

um höhere Oxidationsstufen – zum Beispiel Re^{VI} – stabilisieren zu können. Der hier vorgestellte Weg ist allgemein Benutzbar.

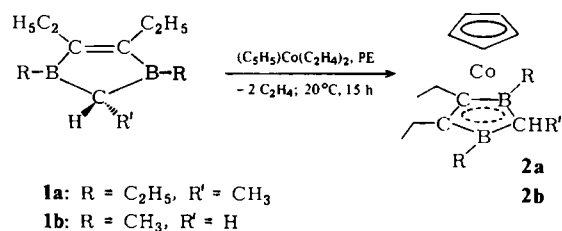
Eingegangen am 4. Juni,
in erweiterter Fassung am 5. November 1981 [Z 997]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 317–330

- [1] E. Jacob, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 433 (1977) 255.
[2] S. S. Miller, D. D. DeFord, T. J. Marks, E. Weitz, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 1036.
[6] Vorsicht! Beim Auftauen übereinander kondensierter Schichten besteht durch lokal möglichen Hexafluorid-Überschuß Explosionsgefahr. Die Kokondensationstechnik bietet ein sicheres Verfahren, dies zu vermeiden.
[9] D. W. Walker, J. M. Winfield, *J. Fluorine Chem.* 1 (1971/72) 376.
[11] L. B. Handy, K. G. Sharp, F. E. Brinkman, *Inorg. Chem.* 11 (1972) 523.

η^5 -Cyclopentadienyl(η^5 -1,3-diborolen)cobalt – ein neuer Typ von Sandwichkomplexen mit einem pentakoordinierten Kohlenstoffatom**

Von Walter Siebert*, Joseph Edwin und Hans Pritzkow

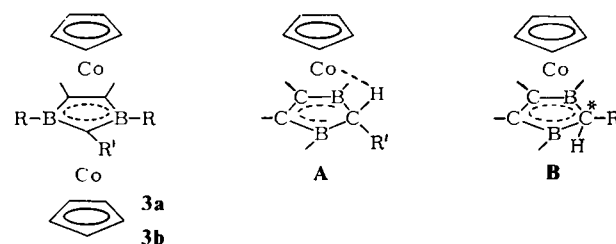
Bei der Synthese des paramagnetischen Tripeldecker-Sandwichkomplexes **3a**^[1] aus dem Δ^4 -1,3-Diborolen **1a** und Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt fanden wir Spuren des roten Einkernkomplexes **2a**. Unsere Hypothese, daß der Zweikernkomplex **3** durch „Aufstockung“ des Sandwichs **2** mit dem Fragment $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}$ entsteht, ließ sich jetzt durch die Reaktion von η^5 -Cyclopentadienylbis(ethen)cobalt^[2] mit **1b** über **2b** (65% Ausbeute, $K_p = 70^\circ\text{C}/0.01$ Torr, $F_p = 62^\circ\text{C}$) zum Tripeldecker **3b** (54% Ausbeute) beweisen. Analog ist **2a** aus **1a**^[3] in Petroläther (PE) herstellbar (48% Ausbeute, $F_p = 92^\circ\text{C}$).



Die Konstitution dieser neuartigen Sandwichkomplexe geht aus den analytischen und spektroskopischen Daten hervor: Im Massenspektrum tritt für **2a** das Molekülion bei $m/z = 314$ (46%) und für **2b** bei $m/z = 272$ (100% rel. Int.) auf. Die NMR-Spektren [$\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$] **2a**: 4.09 (s, 5), 2.3 (m, 2), 1.7 (m, 6), 1.35 (t, 6), 1.17 (t, 6), 0.94 (d, 3), –8.37 (q, 1); **2b**: 4.11 (s, 5), 2.3 (m, 2), 1.7 (m, 2), 1.17 (t, 6), 1.09 (s, 6), 0.11 (d, 1), –8.62 (d, 1)] deuten in der ungewöhnlichen Hochfeldverschiebung für das Proton der CHR' -

Gruppe (Quartett bei –8.37 bzw. Dublett bei –8.62) eine besondere Bindungsbeziehung zum Cobaltatom an. Die an den Komplexen **2a** und **2b** gemessenen Werte von $\delta^{11}\text{B}$ (27.5 bzw. 27.3) zeigen eine Hochfeldverschiebung um etwa 41 ppm gegenüber den freien Liganden **1a** und **1b**.

Anhand der 18-Elektronenregel erscheinen zwei Anordnungen möglich: **A** mit einer $3z/2e$ -Bindung $\text{C}=\text{H}\cdots\text{Co}$ ist in Einklang mit ^1H -NMR-Hochfeldverschiebungen, wie sie bei Komplexen mit $\text{C}=\text{H}\cdots\text{M}$ -Wechselwirkung beobachtet werden^[4]. Die großen $\Delta\delta^{11}\text{B}$ -Werte signalisieren eine starke Metall-Bor-Wechselwirkung, die weniger für die Anordnung **A**, sondern eher für eine *tetra*- oder *penta-hapto*-Struktur **B** spricht.



Die Röntgen-Strukturanalyse von **2a** bestätigte die Anordnung **B**. Kristalldaten: rhombisch, Pnma , $a = 9.258(3)$, $b = 15.253(4)$, $c = 12.478(3)$ Å, $V = 1762.02$ Å³, $Z = 4$; 2698 Reflexe, davon 2190 beobachtet, $R = 0.044$, $R_w = 0.040$. Die Ringe beider Liganden sind coplanar, die Abstände der Ringebenen zum Cobaltatom betragen 1.66 [Co–(C_5H_5)] und 1.56 Å [Co–($\text{C}_2\text{B}_2\text{C}$)]. Der Diborolenring zeigt im Vergleich zu anderen Sandwich- sowie zu Tripeldecker-Komplexen Unterschiede am Methylenkohlenstoffatom (C^*): Die B– C^* -Bindung (1.63 Å) ist beträchtlich verlängert, das C-Atom der Methylgruppe ($\text{R}' = \text{CH}_3$) liegt 0.15 Å außerhalb der besten Ebene durch den $\text{C}_2\text{B}_2\text{C}$ -Ring in Richtung zum Co-Atom; das H-Atom an C^* befindet sich auf der anderen Seite des Ringes, es kommt in Kontakt mit den B-Atomen ($\text{B}\cdots\text{H}$ 1.70 Å). Trotz der Unsicherheit bezüglich der Lage des axialen Wasserstoffs interpretieren wir die spektroskopischen und strukturellen Daten wie folgt: In den Sandwichkomplexen **2** ist erstmals das C-Atom einer Methylenbrücke an ein elektronenarmes Metallzentrum gebunden (Co– C^* 2.03 Å). Die $3z/2e$ -Wechselwirkung $\text{H}\cdots\text{C}^*\cdots\text{Co}$ erfolgt vermutlich über ein Orbital mit starkem p-Charakter, da $^1J_{\text{C-H}}$ nur ≈ 70 Hz beträgt.

Die Aufstockung des Sandwichs **2** gelingt auch mit den Einelektronendonoren $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}$ bzw. $(\text{CO})_3\text{Mn}$, wobei aus **2a** und $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ bzw. $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ unter Eliminierung eines Wasserstoffatoms die entsprechenden 30-Valenzelektronen-Tripeldeckerkomplexe (24 bzw. 80% Ausbeute) erhalten werden.

Eingegangen am 20. Mai,
in geänderter Fassung am 9. November 1981 [Z 2a]

[*] Prof. Dr. W. Siebert, Dr. J. Edwin
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg 1
Neue Adresse: Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1
Dr. H. Pritzkow
Anorganisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg

[**] 11. Mitteilung über Diborylethylenverbindungen als Liganden in Metallkomplexen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 10. Mitteilung: W. Siebert, H. Schmidt, R. Full, *Z. Naturforsch. B* 35 (1980) 873.

- [1] W. Siebert, J. Edwin, M. Bochmann, *Angew. Chem.* 90 (1978) 917; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 868.
[2] K. Jonas, C. Krüger, *Angew. Chem.* 92 (1980) 513; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 520.
[3] P. Binger, *Angew. Chem.* 80 (1968) 288; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 286.
[4] F. A. Cotton, A. G. Stanilowski, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 5074; S. D. Ittel, F. A. Van-Catledge, J. P. Jesson, *ibid.* 101 (1979) 6905.