

Synthese, Struktur und Eigenschaften neuer Übergangsmetallkomplexe des 9,10-Dihydro-9,10-dimethyl-9,10-diboraanthracens

Peter Müller, Bernd Gangnus, Hans Pritzkow, Hartmut Schulz, Martin Stephan, Walter Siebert *

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg, Germany

Eingegangen den 20. Juni 1994

Abstract

Reactions of 9,10-Dihydro-9,10-dimethyl-9,10-diboraanthracene (**1**) with the isolobal 14 VE metal complex fragments $\text{Ru}(\text{CO})_3$, $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)$, $\text{Fe}(\text{C}_7\text{H}_8)$ and $\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_{12})$ yield the 18 VE compounds **2**, **3**, **4**, and **5**. With $(\text{CO})_3\text{Cr}(\text{CH}_3\text{CN})_3$ complexation takes place at the carbocyclic moiety of **1** to give **6**. Neither reduction nor carbonylation of **6** at 40 bar CO pressure result in a slippage of the chromium carbonyl group towards the heterocyclic part of **1**. The reaction of **3** with $(\text{CO})_3\text{Cr}(\text{CH}_3\text{CN})_3$ leads to the 34 VE “slipped” triple-decker **7**. The complexes **2**, **3**, and **4** are reversibly reduced to give the paramagnetic 19 VE monoanions. The electrochemistry of **2**, **3**, and **4** as well as ESR data of 3^- and 4^- are reported. The constitutions of **2**, **3**, **4**, and **5** have been confirmed by X-ray structure analyses.

Zusammenfassung

Umsetzungen von 9,10-Dihydro-9,10-dimethyl-9,10-diboraanthracen (**1**) mit den isolobalen 14 VE Metallkomplexfragmenten $\text{Ru}(\text{CO})_3$, $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)$, $\text{Fe}(\text{C}_7\text{H}_8)$ und $\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_{12})$ ergeben die 18 VE Verbindungen **2**, **3**, **4** und **5**. Die Komplexbildung mit $(\text{CO})_3\text{Cr}(\text{CH}_3\text{CN})_3$ erfolgt am Benzoring von **1** unter Bildung von **6**. Weder durch Reduktion noch durch Reaktion mit CO bei 40 bar läßt sich das Chromcarbonyl-Fragment auf den Heterocyclen von **1** verschieben. Die Umsetzung von **3** mit $(\text{CO})_3\text{Cr}(\text{CH}_3\text{CN})_3$ ergibt den 34 VE “slipped” Tripeldecker-Komplex **7**. Elektrochemische Daten für **2**, **3** und **4** sowie ESR-Daten für 3^- und 4^- wurden bestimmt. Die Molekülstrukturen von **2**, **3**, **4** und **5** wurden durch Röntgenstrukturanalysen bestätigt.

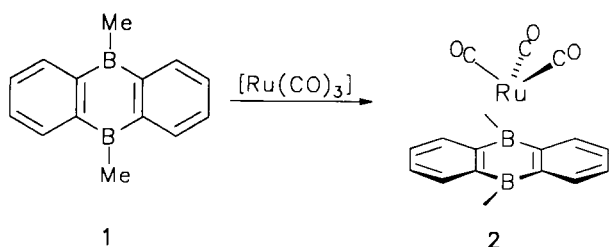
Keywords: 9,10-Diboraanthracene; Transition metal complexes; Crystal structure

Einleitung

Die Umsetzung des 9,10-Dihydro-9,10-dimethyl-9,10-diboraanthracens (**1**) mit dem 14 VE-Metallkomplexfragment $\text{Fe}(\text{CO})_3$ zu Ein-, Zwei- und Dreikernkomplexen zeigt die Bindungsmöglichkeiten dieses tricyclischen Liganden auf [1]. In ihm liegt ein 1,4-Diboracyclohexa-2,5-dien als Vierelektronendonator vor, an dem die Komplexbildung mono- bzw. bifacial zu Einkern- bzw. zu Tripeldeckerkomplexen erfolgen

kann. Nach η^6 -Komplexbildung des Borheterocyclen in **1** stehen noch die Butadiensysteme der Benzoringe für weitere Wechselwirkungen mit Metallkomplexfragmenten zur Verfügung. Das durch Methylierung von 9,10-Dichlor-9,10-dihydro-9,10-diboraanthracen [2] erhaltene, sauerstoff- und hydrolyseempfindliche **1** [3] ist im Gegensatz zum labilen 1,4-Dimethyl-1,4-diboracyclohexa-2,5-dien, das sich in das nido-3,4,5,6-Tetracarbahexaboran [4] umlagert, durch die Benzosubstituenten stabilisiert. Wir berichten hier über Umsetzungen von **1** mit reaktiven Komplexen als potentielle Donoren von 14 VE-Metallkomplexfragmenten und über die Strukturen der erhaltenen Verbindungen.

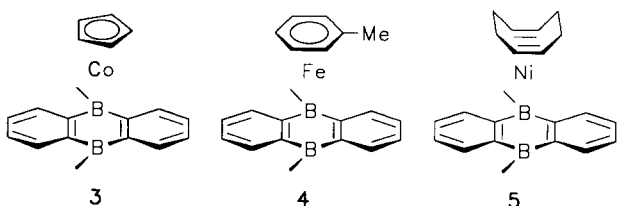
* Corresponding author.



2. Ergebnisse

2.1. Darstellung und Eigenschaften

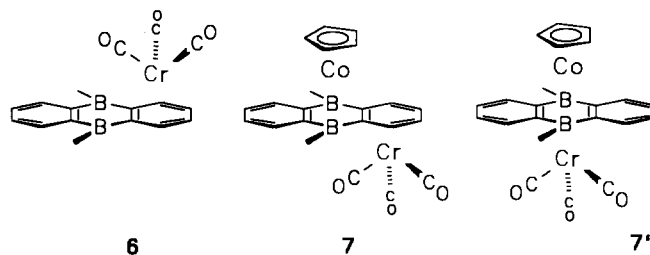
Im Gegensatz zu den Umsetzungen von **1** mit Eisen-carbonylen [1] entsteht bei der Reaktion mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ nur der Einkernkomplex **2**, der sich durch drei starke IR-Absorptionen im CO-Bereich auszeichnet. Eine Komplexierung von **1** mit dem $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}]$ -Fragment wurde erstmals bei der Umsetzung von Benzo-1,3-dimethyl-2,3-dihydro-1,3-diborol mit $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ [5] beobachtet, wobei sich **1** infolge "Zersetzung" des eingesetzten Benzodiborols [3] bildete. Durch Reaktion von **1** mit $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ ist diamagnetisches **3** in sehr guter Ausbeute zugänglich [6], eine Aufstockung von **3** zum 32 VE-Tripeldeckerkomplex **(1)** $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ gelingt jedoch nicht. Mit anderen 14 VE-Übergangsmetallkomplexfragmenten entstehen ebenfalls diamagnetische Einkernkomplexe. So führen die Umsetzungen mit $(\eta^6\text{-Toluol})(\eta^4\text{-1-methylnaphthalin})$ eisen [7] und mit Bis(cis-cycloocta-1,5-dien)nickel [8] unter Abspaltung von 1-Methylnaphthalin bzw. von cis-Cycloocta-1,5-dien zu den Sandwichverbindungen **(1)**. $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3)$ (**4**) und **(1)**. $\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_{12})$ (**5**). Die Konstitution der diamagnetischen Verbindungen **2–5** folgt aus den NMR- und MS-Daten; die NMR-Spektren zeigen jeweils eine monofaciale η^6 -Komplexierung des Heterocyclus mit den isolobalen Metallkomplexfragmenten $\text{Ru}(\text{CO})_3$, $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)$, $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_5)$ und $\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_{12})$ an, was mit Hilfe der Kristallstrukturanalysen von **2–5** bestätigt wird (s.u.).



In den 18 VE-Komplexen **2–5** fungiert der Borheterocyclus als Vierelektronen-Donor, gleichzeitig treten die Lewis-aciden Borzentren in Wechselwirkung mit dem jeweiligen Metallatom. Die Erhöhung der Koordinationszahl an den Boratomen drückt sich in der Hochfeldverschiebung des Signals im ^{11}B -NMR-Spektrums von $\delta = 70$ für **1** nach $\delta = 20\text{--}30$ für **2–5**

aus. Dieser für monofacial koordinierte Diboracyclohexadiene [1,3] typische Bereich signalisiert gute Akzeptoreigenschaften des Liganden.

Die Umsetzung von **1** mit $(\text{CO})_3\text{Cr}(\text{CH}_3\text{CN})_3$ [9] im Überschuß sollte unter Aufnahme von Kohlenmonoxid die Verbindung **(1)**. $[\text{Cr}(\text{CO})_4]$ bei η^6 -Komplexierung des Heterocyclus ergeben. Dies wird bei der analogen Reaktion des 1,2,3,4-Tetramethyl-1,4-diboracyclohex-2-ens mit $(\text{CO})_3\text{Cr}(\text{CH}_3\text{CN})_3$ unter Dehydrierung des Liganden zum Diboracyclohexadien beobachtet, wodurch das Tetracarbonyl(η^6 -1,2,3,4-tetramethyl-1,4-diboracyclohexadien-2,5)chrom in 45% Ausbeute entsteht [10]. Im vorliegenden Fall tritt erstmals die Komplexierung des Benzorings von **1** unter Bildung der Verbindung **(1)**· $\text{Cr}(\text{CO})_3$ (**6**) auf, was durch NMR-Spektren belegt wird. Im ^{11}B -NMR Spektrum von **6** liegt $\delta = 71$ fast unverändert zum Signal des freien Liganden **1** ($\delta = 70$), d.h. es findet keine Wechselwirkung des Metallzentrums mit den Bor-Atomen statt. Zwei *ortho*-Substitutionsmuster zeigen im ^1H -NMR Spektrum die unterschiedlichen Carbacyclen an. Die Signale des komplexierten Benzorings sind durch die Wechselwirkung mit dem Metall hochfeldverschoben, während die Signale des unkomplexierten Benzorings im aromatischen Bereich liegen. Auch die doppelte Anzahl der Signale im ^{13}C -NMR Spektrum für die beiden äußeren Ringsysteme bestätigen dies. Versuche das $(\text{CO})_3\text{Cr}$ -Fragment in **6** durch Dianionbildung (Reduktion mit Kalium) auf den Borheterocyclus zu verschieben, mißlangen ebenso wie die Bildung eines $\text{Cr}(\text{CO})_4$ -Fragmentes durch Aufpressen von 40 bar Kohlenmonoxid im Autoklaven [11].



Durch Umsetzung von **6** mit $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ entsteht weder der "slipped" 34VE-Tripeldecker **7** noch der 30 VE-Tripeldecker **7'**. Setzt man jedoch **3** mit $(\text{CO})_3\text{Cr}(\text{CH}_3\text{CN})_3$ um, dann wird **7** gebildet, in dem das Metallkomplexfragment $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}$ an den Borheterocyclus gebunden bleibt und das $(\text{CO})_3\text{Cr}$ -Metallkomplexfragment wiederum an einen der beiden Carbacyclen koordiniert ist. Die beiden Übergangsmetalle sind über die gemeinsame Doppelbindung miteinander verknüpft, so daß ein "slipped"-Tripeldecker analog dem Bis(benzol-chrom)-Komplex des Naphthalins vorliegt [12]. Die Konstitution von **7** wird aus NMR-Spektren abgeleitet. Man findet im ^1H -NMR Spektrum zwei *ortho*-Substitutionsmuster für die Protonen des komplexierten und freien Carbacyclus, die

Tabelle 1
Elektrochemische Daten von 2, 3 und 4^a

Komplex	Redoxpaar	E° (V)	Peak-Peak Separation (mV)	Stromverhältnis	Spannungsvorschub (V s ⁻¹)
2	+ / 0	+1.20	irrev.	0.87	0.1
	0 / -	-1.24	346		0.05–0.5
3	+ / 0	+0.71	irrev.	0.97	0.1
	0 / -	-1.10	100		0.05–0.5
4	+ / 0	+0.38	irrev.	0.93	0.1
	- / 0	-1.39	100		0.05–0.5

^a Lösungsmittel: Dimethoxyethan (DME).

Signale des komplexierten Benzoringes sind wiederum durch die Wechselwirkung mit dem Metall hochfeldverschoben. Im ¹³C-NMR Spektrum zeigt die doppelte Anzahl der Signale ebenfalls zwei unterschiedliche Ringsysteme an.

Cyclovoltammetrische Untersuchungen der Komplexe 2, 3 und 4 ergeben eine reversible Reduktion zu 19 VE Monoanionen sowie eine irreversible Oxidation zu 17 VE Monokationen [6,13]. Die elektrochemischen Daten sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Die elektrochemischen Daten von 3 und 4 zeigen im Gegensatz zu Messungen an strukturanalogen Komplexen des 2,3-Diethyl-1,4-dimethyl-1,4-diboracyclohexadiens [14] eine anodische Verschiebung der Potentiallagen von 500 mV und mehr für die Reduktion bzw. eine kathodische Verschiebung für die Oxidation von 400 mV und mehr. Der Diboraanthracen-Ligand 1 ist durch die Benzoringe ein deutlich besserer Elektronenakzeptor bei Reduktionen und ein besserer Elektronendonator bei Oxidationen im Vergleich zu Diboracyclohexadien-Derivaten.

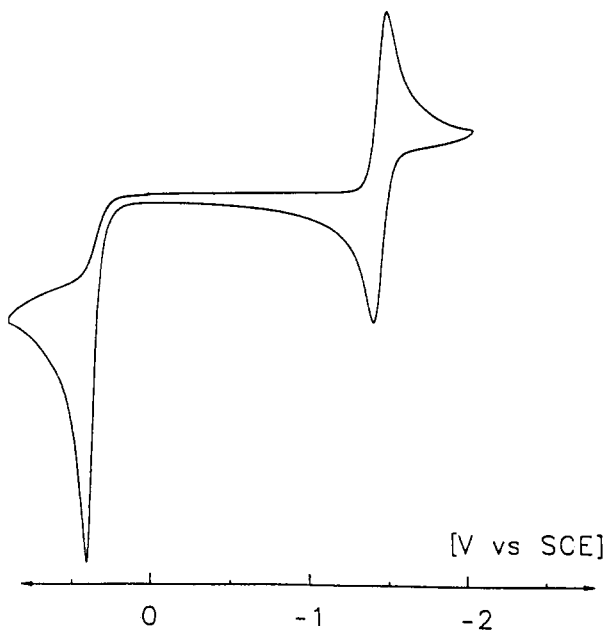
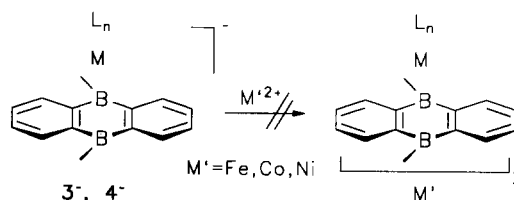


Abb. 1. Cyclovoltammogramm von 4 (DME/Bu₄N⁺PF₆⁻).

Die Monoanionen von 3 und 4 sollten durch Umsetzung mit zweiwertigen Übergangsmetallsalzen die Darstellung entsprechender Tetradeckerverbindungen ermöglichen. Solche Reaktionen sind für (C₅H₅)Co-Sandwichkomplexe des 1,2-Dihydro-1,3-diborols seit längerem bekannt und gut untersucht [15]. Die Komplexe 3 und 4 lassen sich in THF durch einen Kaliumspiegel zu den entsprechenden Monoanionen 3⁻ und 4⁻ reduzieren (s. ESR-Daten). Im Fall von 3 erfolgt ein Farbumschlag von braun nach dunkelgrün, bei der Reduktion von 4 tritt ein Farbumschlag von schwarz nach grünschwarz auf. Die Lösungen dieser 19 VE Monoanionen sind unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemperatur mehrere Stunden stabil. Sie wurden auf eingefrorene THF-Lösungen von FeCl₂·2thf [16], CoBr₂·dme [17] und NiBr₂·dme [18] filtriert und unter Rühren langsam auf 20°C erwärmt. Die erwarteten 44–46 VE Tetradeckerverbindungen konnten jedoch nicht erhalten werden.



Nach Reduktion von 3 und 4 in einer ESR-Zelle durch einen Kaliumspiegel wurden die ESR-Spektren von 3⁻ und 4⁻ aufgenommen (Tabelle 2). Die Hyperfeinaufspaltung des Signals durch den Kernspin des Cobaltatoms in 3⁻ ließ sich in THF (Abb. 2), nicht jedoch in Toluol beobachten [6,12].

Die gute Auflösung des ESR-Spektrums von 3 läßt die Bestimmung der Elektron-Cobalt-Kopplungskonstanten zu. Das Auftreten dieser Kopplungen zeigt, daß im 19 VE-Anion die Spindichte des SOMO auch am Metallzentrum und nicht nur in einem tiefliegenden LUMO des Liganden lokalisiert ist [13].

Beide ESR-Spektren von 3⁻ und 4⁻ zeigen für den *g*-Tensor eine rhombische Symmetrie. Die drei *g*-Werte sowie die gemittelten *g*-Werte ⟨*g*⟩ weisen auf analoge elektronische Strukturen von 3 und 4 hin, und bestätigen somit die Isobalialität der Metallkomplexfragmente Co(C₅H₅) und Fe(C₇H₈). Die Meßwerte fügen sich in die große Anzahl von Meßdaten von Anionenstrukturwandter Toluoleisen- bzw. Cyclopentadienylcobalt-Komplexen [14,19] ein.

Tabelle 2
X-Band ESR Daten der Komplexanionen 3⁻ und 4⁻ in glasartig erstarrtem THF bei 110 K (A in mT)

Verb.	⟨ <i>g</i> ⟩	<i>g</i> ₁	<i>g</i> ₂	<i>g</i> ₃
3 ⁻	2.054	2.166 (A ₁ = 12.6)	2.018 (A ₂ = 6.2)	1.978 (A ₃ = 6.5)
4 ⁻	2.041	2.123	2.035	1.966

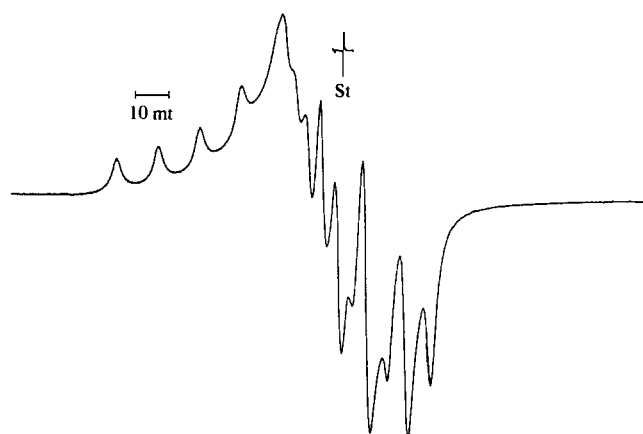


Abb. 2. X-Band ESR Spektrum von 3- in glasartig erstarrtem THF bei 110 K (St = LiTCNQ, $g = 2.0025$).

3. Strukturanalysen von 2, 3, 4 und 5

In den vier Komplexen 2, 3, 4 und 5 ist das Metallatom η^6 an den Heterocyclus koordiniert und liegt—außer in 2—über dem Mittelpunkt des B_2C_4 -Rings. Die Abstände und Winkel im Diboraanthracen sind in allen vier Strukturen sehr ähnlich (B–C 1.52–1.56 Å, C–C im Heterocyclus 1.43–1.45 Å) und liegen im erwarteten Bereich, wobei im Vergleich zum freien Liganden 1 die B–C-Abstände geringfügig kürzer und die C–C-Abstände im Heterocyclus geringfügig länger sind. Die Heterocyclus sind nahezu eben, nur in 3 und 4 weichen die B-Atome geringfügig (0.04–0.06 Å) von der Ebene durch die vier C-Atome ab. In den Carbacy-

clen bilden die äußeren Atome ein Diensystem (äußere Bindungen 1.33–1.37 Å, innere Bindung 1.39–1.42 Å). Die Carbacyclen knicken in 3 (7.3°), 4 (6.0°) und in geringem Maße in 5 (1.8° und 4.4°) leicht aus der Ebene des Heterocyclus zum Metallatom hin ab, während in 2 die Ringe praktisch koplanar (0.5°) sind. In 5 wird das Ni-Atom tetraedrisch von den zwei Doppelbindungen des COD und des Diboraanthracens koordiniert.

In den strukturanalogen Metallkomplexen des 1,4-Diboracyclohexadiens mit den Metallkomplexfragmenten $Fe(C_7H_8)$ und $Co(C_5H_5)$ [20] und des 1,4-Dihydro-1,4-diboranaphthalins mit $Ni(C_8H_{12})$ und $Ni(C_6H_{10})$ [3,21] liegen die Metall–Bor-Abstände im gleichen Bereich, während die Metall–Kohlenstoff-Abstände der Diboraanthracen-Komplexe deutlich länger sind. Dies wird durch die unterschiedliche Substitution der Kohlenstoffatome des Borheterocyclus bedingt. In Diboracyclohexadien-Komplexen sind die M–C-Abstände für M–CH deutlich kürzer als für M–CR (R = CH_3 bzw. C_2H_5). Im Diboranaphthalin liegen die M–C-Abstände der Benzo-substituierten Kohlenstoffatome erheblich über denen der Ethyl-substituierten C-Atome. Daraus kann man auf eine reduzierte Donorfähigkeit der Benzo-substituierten Kohlenstoffatome im Vergleich zu Wasserstoff- bzw. Alkyl-substituierten C-Atomen schließen.

In 2 sitzt das Ru-Atom nicht symmetrisch über dem Heterocyclus, sondern ist in Richtung der Atome C2 und C3 verschoben, deren Abstände zum Ru-Atom um ca. 0.06 Å kürzer sind. Die Asymmetrie wird durch die Carbonylgruppen verursacht, von denen eine (C18–O2)

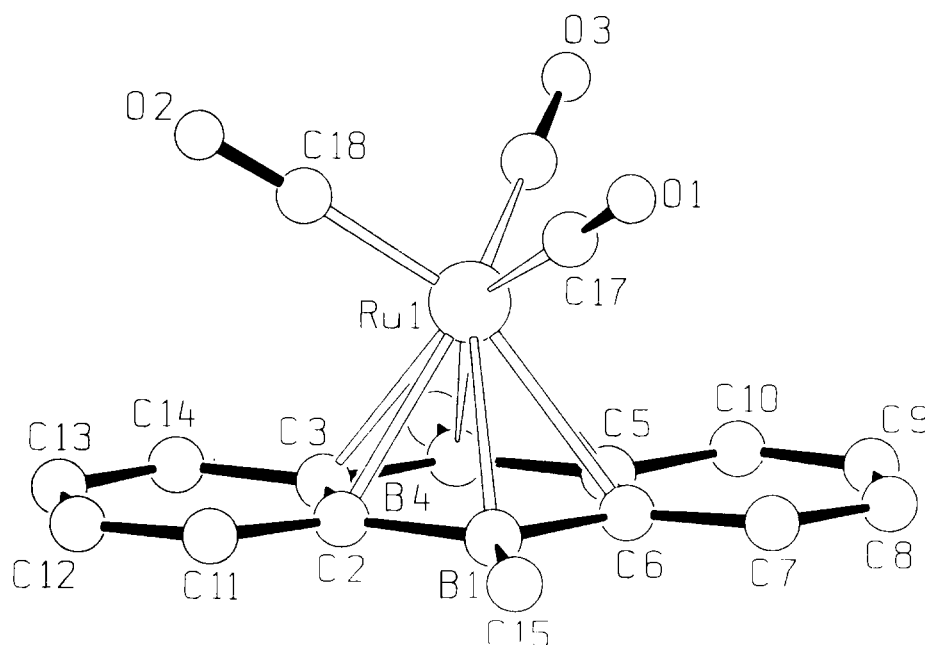


Abb. 3. Molekülstruktur von 2. Ausgewählte Abstände (Å) Ru1–B1 2.411(4), Ru1–B4 2.410(4), Ru1–C2 2.356(4), Ru1–C3 2.362(4), Ru1–C5 2.410(4), Ru1–C6 2.427(84), Ru1–C17 1.921(4), Ru1–C18 1.863(4), Ru1–C19 1.926(4).

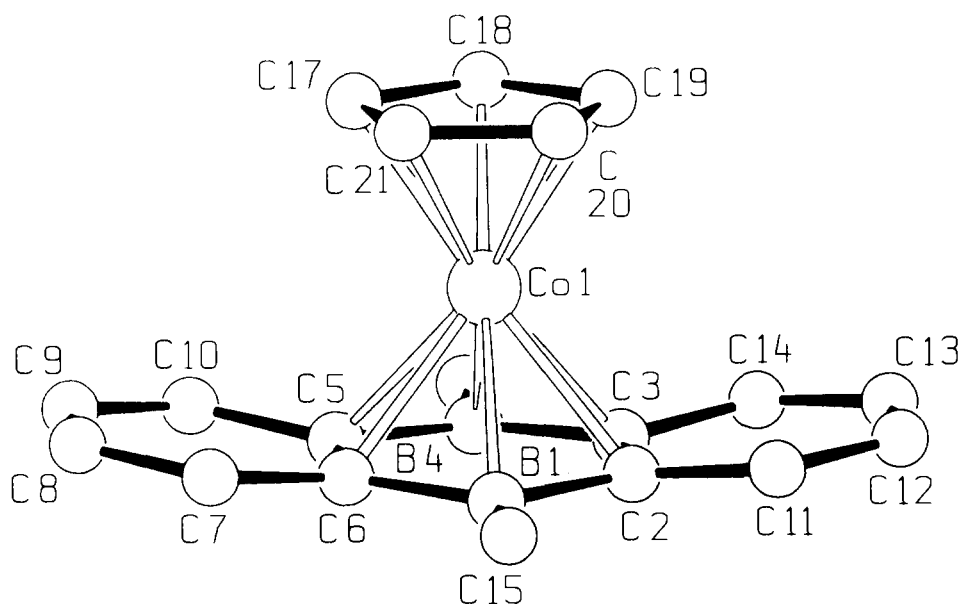


Abb. 4. Molekülstruktur von 3. Ausgewählte Abstände (Å) Co1–B1 2.226(8), Co1–B4 2.214(8), Co1–C2 2.158(7), Co1–C3 2.145(7), Co1–C5 2.142(8), Co1–C7 2.155(7).

transständig zur Doppelbindung C5–C6 angeordnet ist. Auch hier zeigt sich der Effekt in den unterschiedlichen Ru–C Abständen der Carbonylgruppen (1.863 und 1.921, 1.926 Å).

4. Folgerungen

Das Diboraanthracen 1 zeigt in seinem Komplexierungsverhalten ähnliche Eigenschaften wie Diboracyclohexadien- und Diboranaphthalin-Derivate. Zwar

bindungen die annelierten Benzoringe eine verminderte Donorfähigkeit der Kohlenstoffatome und eine reduzierte Akzeptorfähigkeit der Borzentren, sie eignen sich aber dennoch zum Aufbau von Übergangsmetallkomplexen. Es ist bemerkenswert, daß alle bisher untersuchten Metallkomplexfragmente ML_n —mit Ausnahme von $Cr(CO)_3$ —am Heterocyclus koordinieren und dadurch die π^6 -Systeme der beiden Benzoringe erheblich stören, so daß diese dann als Diene komplexierbar sind. Dagegen bevorzugt das Chromcarbonyl-Fragment eine η^6 -Komplexierung am Benzoring.

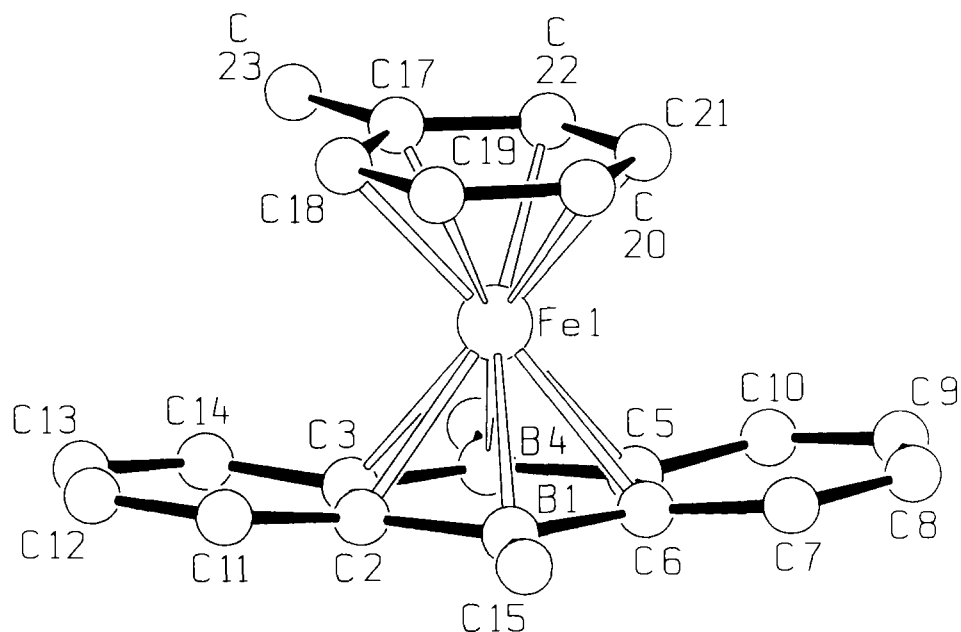


Abb. 5. Molekülstruktur von 4. Ausgewählte Abstände (Å) Fe1–B1 2.236(4), Fe1–B4 2.263(3), Fe1–C2 2.193(3), Fe1–C3 2.209(3), Fe1–C5 2.201(3), Fe1–C6 2.194(3).

Der Einfluß der beiden Benzoringe auf die Eigenschaften des Heterocyclus in **1** im Vergleich zu Diboracyclohexadien- und Diboranaphthalin-Derivaten drückt sich in den Bindungslängen und den elektrochemischen Daten der Übergangsmetallkomplexe aus.

4. Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter nachgereinigtem Argon und mit absolutierten, stickstoffgesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die NMR-Spektren wurden auf den Geräten Bruker AC-200 (^1H : 200.13 MHz, ^{13}C : 50.32 MHz, ^{31}P : 81.01 MHz), Bruker AC-300 (^1H : 300.13 MHz, ^{13}C : 75.47 MHz) und Jeol FX-90 (^{11}B : 28.75 MHz) in C_6D_6 als Lösungsmittel aufgenommen. Die Massenspektren wurden auf einem Varian MAT CH7 und auf einem Finnigan MAT 8230, IR-Spektren auf einem Perkin Elmer 983 G und die ESR-Spektren auf einem Varian E-3 Spektrometer aufgenommen, als Standard diente Li-TCNQ. Die Mikroanalysen wurden am Organisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg durchgeführt. Das verwendete Al_2O_3 wurde getrocknet und mit 5% Wasser deaktiviert.

4.1. Tricarbonylruthenium-(η^6 -9,10-dihydro-9,10-dimethyl-9,10-diboraanthracen) (**2**)

Zu einer Lösung von 570 mg (2.8 mmol) **1** in 20 ml Heptan werden 594 mg (0.93 mmol) $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$

gegeben und 15 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt, der Rückstand in Hexan aufgenommen und an $\text{SiO}_2/\text{Hexan}$ chromatographiert. Man erhält 522 mg (48%) rotes **2**. $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.86$ (m, 4H, H_{ar}), 7.03 (m, 4H, H_{ar}), 1.58 (s, 6H, BCH_3). $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 198.1$ (CO), 134.0 (C_{ar}), 129.5 (C_{ar}), 114.5 (br., BC_{ar}), -2.5 (br., B-CH_3). $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 24$. MS-EI: m/z (%) = 390 (14) [M^+], 362 (76) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 334 (42) [$\text{M}^+ - 2\text{CO}$], 306 (100) [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$]. IR-Spektrum: $\nu_{\text{CO}} = 2069$ (s), 2014(s), 2010(s) cm^{-1} . $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{B}_2\text{O}_3\text{Ru}$ (389.0): ber. C 52.49, H 3.63, gef. C 52.52, H 3.79.

4.2. (η^5 -Cyclopentadienyl)cobalt(η^6 -9,10-dihydro-9,10-dimethyl-9,10-diboraanthracen) (**3**)

Zu einer Lösung von 200.0 mg (0.98 mmol) **1** in 25 ml Toluol werden 176.4 mg (0.98 mmol) $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ in 25 ml Toluol gegeben. Das Fortschreiten der Reaktion kann an der Entwicklung von Ethen beobachtet werden. Die Reaktionsmischung wird bei 20°C 12 h gerührt, danach das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand in Hexan aufgenommen und an $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Hexan}$ chromatographiert. Man erhält eine rotbraune Fraktion, Ausb.: 243 mg (76%) **3**. $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 8.24$ (m, 4H, H_{ar}), 7.18 (m, 4H, H_{ar}), 3.14 (s, 5H, C_5H_5), 1.86 (s, 6H, BCH_3). $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 137.2$ (C_{ar}), 128.2 (C_{ar}), 103 (br., BC_{ar}), 81.2 (C_5H_5), 0.4 (br., BCH_3). $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 27$. MS-EI: m/z (%) = 328 (100) [M^+], 124 (48) [$(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}^+$]. $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{B}_2\text{Co}$ (327.9),

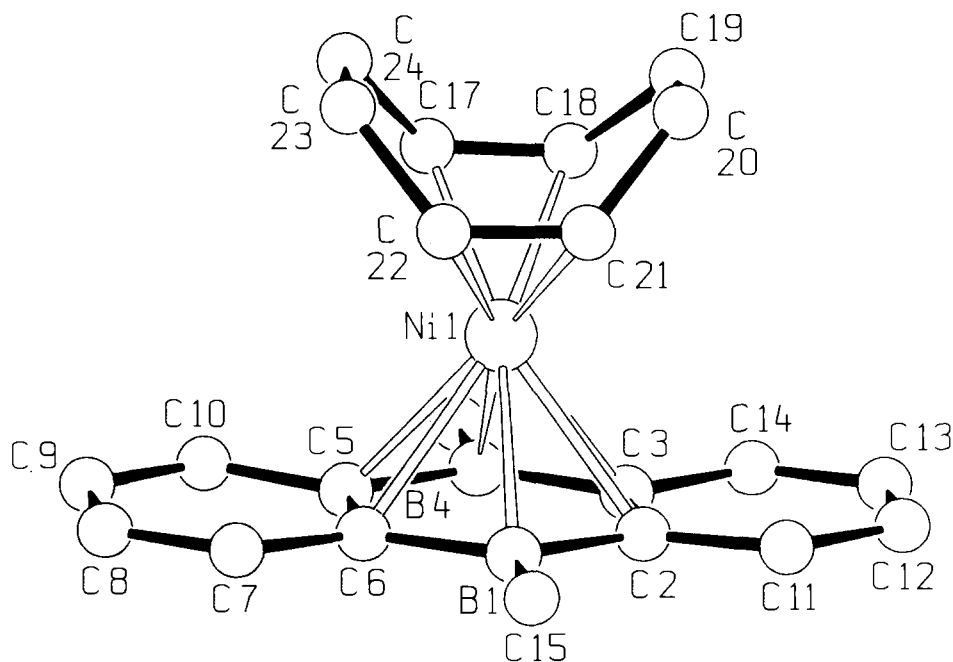


Abb. 6. Molekülstruktur von **5**. Ausgewählte Abstände (Å) Ni1–B1 2.284(4), Ni1–B4 2.261(4), Ni1–C2 2.289(4), Ni1–C3 2.275(4), Ni1–C5 2.274(4), Ni1–C6 2.302(4), Ni1a–B1a 2.280(4), Ni1a–B4a 2.284(4), Ni1a–C2a 2.265(3), Ni1a–C3a 2.265(4), Ni1a–C5a 2.272(4), Ni1a–C6a 2.272(4).

ber. C 69.59, H 5.84; gef.* C 68.48, H 5.93 * Borcarbidgebildung.

4.3. (η^6 -Toluol)eisen-(η^6 -9,10-dihydro-9,10-dimethyl-9,10-diboraanthracen) (4)

Zu einer Lösung von 130.0 mg (0.64 mmol) **1** in 50 ml Hexan werden 203.5 mg (0.68 mmol) (η^6 -Toluol)(η^4 -1-methylnaphthalin)-eisen in 4 ml Toluol /1-Methylnaphthalin bei -20°C gegeben. Die Reaktionsmischung wird schnell dunkel. Unter 12 h Rühren wird langsam auf 20°C erwärmt und Toluol i. Vak. entfernt. Als Rückstand verbleibt eine Suspension des Produktes in 1-Methylnaphthalin, das in Hexan aufgenommen an Al_2O_3 chromatographiert wird. Zunächst wird mit Hexan das 1-Methylnaphthalin von der Säule gewaschen und anschließend mit Toluol das schwarzbraune Produkt eluiert. Ausb.: 73 mg (32.4%) **4**. $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 8.23$ (m, 4H, H_{ar}), 7.11 (m, 4H, H_{ar}), 4.59 (t, 1H, $p\text{H}_{\text{tol}}$), 3.40 (t, 2H, $m\text{H}_{\text{tol}}$), 3.23 (d, 2H, $o\text{H}_{\text{tol}}$), 2.01 (s, 6H, B-CH_3), 1.57 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{tol}}$). $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 137.4$ (C_{ar}), 129.3 (C_{ar}), 125.5 (C_{ar}), 86.9 (C_{ar}), 84.0 (C_{ar}), 17.9 ($\text{CH}_{3\text{tol}}$). Die ^{13}C -Signale im Aromatenbereich können nicht eindeutig dem Toluol bzw. dem Diboraanthracen zugeordnet werden, die Signale bei $\delta = 86.9$ und 84.0 stammen vom komplexierten Toluol, die Signale der borgebundenen Kohlenstoffatome werden nicht beobachtet. $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 23$. MS-EI: m/z (%) = 352 (12) [M^+], 260 (11) [$\text{M-C}_7\text{H}_8^+$], 204 (33) [$\text{M-FeC}_7\text{H}_8^+$]. $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{B}_2\text{Fe}$ (351.9): ber. C 71.68, H 6.30, gef. C 71.58, H 6.11.

4.4. (Cis-Cycloocta-1,5-dien)-nickel-(η^6 -9,10-dihydro-9,10-dimethyl-9,10-diboraanthracen) (5)

Zu einer Lösung von 225.0 mg (1.1 mmol) **1** in 50 ml THF werden 400.0 mg (1.1 mmol) $(\text{C}_{12}\text{H}_8)_2\text{Ni}$ in 50 ml THF gegeben. Die anfangs gelbe Reaktionsmischung ändert langsam die Farbe über orange nach rot. Es wird bei 20°C 20 h gerührt, anschließend das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand in Toluol aufgenommen und an Al_2O_3 /Toluol chromatographiert. Man erhält 257 mg (63%) tiefrotes **5**. $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 8.08$ (m, 4H, H_{ar}), 7.42 (m, 4H, H_{ar}), 3.82 (m, 4H, cod-CH), 1.15 (m, 8H, cod- CH_2), 0.86 (s, 6H, BCH_3). $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 133.6$ (C_{ar}), 128.7 (C_{ar}), 124 (br., BC_{ar}), 95.3 (cod-CH), 28.5 (cod- CH_2), 0.2 (br., BCH_3). $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 30$. MS-EI: m/z (%) = 370 (28) [M^+], 262 (15) [M-cod^+], 204 (12) [M-Nicod^+]. $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{B}_2\text{Ni}$ (370.8): ber. C 71.27, H 7.07; gef.* C 70.07, H 7.17. * Borcarbidgebildung.

4.5. Tricarbonylchrom-(η^6 -9,10-dihydro-9,10-dimethyl-9,10-diboraanthracen) (6)

In 50 ml Methylcyclohexan werden 160 mg (0.78 mmol) **1** und 259 mg (1 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3$

suspendiert und 6 h am Rückfuß erhitzt. Die Reaktionsmischung klart während dieser Zeit auf und es tritt eine Farbänderung nach tiefrot auf. Die flüchtigen Bestandteile werden i. Vak. entfernt, der rote Rückstand in Toluol aufgenommen und über 1 cm Al_2O_3 filtriert. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt, anschließend wird in Methylcyclohexan aufgenommen und das Produkt im Kühlschrank als roter Feststoff auskristallisiert. Ausb.: 142 mg (53.5%) **6**. $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.92$ (m, 2H, H_{ar}), 7.29 (m, 2H, H_{ar}), 5.30 (m, 2H), 4.85 (m, 2H, H_{ar}), 1.01 (s, 6H, BCH_3). $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 212.8$ (CO), 212.2 (CO), 143.5 (C_{ar}), 136.3 (C_{ar}), 133.0 (C_{ar}), 100.9 (C_{ar}), 95.0 (C_{ar}), 92.3 (C_{ar}), 3 (br., BCH_3). $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 71$. MS-EI: m/z (%) = 340 (6) [M^+], 284 (10) [M-2CO^+], 256 (54) [M-3CO^+]. IR-Spektrum: $\nu_{\text{CO}} = 1986$ (s), 1928 (s), 1918 (m) cm^{-1} . Hochoaufgelöste Massenspektroskopie: ber. 340.05341, gef. 340.05419. $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{B}_2\text{CrO}_3$ (339.9), ber. C 60.07, H 4.15; gef. C 59.69, H 4.41.

4.6. "Slipped" Tripeldeckerverbindung (η^5 - C_5H_5) $\text{Co}[\mu^2$, η^6 , η^6 -I] $\text{Cr}(\text{CO})_3$ (7)

In einer Lösung von 295 mg (0.89 mmol) **3** in 75 ml Methylcyclohexan werden 265 mg (1.02 mmol) $(\text{CO})_3\text{Cr}(\text{CH}_3\text{CN})_3$ suspendiert und bei 75°C 40 min. gerührt. Die Reaktionsmischung färbt sich dabei schwarz. Nach Abkühlen werden alle flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt, der Rückstand in Toluol aufgenommen und an Al_2O_3 /Toluol chromatographiert. Man erhält als braune Fraktion eingesetztes **3** und als zweite, tiefgrüne Fraktion das Produkt **7**. Ausb.: 276 mg (67%). $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.89$ (m, 2H, H_{ar}), 6.98 (m, 2H, H_{ar}), 5.82 (m, 2H, H_{ar}), 4.61 (m, 2H, H_{ar}), 3.16 (s, 5H, C_5H_5), 1.71 (s, 6H, BCH_3). $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 231.4$ (CO), 136.7 (C_{ar}), 128.3 (C_{ar}), 93.9 (C_{ar}), 93.1 (C_{ar}), 81.4 (C_5H_5), 0.5 (br., BCH_3). $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 30$, MS-EI: m/z (%) = 464 (15) [M^+], 408 (8) [M-2CO^+], 380 (100) [M-3CO^+], 328 (45) [$\text{M-Cr}(\text{CO})_3$]. IR-Spektrum: $\nu_{\text{CO}} = 1951$ (s), 1928 (s) cm^{-1} . $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{B}_2\text{CrCoO}_3$ (464.0): ber. C 56.96, H 4.13, gef. C 56.96, H 4.40.

4.7. Darstellungsversuche für Tetradeckerverbindungen

An einem Kaliumspiegel werden durch 10 min. Rühren jeweils 1 mmol **3** bzw. **4** in 40 ml THF zum Monoanion 3^- bzw. 4^- reduziert. Die erhaltenen tiefgrünen bzw. grünscharzen Lösungen der Monoanionen werden auf gefrorene Lösungen von 0.5 mmol $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{thf}$, $\text{CoBr}_2 \cdot \text{dme}$ bzw. $\text{NiBr}_2 \cdot \text{dme}$ über eine D4 Glasfritte filtriert. Die gefrorene Reaktionsmischung wird langsam auf 20°C erwärmt und gerührt. Nach 1 h wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der schwarze Rückstand in Toluol suspendiert und an Al_2O_3 chromatographiert. Auch mit THF als Laufmittel läßt sich kein Produkt von der Säule eluieren. Die Edukte können nicht zurückgewonnen werden.

Tabelle 3
Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen

	2	3	4	5
Formel	C ₁₇ H ₁₄ B ₂ O ₃ Ru	C ₁₉ H ₁₉ B ₂ Co	C ₂₁ H ₂₂ B ₂ Fe	C ₂₂ H ₂₆ B ₂ Ni
Molmasse	389.0	327.9	351.9	370.8
Kristallsysteme	Triklin	Rhombisch	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> ₂ ₁ ₂ ₁	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> (Å)	8.325(5)	9.589(12)	10.034(5)	8.599(4)
<i>b</i> (Å)	9.489(7)	11.063(16)	12.528(6)	13.860(7)
<i>c</i> (Å)	11.572(8)	15.45(2)	14.054(7)	32.058(16)
α (°)	72.30(4)	90	90	90
β (°)	83.18(4)	90	92.60(4)	96.78(3)
γ (°)	68.96(4)	90	90	90
Zellvolumen (Å ³)	812.8	1639	1765	3794
<i>Z</i>	2	4	4	8
<i>d</i> (g cm ⁻³)	1.59	1.33	1.32	1.30
μ (cm ⁻¹)	9.6	10.4	8.5	10.2
Kristallgröße (mm ³)	0.2 × 0.4 × 0.5	0.5 × 0.5 × 0.7	0.4 × 0.7 × 0.8	0.2 × 0.4 × 0.7
Transmissionsber.	0.64–0.78	0.84–1.00	0.70–1.00	0.60–0.74
2 θ max [°]	56	58	53	52
Reflexe				
Gemessen	3934	2467	3639	7457
Beobachtet (<i>I</i> > 2 σ _{<i>I</i>})	3291	1108	2355	4979
<i>hkl</i> -Bereich	±10, ±12, 15	13, 15, 21	±12, 15, 17	±10, 17, 39
Verfeinerung				
Anisotrop	Ru O C B	Co C B	Fe C B	Ni C B
Isotrop	H	H	H	H
Zahl der Parameter	244	196	275	556
<i>R</i> ₁	0.037	0.053	0.042	0.046
<i>wR</i> ₂	0.098	0.128	0.121	0.121
$\Delta\rho$ (e Å ⁻³)	-0.7, +0.6	-0.4, 0.3	-0.2, 0.3	-0.2, 0.3

5. Kristallstrukturanalysen von 2, 3, 4 und 5

Einzelheiten der Strukturbestimmungen sind in Tabelle 3 zusammengefaßt. Die Intensitäten wurden mit einem Vierkreisdiffraktometer (Mo-K α -Strahlung, ω -Scan) gemessen. Die Strukturen wurden mit direkten Methoden [22] gelöst und mit allen gemessenen Reflexen mit der Kleinsten-Quadrate-Methode nach F² verfeinert (SHELXL93 [22]). Alle Methylgruppen und der Cp-Ring in 3 wurden als starre Gruppen verfeinert. Die übrigen H-Atome in 3 und die am Cyclooctadienring in 5 wurden in berechneten Lagen eingegeben, in 2, 4 und 5 (am Diboraanthracen) in gefundenen Lagen isotrop verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, 76344 Leopoldshafen-Eggenstein, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-401162 (2), 401161 (3), 401160 (4), 401159 (5), der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247), dem Fonds der Chemischen Industrie und

der BASF-Aktiengesellschaft für die Förderung dieser Arbeit.

Literatur

- [1] H. Schulz, H. Pritzkow und W. Siebert, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 2203.
- [2] (a) W. Schacht und D. Kaufmann, *J. Organomet. Chem.*, 331 (1987) 139; (b) W. Schacht und D. Kaufmann, *Pure Appl. Chem.*, 63 (1991) 383.
- [3] H. Schulz, Dissertation Universität Heidelberg, 1991.
- [4] P. Binger, *Tetrahedron Lett.* (1966) 2675.
- [5] (a) K. Jonas, E. Deffense und D. Habermann, *Angew. Chem., Suppl.*, 1005 (1983); (b) K. Jonas, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 292.
- [6] P. Müller, Diplomarbeit Universität Heidelberg, 1991.
- [7] (a) U. Zenneck, W. Frank, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 806; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 831; (b) U. Zenneck, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 138; (c) E.P. Kündig und P.L. Timms, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1980) 991.
- [8] (a) B. Bogdanovic, M. Kröner und G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.*, 699 (1966) 1; (b) R.A. Schunn, *Inorg. Synth.*, 15 (1974) 5.
- [9] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, F. Enke Verlag, Stuttgart, 1981, 2020.
- [10] K.-F. Wörner, J.-K. Uhm, H. Pritzkow und W. Siebert, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 1239.
- [11] W. Siebert, *Adv. Organomet. Chem.*, 35 (1993) 187.
- [12] B.F. Bush, V.M. Lynch und J.J. Lagowski, *Organometallics*, 6 (1987) 1267.

- [13] M. Stephan, Dissertation Universität Heidelberg, 1992.
- [14] (a) D. Hu, Diplomarbeit Universität Heidelberg 1986; (b) K.-F. Wörner, Dissertation Universität Heidelberg, 1989.
- [15] (a) H.M. Wadepohl, Dissertation Universität Marburg, 1982; (b) W. Siebert, J. Edwin, H. Wadepohl und H. Pritzkow, *Angew. Chem.*, **94** (1982) 148; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **21** (1982) 149; (c) W. Siebert, *Angew. Chem.*, **97** (1985) 924; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **24** (1985) 943.
- [16] C. LeVanda, K. Beechgard, D.O. Cowan, U.T. Müller-Westerhoff, P. Eilbracht, G.A. Gondela und R.L. Collins, *J. Am. Chem. Soc.*, **98** (1976) 3181.
- [17] (a) U. Kölle, F. Khouzami und B. Fuss, *Angew. Chem.*, **94** (1982) 132; (b) U. Kölle, F. Khouzami und B. Fuss, *Angew. Chem., Suppl.*, (1982) 230.
- [18] L.G.L. Ward, *Inorg. Synth.*, **13** (1974) 162.
- [19] (a) M. Drieß, D. Hu, H. Pritzkow, H. Schäufele, U. Zenneck, M. Regitz und W. Rösch, *J. Organomet. Chem.*, **334** (1987) C35–C38; (b) C. Tolxdorff, D. Hu, B. Höferth, H. Schäufele, H. Pritzkow und U. Zenneck, *Z. Naturforsch., Teil B*, **46** (1991) 729; (c) W. Siebert, M. El-Din M. El-Essawi, R. Full und J. Heck, *Z. Naturforsch., Teil B*, **40** (1985) 458; (d) J.D.L. Halloway und W.E. Geiger, *J. Am. Chem. Soc.*, **101** (1979) 2038; (e) J.M. Merkert, W.E. Geiger, M.D. Attwood und R.N. Grimes, *Organometallics*, **10** (1991) 3545.
- [20] (a) J.-K. Uhm, Dissertation Universität Heidelberg 1987; (b) K.-F. Woerner, J.-K. Uhm, H. Pritzkow und W. Siebert, *Chem. Ber.*, **123** (1990) 1239.
- [21] H. Schulz, H. Pritzkow und W. Siebert, *Chem. Ber.*, **125** (1992) 993.
- [22] G.M. Sheldrick, *SHELXL93*, Univ. Göttingen, 1993; *SHELXS86*, Univ. Göttingen, 1986.