

# Synthese und Strukturen von Benzo-tetracarbahexaboran- und 1,3-Dihydro-1,3-diboranaphthalin-Metallkomplexen

Bernd Deobald <sup>a</sup>, Jan Hauss <sup>a</sup>, Hans Pritzkow <sup>a</sup>, Dirk Steiner <sup>b</sup>, Armin Berndt <sup>b</sup> und Walter Siebert <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Anorganischen-Chemisches Institut der Universität, Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)

<sup>b</sup> Fachbereich Chemie der Universität, Hans-Meerwein-Strasse, 35032 Marburg (Deutschland)

(Eingegangen den 27. Dezember 1993)

## Abstract

The benzo-tetracarbahexaborane derivative **1** reacts with pentamethylcyclopentadienylcobalt-bisethene, cyclopentadienylrhodium-bisethene and tricarbonyliron-biscyclooctene to yield the cobalt, rhodium, and iron complexes **5**, **6**, and **7**, in which the metal is bound  $\eta^4$  to the benzo ring. In contrast the reactions of **1** with cyclopentadienylcobalt-bisethene and cyclopentadienyliron-cyclooctadiene form the 1,3-dihydro-1,3-diboranaphthalenecobalt complexes **8**, **9** and the iron-iron triple-decker complex **10**. The constitutions of the complexes **5**–**10** are derived from spectroscopic data and are confirmed by X-ray structure analyses for **5**, **7**, **8** and **10**.

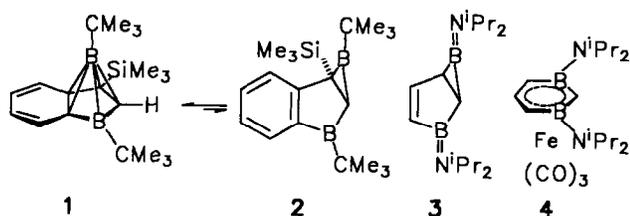
## Zusammenfassung

Das Benzo-tetracarbahexaboran-Derivat **1** reagiert mit Pentamethylcyclopentadienylcobalt-bis(ethen), Cyclopentadienylrhodium-bis(ethen) und Tricarbonylisen-bis(cycloocten) unter Bildung der Cobalt-, Rhodium- und Eisen-Komplexe **5**, **6** und **7**, in denen das Metall  $\eta^4$  an den Benzoring gebunden ist. Im Gegensatz dazu ergeben die Umsetzungen von **1** mit Cyclopentadienylcobalt-bis(ethen) und Cyclopentadienylisen-cyclooctadien die 1,3-Dihydro-1,3-diboranaphthalincobalt-Komplexe **8**, **9** und den Dieisen-Tripeldecker-Komplex **10**. Die Konstitutionen der Komplexe **5**–**10** sind aus den spektroskopischen Daten abgeleitet und durch Kristallstrukturanalysen für **5**, **7**, **8** und **10** bestätigt.

**Key words:** Boron; Iron; Cobalt; Rhodium

## 1. Einleitung

Das nichtklassische, Benzo-annellierte Tetracarbahexaboran **1** [1] steht in einem sich rasch einstellenden Gleichgewicht mit dem klassischen Tricyclus **2**.



Mit Lewis-Basen (THF, Pyridin), die sich am Boratom des Dreirings von **2** addieren, läßt sich die klassische Form fixieren. Der zu **2** analoge Diborabicyclus, das 2,6-Bis(diisopropylamino)-2,6-diborabicyclo[3.1.0]hexen-3 (**3**), über den Herberich *et al.* berichtet haben [2], reagiert thermisch mit  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  zu dem  $[\eta^6\text{-}1,3\text{-Bis}(\text{diisopropylamino})\text{-}1,3\text{-dibora-}5\text{-cyclohexen-}2,4\text{-diyl}] \text{tricarbonylisen-Komplex}$  (**4**), der mit  $\text{PMe}_3$  unter CO-Substitution den strukturell charakterisierten  $\text{Me}_3\text{P}(\text{CO})_2\text{Fe-Komplex}$  ergibt.

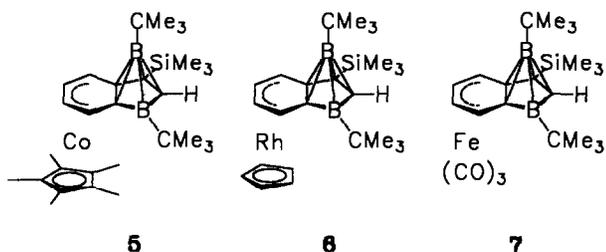
14VE-Übergangsmetallkomplex-Fragmente  $\text{ML}_n$  können mit dem Tricyclus **2** wie mit **3** unter Ringerweiterung 1,3-Diborabenzol-Komplexe bilden, oder durch Komplexierung des Dien-Teils von **1** den nichtklassischen Tetracarbahexaboran-Teil stabilisieren. Wir

Correspondence to Prof. Dr. A. Berndt and Prof. Dr. W. Siebert.

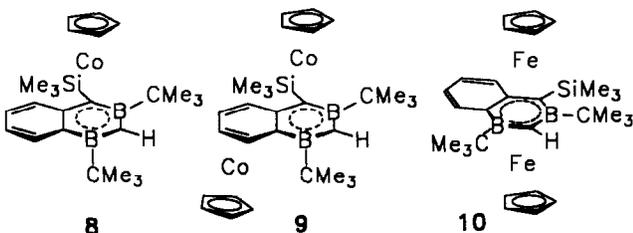
beschreiben hier Synthese und Struktur solcher im Benzo-Teil komplexierten Tetracarba-hexaborane 1 sowie von Komplexen, bei deren Bildung das Metallkomplex-Fragment  $ML_n$  zusätzlich oder ausschliesslich mit dem Diborabicyclus von 2 reagiert hat.

## 2. Ergebnisse

Bei der Reaktion von 1 mit  $(C_5Me_5)Co(C_2H_4)_2$  [3],  $(C_5H_5)Rh(C_2H_4)_2$  [4] und  $Fe(CO)_3(C_8H_{14})_2$  [5] entstehen unter  $C_2H_4$ - bzw.  $C_8H_{14}$ -Eliminierung die Einkernkomplexe 5, 6 und 7. Die Komplexierung erfolgt nur am Dien des Benzorings, wodurch das  $C_4B_2$ -Carboran in 1 fixiert wird. Dagegen bilden sich mit  $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})cobalt\text{-bisethen}$  [6] der Sandwichkomplex  $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})cobalt\text{-}[\eta^6\text{-1,3-bis(tert-butyl)-4-trimethylsilyl-1,3-dihydro-1,3-diboranaphthalin}]$  (8) und der Zweikernkomplex 9, wobei die C-C-Bindung des Boracyclopropan-Rings gebrochen wird.



Der so aufgebaute 1,3-Dihydro-1,3-diboranaphthalin-Heterocyclus ist frei als Diradikal nicht bekannt. Wir nehmen an, daß in einem zweiten Schritt das Dien des Benzorings in 8 unter Bildung von 9 komplexiert wird. Die Umwandlung von 2 in den 1,3-Dihydro-1,3-diboranaphthalin-Heterocyclus wird auch bei der Umsetzung mit  $(C_5H_5)Fe(C_8H_{12})$  [6] unter Aufbau des 30 VE-Tripeldeckerkomplexes 10 beobachtet.



Die spektroskopischen Daten zeigen, daß die Fragmente  $[(C_5Me_5)Co]$ ,  $[(C_5H_5)Rh]$  und  $[(OC)_3Fe]$  die Carboran-Strukturen ähnlich beeinflussen. Die Komplexierung des Diens im Benzoring ruft eine Tieffeldverschiebung für das apikale Boratom hervor, während das basale Boratom kaum beeinflusst wird (1:  $\delta = -50.7, 24.1$ ; 5:  $\delta = -27, 23$ ; 6:  $\delta = -27, 23$ ; 7:  $\delta = -24, 26$ ). Wir nehmen an, daß Änderungen im  $\sigma$ -Gerüst und Anisotropieeffekte der Metalldien-Grup-

perierung die Entschirmung von B1 hervorrufen. Im Falle des  $Fe(CO)_3$ -Komplexes 7 sind beide  $^{11}B$ -Signale sehr breit, in 5 und 6 ergibt das apikale Boratom jeweils ein schlankes Signal.

Der Komplex 8 zeigt zwei Signale bei  $\delta = 41$  und 50, die überraschend im Tieffeldbereich liegen, während bei 9 ein Signal bei  $\delta = 29$  im erwarteten Bereich und das andere bei  $\delta = 40$  erscheint. Die Tieffeldsignale deuten auf eine nur schwach ausgebildete Wechselwirkung zwischen dem Cobalt- und Boratom hin. Für den Tripeldecker 10 tritt nur ein  $^{11}B$ -NMR-Signal bei  $\delta = 17$  auf, was eine bifaciale Koordination des 1,3- $C_4B_2$ -Heterocyclus anzeigt. Die  $^1H$ - und  $^{13}C$ -Spektren (s. Exp. Teil) stützen die Konstitutionen der Komplexe 5–10. Sie werden durch die Kristallstrukturanalysen von 5, 7, 8 und 10 bestätigt.

## 3. Strukturanalysen von 5, 7, 8 und 10

In 5 und 7 sind die Metallkomplex-Fragmente  $(C_5Me_5)Co$  bzw.  $(CO)_3Fe$   $\eta^4$  an den Dien-Teil des Benzorings gebunden, der entlang der Linie C7–C10 um  $31.9^\circ$  bzw.  $33.0^\circ$  gefaltet ist. Im komplexierten Dien ist der mittlere C–C Abstand geringfügig kürzer als die äußeren und die Abstände vom Metall zu den äußeren C-Atomen sind deutlich länger als zu den inneren. Ein Vergleich des Carboranteils von 5 und 7 ist nur eingeschränkt möglich, da in 5 eine Fehlordnung bei den basalen  $C_4B$ -Atomen vorliegt. Wie man an den Besetzungsdichten und Abständen von Si1 und C15 erkennt, sind B2 und C4 teilweise vertauscht (Verhältnis der beiden Orientierungen 0.77:0.23). Dies führt zu einer teilweisen Mittelung der Abstände um B2 und C4. Die übrigen Abstände des Carboranteils von 5 (Abb. 1) und 7 (Abb. 2) stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit überein. Größere Unterschiede zum freien Liganden treten im Carboranteil nur für die Bindungen zwischen B1 und C5 bzw. C6 auf, die im Komplex um  $0.06\text{--}0.07 \text{ \AA}$  kürzer sind. B1 liegt in den beiden Komplexen und im Carboran 1' mit Mesityl statt *t*-Butylgruppen an den Boratomen [1]  $1.26\text{--}1.27 \text{ \AA}$  über der Ebene durch den Fünfring, der in 7 geringfügig ( $8.0^\circ$  entlang C3–C6) gefaltet ist.

In 8 (Abb. 3) und 10 (Abb. 4) ist der ehemalige Carboranteil in einen 1,3-Dibora-Sechsring umgelagert, der in 10 bifacial von zwei  $(C_5H_5)Fe$ -Fragmenten  $\eta^6$ -komplexiert ist. Die Abstände der beiden Eisenatome zur besten Ebene durch den Heterocyclus sind gleich ( $1.575, 1.573 \text{ \AA}$ ), obwohl sich die Abstände der beiden Eisenatome zum selben Ringatom zum Teil erheblich unterscheiden. Der Heterocyclus zeigt deutliche Abweichungen von der Planarität, am stärksten für das Atom C4 (die Faltung entlang B3–C5 beträgt  $8.5^\circ$ ). Diese Verzerrung wird durch sterische Wechsel-

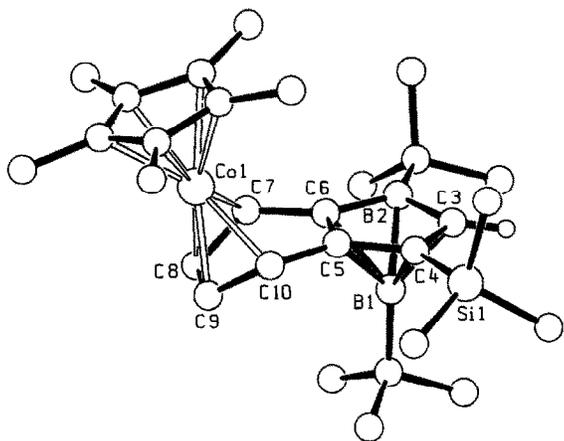


Abb. 1. Molekülstruktur von 5. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Co1–C7 2.059(4), Co1–C8 1.972(4), Co1–C9 1.971(4), Co1–C10 2.056(4), B1–B2 1.845(6), B1–C3 1.680(5), B1–C4 1.743(6), B1–C5 1.787(5), B1–C6 1.805(5), B2–C3 1.501(6), C3–C4 1.479(5), C4–C5 1.446(5), C5–C6 1.433(5), C6–B2 1.503(6); C6–B2–C3 102.1(3), B2–C3–C4 111.6(3), C3–C4–C5 105.2(3), C4–C5–C6 110.5(3), C5–C6–B2 110.4(3).

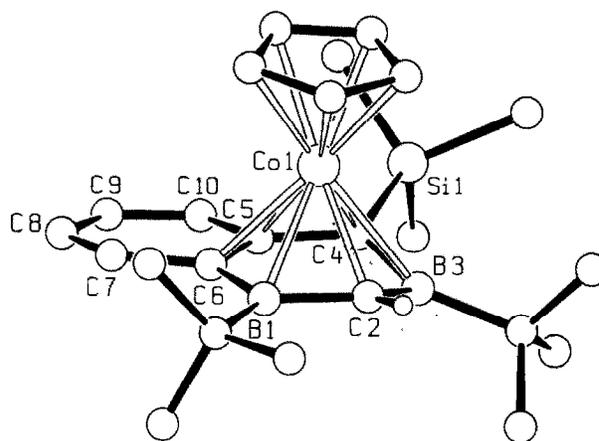


Abb. 3. Molekülstruktur von 8. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Co1–B1 2.227(3), Co1–C2 2.096(3), Co1–B3 2.376(3), Co1–C4 2.099(3), Co1–C5 2.160(3), Co1–C6 2.157(3), B1–C2 1.514(4), C2–B3 1.510(4), B3–C4 1.562(4), C4–C5 1.467(3), C5–C6 1.459(3), C6–B1 1.555(4); C6–B1–C2 111.4(2), B1–C2–B3 126.8(3), C2–B3–C4 111.8(2), B3–C4–C5 118.1(2), C4–C5–C6 122.0(2), C5–C6–B1 122.6(2).

wirkungen der Trimethylsilylgruppe mit der <sup>1</sup>Butylgruppe an B3 und dem Benzoring verursacht. Die Abstände der Fe-Atome zu den Ringatomen liegen im selben Bereich wie die Werte im entsprechenden Tripeldecker des 1,4-Diboranaphthalins [7].

In 8 weicht das B3-Atom stark von der Ringebene ab, die Faltung entlang C2–C4 beträgt 23.9°. Der Abstand Co1–B3 (2.376 Å) ist sehr viel größer als Co1–B1

und zeigt nur eine schwache Wechselwirkung an. Das Co-Atom liegt 1.533 Å über der Ebene durch die übrigen fünf Ringatome. Die Abstände und Winkel des 1,3-Diboranaphthalins sind in 8 und 10 gleich. Die Winkel im Heterocyclen an den Boratomen sind kleiner (111–112°), an den Kohlenstoffatomen etwas größer als 120°. Der Winkel an C2 ist stark aufgeweitet (126.8° in 8, 130.4° in 10). Im Benzoring bilden die Atome C7–C8–C9–C10 ein Diensystem.

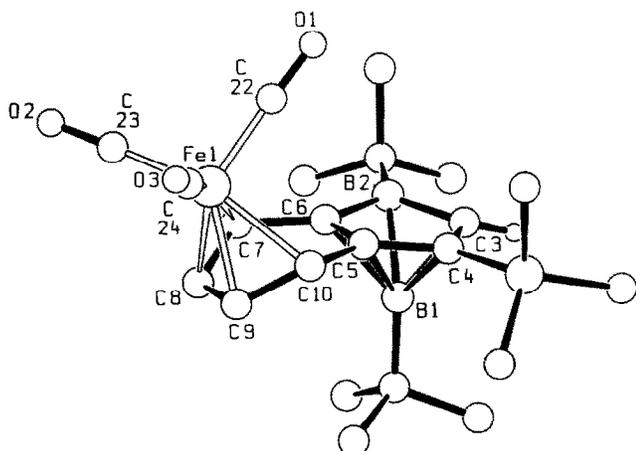


Abb. 2. Molekülstruktur von 7. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Fe1–C7 2.159(5), Fe1–C8 2.058(6), Fe1–C9 2.033(5), Fe1–C10 2.155(5), B1–B2 1.901(8), B1–C3 1.677(8), B1–C4 1.735(7), B1–C5 1.783(7), B1–C6 1.793(7), B2–C3 1.527(7), C3–C4 1.465(6), C4–C5 1.416(6), C5–C6 1.441(6), C6–B2 1.524(7); C6–B2–C3 100.8(4), B2–C3–C4 112.2(4), C3–C4–C5 105.7(4), C4–C5–C6 111.4(4), C5–C6–B2 109.9(4).

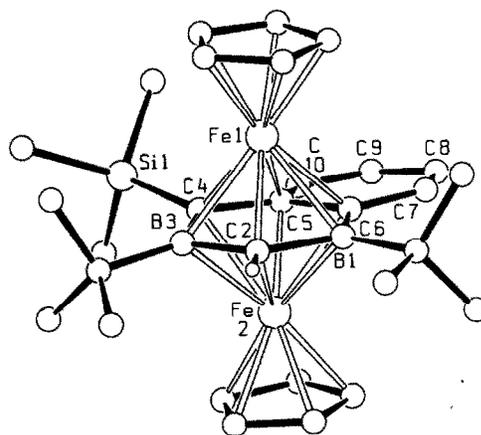


Abb. 4. Molekülstruktur von 10. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Fe1–B1 2.237(5), Fe1–C2 2.144(4), Fe1–B3 2.257(4), Fe1–C4 2.139(3), Fe1–C5 2.178(3), Fe1–C6 2.157(3), Fe2–B1 2.271(4), Fe2–C2 2.133(4), Fe2–B3 2.210(4), Fe2–C4 2.208(3), Fe2–C5 2.104(3), Fe2–C6 2.176(3), B1–C2 1.516(5), C2–B3 1.522(6), B3–C4 (1.569(5), C4–C5 1.488(4), C5–C6 1.472(5), C6–B1 1.541(5); C6–B1–C2 111.2(3), B1–C2–B3 130.4(3), C2–B3–C4 112.2(3), B3–C4–C5 120.1(3), C4–C5–C6 122.3(3), C5–C6–B1 123.1(3).

#### 4. Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter nachgereinigtem Argon durchgeführt. NMR: Bruker AC200 und JEOL FX-90. -C, H Analyse: Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg.

##### 4.1. ( $\eta^5$ -Pentamethylcyclopentadienyl)-cobalt( $\eta^4$ -benzo-1,2-di-*t*-butyl-4-trimethylsilyl-3,4,5,6-tetracarbahexaboran) (5)

Man erhitzt 0.25 g (0.8 mmol)  $(C_5(CH_3)_5)Co(C_2H_4)_2$  und 0.25 g (0.8 mmol) **1** in 15 ml Toluol 4 h auf 110°C. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. chromatographiert man an  $Al_2O_3$  (desaktiviert mit 5% Wasser) mit Hexan und erhält eine grüne Fraktion, aus der sich Kristalle abscheiden. Ausb. 0.27 g (66%), Schmp. 125–127°C.  $^1H$ -NMR (200 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 5.57 (m, 1H,  $H_{ar}$ ), 5.33 (m, 1H,  $H_{ar}$ ), 3.71 (s, 1H, BCH), 2.54 (d, 1H,  $^3J$  (H,H) = 5.8 Hz,  $H_{ar}$  in 8-Position), 2.01 (d, 1H,  $^3J$  (H,H) = 5.8 Hz,  $H_{ar}$  in 5-Position), 1.59 (s, 15H,  $C_5(CH_3)_5$ ), 1.34 (s, 9H,  $C(CH_3)_3$ ), 0.95 (s, 9H,  $C(CH_3)_3$ ), 0.21 (s, 9H,  $Si(CH_3)_3$ ).  $^{13}C$ -NMR (50.33 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 89.7 ( $C_5CH_3$ ), 87.4 (CSi), 82.8, 82.4 ( $C_{ar}$  in 7;6-Position), 80 (br, BCH), 54.4, 47.7 ( $C_{ar}$  in 8;5-Position), 32.3, 31.9 (2  $BC(CH_3)_3$ ), 10.2 ( $C_5(CH_3)_5$ ), 0.5 ( $Si(CH_3)_3$ ).  $^{11}B$ -NMR (64.21 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 23 (br) und -27. -EI-MS:  $m/z$ (%) = 504 (44) [ $M^+$ ], 436 (14) [ $M^+ - BC(CH_3)_3$ ]. Analyse:  $C_{29}H_{47}B_2CoSi$  (504.3), ber. C 69.07, H 9.39, gef. C 68;28, H 9.48%.

##### 4.2. ( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)rhodium( $\eta^4$ -benzo-1,2-di-*t*-butyl-4-trimethylsilyl-3,4,5,6-tetracarbahexaboran) (6)

In 20 ml Mesitylen erhitzt man 0.22 g (1 mmol)  $(C_5H_5)Rh(C_2H_4)_2$  und 0.25 g (0.8 mmol) **1** 2 h auf 140°C. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. nimmt man in 5 ml Hexan auf, chromatographiert an  $Al_2O_3$  (desaktiviert mit 5% Wasser) mit Hexan und erhält ein oranges Öl. Ausb. 0.125 g (33%),  $^1H$ -NMR (200 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 5.74 (m, 1H,  $H_{ar}$ ), 5.64 (m, 1H,  $H_{ar}$ ), 4.92 (s, 5H,  $C_5H_5$ ), 4.15 (d, 1H,  $^3J$ (H,H) = 5.6 Hz,  $H_{ar}$  in 8-Position), 3.88 (s, 1H, BCH), 3.70 (d, 1H,  $^3J$  (H,H) = 5.6 Hz,  $H_{ar}$  in 5-Position), 1.36 (s, 9H,  $C(CH_3)_3$ ), 1.00 (s, 9H,  $C(CH_3)_3$ ), 0.19 (s, 9H,  $Si(CH_3)_3$ ).  $^{13}C$ -NMR (50.33 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 89.6 ( $C_{ar}$  in 7-Position), 87.4  $^1J$  ( $^{103}Rh$ ,  $^{13}C$ ) = 4.8 Hz,  $C_{ar}$  in 6-Position), 83.1,  $^1J$  ( $^{103}Rh$ ,  $^{13}C$ ) = 5.3 Hz,  $C_5H_5$ ), 32.4, 31.8 (2  $BC(CH_3)_3$ ), 0.4 ( $Si(CH_3)_3$ ),  $C_{ar}$  nicht zugeordnet, CB nicht gefunden.  $^{11}B$ -NMR (64.21 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 23 (br) und -27. EI-MS:  $m/z$ (%) = 479 (32) [ $M^+$ ], 422 (100) [ $M^+ - C(CH_3)_3$ ].

##### 4.3. (Tricarbonyl)eisen( $\eta^4$ -benzo-1,2-di-*t*-butyl-4-trimethylsilyl-3,4,5,6-tetracarbahexaboran) (7)

Man gibt 0.17 g (0.55 mmol) **1** in 10 ml Hexan zu einer Lösung von 0.43 g (1.2 mmol)  $(CO)_3Fe(C_8H_{14})_2$

in 10 ml Hexan und 1 ml  $C_8H_{14}$  Nach 3h Rühren bei R.T. chromatographiert man an  $Al_2O_3$  (desaktiviert mit 5% Wasser) mit Hexan und erhält eine gelbe Fraktion, aus der sich Kristalle abscheiden; Ausb. 95 mg (38%), Schmp. 75°C.  $^1H$ -NMR (200 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 5.52 (m, 1H,  $H_{ar}$ ), 5.40 (m, 1H,  $H_{ar}$ ), 3.67 (s, 1H, BCH), 3.64 (d, 1H,  $^3J$  (H,H) = 5.6 Hz,  $H_{ar}$  in 8-Position), 3.15 (d, 1H,  $^3J$  (H,H) = 5.6 Hz,  $H_{ar}$  in 5-Position), 1.24 (s, 9H,  $C(CH_3)_3$ ), 0.83 (s, 9H,  $C(CH_3)_3$ ), 0.06 (s, 9H,  $Si(CH_3)_3$ ).  $^{13}C$ -NMR (50.33 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 209.8 (CO), 94.8 (CSi), 89.4, 87.6 ( $C_{ar}$  in 7;6-Position), 80 (br, BCH), 62.9, 55.3 ( $C_{ar}$  in 8;5-Position), 32.1, 31.3 (2  $BC(CH_3)_3$ ), -0.1 ( $Si(CH_3)_3$ ), CB nicht gefunden.  $^{11}B$ -NMR (64.21 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 26 (br) und -24 (br), IR (Pentan):  $\nu$ (CO) = 2055  $cm^{-1}$  (s), 2023 (w), 1996 (s), 1978 (s). EI-MS:  $m/z$ (%) = 422 (14) [ $M^+ - CO$ ], 394 (100) [ $M^+ - 2CO$ ], 366 (14) [ $M^+ - 3CO$ ]. Analyse:  $C_{22}H_{32}B_2FeSiO_3$  (450.0), ber. C 58.71, H 7.17, gef. C 58.53, H, 7.30%.

##### 4.4. ( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)cobalt( $\eta^6$ -1,3-di-*t*-butyl-4-trimethylsilyl-1,3-dihydro-1,3-diboranaphthalin) (8)

Zu 0.545 g (1.6 mol) **1** in 20 ml Petrolether (40/60) gibt man bei R.T. 0.3 g (1.7 mmol)  $\eta^5$ -Cyclopentadienylcobalt-bis(ethen) in 20 ml Petrolether (40/60). Man erwärmt 3 h auf 40°C, rührt noch 12 h bei R.T., chromatographiert an Aluminiumoxid (desaktiviert mit 7.5% Wasser) mit Hexan und erhält zwei schwarzbraune Fraktionen. Komplex **8**: Ausb.: 0.217 g (31%), Schmp. 146°C (aus Hexan).  $^1H$ -NMR (200 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 8.30 (d, 1H,  $^3J$  (H,H) = 8.1 Hz,  $H_{ar}$ ), 7.52 (d, 1H,  $^3J$  (H,H) = 8.4 Hz,  $H_{ar}$  in 8,5-Position), 7.14 (m, 2H,  $^3J$  (H,H) = 8.0 Hz,  $H_{ar}$  in 6,7-Position), 4.19 (s, 5H,  $C_5H_5$ ), 3.59 (s, 1H, BCH), 1.57 (s, 9H,  $C(CH_3)_3$ ), 1.27 (s, 9H,  $C(CH_3)_3$ ), 0.65 (s, 9H,  $Si(CH_3)_3$ ).  $^{13}C$ -NMR (50.33 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 142.2, 131.5, 131.4, 125.2 ( $C_{ar}$  in 5,6,7,8-Position), 79.9 ( $C_5H_5$ ), 32.6, 31.6 (2  $C(CH_3)_3$ ), 5.7 ( $Si(CH_3)_3$ ), CB nicht gefunden.  $^{11}B$ -NMR (64.21 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 41 und 50. EI-MS:  $m/z$ (%) = 434 (100) [ $M^+$ ], 377 (18) [ $M^+ - C_4H_9$ ]. Analyse:  $C_{24}H_{37}B_2CoSi$  (434.2), ber. C 66.39, H 8.59, gef. C 65.53, H 8.67%.

Komplex **9**: Ausb.: 0.159 g (18%),  $^1H$ -NMR (200 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 6.13 (m, 1H,  $H_{ar}$ ), 5.94 (m, 1H,  $H_{ar}$ ), 4.26 (s, 5H,  $C_5H_5$ ), 4.23 (s, 5H,  $C_5H_5$ ), 3.85 (dd, 1H,  $^3J$  (H,H) = 5.8 Hz), 3.03 (dd, 1H,  $^3J$  (H,H) = 5.9 Hz,  $H_{ar}$  in 8,5-Position), 3.54 (s, 1H, BCH), 1.50 (s, 9H,  $C(CH_3)_3$ ), 1.33 (s, 9H,  $C(CH_3)_3$ ), 0.54 (s, 9H,  $Si(CH_3)_3$ ).  $^{13}C$ -NMR (50.33 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 82.1, 62.5, 56.5 ( $C_{ar}$ ), 80.2, 79.8 (2  $C_5H_5$ ), 32.3, 31.7 (2  $C(CH_3)_3$ ), 5.8 ( $Si(CH_3)_3$ ), CB nicht gefunden.  $^{11}B$ -NMR (64.21 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 29 and 40. EI-MS:  $m/z$ (%) = 559 (18) [ $M^+ + H$ ], 557 (54) [ $M^+ - H$ ], 502 (9) [ $M^+ - C_4H_9$ ], 501 (6) [ $M^+ - C_4H_9$ ], 434 (18) [ $M^+ - C_5H_5Co$ ], 189 (35) [ $(C_5H_5)_2Co^+$ ], 73 (100) [ $Si(CH_3)_3$ ], 57 (42) [ $C_4H_9^+$ ].

TABELLE 1. Einzelheiten zu den Strukturbestimmungen von 5, 7, 8 und 10

	5	7	8	10
Formel	C <sub>29</sub> H <sub>47</sub> B <sub>2</sub> CoSi	C <sub>22</sub> H <sub>32</sub> B <sub>2</sub> FeO <sub>3</sub> Si	C <sub>24</sub> H <sub>37</sub> B <sub>2</sub> CoSi	C <sub>29</sub> H <sub>42</sub> B <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> Si
M	504.3	450.0	434.2	552.1
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> /c
a (Å)	12.354(5)	11.124(4)	10.765(5)	9.941(6)
b (Å)	17.849(8)	14.627(6)	16.683(8)	12.172(8)
c (Å)	14.248(7)	15.522(5)	13.827(7)	23.155(16)
β (°)	110.57(3)	92.10(3)	102.42(3)	93.343(5)
Volumen (Å <sup>3</sup> )	2941	2524	2425	2797
Z	4	4	4	4
d <sub>calc</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.14	1.18	1.19	1.31
μ(Mo-Kα) (cm <sup>-1</sup> )	6.4	6.6	7.6	11.0
Kristallgröße (mm <sup>3</sup> )	0.3 × 0.3 × 0.5	0.3 × 0.5 × 0.5	0.3 × 0.4 × 0.5	0.3 × 0.4 × 0.7
2θ <sub>max</sub> [°]	50	48	53	50
Reflexe gemessen	5151	3951	5032	4925
beobachtet (I > 2σ <sub>I</sub> )	3563	2692	3577	3806
Zahl der Variablen	323	294	272	327
R	0.051	0.064	0.043	0.043
W <sub>R</sub> 2	0.129	0.160	0.118	0.111
Restelektronen dichte (e Å <sup>-3</sup> )	-0.3; +0.4	-0.3; +0.4	-0.3; +0.3	-0.3; +0.3

#### 4.5. Bis(η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl-eisen)(μ,η<sup>6</sup>-1,3-di-*t*-butyl-4-trimethylsilyl-1,3-dihydro-1,3-diboranaphthalin) (10)

Man erhitzt: 0.31 g (1 mmol) **1** und 0.23 g (1 mmol) (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Fe(C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>) in 15 ml Toluol 90 min auf 110°C und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum bei R.T. Die Reaktionsmischung chromatographiert man an Aluminiumoxid (desaktiviert mit 5% Wasser) mit Hexan und erhält eine tiefgrüne Fraktion, die noch etwa 25 mg Ferrocen enthält, das durch Sublimation bei 40°C im Vakuum entfernt wird. Das Produkt fällt in Form dunkelgrüner, luftempfindlicher Kristalle an. Ausb.: 0.135 g (49%) **10**, Schmp. > 255°C <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 8.74 (d, 1H, <sup>3</sup>J (H,H) = 8.8 Hz, H<sub>ar</sub> in 5- oder 8-Position), 8.05 (d, 1H, <sup>3</sup>J (H,H) = 9.1 Hz, H<sub>ar</sub> in 8- oder 5-Position), 6.90–7.15 (m, 2H, H<sub>ar</sub> in 6,7-Position), 4.30 (s, 1H, BCH), 3.15 (s, 10H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 1.97 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.83 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.91 (s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (50.33 MHz): δ = 64.9 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 141.6, 137.4, 126.1, 123.6 (C<sub>ar</sub>), 57.2 (CSi), 35.6, 34.0 (2 C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 7.5 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), CB nicht gefunden. <sup>11</sup>B-NMR (64.21 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 17 EI-MS: m/z(%) = 552 (100) [M<sup>+</sup>], 495 (21) [M<sup>+</sup>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 186(18) [Cp<sub>2</sub>Fe<sup>+</sup>], 121(51) [CpFe<sup>+</sup>]. Analyse: C<sub>29</sub>H<sub>42</sub>B<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Si (552.1), ber. C 63.10, H 7.67, gef. C 62.90, H 7.83%.

#### 4.6. Kristallstrukturanalysen von 5, 7, 8 und 10

Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen sind in der Tab. 1 zusammengefasst. Die Intensitäten wurden für **8** und **10** mit einem Siemens-Stoe-Vierkreisdif-

fraktometer (MoKα-Strahlung, Graphitmonochromator, ω-Scan) für **5** und **7** mit einem Syntex R3 (MoKα-Strahlung, Graphitmonochromator, ω-Scan, **5** bei -100°C) gemessen. Alle Rechnungen wurden mit den Programmen SHELXS86 gelöst und mit SHELXL93 [8] gegen F<sup>2</sup> verfeinert unter Berücksichtigung aller gemessenen Reflexe (auch der als nicht beobachtet eingestuft). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 400639(**5**), 400638(**7**), 400640(**8**) und 400641(**10**) angefordert werden.

#### Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247), dem Fond der Chemischen Industrie und der BASF AG für die Förderung dieser Arbeit.

#### Literatur

- 1 H. Michel, D. Steiner, S. Wocadlo, J. Allwohn, N. Stamatis, W. Massa und A. Berndt, *Angew. Chem.*, 104 (1992) 629; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 31 (1992) 607.
- 2 G. E. Herberich und H. Ohst, *J. Organomet. Chem.*, 307 (1986) C16; G. E. Herberich, B. Hessner, N. Klaff und H. Ohst, *J. Organomet. Chem.*, 375 (1989) 161.
- 3 S. A. Frith and J. C. Spencer, *Inorg. Synth.*, 23 (1985) 15.

- 4 R. B. King, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 528.
- 5 H. Fleckner, F. W. Grevels und D. Hess, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 2027.
- 6 K. Jonas und C. Krüger, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 513; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 520.
- 7 A. Fessenbecker, H. Schulz, H. Pritzkow und W. Siebert, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 2273.
- 8 G. M. Sheldrick, SHELXS86 *Program for Crystal Structure Solution*, Göttingen, 1986; SHELXL93 *Program for Crystal Structure Determination*, Göttingen, 1993.