihe gezeigt haben, durch dehydrierende Komplexierung von Borolenen mit Carbonylmetallen gut zugänglich. In dieser Arbeit beschreiben wir photochemische Substitutionsreaktionen dieser Komplexe.



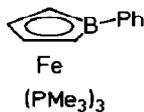
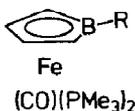
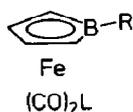
- (Ia: M = Fe, R = Ph;
 Ib: M = Fe, R = Me;
 II: M = Ru, R = Ph;
 III: M = Os, R = Ph)

Derivate mit σ -Donator-Liganden

Die Eisen-Komplexe Ia,b sind thermisch sehr robust, so daß bisher thermische CO-Substitutionen nicht gelungen sind. Sie lassen sich jedoch in Gegenwart geeigneter Substrate leicht photochemisch substituieren. Dabei beobachtet man in der Regel wenig selektive Mono- und Disubstitution. Bemerkenswerterweise kann in manchen Fällen auch Trisubstitution erreicht werden. Solche erschöpfenden Decarbonylierungen sind bei den vergleichbaren Komplexen CpMn(CO)₃ [4] (vgl. als Gegenbeispiel die photochemische Synthese von CpMn(η^6 -C₇H₈) [5], (η^4 -C₄H₄)Fe(CO)₃ [6] und bei der großen Klasse der Tricarbonyl(η^4 -dien)eisen-Komplexe [7] nur sehr selten.

Bestrahlung in THF als Solvens liefert mit Ia eine rote Lösung (vermutlich von (η^5 -C₄H₄BPh)Fe(CO)₂(THF), vgl. CpMn(CO)₂(THF) [8]), aus der mit *t*-Butylisonitril und Acetonitril die Monosubstitutionsprodukte IV und V erhalten werden. In Hexan als Lösungsmittel werden mit Trimethylphosphan die chromatographisch

leicht trennbaren Gemische von Mono- und Disubstitutionsprodukten VIa/VIIa bzw. VIb/VIIb erhalten. Langsame, erschöpfende Substitution liefert das Tris(trimethylphosphan)-Derivat VIII; gelegentliches Abpumpen des freigesetzten Kohlenmonoxids ist dabei günstig.



(IV: R = Ph, L = CNBu^t; (VIIa: R = Ph; (VIII)
 V: R = Ph, L = NCMe; VIIb: R = Me)
 VIa: R = Ph, L = PMe₃;
 VIb: R = Me, L = PMe₃)

Die präparativen und analytischen Daten der neuen Verbindungen sind in Tabelle 1 aufgelistet, ihre ¹H- und ¹¹B-NMR-Daten in Tabelle 2 zusammengestellt. Ihr struktureller Typus ist bereits früher mit der Röntgenstrukturanalyse von Ia charakterisiert worden [2]. Bei VIIa werden zwei $\nu(\text{CO})$ -Banden beobachtet, was auf das Vorliegen von Rotameren hinweisen dürfte.

Tabelle 3 zeigt einige ausgewählte Daten der Reihe Ia, VIa, VIIa, VIII. Mit steigender Substitution von CO durch PMe₃ wird die Elektronendichte am Metall erhöht. Dies wird durch eine drastische langwellige Verschiebung der $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen belegt (vgl. hierzu Ref. 9). Ferner wird eine drastische kathodische Verschiebung der Redoxpotentiale bewirkt, wie für Phosphan-Derivate von CpMn(CO)₃ seit langem bekannt [10]. Vorläufige Versuche haben auch gezeigt, daß VIII mit [FeCp₂]PF₆ in CH₂Cl₂ in das hellbraune, paramagnetische Salz VIII · PF₆ überführt wird und von CF₃CO₂H am Metall glatt protoniert wird unter Bildung des zersetzlichen Salzes [VIII · H]CF₃CO₂ ($\delta(^1\text{H}) - 7.1$ ppm (in CD₂Cl₂), Quartett mit $^2J(^{31}\text{P}-^1\text{H}) 37.7$ Hz).

Derivate mit Olefin-Liganden

Polyolefine lassen sich ebenfalls leicht als Liganden einführen. Mit Dienen wie Butadien, Cyclopentadien, Cyclohexadien oder 1,5-Cyclooctadien erhält man die entsprechenden, ausgezeichnet kristallisierenden Carbonyl(η^4 -dien)[η^5 -(1-phenylborol)]eisen-Komplexe IX–XII. Diese können als Analoga der gut bekannten Carbonylbis(η^4 -dien)eisen-Komplexe [7,11,12] betrachtet werden. Mit Benzalacetone (*trans*-4-Phenyl-3-buten-2-on) kann der sehr empfindliche und reaktive Heterodien-Komplex XIII synthetisiert werden. Dieser reagiert seinerseits mit Liganden wie PMe₃ oder Dienen leicht zu den entsprechenden Monocarbonyl-Komplexen. So wird z.B. mit Cyclohexadien in C₆D₆ bei Raumtemperatur in wenigen Minuten vollständige Umsetzung zum Olefin-Komplex XI beobachtet. Bemerkenswerterweise zeigen die Komplexe IX, X und XI zwei $\nu(\text{CO})$ -Banden, was wie bei VIIa auf das

Tabelle 1
Präparative Daten und C,H-Analysen

Komplex	Molmasse (g/mol)	MS ^a	Analysen (Gef. (ber.) (%))		Farbe	Schmp./Zers. (°C)
			C	H		
IV	C ₁₇ H ₁₈ BFeNO ₂ 335.0	335	60.86 (60.95)	5.48 (5.42)	gelb	108/200
V	C ₁₄ H ₁₂ BFeNO ₂ 292.9	293	57.24 (57.41)	4.29 (4.13)	orangebraun	76-77/108
VIa	C ₁₅ H ₁₈ BFeO ₂ P 327.9	328	54.80 (54.94)	5.58 (5.53)	blaugelb	77/250
VIb	C ₁₀ H ₁₆ BFeO ₂ P 265.9	266	45.14 (45.18)	6.13 (6.07)	hellgelb	59-60/- ^b
VIIa	C ₁₇ H ₂₇ BFeOP ₂ 376.0	376	54.19 (54.30)	7.18 (7.24)	orangegelb	121/340
VIIb	C ₁₂ H ₂₅ BFeOP ₂ 313.9	314	46.06 (45.91)	7.90 (8.03)	gelb	67/- ^b
VIII	C ₁₉ H ₃₆ BFeP ₃ 424.1	424	53.67 (53.81)	8.42 (8.56)	braunorange	178/300
IX	C ₁₅ H ₁₅ BFeO 277.9	278	64.72 (64.82)	5.42 (5.44)	orange	112/170
X	C ₁₆ H ₁₅ BFeO 290.0	290	66.05 (66.28)	5.26 (5.22)	orangerot	118-120/- ^c

XI	$C_{17}H_{17}BFeO$	304.0	304	66.94 (67.17)	5.74 (5.64)	orange	114/ > 208
XII	$C_{19}H_{21}BFeO$	332.0	332	68.59 (68.73)	6.38 (6.38)	rubinrot	143/150
XIII	$C_{21}H_{19}BFeO_2$	370.0	370	- ^b (68.16)	- ^b (5.18)	curryfarben	94/- ^c
XIV	$C_{16}H_{15}BFe$	274.0	274	70.24 (70.15)	5.59 (5.52)	gelb	121-122/277
XV · BF_4^-	$C_{17}H_{16}B_2F_4FeO$	389.8	- ^b	52.27 (52.37)	4.25 (4.14)	rot	105/ > 130
XVIa	$C_{15}H_{15}BFe$	261.9	262	68.50 (68.78)	5.71 (5.77)	orangebraun	101-103/ > 103
XIVb	$C_{10}H_{13}BFe$	199.9	200	59.77 (60.09)	6.42 (6.56)	rotbraun	52/120
XVII	$C_{15}H_{15}BRu$	307.2	308	58.37 (58.65)	4.96 (4.92)	ocker	129-130/- ^b
XVIII	$C_{15}H_{15}BOs$	396.3	398 ^a	45.52 (45.46)	3.90 (3.82)	hellerocker	136-137/- ^b
XIX	$C_{21}H_{30}BFeLiN_2$	384.1	384	65.41 (65.67)	7.87 (7.87)	orange	101 ^c
XX	$C_{23}H_{26}BFeRh$	472.0	472	58.36 (58.53)	5.54 (5.55)	violett	^b

^a Massenzahl der häufigsten Isotopenkombination des Molekül-Ions. ^b Nicht bestimmt. ^c Schmilzt unter Zers.

Tabelle 2
 ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektren

Komplex	$\delta(^1\text{H})^a$		sonstige Gruppen	$\delta(^{11}\text{B})^b$	Solvens
	Borol-Ring H(2/5)	H(3/4)			
IV	3.47m(2H)	5.26m(2H)	7.60m(2H _o), 7.25m(2H _m ,H _p), 1.31s(3Me)	18.9	Aceton-d ₆
V	3.20m(2H)	5.40m(2H)	7.50m(2H _o), 7.15m(2H _m ,H _p), 2.13s(Me)	18.1	Aceton-d ₆
VIa	3.25m(2H)	4.78m(2H)	7.48m(2H _o), 7.10m(2H _m ,H _p), 1.36d($^2J(^{31}\text{P}-^1\text{H})$ 10.5 Hz)(PMe ₃)	18.9	C ₂ Cl ₄
VIb	2.32m(2H)	4.75m(2H)	0.39s(Me) 1.40d($^2J(^{31}\text{P}-^1\text{H})$ 9.0 Hz)(PMe ₃)	16.8	CD ₂ Cl ₂
VIIa	2.94m(2H)	4.56m(2H)	7.62m(2H _o), 7.23m(2H _m ,H _p) 1.32 ^m t^m ($^2J(^{31}\text{P}-^1\text{H}) + ^4J(^{31}\text{P}-^1\text{H})$ 8.2 Hz)(2PMe ₃)	18.9	C ₂ Cl ₄
VIIb	2.35m(2H)	4.37m(2H)	0.35s(Me) 1.29 ^m t^m ($^2J(^{31}\text{P}-^1\text{H}) + ^4J(^{31}\text{P}-^1\text{H})$ 8.3 Hz)(2PMe ₃)	16.7	CD ₂ Cl ₂
VIII	2.82m(2H)	3.85m(2H)	7.67m(2H _o), 7.12m(2H _m ,H _p), 1.26 br (3PMe ₃)	13.5	CD ₂ Cl ₂
IX	3.05m(2H)	4.40m(2H)	8.12m(2H _o), 7.48m(2H _m ,H _p), 5.03m(H(2/3)), 1.56dd(H(1 _{syn} /4 _{syn})), -0.78dd(H(1 _{anti} /4 _{anti})) ^c	17.5	C ₆ D ₆
X	2.71m(2H)	4.79m(2H)	8.09m(2H _o), 7.46m(2H _m ,H _p), 5.48m(H(3/4)), 2.75m(H(2/5)), 2.05 ^m d^m (H(5 _{endo})), 1.37 ^m d^m (H(5 _{exo})), 2J 13.3 Hz	17.5	C ₆ D ₆

XI	3.18m(2H)	4.58m(2H)	8.17m(2H _o), 7.53m(2H _m , H _p), 5.07m(H(2/3)), 2.66m(H(1/4)), 0.5-1.5m(2CH ₂)	18.0	C ₆ D ₆
XII	1.85m(2H)	5.75m(2H)	7.87m(2H _o), 7.44m(2H _m , H _p) 3.03m(2H), 2.35m(6H), 1.55m(2H), 1.16m(2H)	17.2	C ₆ D ₆
XIII	^d			22.2	C ₆ D ₆
XIV	3.56m(2H)	4.57m(2H)	7.95m(2H _o), 7.43m(2H _m , H _p), 4.65s(C ₆ H ₆)	13.8	C ₆ D ₆
XV · BF ₄ ⁻	^d			30, -0.9	CD ₂ Cl ₂
XVIa ^d	2.43m(2H)	5.30m(2H)	7.76m(2H _o), 7.26m(2H _m , H _p), 3.90s(Cp), -4.46s(1H)	-3.4 ^d	Toluol-d ₈
XVIIb ^d	1.90m(2H)	5.24m(2H)	3.98s(Cp), 0.69s(Me), -5.12s(1H)	-3.2 ^d	Toluol-d ₈
XVII	3.32m(2H)	4.96m(2H)	7.82m(2H _o), 7.24m(2H _m , H _p), 4.35s(Cp), -8.97s(1H)	3.4	Toluol-d ₈
XVIII	3.53m(2H)	4.65m(2H)	7.84m(2H _o), 7.23m(2H _m , H _p), 4.28s(Cp), -15.48s(1H)	8.0	Toluol-d ₈
XIX	3.22m(2H)	4.50m(2H)	7.39m(2H _o), 6.99m(2H _m , H _p), 3.59s(Cp), 2.33s(2CH ₂), 2.16s(4Me)	15.3 ^d	Aceton-d ₆
XX	3.74m(2H)	4.17m(2H)	7.56m(2H _o), 7.25m(2H _m , H _p), 3.95s(Cp), 3.74m(4H), 1.43-2.11m(8H)	15.1	CD ₂ Cl ₂

^a δ-Werte (ppm), gegen int. TMS, 80 MHz. ^b δ-Werte (ppm), gegen ext. BF₃·OEt₂. ^c ³J_{anti,2} 9.5, ³J_{syn,2} 8.5, ²J_{syn/lanti} 2.5 Hz. ^d Siehe Text und Experimentelles.

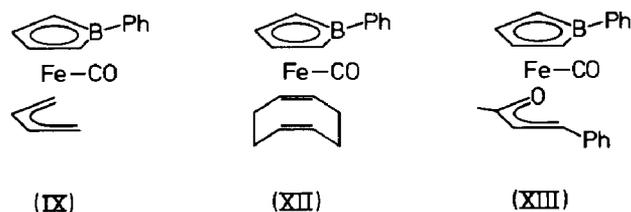
Tabelle 3

Ausgewählte spektrale und elektrochemische Daten der Trimethylphosphan-Derivate von Ia

Komplex	$\nu(\text{CO})$ (cm^{-1}) (Pentan)	$\delta(^{11}\text{B})$ (ppm)	E_p^a (V gg. GKE) ^a
Ia	2065, 2005, 1998	22 (C_2Cl_4)	1.45 (irrev.)
VIa	1997, 1943	19 (C_2Cl_4)	1.05 (irrev.)
VIIa	1925, 1913	17 (C_2Cl_4)	0.37 (rev.)
VIII		14 (CD_2Cl_2)	-0.29 (rev.)

^a Anodische Peakpotentiale (CH_2Cl_2 , NBu_4PF_6), gemessen bei 200 mV/s.

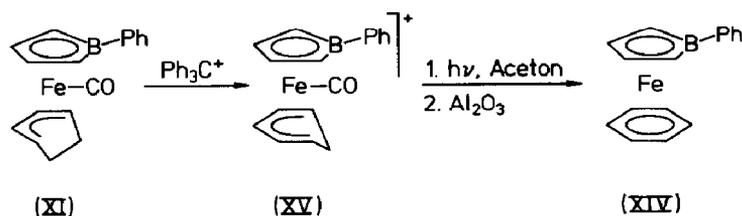
Vorliegen von Rotameren hinweist.



Ein η^6 -Benzol-Derivat

Bei der Synthese der Carbonyl(η^4 -dien)[η^5 -(1-phenylborol)]eisen-Komplexe treten bei längerer Bestrahlungsdauer Folgereaktionen ein, die durch die photolytische Abspaltung der letzten CO-Gruppe ausgelöst werden. So beobachtet man im System Ia/Cyclohexadien nach der vollständigen Umsetzung zu XI das allmähliche Auftreten neuer Signale; ein markantes Singulett (in C_6D_6 bei $\delta(^1\text{H})$ 4.65 ppm) zeigt dabei die Bildung des η^6 -Benzol-Komplexes XIV an.

XIV kann gezielt gemäß Schema 1 dargestellt werden. Zunächst wird durch Hydrid-Abzug mit Trityl-tetrafluorborat das Salz XV $\cdot \text{BF}_4^-$ erhalten; dessen Kation wird selbst durch schwache Basen zersetzt, wobei unter anderem Benzol und rückgebildetes Ia entstehen. Dagegen ergibt photolytische Abspaltung des CO-Liganden in Aceton und nachfolgende Deprotonierung glatt den gewünschten η^6 -Benzol-Komplex XIV.



Schema 1

Der Komplex XIV kann mit den ziemlich seltenen (η^6 -Aren)(η^4 -dien)eisen-Komplexen (vgl. Ref. 7, Bd. 2, S. 169) wie z.B. dem pyrophoren Cyclohexadien-Komplex $\text{Fe}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8)$ [13] und dem Cyclobutadien-Komplex $\text{Fe}(\eta^4\text{-C}_4\text{Me}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)$ [14] verglichen werden. Auf diesem Hintergrund ist die thermische Stabilität und die geringe Oxidationsempfindlichkeit von XIV beachtlich.

(η^5 -Borol)(cyclopentadienyl)metallhydride

Auch der Cyclopentadien-Komplex X erleidet bei längerer Bestrahlung erschöpfende Decarbonylierung und Hydrid-Verschiebung und ergibt dabei den Hydrid-Komplex XVIa. Die analoge photochemische Umwandlung von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_6)$ in das Hydrid $\text{CpFeH}(\text{CO})_2$ ist durch Markierungsexperimente mechanistisch geklärt [15]; hier folgt auf einen primären Decarbonylierungsschritt eine intramolekulare Verschiebung des Wasserstoffatoms $\text{H}(5_{endo})$ von der Methylengruppe des Rings an das Metall.

Präparativ bequemer erhält man XVIa und auch XVIb in einer photochemischen Eintopfreaktion aus den Tricarbonylen Ia,b mit Cyclopentadien. In dieser Weise werden auch die homologen Hydride XVII und XVIII nach Gl. 1 erhalten.



(XVIa: R = Ph, M = Fe;

XVIb: R = Me, M = Fe;

XVII: R = Ph, M = Ru;

XVIII: R = Ph, M = Os)

(1)

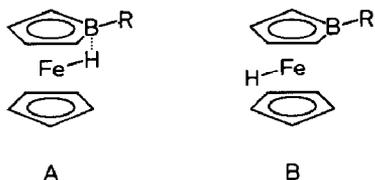
Das ^1H -NMR-Spektrum von XVIa zeigt bei -30°C in Toluol- d_8 die erwarteten Signale für ein Molekül mit effektiver C_5 -Symmetrie, insbesondere das bei allen C-unsubstituierten Borol-Komplexen auftretende AA'BB'-Muster für die Protonen des Borol-Rings und ein Singulett für das hydridische Proton bei -4.74 ppm, das mit einer Halbwertsbreite von 4 Hz etwas verbreitert ist. Eine ^{11}B - ^1H -Kopplung ist nach der Signalforn auszuschließen und müßte jedenfalls ≤ 1.0 Hz betragen. Beim isoelektronischen $[\text{FeHCp}_2]^+$, das in Lösungen von Ferrocen in $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ vorliegt [16], ist ein Dublett (J ca. 1.2 Hz) für die Protonen des Cyclopentadienyl-Rings und ein verbreitertes Signal bei -2.07 ppm für das hydridische Proton beobachtet worden [16].

Doppelresonanzexperimente zeigen oberhalb von -20°C Spinsättigungstransfer vom hydridischen Proton zu den Protonen H(2/5). Der entsprechende Austauschprozess macht sich oberhalb von -10°C durch Linienverbreiterung bemerkbar. Die Koaleszenztemperatur beträgt etwa 55°C ; der Hochtemperaturgrenzfall ist bei 110°C , der Temperatur beginnender Zersetzung, noch nicht ganz erreicht. Die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^+_{328} wurde nach der graphischen Methode für ein ungleiches Dublett [17] für XVIa zu 63(1) kJ/mol bestimmt; für XVIb wurde bei einer Koaleszenztemperatur von 65°C ΔG^+_{338} 65(1) kJ/mol erhalten. Die chemischen Verschiebungen der übrigen Protonen, die nicht an dem Austauschprozeß beteiligt sind, sind deutlich temperaturabhängig.

Die ^{11}B -Signale liegen bei ungewöhnlich hohem Feld und zeigen darüberhinaus eine auffällige Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung. So wandert das Signal für XVIa von $+1.5$ ppm bei 90°C nach -6.0 ppm bei -70°C und für XVIb von $+1.8$ ppm bei 97°C nach -6.6 ppm bei -50°C .

Im ^{13}C -NMR-Spektrum beobachtet man bei Raumtemperatur, wie erwartet, für den Borol-Ring von XVIa ein scharfes und ein $^{11(10)}\text{B}$ -quadrupolverbreitertes Signal. Bei -90°C ist effektive Entkopplung eingetreten, die Halbwertsbreite ist für beide Signale bei -90°C etwa 20 Hz. Kopplungen mit dem hydridischen Proton können bei keiner Temperatur beobachtet werden.

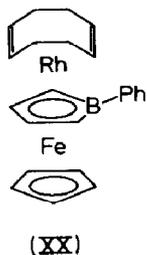
Aus der Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebungen ($\delta(^1\text{H})$ und $\delta(^{11}\text{B})$) folgt, daß in Lösung auch bei tiefen Temperaturen mehrere Spezies miteinander im mobilen Gleichgewicht stehen. Im Gegensatz zur Situation bei $[\text{FeHCp}_2]^+$ erwartet man für die Borol-Komplexe XVI ein Rotamerengleichgewicht mit merklichen Rotationsbarrieren; solche Barrieren sind theoretisch behandelt worden [18] und in dem günstigen Fall der Bis[η^5 -(1-phenylborol)]metall-Komplexe von Ni und Pd auch NMR-spektroskopisch bei ca. 170 K beobachtet worden [1]. Wir vermuten ein Gleichgewicht zwischen einem Rotameren A mit einer schwachen Fe-H \cdots B-Wechselwirkung und einem Rotameren B ohne eine solche Wechselwirkung. Bei tiefer Temperatur dominiert Form A und die $\delta(^{11}\text{B})$ -Resonanz erscheint bei ungewöhnlich hohem Feld. Eine zwingende Begründung dieser Hypothese ist jedoch ohne Kenntnis des Tieftemperaturgrenzfalls der Spektren nicht möglich.



Schwächere Andeutungen einer Metall-H \cdots B-Wechselwirkung sind schon in $\text{RuHCl}[\eta^5\text{-(C}_4\text{H}_4\text{BPh)}](\text{PPh}_3)_2$ bemerkt worden, wo im festen Zustand die Ru-H-Bindung auf Deckung mit dem Bor-Atom steht [3]. Bei den homologen Komplexen XVII und XVIII ist die Hochfeldverschiebung der ^{11}B -Resonanz zunehmend weniger ausgeprägt; detailliertere Daten liegen hier jedoch nicht vor.

Deprotonierungsreaktion von XVIa und Folgeprodukte

Der Eisen-Komplex XVIa zeigt im Zweiphasensystem $\text{C}_6\text{H}_6/\text{D}_2\text{O}$ bei Raumtemperatur in wenigen Minuten vollständigen H/D-Austausch der Protonen Fe-H und H(2/5). Wie für XVIa schon kurz mitgeteilt [19], lassen sich die Komplexe XVIa,b mit NaH in THF leicht deprotonieren und ergeben dabei lösliche Natriumborataferrocen-Salze. Ferner haben wir XVIa mit Butyllithium und *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (TMEDA) in das gut kristallisierende (TMEDA)Li-Derivat XIX überführt. Elektrophile Aufstockung des Anions mit $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ ergibt den 30-Elektronen-Tripeldeckerkomplex XX. Die Darstellung des röntgenographisch charakterisierten Salzes $[\text{NMe}_3\text{Ph}][\text{CpFe}(\text{C}_4\text{H}_4\text{BPh})\text{Cr}(\text{CO})_3]$ (XXI) mit einem 30-Elektronen-Tripeldecker-Anion haben wir bereits früher mitgeteilt [19]. Über vielseitige weitere Synthesen dieser Art wird noch zu berichten sein.



Experimentelles

Alle Versuche wurden mit Hilfe der üblichen Schlenktechnik unter Stickstoff als Schutzgas durchgeführt. Lösungsmittel wurden nach gängigen Vorschriften gereinigt,

getrocknet und von Sauerstoff-Spuren befreit. Aluminiumoxid zur Chromatographie (N-Super 0, Fa. Woelm) wurde bei 300 °C im Vakuum ausgeheizt und nach dem Abkühlen unter N₂ mit 7% desoxygeniertem Wasser desaktiviert.

Bei den photochemischen Reaktionen wurde, soweit nicht anders vermerkt, unter intensiver Wasserkühlung bei 10–15 °C mit einer Quecksilberdampflampe (TQ 150, Original Hanau, 150 W) bestrahlt. Gasvolumetrische und/oder IR-spektroskopische Reaktionskontrolle mit Hilfe der $\nu(\text{CO})$ -Banden ist ratsam.

(t-Butylisocyanid)dicarbonyl[η^5 -(1-phenylborol)]eisen (IV)

225 mg (0.80 mmol) Ia in 15 ml THF werden 5 h bestrahlt. Die erhaltene rote Lösung wird mit 0.20 ml (2.4 mmol) t-Butylisocyanid versetzt und kurz gerührt. Man zieht das Solvens vom gelben Reaktionsgemisch ab, chromatographiert an Al₂O₃ (7% H₂O; Säule: 60 × 2 cm) mit Pentan, erhält als erste Zone unumgesetztes Ia und gewinnt aus der zweiten Zone durch Einengen und Kristallisation bei –30 °C 150 mg (0.45 mmol; 56%) IV als gelbe Nadeln; luftbeständig, lichtempfindlich.

IR (Pentan): $\nu(\text{CO})$ 2012s, 1966s cm⁻¹; $\nu(\text{CN})$ 2155s cm⁻¹.

(Acetonitril)dicarbonyl[η^5 -(1-phenylborol)]eisen (V)

Darstellung wie bei IV; man erhält orangebraune Kristalle (Ausb. 10%, nicht optimiert); luftempfindlich, in Pentan mäßig löslich.

IR (Pentan): $\nu(\text{CO})$ 2012s, 1955s cm⁻¹.

Dicarbonyl[η^5 -(1-phenylborol)](trimethylphosphan)eisen (VIa) und Carbonyl[η^5 -(1-phenylborol)]bis(trimethylphosphan)eisen (VIIa)

Man bestrahlt 0.40 g (1.43 mmol) Ia und 80 mg (1.05 mmol) PMe₃ in 20 ml Hexan ca. 0.5 h. Die chromatographische Aufarbeitung liefert drei Zonen: (a) eine gelbe Zone, eluiert mit Pentan, mit unumgesetztem Ausgangsmaterial; (b) eine blassgelbe Zone, eluiert mit Pentan/CH₂Cl₂-Gemisch (9/1), mit VIa; (c) eine tiefgelbe Zone, eluiert mit CH₂Cl₂, mit VIIa. Man erhält aus der zweiten Zone durch Einengen und Kristallisation aus Pentan 90 mg (0.27 mmol; 26%) VIa als blassgelbe Plättchen; licht- und luftempfindlich.

Bei der Umsetzung von 720 mg (2.57 mmol) Ia und 0.60 g (7.9 mmol) PMe₃ (Ia/PMe₃ 1/3) und längerer Bestrahlung (11 h) wird Ia völlig aufgebraucht und VIIa wird zum Hauptprodukt. Chromatographie und Kristallisation aus Et₂O ergibt 0.75 g (2.00 mmol, 77%) VIIa als orangegelbe, derbe Kristalle, mäßig luftempfindlich.

(a) VIa. IR (Pentan): $\nu(\text{CO})$ 1997s, 1943s cm⁻¹. Cyclovoltammogramm (CH₂Cl₂, Leitsalz NBu₄PF₆, v 200 mV/s): E_p^a +1.05 V gg. GKE, irreversibel.

(b) VIIa. IR (Pentan): $\nu(\text{CO})$ 1925s, 1913s cm⁻¹; Intensitäten 1/1.4. Cyclovoltammogramm (CH₂Cl₂, Leitsalz NBu₄PF₆, v 200 mV/s): E_p^a +0.37 V, E_p^k +0.30 V, $E_{1/2}$ +0.335 V gg. GKE, reversibel.

Dicarbonyl[η^5 -(1-methylborol)](trimethylphosphan)eisen (VIb) und Carbonyl[η^5 -(1-methylborol)]bis(trimethylphosphan)eisen (VIIb)

Darstellung wie bei VIa und VIIa; chromatographische Trennung zuerst mit reinem Pentan, dann mit steigenden Zusätzen von CH₂Cl₂ (maximal 20%). Man erhält VIb durch Kristallisation aus Pentan bei –80 °C (Ausb. ca. 10%, nicht optimiert) als hellgelbe Kristalle; in Lösung licht- und luftempfindlich. VIIb gewinnt man durch Kristallisation aus Ether/Pentan bei –30 °C (Ausb. ca. 10%, nicht

optimiert) als gelbe Kristalle; auch in festem Zustand etwas luftempfindlich, in Pentan mäßig löslich.

(a) *VIIb*. IR (Pentan): $\nu(\text{CO})$ 1993s, 1940s cm^{-1} .

(b) *VIIb*. IR (Pentan): $\nu(\text{CO})$ 1916s cm^{-1} .

[η^5 -(1-Phenylborol)]tris(trimethylphosphan)eisen (VIII)

1.40 g (5.00 mmol) Ia und 2.3 g (3.25 ml, 30 mmol) PMe_3 in 75 ml THF werden 3–4 d bestrahlt. Im letzten Drittel der Umsetzung wird das freigesetzte CO mehrmals mit Hilfe eines leichten Vakuums entfernt. Nach Beendigung der Decarbonylierung (IR-Kontrolle) zieht man das Solvens ab, nimmt in 200 ml Et_2O auf, filtriert, engt das Filtrat bis zur Sättigung ein und erhält dann durch Kühlen auf -78°C 1.38 g (3.25 mmol; 65%) bräunlich orangefarbene Kristalle von VIII; luftempfindlich, wenig löslich in Pentan und Et_2O .

Cyclovoltammogramm (CH_2Cl_2 , Leitsalz NBu_4PF_6 , ν 200 mV/s): E_p^a -0.29 V, E_p^k -0.36 V, $E_{1/2}$ -0.325 V gg. GKE, reversibel.

Carbonyl(η^4 -dien)[η^5 -(1-phenylborol)]eisen-Komplexe

Ia wird mit einem Überschuß des Diens in Hexan bestrahlt. Der Reaktionsfortschritt wird gasvolumetrisch und IR-spektroskopisch verfolgt. Bei nicht zu großer Verdünnung kristallisiert das Produkt aus der Reaktionsmischung aus. Die Komplexe sind in harten, unpolaren Lösungsmitteln wenig löslich, dagegen in Benzol oder CH_2Cl_2 gut löslich.

(a) *(η^4 -Butadien)carbonyl[η^5 -(1-phenylborol)]eisen (IX)*

Ansatz: 5.40 g (19.3 mmol) Ia, 5 ml (3.0 g, 55 mmol) Butadien, in 200 ml Hexan. Bestrahlung bei -20°C ; Kühlung auf -28°C , Filtration und Kristallisation aus Et_2O /Pentan. Ausb. 3.5 g (12.6 mmol; 65%) orangefarbene Nadeln, in festem Zustand praktisch luftbeständig.

IR (Pentan): $\nu(\text{CO})$ 1999s, 1988m cm^{-1} ; Intensitäten 6/1.

(b) *Carbonyl(η^4 -cyclopentadien)[η^5 -(1-phenylborol)]eisen (X)*

Ansatz: 0.78 g (2.79 mmol) Ia, 0.30 g (4.5 mmol) Cyclopentadien, in 15 ml Hexan. Bestrahlungszeit: 5 h. Abfiltrieren und Kristallisation aus Et_2O ergibt 0.62 g (2.14 mmol; 77%) X als orangefarbene Nadeln; in Lösung lichtempfindlich, in Aceton und CHCl_3 zersetzlich.

IR (Pentan): $\nu(\text{CO})$ 1990 und 1988s cm^{-1} ; Intensitäten 1/1.

(c) *Carbonyl(η^4 -1,3-cyclohexadien)[η^5 -(1-phenylborol)]eisen (XI)*

Ansatz: 1.00 g (3.57 mmol) Ia, 0.89 g (1.06 ml, 11.1 mmol) Cyclohexadien, in 70 ml Hexan. Bestrahlungszeit: 25 h. Kühlen auf -78°C und Abfiltrieren ergibt 0.79 g (2.61 mmol; 73%) XI, orangefarbene Nadeln; in festem Zustand praktisch luftbeständig.

IR (Pentan): $\nu(\text{CO})$ 1988s, 1977m cm^{-1} ; Intensitäten 16/1.

Carbonyl(η^4 -1,5-cyclooctadien)[η^5 -(1-phenylborol)]eisen (XII)

Ansatz: 0.20 g (0.71 mmol) Ia, 0.20 ml (1.6 mmol) 1,5-Cyclooctadien, in 5 ml Hexan. Bestrahlungszeit: 70 min. Abfiltrieren und Waschen mit wenig Pentan ergibt 0.23 g (0.69 mmol; 97%) XII als rubinrote Kristalle.

IR (Pentan): $\nu(\text{CO})$ 1969s cm^{-1} .

Carbonyl[η^4 -(*trans*-4-phenyl-3-buten-2-on)] [η^5 -(1-phenylborol)]eisen (XIII)

2.68 g (9.58 mmol) Ia und 1.40 g (9.58 mmol) Benzalacetone in 200 ml Hexan werden in einer Tauchschichtapparatur mit Zwangsumlauf der Reaktionslösung 20 h bei 15 °C bestrahlt. Dann fügt man noch 0.70 g (4.79 mmol) Benzalacetone zu und bestrahlt weitere 5 h; Ia ist dann IR-spektroskopisch nicht mehr nachweisbar. Abfiltrieren, Waschen mit Pentan und Trocknen liefert 2.50 g (6.76 mmol; 71%) curryfarbenes, mikrokristallines XIII; mäßig licht- und luftempfindlich, nicht längere Zeit lagerbar, in Pentan unlöslich, in Benzol und CHCl_3 gut löslich.

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ ($\delta(^1\text{H})$ (ppm), 80 MHz, 30 °C, C_6D_6); *B*-Phenyl-Gruppe: 7.77 m (2H_o), 7.32 m (2H_m , H_p); Borol-Ring: 5.30 m, 4.98 m, 3.65 m, 1.26 m (jeweils 1H); *trans*-4-Phenyl-3-buten-2-on-Ligand: 6.92 m (Ph), 6.02 d (H(3)), 2.10 d (H(4)), $^3J_{34}$ 9.2 Hz, 2.16 s (Me). IR (Toluol): $\nu(\text{CO})$ 2006s cm^{-1} .

Carbonyl(η^5 -cyclohexadienyl){ η^5 -(1-phenylborol)}eisen]-tetrafluoroborat (XV · BF_4^-)

Zu 0.38 g (1.15 mmol) Trityl-tetrafluoroborat in 10 ml CH_2Cl_2 gibt man bei 0 °C mit einer Spritze 0.36 g (1.18 mmol) XI in 10 ml CH_2Cl_2 und überschichtet mit Et_2O . Über Nacht scheiden sich feine, rote Kristalle ab. Dekantieren der Mutterlauge, Waschen mit etwas Et_2O und Trocknen im Vakuum ergibt 0.32 (0.82 mmol; 71%) rotes XV · BF_4^- .

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ ($\delta(^1\text{H})$ (ppm), 80 MHz, 30 °C, CD_2Cl_2); Phenyl-Gruppe: 7.90 m (2H_o), 7.56 m (2H_m , H_p); Borol-Ring: 6.74 m (H(3/4)), 3.58 m (H(2/5)), $N = ^2J_{23} + ^3J_{24} = 6.9$ Hz; Cyclohexadienyl-Ring: 8.97 t (H(3)), 5.58 t (H(2/4)), 4.51 t(m) (H(1/5)), 2.91 dt (H(6_{endo})), 1.59 d (H(6_{exo})), $^3J_{12}$ 6.7, $^3J_{23}$ 5.5, $^3J_{1,6\text{endo}}$ 6.0, $^3J_{1,6\text{exo}} \approx 0$, $^2J_{6\text{endo}/6\text{exo}}$ 15.9 Hz. IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$ 2028s cm^{-1} .

(η^6 -Benzol)[η^5 -(1-phenylborol)]eisen (XIV)

168 mg (0.431 mmol) XV in 40 ml Aceton werden 2 h bestrahlt. Man mischt 40 ml THF zu, filtriert durch Al_2O_3 und bringt das hellgelbe Filtrat im Vakuum zur Trockne. Kristallisation aus Hexan liefert 77 mg (0.281 mmol; 65%) gelbes XIV; wenig luftempfindlich, wenig löslich in Hexan, gut löslich in Benzol und CH_2Cl_2 .

(η^5 -Cyclopentadienyl)hydrido[η^5 -(1-phenylborol)]eisen (XVIa)

710 mg (2.54 mmol) Ia und 1.6 ml (20 mmol) Cyclopentadien in 150 ml Hexan werden durch Bestrahlung in ca. 18 h erschöpfend (IR-Kontrolle) decarbonyliert. Ein Teil des Produktes scheidet sich als orangebrauner Feststoff ab. Abziehen alles Flüchtigen, Lösen des Rückstands in Et_2O , Filtrieren durch eine 2 cm-Seesandschicht, Einengen und Kristallisation aus Et_2O /Hexan bei -30 °C ergibt 480 mg (1.83 mmol; 72%) XVIa als orangebraune Kristalle; in Lösung sehr luftempfindlich, löslich in Hexan und Et_2O , gut löslich in Toluol, wird durch chlorierte Lösungsmittel langsam zersetzt, in sehr reiner Form bei -20 °C lagerfähig.

MS: m/e (I_{rel}) 262 (100; M^+), 261 (79; $M^+ - \text{H}$), 184 (83; $M^+ - \text{C}_6\text{H}_6$), 121 (50; FeCp^+).

(η^5 -Cyclopentadienyl)hydrido[η^5 -(1-methylborol)]eisen (XVIb)

2.08 g (9.55 mmol) Ib und 2.5 ml (30 mmol) Cyclopentadien in 150 ml Pentan werden 17 h bestrahlt. Aufarbeitung wie bei XVIa. Kristallisation aus Pentan bei -30 °C ergibt 1.46 g (7.30 mmol; 76%) rotbraune Kristalle von XVIb; allgemeine Eigenschaften wie XVIa.

MS: m/e (I_{rel}) 200 (62; M^+), 199 (28; $M^+ - H$), 184 (100; $M^+ - CH_4$), 182 (92; ?), 121 (66; $FeCp^+$), 56 (76; Fe^+).

(η^5 -Cyclopentadienyl)hydrido[η^5 -(1-phenylborol)]ruthenium (XVII)

420 mg (1.29 mmol) II und 1.0 ml (12 mmol) Cyclopentadien in 150 ml Hexan werden 62 h bestrahlt. Ein ockerfarbener Feststoff scheidet sich ab. Man zieht alles Flüchtige ab und chromatographiert den Rückstand an Al_2O_3 (Säule 6×3.5 cm). Mit Pentan wird zunächst ein farbloser Vorlauf eluiert; mit Pentan/Toluol-Gemisch (1/1) läßt sich das Produkt als braungelbe Zone eluieren. Abziehen des Eluens und Kristallisation aus Et_2O /Hexan bei $-30^\circ C$ liefert 140 mg (0.46 mmol; 36%) XVII als ockerfarbene Nadeln; in Lösung luftempfindlich, mäßig löslich in Hexan, löslich in Et_2O , gut löslich in Toluol.

MS: m/e (I_{rel} , ^{102}Ru) 308 (100; M^+), 307 (97; $M^+ - H$), 242 (21; $RuC_4H_4BPh^+$), 230 (18; $M^+ - C_6H_6$).

(η^5 -Cyclopentadienyl)hydrido[η^5 -(1-phenylborol)]osmium (XVIII)

220 mg (0.53 mmol) III und 0.5 ml Cyclopentadien in 70 ml Pentan werden 26 h bestrahlt. Ein hellbrauner Feststoff scheidet sich ab. Aufarbeitung wie bei XVII. Die Produktzone wird mit Toluol eluiert. Einengen, Überschichten mit Pentan und Kühlen auf $-30^\circ C$ ergibt 80 mg (0.20 mol; 38%) XVIII als hellockerfarbene Kristalle; weniger löslich als XVII.

MS: m/e (I_{rel} , ^{192}Os) 398 (100; M^+), 397 (67; $M^+ - H$), 320 (40; $M^+ - C_6H_6$), 318 (62; ?), 198 (26; M^{2+}), 184.5 (31; 369^{2+}).

(N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin)lithium-(η^5 -cyclopentadienyl)[η^5 -(1-phenylborol)]ferrat (XIX)

180 mg (0.69 mmol) XVIa in 30 ml Et_2O werden mit 0.5 ml (1.6 M, 0.8 mmol) Butyllithium-Lösung versetzt, wobei eine leichte Farbaufhellung beobachtet wird. Man fügt 0.20 ml (1.3 mmol) TMEDA in 10 ml Hexan zu und engt langsam auf 10 ml ein, wobei sich das Produkt kristallin abscheidet. Dekantieren, dreimalige Waschen mit Pentan und Trocknen im Vakuum ergibt 210 mg (0.55 mmol; 80%) XIX als orangefarbene Kristalle; sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich, löslich in Benzol, Et_2O und Acetonitril.

MS: m/e (I_{rel}) 384 (1; M^+), 382 (2.5; $(CpFe)_2(C_4H_4BPh)^+$), 261 (48; $CpFeC_4H_4BPh^+$), 123 (9; $Li(TMEDA)^+$), 121 (35; $FeCp^+$), 116 (54; $TMEDA^+$), 59 (38; ?), 58 (100; $C_3H_8N^+$).

μ -[η^5 -(1-phenylborol)]-[η^4 -1,5-cyclooctadien]rhodium][(η^5 -cyclopentadienyl)eisen] (XX)

140 mg (0.53 mmol) XVIa in 15 ml THF werden bis zum Ende der Gasentwicklung portionsweise mit NaH versetzt. Diese Lösung wird zu 130 mg (0.26 mmol) $[RhCl(COD)]_2$ in 5 ml THF hinzupipettiert. Man rührt 15 min, zieht das Lösungsmittel ab und chromatographiert mit Pentan an Al_2O_3 (7% H_2O ; Säule 55×1.5 cm). Man eluiert zunächst eine erst sehr schmale, gelbe Zone, danach eine grüne Zone, aus der durch Einengen und Kristallisation bei $-30^\circ C$ XX als Hauptprodukt in schwarzvioletten Nadeln erhalten wird (Ausb. nicht bestimmt); luftempfindlich, in Pentan, Et_2O und CH_2Cl_2 löslich; Lösungen erscheinen bei Aufsicht grün und bei Durchsicht rotviolett.

Dank

Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie großzügig gefördert. Wir danken Frau M. Kirch und den Herren R. Hett, M. Kemnitz und M. Plath für ihre Mitarbeit bei einigen Synthesen.

Literatur

- 1 G.E. Herberich und M. Negele, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- 2 G.E. Herberich, W. Boveleth, B. Hessner, D.P.J. Köffer, M. Negele und R. Saive, *J. Organomet. Chem.*, 308 (1986) 153.
- 3 G.E. Herberich, W. Boveleth, B. Hessner, M. Hostalek, D.P.J. Köffer und M. Negele, *J. Organomet. Chem.*, 319 (1987) 311.
- 4 P.M. Treichel, in G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Bd. 4, Pergamon Press, Oxford, 1982, S. 123 und 125.
- 5 P.L. Pauson und J.A. Segal, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1975) 2387.
- 6 A. Efraty, *Chem. Rev.*, 77 (1977) 691.
- 7 E.A. Koerner von Gustorf, F.-W. Grewels und I. Fischler (Hrsg.), *The Organic Chemistry of Iron*, Academic Press, New York, Vol. 1, 1978, und Vol. 2, 1981.
- 8 K.G. Caulton, *Coord. Chem. Rev.*, 38 (1981) 1; W. Strohmeier, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 873; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 3 (1964) 730.
- 9 P.S. Braterman, *Metal Carbonyl Spectra*, Academic Press, New York, 1975.
- 10 N.G. Connelly und M.D. Kitchen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 931.
- 11 A. Carbonaro und A. Greco, *J. Organomet. Chem.*, 25 (1970) 477.
- 12 E.A. Koerner von Gustorf, J. Buchkremer, Z. Pfajfer und F.-W. Grewels, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 249; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 10 (1971) 260.
- 13 E.O. Fischer und J. Müller, *Z. Naturforsch., B*, 17 (1962) 776.
- 14 S.R. Weber und H.H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.*, 127 (1977) 1.
- 15 T.H. Whitesides und J. Shelley, *J. Organomet. Chem.*, 92 (1975) 215.
- 16 T.J. Curphy, J.O. Santer, M. Rosenblum und J.H. Richards, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 5249.
- 17 H. Shanan-Atidi und K.H. Bar-Eli, *J. Phys. Chem.*, 74 (1970) 961.
- 18 T.A. Albright und R. Hoffmann, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 1578.
- 19 G.E. Herberich, B. Hessner, J.A.K. Howard, D.P.J. Köffer und R. Saive, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 98 (1986) 177; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 165.