

Ein- und Mehrkernkomplexe des 9,10-Dihydro-9,10-dimethyl-9,10-diboraanthracens ¹

Peter Müller, Hans Pritzkow, Walter Siebert *

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

Eingegangen den 15 Januar 1996

Abstract

A series of new transitionmetal complexes of 9,10-dihydro-9,10-dimethyl-9,10-diboraanthracene (**1**) was synthesized and characterized. Mono-, di-, and trinuclear species were isolated, indicating the diversity of the ligand properties of **1**. The reaction of **1** with an excess of $[\text{CoCp}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ yields the known 18 VE sandwich complex $[(\text{CoCp})\mathbf{1}]$ (**2**) and the new paramagnetic 32 VE triple-decker complex $[(\text{CoCp})_2\mathbf{1}]$ (**3**). $[\text{RhCp}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ forms with **1** the 18 VE sandwich complex $[(\text{RhCp})\mathbf{1}]$ (**4**). Two equivalents of $[\text{FeCp}(\text{C}_8\text{H}_{12})]$ and **1** yield the diamagnetic 30 VE triple-decker $[(\text{FeCp})_2\mathbf{1}]$ (**5**) with the iron atoms η^6 bifacially coordinated to the heterocycle. The dianion $\mathbf{1}^{2-}$ reacts with $[\text{CoCp}^+\text{Br}]_2$ to form $[(\text{CoCp}^+)_3\mathbf{1}]$ (**6**) with three independent 18 VE metal centres. The reactions of $\mathbf{1}^{2-}$ with $[\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Br}]_2$ and $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7)\text{Br}]_2$ lead to the 30 VE triple-decker complexes $[\{\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)\}_2\mathbf{1}]$ (**7a**) and $[\{\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7)\}_2\mathbf{1}]$ (**7b**) respectively. $[\text{Pd}(\text{C}_8\text{H}_{12})_2]$ and $[\text{Pt}(\text{C}_8\text{H}_{12})_2]$ yield in the reaction with **1** the 18 VE complexes $[\text{Pd}(\text{C}_8\text{H}_{12})\mathbf{1}]$ (**8**) and $[\text{Pt}(\text{C}_8\text{H}_{12})\mathbf{1}]$ (**9**) respectively. The complex $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2]_2\mathbf{1}$ (**10**) is generated by reacting $\mathbf{1}^{2-}$ with $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2]_2\text{Cl}_2$. Two equivalents of the radical anion $\mathbf{1}^-$ and Ni^{2+} form the labile 18 VE sandwich $[\text{Ni}(\mathbf{1})_2]$ (**11**). The constitutions of the new complexes have been derived from spectroscopic data and elemental analyses, and were confirmed by X-ray structure analyses for **5**, **6**, **7a**, **8**, **9**, and **10**.

Zusammenfassung

Eine Reihe neuer Übergangsmetall-Komplexe des 9,10-Dihydro-9,10-dimethyl-9,10-diboraanthracens (**1**) wurden synthetisiert und charakterisiert. Es gelang die Isolierung von Ein-, Zwei- und Dreikernverbindungen, die die Vielfalt der Ligandeigenschaften von **1** dokumentieren. Die Umsetzung von **1** mit einem Überschuß an $[\text{CoCp}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ führt zu dem bekannten 18 VE Sandwichkomplex $[(\text{CoCp})\mathbf{1}]$ (**2**) und zu der neuen paramagnetischen 32 VE Tripeldecker Verbindung $[(\text{CoCp})_2\mathbf{1}]$ (**3**). Die Umsetzung von $[\text{RhCp}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ mit **1** ergibt den 18 VE Sandwichkomplex $[(\text{RhCp})\mathbf{1}]$ (**4**). Zwei Äquivalente $[\text{FeCp}(\text{C}_8\text{H}_{12})]$ und **1** bilden den diamagnetischen 30 VE Tripeldecker $[(\text{FeCp})_2\mathbf{1}]$ (**5**), in dem die Eisenatome bifacial η^6 an den Borheterocyclus koordiniert sind. Das Dianion $\mathbf{1}^{2-}$ reagiert mit $[\text{CoCp}^+\text{Br}]_2$ zu dem Dreikernkomplex $[(\text{CoCp}^+)_3\mathbf{1}]$ (**6**) mit drei unabhängigen 18 VE Metallzentren. Die Umsetzungen von $\mathbf{1}^{2-}$ mit $[\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Br}]_2$ bzw. $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7)\text{Br}]_2$ führen zur Bildung der diamagnetischen 30 VE Tripeldeckerkomplexe $[\{\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)\}_2\mathbf{1}]$ (**7a**) bzw. $[\{\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7)\}_2\mathbf{1}]$ (**7b**). $[\text{Pd}(\text{C}_8\text{H}_{12})_2]$ und $[\text{Pt}(\text{C}_8\text{H}_{12})_2]$ ergeben mit **1** die diamagnetischen 18 VE Einkernkomplexe $[\text{Pd}(\text{C}_8\text{H}_{12})\mathbf{1}]$ (**8**) bzw. $[\text{Pt}(\text{C}_8\text{H}_{12})\mathbf{1}]$ (**9**). Die 18 VE Verbindung $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2]_2\mathbf{1}$ (**10**) entsteht aus $\mathbf{1}^{2-}$ und $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2]_2\text{Cl}_2$. Das Radikalanion $\mathbf{1}^-$ reagiert mit Ni^{2+} zur labilen 18 VE Sandwichverbindung $[\text{Ni}(\mathbf{1})_2]$ (**11**). Die Konstitution der Verbindungen wurden aus den spektroskopischen Daten und Elementaranalysen abgeleitet und für **5**, **6**, **7a**, **8**, **9** und **10** durch Kristallstrukturanalysen bestätigt.

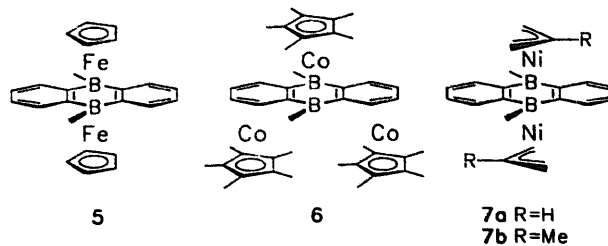
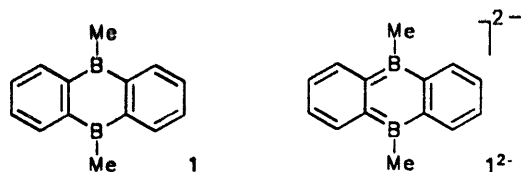
Keywords: 9,10-Diboraanthracene; Sandwich complexes; Triple-decker complexes; Crystal structures

1. Einleitung

9,10-Dihydro-9,10-dimethyl-9,10-diboraanthracen (**1**) zeigt bei der Komplexierung mit verschiedenen Metallkomplexfragmenten gute Ligandeigenschaften [1,2]. Dabei fungiert das 1,4-Diboracyclohexa-1,5-dien als

* Corresponding author.

¹ Herrn Prof. Dr. R.N. Grimes zum 60. Geburtstag gewidmet.



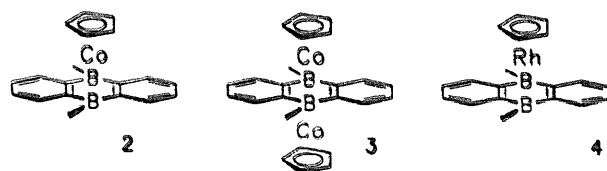
Vierelektronendonator und als Zweielektronenakzeptor. Bisher konnten Übergangsmetallkomplexfragmente nur facial an den Borheterocyclen von **1** und an die Benzoringe gebunden werden. Dagegen gelang bei 1,4-Dihydro-1,4-dimethyl-1,4-diboranaphthalinen die Synthese von Tripel- und Tetradeckerkomplexen [3,4]. Tripel-deckerkomplexe mit bifacialer η^6 -Komplexierung des Borheterocyclen von **1** waren bisher nicht bekannt. Versuche, den Komplex **2** mit $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NMe})_3]$ zum 30 VE Tripeldecker $[\text{Cr}(\text{CO})_3, 2]$ aufzustocken, führten überraschend zum 34 VE Zweikernkomplex mit dem CoCp -Komplexfragment η^6 an dem Borheterocyclen und dem $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexfragment η^6 an einen Benzoringe gebunden [1]. Wir berichten hier über Ein- und Mehrkernkomplexe, die durch Umsetzung von **1** mit reaktiven Komplexen sowie durch Reaktion von 1^{2-} mit kationischen Übergangsmetallkomplexen entstehen.

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Darstellung und Eigenschaften

Bei der Umsetzung von **1** mit einem großen Überschuß an $[\text{CoCp}(\text{C}_8\text{H}_4)_2]$ wird neben dem 18 VE Sandwichkomplex **2** [1] der Zweikernkomplex $[(\text{CoCp})_2, 1]$ (**3**) erhalten. Da das Produkt paramagnetisch ist, müssen beide CoCp -Fragmente bifacial am Heterocyclen unter Bildung des 32 VE Tripeldeckerkomplexes **3** koordiniert sein. Die Bildung des isomeren Zweikernkomplexes, in dem ein CoCp -Fragment am Dien eines Benzorings gebunden ist, wird nicht beobachtet. Bei der Lagerung von **3** tritt selbst bei -78°C langsam Zersetzung zu **2** auf. Die analoge Umsetzung von **1** mit $[\text{RhCp}(\text{C}_8\text{H}_4)_2]$ führt auch bei einem Überschuß der RhCp -Komponente nur zur Sandwichverbindung **4**, die sich nicht zum paramagnetischen Tripeldecker $[\text{RhCp}_4]$ aufstocken läßt.

Setzt man dagegen **1** mit $[\text{FeCp}(\text{C}_8\text{H}_{12})]$ im Verhältnis 1 : 2 um, dann entsteht in guter Ausbeute der

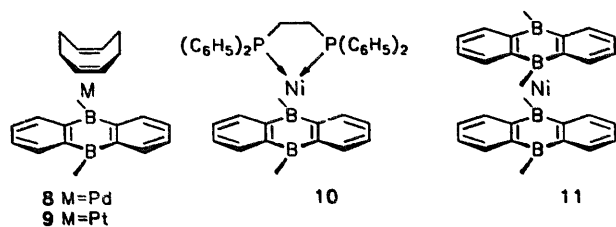


diamagnetische Tripeldecker **5**. Seine Konstitution folgt aus dem NMR- und Massenspektrum, sie wird durch eine Kristallstrukturanalyse bestätigt. Es handelt sich um eine 30 VE Verbindung mit einer geschlossenen Elektronenschale [5], die ebenso wie die entsprechenden 1,4-Diboranaphthalin- und 1,4-Diboracyclohexadien-Komplexe eine gute thermische Stabilität aufweist.

Im Gegensatz zur Bildung von **3** entsteht durch Umsetzung von 1^{2-} [6] mit $[\text{CoCp}^+ \text{Br}]_2$ überraschenderweise der Dreikernkomplex $[(\text{CoCp}^+)_3, 1]$ (**6**), dessen spektroskopische Daten auf drei unabhängige 18 VE-Zentren hinweisen. In **6** ist analog dem Dreikernkomplex $[(\text{Fe}(\text{CO})_3)_3, 1]$ [2] ein Metallkomplexfragment η^6 an den Borheterocyclen gebunden, die beiden anderen CoCp^+ -Fragmente komplexieren jeweils antarafacial die Diene der beiden Benzoringe.

Die Umsetzung von 1^{2-} mit dimerem Allylnickelchlorid bzw. 2-Methallylnickelchlorid führt zu den Bis(η^3 -allylnickel)- bzw. Bis(η^3 -methallylnickel)-Tripeldeckerverbindungen **7a** bzw. **7b**. Hier sind jeweils zwei Metallkomplexfragmente bifacial η^6 an das Diboracyclohexadien von **1** gebunden. Wie bei anderen Allyl-Nickel-Tripeldeckerkomplexen [7] zeigt das ^1H -NMR-Spektrum von **7a** eine Kopplung des am mittleren Kohlenstoffatom gebundenen Wasserstoffatoms mit jeweils zwei endo- bzw. exo-orientierten H-Atomen der endständigen Allyl-Kohlenstoffatome. Eine Unterscheidung der endo- und exo-Protonen ist nicht möglich, die Kopplungskonstanten betragen $^3J(\text{H,H}) = 12.2$ und $^3J(\text{H,H}) = 6.5$ Hz. Beide Verbindungen konnten durch Kristallstrukturanalysen abgesichert werden (s. unten).

Analog zur Bildung der Sandwichverbindung $[\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_{12})_2]$ [1] führt die Reaktion mit $[\text{Pd}(\text{C}_8\text{H}_{12})_2]$ und $[\text{Pt}(\text{C}_8\text{H}_{12})_2]$ zu den Komplexen **8** und **9**. $[\text{Pd}(\text{C}_8\text{H}_{12})_2]$ wurde in situ durch Reduktion von $[\text{Pd}(\text{C}_8\text{H}_{12})\text{Cl}_2]$ mit Cobaltocen in Anwesenheit von 1,5-*cis,cis*-Cyclooctadien erzeugt [8]. Die Konstitution der Komplexe **8** und **9** konnte ebenfalls durch Kristallstrukturanalysen abgesichert werden. Der diamagnetische 18 VE Komplex **10** wird durch Umsetzung von 1^{2-} mit Bis-1,2-(diphenylphosphan)ethan-nickel-dichlorid als gelbes, luftstabiles Produkt erhalten. Im ^1H -NMR-Spektrum ist das Signal für die Bormethylgruppen durch eine 4J -Kopplung mit den beiden Phosphoratomen des Liganden am Nickel zu einem Triplett



aufgespalten und stellt den A_3 -Teil zweier A_3XX' -Spinsysteme dar. Da die Kopplungskonstanten zu beiden Phosphoratomen gleich sind, ergibt sich ein Pseudotriplett mit einer Kopplungskonstanten von $^4J(P,H) = 4.4$ Hz. Dies ist durch Einstrahlexperimente abgesichert. Aus den spektroskopischen Daten folgt, daß das Nickelatom η^6 an den Borheterocyclus gebunden ist, was durch eine Kristallstrukturanalyse bestätigt wird.

Die Umsetzung von **1**⁻, erhalten durch Reduktion von **1** mit Kalium in THF in Gegenwart von 18-Krone-6 [6], mit $NiBr_2$ führt in geringer Ausbeute zu dem labilen Sandwichkomplex **11**, der selbst bei $-78^\circ C$ langsam zerfällt. Die 1H und ^{11}B -NMR-spektroskopischen Daten belegen die Sandwichstruktur, es sind zwei Diboraanthracen-Einheiten η^6 am Borheterocyclus um ein Nickelzentrum koordiniert. Die geringe Stabilität von **11** im Vergleich zu Bis(1,4-diboracyclohexadien)-nickel-Komplexen hängt mit den ungünstigen Donor-Akzeptor-Verhältnissen des Liganden gegenüber d^{10} -Nickel zusammen, da bei der Bildung von **11** vier Benzoringe erheblich in ihrem aromatischen Charakter gestört werden.

3. Strukturen von 5, 6, 7a, 8, 9 und 10

Der Heterocyclus ist in allen Komplexen η^6 an das Metallatom koordiniert. Dabei tritt gegenüber dem freien Liganden eine Aufweitung der C–C Abstände und eine Verkürzung der B–C Abstände ein [6]. Es spielt hierbei keine Rolle, ob der Heterocyclus (wie im Falle von **6**, **8**, **9** und **10**) mono- oder bifacial (**5** und **7a**) koordiniert ist. Die nicht koordinierten C-Atome der Benzoringe bilden ein Diensystem. In **6** ist jeweils ein $CoCp^+$ -Fragment an die beiden Diensysteme koordiniert. Wie im Falle der Bis-(tricarbonylisen)- und Tris-(tricarbonylisen)-Komplexe [2] führt dies zu einer Abwinkelung der Dieneinheit und zu einer Angleichung der C–C Abstände. Bei der monofacialen Koordination des Heterocyclus treten kleine Abweichungen von der Planarität auf. In den Fe- und Co-Komplexen zeigen die Boratome vom Metallatom weg, während sie in den C_8H_{12} -Komplexen mit Ni [1], Pd (**8**) und Pt (**9**) zum Metall hin abgelenkt sind. Dies läßt sich auch beim Vergleich der M–C und M–B Abstände erkennen (sofern nicht andere Effekte dies überlagern). Im Falle des Ni-Komplexes ist

diese Abwinkelung relativ gering, für **8** und **9** deutlicher.

4. Folgerungen

Mit dem tricyclischen 12π -Elektronen-Liganden **1** lassen sich verschiedene Komplextypen aufbauen, die sich in der Zahl und der Anordnung der Metallzentren und in den Bindungsverhältnissen unterscheiden. Beispiele für η^6 -Komplexierung des Borheterocyclus an ein 14 VE Komplexfragment sind die diamagnetischen Komplexe **2** und **8–11** sowie $[Fe(CO)_3]_1$ [2], $[Ru(CO)_3]_1$ [1], $[Fe(C_7H_8)]_1$ [1] und $[Ni(C_8H_{12})]_1$ [1]. Mit dem 12 VE Komplexfragment $Cr(CO)_3$ entsteht der 18 VE Komplex $[Cr(CO)_3]_1$, in dem ein Benzoring η^6 gebunden ist. Paramagnetische Einkernkomplexe mit 17 oder 19 VE werden nicht erhalten, weil **1** mit 13 VE Komplexfragmenten wie $FeCp$ und $Ni(allyl)$ zu den 30 VE Tripeldeckerkomplexen **5** und **7** reagiert. Es gelingt auch die Aufstockung des Sandwichkomplexes **2** zum 32 VE Tripeldecker **3**, seine geringe Stabilität deutet auf die ungünstige elektronische Triplettstruktur hin. Von den diamagnetischen Zweikernkomplexen $[Fe(CO)_3]_2$ [2] und $[Co(C_5H_5)Cr(CO)_3(\mu_2, \eta^6, \eta^6-1)]$ (34 VE) [1] weist letzterer eine 'slipped' Tripeldeckerstruktur auf. Den fünften Komplexotyp von **1** stellen die Dreikernkomplexe **6** und $[Fe(CO)_3]_3$ [2] dar, in denen jeweils drei unabhängige 18 VE Metallzentren vorliegen.

5. 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, die Massenspektren wurden auf einem Varian MAT CH7 und auf einem Finnigan MAT 8230 aufgenommen. Die Elementaranalysen wurden am Organisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg durchgeführt. Das verwendete Al_2O_3 wurde getrocknet und mit 5% Wasser desaktiviert.

5.1. μ, η^6, η^6 -9,10-Dihydro-9,10-dimethyl-9,10-diboraanthracen-bis(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt] (**3**)

205 mg (1.01 mmol) **1** werden in 60 ml Toluol mit 1.2 g (6.66 mmol) $[CoCp(C_2H_4)_2]$ umgesetzt und das Fortschreiten der Reaktion wird an der Entwicklung von Ethen beobachtet. Man rührt 6 h bei R.T. und erwärmt 10 min auf $70^\circ C$. Danach wird das Lösungsmittel i.

Vak. entfernt und der Rückstand an Al_2O_3 -Toluol chromatographiert. Man erhält eine rotbraune Fraktion von **2** (142 mg, 43%) und eine grüne Fraktion des Tripeldeckers **3**, Fp.: 80°C (Zers.), (55 mg, 12%). MS-EI: m/z (%) = 452 (M^+ , 5.6), 328 ($\text{M}^+ - \text{CoCp}$, 100), 263 ($\text{M}^+ - \text{CoCp}_2$, 1.6), 189 (Cp_2Co^+ , 14.5). Gef.: C, 63.61; H, 5.84. $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{B}_2\text{Co}_2$ (451.9). Ber.: C, 63.78 H, 5.35%.

5.2. η^6 -9,10-Dihydro-9,10-dimethyl-9,10-dibora-anthracen(η^5 -cyclopentadienyl)rhodium (**4**)

246 mg (1.21 mmol) **1** und 270 mg (1.21 mmol) $[\text{RhCp}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ werden in 30 ml Toluol 1 h auf 70°C erwärmt. Danach wird das Toluol im HV entfernt und der schwarze Rückstand an Al_2O_3 -Toluol chromatographiert. Nach Einengen des tiefgrünen Eluats und Abkühlen der Lösung auf 4°C erhält man 324 mg (72%) **4** als nadelförmige, tiefgrüne Kristalle, Fp: 219°C . ^1H -NMR: δ = 8.18 (m, 4H, H_{Ar}), 7.18 (m, 4H, H_{Ar}), 3.65 (s, 5H, C_5H_5), 1.77 (s, 6H, CH_3). ^{13}C -NMR: δ = 135.75 (C_{Ar}), 127.5 (C_{Ar}), 107 (br., B- C_{Ar}), 84.2 (C_5H_5), -1 (br., CH_3). ^{11}B -NMR: δ = 22. MS-EI: m/z (%) = 372 (M^+ , 100), 168 (RhCp^+ , 34.7). Gef.: C, 61.45; H, 5.31. $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{B}_2\text{Rh}$ (371.9). Ber.: C, 61.37; H, 5.15%.

5.3. μ, η^6, η^6 -9,10-Dihydro-9,10-dimethyl-9,10-diboraanthracen-bis(η^5 -cyclopentadienyl)eisen (**5**)

283 mg (1.39 mmol) **1** und 636 mg (2.78 mmol) $[\text{FeCp}(\text{C}_8\text{H}_{12})]$ werden in 50 ml Toluol 1 h am Rückfluß erhitzt. Danach wird das Toluol im HV entfernt und der schwarze Rückstand an Al_2O_3 -Toluol chromatographiert. **5** wird als grüne Bande eluiert und nach Einengen kristallisiert, Fp: 140°C (Zers.), Ausbeute 396 mg (64%). ^1H -NMR: δ = 8.48 (m, 4H, H_{Ar}), 6.87 (m, 4H, H_{Ar}), 2.57 (s, 10H, C_5H_5), 1.29 (s, 6H, CH_3). ^{13}C -NMR: δ = 139.79 (C_{Ar}), 129.86 (C_{Ar}), 64.68 (C_5H_5), CB: n.b. ^{11}B -NMR: δ = 1. MS-EI: m/z (%) = 446 (M^+ , 97.6), 325 ($\text{M}^+ - \text{FeCp}$, 100), 260 ($\text{M}^+ - \text{FeCp}_2$, 12.5). Gef.: C, 64.65; H, 5.38. $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{B}_2\text{Fe}_2$ (445.7). Ber.: C, 64.67; H, 5.43%.

5.4. $\mu, \eta^6, \eta^4, \eta^4$ -9,10-Dihydro-9,10-dimethyl-9,10-diboraanthracen-tris(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)cobalt (**6**)

243 mg (1.19 mmol) **1** werden mit einem Kaliumspiegel zum Dianion 1^{2-} reduziert und auf eine gefrorene Lösung von 974 mg (1.78 mmol) $[\text{Co}(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5)\text{Br}]_2$ in 25 ml THF filtriert. Man läßt langsam auf 20°C erwärmen und rührt noch 1.5 h. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der schwarze Rückstand an Al_2O_3 -Toluol chromatographiert. Nach Einengen des schwarzen Eluats kristallisiert **6**, Fp: 243°C (Zers.), Ausbeute: 295 mg (45%). ^1H -NMR:

δ = 5.89 (m, 4H, H_{Ar}), 2.35 (m, 4H, H_{Ar}), 1.69 (s, 30H, CH_3C_5), 1.37 (s, 15H, CH_3C_5), 1.34 (s, 6H, BCH_3). ^{13}C -NMR: δ = 129.8 (C_{Ar}), 126.3 (C_{Ar}), 112 (B- C_{Ar}), 89.1 (CC_5), 87.9 (CC_5), 10.13 (CH_3C_5), 9.75 (CH_3C_5), -2.9 (BCH_3). ^{11}B -NMR: δ = 24. MS-EI: m/z (%) = 786 (M^+ , 45), 592 ($\text{M}^+ - \text{CoCp}^+$, 30), 398 ($\text{M}^+ - 2(\text{CoCp}^+)$, 22). Gef.: C, 68.32; H, 7.18. $\text{C}_{44}\text{H}_{59}\text{B}_2\text{Co}_3$ (786.4). Ber.: C, 67.21; H, 7.56%.

5.5. μ, η^6, η^6 -9,10-Dihydro-9,10-dimethyl-9,10-diboraanthracen-bis(η^3 -allyl)nickel (**7a**)

220 mg (1.07 mmol) **1** werden wie in 5.4 beschrieben zum Dianion reduziert und auf eine gefrorene Lösung von 386 mg (1 mmol) $[\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Br}]_2$ in 25 ml THF filtriert. Man läßt langsam auf 20°C erwärmen und rührt noch 1.5 h. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der schwarze Rückstand an Al_2O_3 -Toluol chromatographiert. Aus dem braunen Eluat kristallisiert **7a** nach Einengen aus, Fp: 195°C , Ausbeute: 213 mg (53%). ^1H -NMR: δ = 8.19 (m, 4H, H_{Ar}), 7.13 (m, 4H, H_{Ar}), 4.06 (m, 1H, CH_{Allyl}), 2.22 (d, 4H, $\text{CH}_{2\text{Allyl}}$), 1.12 (s, 6H, CH_3), 0.79 (d, 4H, $\text{CH}_{2\text{Allyl}}$). ^{13}C -NMR: δ = 133.8 (C_{Ar}), 124.5 (C_{Ar}), 110 (B- C_{Ar}), 99.9 ($\text{CH}_{2\text{Allyl}}$), 50.0 (CH_{Allyl}), -0.8 (br., BCH_3). ^{11}B -NMR: δ = 7. MS-EI: m/z (%) = 402 (M^+ , 88), 360 ($\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_6$, 100). Gef.: C, 59.34; H, 6.27. $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{B}_2\text{Ni}_2$ (403.5). Ber.: C, 59.54; H, 6.00%.

5.6. μ, η^6, η^6 -9,10-Dihydro-9,10-dimethyl-9,10-diboraanthracen-bis(η^3 -methallyl)nickel (**7b**)

Die Darstellung erfolgt analog **7a**. Aus 190 mg (0.93 mmol) **1** und 359 mg (0.93 mmol) $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7)\text{Br}]_2$ erhält

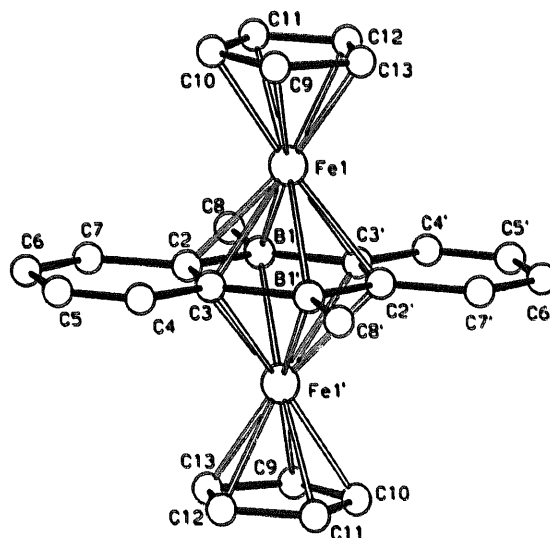


Abb. 1. Molekülstruktur von **5**. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel ($^\circ$): Fe1-B 2.192, 2.203(5); Fe1-C 2.147–2.172(5); B1-C2(3') 1.524, 1.527(8); C2-C3 1.885(8); C2-B1-C3' 115.7(4); B1-C2-C3 122.0(4); C2-C3-B1' 122.3(4).

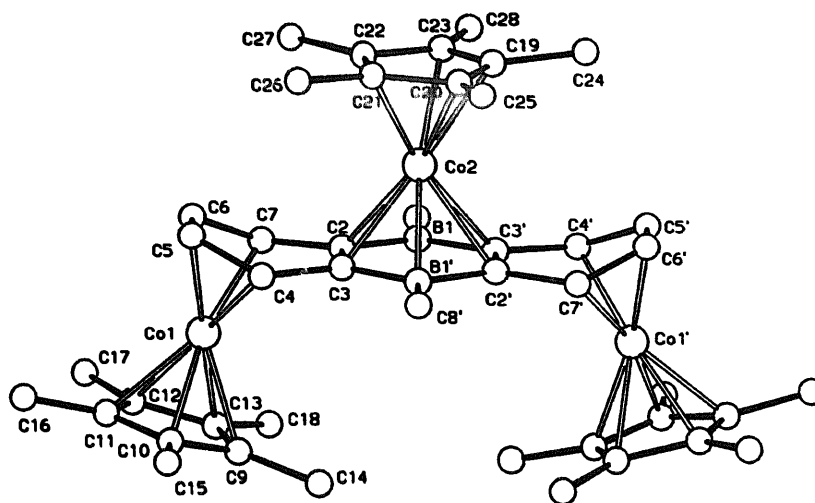


Abb. 2. Molekülstruktur von 6. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Co1–C4(7) 2.075, 2.078(3); Co1–C5(6) 1.977, 1.970(3); Co2–B1 2.239(3); Co2–C2(3) 2.191, 2.185(3); B1–C2(3') 1.529, 1.521(5); C2–C3 1.425(4); C2–B1–C3' 115.3(3); B1–C2–C3 122.3(3); C2–C3–B1' 122.4(3).

man durch Chromatographieren an Al_2O_3 –Toluol 7b als braunes Produkt, Fp: 215°C, 173 mg (43%). ^1H -NMR: δ = 8.17 (m, 4H, H_{Ar}), 7.10 (m, 4H, H_{Ar}), 2.08 (s, 4H, $\text{CH}_{2\text{Allyl}}$), 1.15 (s, 6H, BCH_3), 0.97 (s, 6H, $\text{CH}_{3\text{Allyl}}$), 0.8 (s, 4H, $\text{CH}_{2\text{Allyl}}$); ^{13}C -NMR: δ = 150.5 (C_{Ar}), 124.2 (C_{Ar}), 113.7 ($\text{CH}_{2\text{Allyl}}$), 110 (br., BC_{Ar}), 50.0 (C_{Allyl}), 20.7 ($\text{CH}_{3\text{Allyl}}$), –0.5 (br., BCH_3). ^{11}B -NMR: δ = 4; MS-EI: m/z (%) = 430 (M^+ , 76), 374 ($\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8$, 100). Gef.: C, 61.50; H, 6.56. $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{B}_2\text{Ni}_2$ (431.5). Ber.: C, 61.24; H, 6.54%.

5.7. η^6 -9,10-Dihydro-9,10-dimethyl-9,10-diboraanthracen-(1,5-cyclooctadien)palladium (8)

Zu einer Lösung von 183 mg (0.90 mmol) 1 und 514 mg (0.9 mmol) $[\text{Pd}(\text{C}_8\text{H}_{12})\text{Cl}_2]$ in 20 ml CH_2Cl_2 und 7 ml C_8H_{12} werden bei R.T. 340 mg (1.80 mmol) $[\text{CoCp}_2]$ in 30 ml CH_2Cl_2 innerhalb von 2 h getropft. Nach 30 min Rühren werden die flüchtigen Bestandteile im HV entfernt. Der schwarze Rückstand wird an Al_2O_3 –Toluol chromatographiert, das entstandene $[\text{CoCp}_2\text{Cl}]$ bleibt als schmutzig-orangefarbener Feststoff auf dem Säulenmaterial. Aus dem gelben Eluat werden durch Einengen 197 mg (52%) 8, Fp: 160°C (Zers.), erhalten. ^1H -NMR: δ = 8.11 (m, 4H, H_{Ar}), 7.40 (m, 4H, H_{Ar}), 1.18 (s, 6H, CH_3), 4.4 (br., 4H, CH_{cod}), 1.06 (m, 4H, $\text{CH}_{2\text{cod}}$), 1.43 (m, 4H, $\text{CH}_{2\text{cod}}$); ^{13}C -NMR: δ = 132.41 (C_{Ar}), 128.64 (C_{Ar}), 131 (br., BC_{Ar}), 0 (br., BCH_3), 101.07 (CH_{cod}), 29.25 ($\text{CH}_{2\text{cod}}$); ^{11}B -NMR: δ = 29; MS-EI: m/z (%) = 417 (M^+ , 19.3), 310 ($\text{M}^+ - \text{cod}$, 8.5). Gef.: C, 59.75²; H, 6.72. $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{B}_2\text{Pd}$ (418.5). Ber.: C, 63.14; H, 6.26%.

5.8. η^6 -9,10-Dihydro-9,10-dimethyl-9,10-diboraanthracen-(1,5-cyclooctadien)platin (9)

190 mg (0.93 mmol) 9 und 300 mg (0.93 mmol) $[\text{Pt}(\text{C}_8\text{H}_{12})_2]$ werden in 30 ml Toluol bei R.T. 4 h gerührt, wobei die Reaktionsmischung langsam gelb wird. Danach werden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt und der dunkelgelbe Rückstand wird an Al_2O_3 –Toluol chromatographiert. Aus dem Eluat erhält man 370 mg (78%) blaßgelbes 9, Fp: 210°C (Zers.). ^1H -NMR: δ = 8.06 (m, 4H, H_{Ar}), 7.34 (m, 4H, H_{Ar}), 1.39 (s, 6H, CH_3), $^3J(\text{H},\text{Pt})$ = 8.4 Hz), 4.0 (br., 4H, CH_{cod}), $^2J(\text{H},\text{Pt})$ = 78.8 Hz), 1.00 (m, 4H, $\text{CH}_{2\text{cod}}$), 1.17

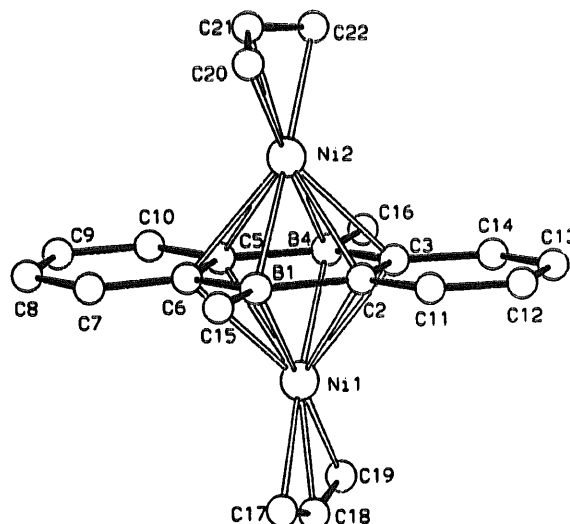


Abb. 3. Molekülstruktur von 7a. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ni–B 2.215–2.256(o); Ni–C 2.163–2.273(5); B–C 1.549–1.561(8); C–C 1.445–1.460(7); C–B–C 116.9–117.2(4); B–C–C 120.8–122.1(4).

² Abweichung infolge Borcarbidbildung.

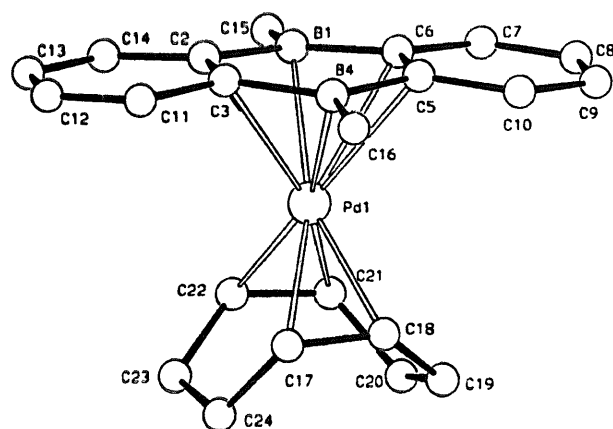


Abb. 4. Molekülstruktur von **8**. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Pd–B 2.349–2.369(5); Pd–C 2.414–2.445(4); B–C 1.539–1.575(7); C–C 1.432–1.438(6); C–B–C 118.9–119.1(4); B–C–C 119.6–121.1(4). Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) von **9**: Pt–B 2.334–2.351(8); Pt–C 2.392–2.430(7); B–C 1.531–1.568(11); C–C 1.419–1.444(10); C–B–C 117.8–118.8(7); B–C–C 120.2–121.3(7).

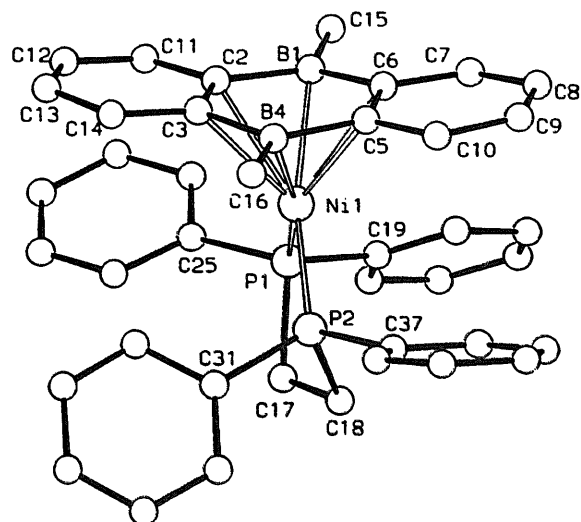


Abb. 5. Molekülstruktur von **10**. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ni–P 2.165, 2.168(2); Ni–B 2.240, 2.247(3); Ni–C 2.268–2.325(3); B–C 1.539–1.548(5); C–C 1.432, 1.442(4); C–B–C 117.8, 117.9(3); B–C–C 120.6–121.3(3).

(m, 4H, $\text{CH}_{2\text{cod}}$). ^{13}C -NMR: δ = 132.05 (C_{Ar}), 127.93 (C_{Ar}), 124 (br., BC_{Ar}), –2.5 (br., BCH_3), 80.94 (CH_{cod} , $^1J(\text{C},\text{Pt}) = 188.9$ Hz), 30.54 ($\text{CH}_{2\text{cod}}$, $^2J(\text{C},\text{Pt}) = 11.5$ Hz); ^{11}B -NMR: δ = 20. MS-El: m/z (%) = 507 (M^+ , 100), 399 ($\text{M}^+ - \text{cod}$, 9.6), 383 ($\text{M}^+ - \text{cod} - \text{Me}$, 22.4). Gef.: C, 51.90; H, 5.15. $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{B}_2\text{Pt}$ (507.2). Ber.: C, 52.10; H, 5.17%.

5.9. η^6 -9,10-Dihydro-9,10-dimethyl-9,10-dibora-anthracen-[1,2-bis-(diphenylphosphano)ethan]nickel (**10**)

213 mg (1.04 mmol) **1** werden in 50 ml THF gelöst und 10 min bei 20°C mit einem Kaliumspiegel zu **1**²⁻ reduziert. Das rote Dianion wird auf eine gefrorene

Tabelle 1
Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen

	5	6	7a	8	9	10
Formel	$\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{B}_2\text{Fe}_2$	$\text{C}_{44}\text{H}_{50}\text{B}_2\text{Co}_1$	$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{B}_2\text{Ni}_2$	$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{B}_2\text{Pd}$	$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{B}_2\text{Pt}$	$\text{C}_{40}\text{H}_{48}\text{B}_2\text{NiP}_2$
Molmasse	445.7	786.4	403.4	418.5	507.2	661.0
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$C2/c$	$P2_1/n$	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/n$
a (Å)	8.392(5)	8.971(5)	15.230(8)	8.773(5)	8.734(5)	8.344(6)
b (Å)	15.655(10)	20.810(10)	15.922(8)	14.194(7)	14.098(7)	19.829(16)
c (Å)	8.603(6)	21.894(10)	16.926(9)	31.898(16)	31.878(16)	20.788(16)
β (°)	115.78(5)	100.68(3)	112.46(3)	95.36(4)	95.79(4)	92.87(6)
Zellvolumen (Å ³)	1018	4017	3793	3955	3905	3435
Z	2	4	8	8	8	4
d (g cm ⁻³)	1.46	1.30	1.41	1.41	1.73	1.28
μ (cm ⁻¹)	14.3	12.5	19.8	9.4	71.9	6.9
Kristallgröße (mm)	$0.2 \times 0.4 \times 0.5$	$0.4 \times 0.5 \times 0.6$	$0.3 \times 0.3 \times 0.6$	$0.3 \times 0.5 \times 0.6$	$0.4 \times 0.4 \times 0.7$	$0.4 \times 0.4 \times 0.7$
Transmissionsber.	0.61–0.76	0.84–1.00	0.48–0.56	0.69–0.80	0.44–0.74	0.92–1.00
$2\theta_{\text{max}}$ (°)	52	56	50	50	54	52
Reflexe						
hkl -Bereich	$\pm 10, 19, 10$	$\pm 11, 27, 28$	$\pm 18, 18, 20$	$\pm 10, 16, 37$	$\pm 11, 18, 40$	$\pm 10, 23, 24$
Gemessen	2002	4849	6629	6959	8082	6073
Beobachtet ($I > 2\sigma_I$)	1613	3452	4339	5197	5835	4461
Zahl der Parameter	132	302	506	463	464	559
$R1$	0.049	0.046	0.047	0.039	0.039	0.038
$wR2$	0.141	0.137	0.117	0.093	0.089	0.105
$\Delta\rho$ (e Å ⁻¹)	–0.5, 1.0	–0.4, 0.4	–0.5, 0.7	–0.4, 0.3	–1.0, 0.7	–0.3, 0.4

Lösung von 530 mg (1 mmol) $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2)_2\text{Cl}_2]$ in 25 ml THF filtriert. Man läßt langsam unter Rühren auf 20 °C erwärmen, danach werden die flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt und der braunschwarze Rückstand an Al_2O_3 -Toluol chromatographiert. Man erhält gelbes **10**, Fp: 243 °C, Ausbeute: 448 mg (68%). $^1\text{H-NMR}$: δ = 7.76 (m, 4H, H_{Ar}), 7.33 (m, 4H, H_{Ar}), 7.12–6.95 (m, 20H, H_{Ph}), 1.16 (d, 4H, P-CH_2), 0.97 (t, 6H, CH_3), $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 133.9 (C_{Ph}), 133.8 (C_{Ph}), 133.7 (C_{Ph}), 133.5 (C_{Ph}), 129.8 (C_{Ph}), 126.9 (C_{Ph}), 125 (BC_{Ar}), 31.6 (PCH_2), –0.4 (br., BCH_3); $^{11}\text{B-NMR}$: δ = 21; $^{31}\text{P-NMR}$: δ = 54.4. MS-EI: m/z (%) = 660 (M^+ , 29), 456 ($\text{Ni}(\text{dppe})^+$, 44), 398 (dppe^+ , 40), 204 (1^+ , 100). Gef.: C, 72.87; H, 5.79; P, 9.52. $\text{C}_{40}\text{H}_{38}\text{B}_2\text{NiP}_2$ (661.0). Ber.: C, 72.68; H, 5.79; P, 9.37%.

5.10. Bis-(η^6 -9,10-dihydro-9,10-dimethyl-9,10-diboraanthracen)-nickel (**11**)

310 mg (1.52 mmol) **1** werden in 50 ml THF unter Zusatz von 529 mg (2.00 mmol) 18-Krone-6 mit einem Kaliumspiegel zum Monoanion 1^- reduziert. Die rote Lösung wird auf 235 mg (0.76 mmol) $\text{NiBr}_2 \cdot \text{dme}$ bei –196 °C filtriert. Beim langsamen Auftauen färbt sich die Reaktionsmischung rasch schwarz. THF wird im HV entfernt und der schwarze Rückstand an Al_2O_3 -Toluol chromatographiert. Rotes **11** wird eluiert. (5 mg, < 1%). $^1\text{H-NMR}$: δ = 7.63 (m, 4H, H_{Ar}), 7.42 (m, 4H, H_{Ar}), 2.10 (s, 12H, CH_3), $^{11}\text{B-NMR}$: δ = 35. MS-EI: m/z (%) = 466 (M^+ , 36.2), 262 ($\text{M}^+ - 1$, 41.5), 204 (1^+ , 100).

6. Kristallstrukturanalysen von **5**, **6**, **7**, **8**, **9**, und **10** (Abb. 1–5)

Tabelle 1 enthält Einzelheiten zu den Strukturbestimmungen. Die Intensitäten wurden mit einem Vierkreisdiffraktometer (Mo $\text{K}\alpha$ -Strahlung, ω -scan) gemessen. Eine empirische Absorptionskorrektur wurde durchgeführt. Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst [9] und mit allen gemessenen Reflexen mit der Kleinsten-Quadrate-Methode nach F^2 verfeinert (SHELXL93) [9]. Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Wasserstoffatome wurden in **5**, **8** und **9** und zum Teil in **6** und **7a** in berechneten Lagen oder als Teil

einer starren Gruppe (CH_3) eingegeben. Es wurden gruppenweise gemeinsame isotrope Temperaturfaktoren verfeinert. Alle I_1 -Atome in **10** und die H-Atome am Diboraanthracen in **6** und **7a** wurden in Differenzfouriersynthesen lokalisiert und isotrop verfeinert. In **6** besitzt der Komplex eine kristallographisch bedingte zweizählige Achse durch den Mittelpunkt des Heterocyclus und durch das mittlere Cobaltatom. Der mittlere Pentamethylcyclopentadienylring ist fehlgeordnet, seine H-Atome wurden nicht eingegeben.

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD 404833 (**5**), 404834 (**6**), 404831 (**7a**), 404832 (**8**), 404829 (**9**), 404830 (**10**) 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] P. Müller, B. Gangnus, H. Pritzkow, H. Schulz, M. Stephan und W. Siebert, *J. Organomet. Chem.*, 487 (1995) 235.
- [2] H. Schulz, H. Pritzkow und W. Siebert, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 2203.
- [3] (a) K.F. Wörner und W. Siebert, *Z. Naturforsch. Teil B*, 44 (1989) 1221; (b) K.F. Wörner, J.-K. Uhm, H. Pritzkow und W. Siebert, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 1239.
- [4] H. Schulz, H. Pritzkow und W. Siebert, *Chem. Ber.*, 125 (1992) 993.
- [5] J.W. Lauher, M. Elian, R.H. Summerville und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 3219.
- [6] P. Müller, S. Huck, H. Köppel, H. Pritzkow und W. Siebert, *Z. Naturforsch. Teil B*, 56 (1995) 1476.
- [7] (a) T. Kuhlmann, S. Roth, J. Roziere und W. Siebert, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 87; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 105; (b) W. Siebert, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 924; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 943; (c) W. Siebert, *Pure Appl. Chem.*, 59 (1987) 947; (d) W. Siebert, *Pure Appl. Chem.*, 60 (1988) 1345.
- [8] B. Hessner und G.E. Herberich, *Z. Naturforsch. Teil B*, 34 (1979) 638.
- [9] G.M. Sheldrick, SHELXS86, Universität Göttingen, 1986; SHELXL93, Universität Göttingen, 1993.