

- [63] A. H. Cowley, J. E. Kilduff, J. G. Lasch, N. C. Norman, M. Pakulski, F. Ando, T. C. Wright, *Organometallics* 3 (1984) 1044.
- [64] a) K. M. Flynn, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 2085; b) K. M. Flynn, B. D. Murray, M. M. Olmstead, P. P. Power, *ibid.* 105 (1983) 7460; c) K. M. Flynn, H. Hope, B. D. Murray, M. M. Olmstead, P. P. Power, *ibid.* 105 (1983) 7750.
- [65] a) J. Borm, L. Zsolnai, G. Huttner, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1018; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 977; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1477; b) H. Lang, O. Orama, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* 291 (1985) 293.
- [66] a) J. C. Green, M. L. H. Green, G. E. Morris, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 212; E. Cannillo, A. Coda, K. Prout, J.-C. Daran, *Acta Crystallogr. Sect. B* 33 (1977) 2608; b) P. S. Elmes, P. Leverett, B. O. West, *Chem. Commun.* 1971, 747; P. S. Elmes, M. L. Scudder, B. O. West, *J. Organomet. Chem.* 122 (1976) 281; c) H. Schäfer, *Z. Naturforsch. B* 34 (1979) 1358; B. Deppisch, H. Schäfer, *Acta Crystallogr. Sect. B* 38 (1982) 748; d) J. Chatt, P. B. Hitchcock, A. Pidcock, C. P. Warrens, K. R. Dixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 932; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1984, 2237; e) D. Fenske, K. Merzweiler, *Angew. Chem.* 96 (1984) 600; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 635.
- [67] a) H. Vahrenkamp, D. Wolters, *Angew. Chem.* 95 (1983) 152; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 154; b) H. Vahrenkamp, R. L. De, *ibid.* 96 (1984) 961 bzw. 23 (1984) 983.
- [68] M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 1495.
- [69] A. H. Cowley, N. C. Norman, M. Pakulski, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 1054.
- [70] J. Borm, G. Huttner, O. Orama, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* 282 (1985) 53.
- [71] A. H. Cowley, J. G. Lasch, N. C. Norman, M. Pakulski, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1019; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 978; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1493.
- [72] M. Jacob, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* 153 (1978) 31.
- [73] A. H. Cowley, N. C. Norman, M. Pakulski, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6844.
- [74] a) G. Huttner, H.-G. Schmid, A. Frank, O. Orama, *Angew. Chem.* 88 (1976) 255; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 234; b) G. Huttner, I. Jibril, *ibid.* 96 (1984) 709 bzw. 23 (1984) 740.
- [75] a) G. Huttner, U. Weber, B. Sigwarth, O. Scheidsteger, *Angew. Chem.* 94 (1982) 210; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 215; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 411; b) U. Weber, G. Huttner, O. Scheidsteger, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* 289 (1985) 357.
- [76] O. Scheidsteger, G. Huttner, K. Dehnicke, J. Pebler, *Angew. Chem.* 97 (1985) 434; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 428.
- [77] a) H. Alper, F. W. B. Einstein, J.-F. Petrignani, A. C. Willis, *Organometallics* 2 (1983) 1422; b) E. Lindner, K. Auch, W. Hiller, R. Fawzi, *Angew. Chem.* 96 (1984) 287; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 96 (1984) 320.
- [78] O. J. Scherer, J. Kerth, B. K. Balbach, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 94 (1982) 149; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 136; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 169; J. Kerth, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern 1984.
- [79] O. J. Scherer, H. Jungmann, *Angew. Chem.* 91 (1979) 1020; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 953; O. J. Scherer, H. Jungmann, C. Krüger, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* 117 (1984) 2382.
- [80] W. Keim, R. Appel, A. Storek, C. Krüger, R. Goddard, *Angew. Chem.* 93 (1981) 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 116.
- [81] E. Niecke, R. Kröher, S. Pohl, *Angew. Chem.* 89 (1977) 902; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 864.
- [82] O. J. Scherer, J. Kerth, W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.* 96 (1984) 157; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 156.
- [83] O. J. Scherer, J. Kerth, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 95 (1983) 510; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 503.
- [84] O. J. Scherer, P. Quintus, W. S. Sheldrick, noch unveröffentlicht.
- [85] R. Appel, M. Halstenberg, *J. Organomet. Chem.* 121 (1976) C47.

2,3-Dihydro-1,3-diborol-metall-Komplexe mit aktivierten C–H-Bindungen, Bausteine für viellagige Sandwichverbindungen

Von Walter Siebert*

Professor Max Schmidt zum 60. Geburtstag gewidmet

Derivate von 2,3-Dihydro-1,3-diborol bilden als Vierelektronenliganden zahlreiche Metallkomplexe, in denen das Ring-Methylenkohlenstoffatom pentakoordiniert vorliegt. Die dadurch bewirkte Aktivierung einer C–H-Bindung läßt sich präparativ zum Aufbau von Tripel- bis Hexadecker-Sandwichkomplexen nutzen. Bei Bis(2,3-dihydro-1,3-diborol)nickel-Komplexen wird eine spontane Stapelung unter Tricarbahexaboranylbildung zu Oligodeckerkomplexen mit 2,3-Dihydro-1,3-diborolylnickel-Stockwerken beobachtet. Schließlich gelang die Herstellung des ersten Polydecker-Sandwichkomplexes, der durch Vakuumthermolyse eines Tris(allyl)(μ -2,3-dihydro-1,3-diborolyl)dinickel-Komplexes als schwarzes Polymer mit bemerkenswerten Halbleitereigenschaften entsteht.

1. Einleitung

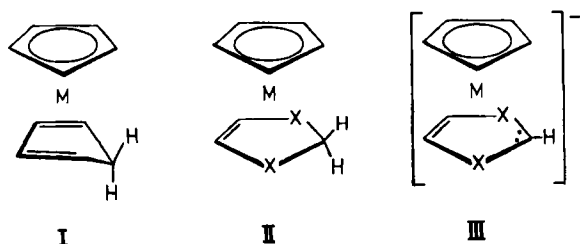
In den letzten Jahren sind zahlreiche Arbeiten über Wechselwirkungen von C–H-Bindungen gesättigter (sp^3) und ungesättigter (sp^2) Kohlenstoffatome mit Metallzentren in Komplexen erschienen^[1]. Brookhart und Green haben für Dreizentren-Zweielektronen-Bindungen zwischen Kohlenstoff, Wasserstoff und Metall die Bezeichnung *agostisch* mit dem Symbol C–H–M vorgeschlagen. Solche

Systeme zeichnen sich durch vergrößerte C–H- und M–H-Bindungslängen, 1H -NMR-Verschiebungen im Hochfeldbereich und verringerte ^{13}C - 1H -Kopplungskonstanten aus. Für die Bildung einer agostischen $3z2e$ -Bindung ist es zunächst notwendig, daß ein um zwei Valenzelektronen (VE) ärmerer Komplex (16 oder 14 VE) erzeugt wird, der sich dann durch eine intramolekulare C–H–M-Bindung elektronisch stabilisieren kann. Häufig führen diese Wechselwirkungen infolge oxidativer Addition der C–H-Bindung an das Metall zu Organometallhydriden (C–M–H), was in der Regel bei intermolekularem Reaktionsablauf zu beobachten ist.

[*] Prof. Dr. W. Siebert
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

Kürzlich haben *Saillard* und *Hoffmann*^[2] die Aktivierung einer C–H-Bindung von Methan an Übergangsmetallkomplexen und an Metalloberflächen ausführlich analysiert. Diese Aktivierung ist für katalytische Prozesse interessant^[1,2], wobei neben spektroskopischen und strukturellen Daten vor allem stöchiometrisch verlaufende Reaktionen an den aktivierten C–H-Bindungen wesentliche Informationen liefern. Bei neuartigen Sandwichverbindungen^[3], die in einem terminalen cyclischen Liganden ein fünffach koordiniertes Kohlenstoffatom mit mindestens einer C–H-Bindung haben, wird ebenfalls eine erhöhte Reaktivität erwartet. Im Falle carbacyclischer Liganden sind Co-Verbindungen^[4] vom Typ I bekannt, aus deren Methylengruppe leicht ein Wasserstoffatom abgespalten wird; im IR-Spektrum zeigt die axiale C–H-Gruppe eine intensive Bande bei $\approx 2750\text{ cm}^{-1}$. Es liegt jedoch keine C–H–Co-Bindung vor, da das Co-Atom schon die 18 VE-Schale aufweist. Bei der analogen Mangan-Verbindung I wäre bei tiefer Temperatur eine C–H–Mn-Wechselwirkung zu erwarten.

Eine Substitution der zum Methylene-Kohlenstoffatom benachbarten CH-Gruppen in I durch elektronenarme X-Atome unter Bildung von II könnte bei $M=\text{Co}$ zu einer C–H–Co-Bindung führen. Solche auf der Basis der 18VE-Regel konzipierten Komplexe sollten sich durch eine erhöhte C–H-Acidität auszeichnen und leicht zu III deprotonierbar sein.

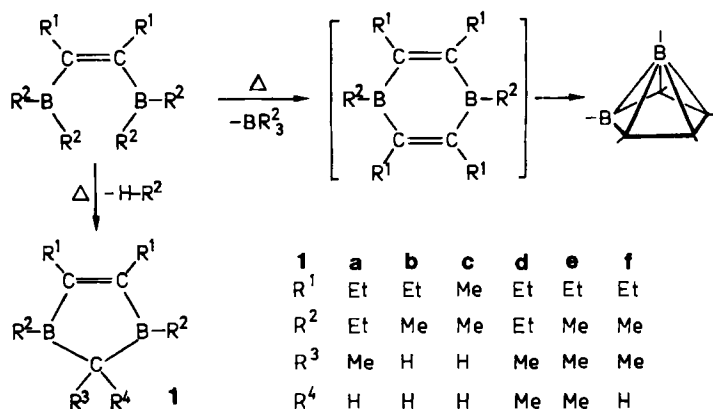


Der erste Komplex vom Typ II entstand bei der Umsetzung von $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]$ mit den 2,3-Dihydro-1,3-diborolen 1. In diesem Fortschrittsbericht werden Eisen-, Cobalt-, Nickel-, Rhodium- und Platinkomplexe beschrieben, die eine präparativ vielseitig nutzbare Reaktivität der Methylenebrücke der monofacial koordinierten Liganden 1 zeigen. Jedoch liegt hier nicht die erwartete^[5a] 3z2e-Wechselwirkung C–H–M, sondern ein neuartiges Bindungssystem vor, das in Abschnitt 4 vorgestellt wird.

Diese C–H-Acidität sowie die Donor/Acceptor-Eigenschaften des komplexierten 1 ermöglichen den Zugang zu Mehrkernkomplexen, die ihrerseits als Edukte für viellaigige Sandwichverbindungen mit Stapelstrukturen dienen. Eindimensionale Polydeckerkomplexe sollten anisotrope Eigenschaften aufweisen, von denen insbesondere die elektrische Leitfähigkeit in Richtung der Stapelachse von theoretischem^[6] und praktischem Interesse ist. Die präparativen Möglichkeiten der 2,3-Dihydro-1,3-diborol-metall-Komplexe werden durch Anwendung des Isolobal-Prinzips^[7] transparent: In 18VE-Komplexen von 1 ist der Heterocyclus isolobal mit Cyclopentadien; somit sollte eine neue Dimension in der Organometall- und Komplexchemie erschließbar sein.

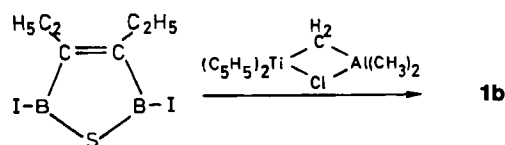
2. Synthese von 2,3-Dihydro-1,3-diborol-Derivaten

Der Heterocyclus 1 wurde erstmals von *Binger*^[8] durch thermische Cyclisierung von Hexaalkyl-*cis*-diborylethen unter Alkanabspaltung erhalten (Schema 1). Aus dem Hexaethylderivat entsteht 1a in 35–40% Ausbeute, während beim Hexamethylderivat nicht 1c, sondern über das 1,4-Diboracyclohexadien das permethylierte 2,3,4,5-Tetracarbahexaboran(6) nahezu quantitativ gebildet wird. *Lipscomb* et al.^[9] haben diese und andere Umlagerungen von Organoboranen in Carbaborane anhand von PRDDO-Rechnungen untersucht.



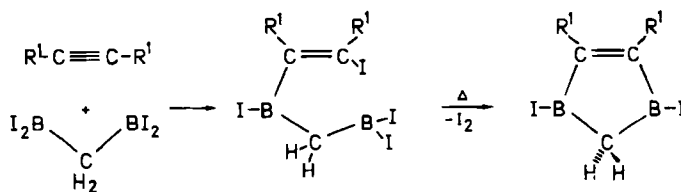
Schema 1. Thermische Cyclisierung von 3,4-Bis(dialkylboryl)-1,3-hexadienen zum Heterocyclus 1a [8]. 2,3-Bis(dimethylboryl)-2-buten liefert nur das C₄B₂-Carbaboran. Die Herstellung von 1b und 1c gelingt nach Schema 2 bzw. 3, von 1d–f durch Methylierung des komplexierten 1a bzw. 1b [3, 20].

Durch Umsetzung von 3,4-Diethyl-2,5-diiod-2,5-dihydro-1,2,5-thiadiborol^[10] mit $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{Al}(\text{CH}_3)_2]$ ^[11] gelang uns unter Methylierung und S/CH₂-Austausch eine direkte Herstellung von 1b (Schema 2)^[12]. Der Nachteil dieser Dihydro-diborol-Synthese ist neben der mäßigen Ausbeute ihre Beschränkung auf das Edukt 3,4-Diethyl-1,2,5-thiadiborol, da die entsprechende 3,4-Dimethyl-Verbindung nur schlecht zugänglich ist.



Schema 2. Synthese des Heterocyclus 1b aus 3,4-Diethyl-2,5-diiod-2,5-dihydro-1,2,5-thiadiborol und $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{Al}(\text{CH}_3)_2]$ [12].

Einen neuen Zugang^[13] zum Heterocyclus 1 fanden wir in der Redox-Reaktion zwischen Dialkylalkinen und Bis(diiodboryl)methan (Schema 3). Unter Iodeliminierung



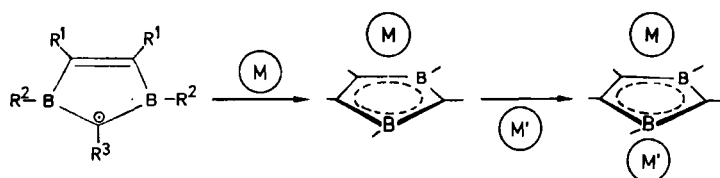
Schema 3. Synthese von 4,5-Dialkyl-1,3-diiod-2,3-dihydro-1,3-diborol-Derivaten durch Redox-Reaktionen zwischen Dialkylalkinen und Bis(diiodoboryl)methan [13]. 1c und andere Derivate entstehen aus diesen Iod-Derivaten durch Umsetzung mit AlR_3 .

wird der Ring geschlossen, wodurch die entsprechenden Diiodderivate ($R^2 = I$) in Ausbeuten bis 80% entstehen. Anschließende Alkylierung mit Trialkylaluminium liefert die luftempfindlichen Organoborane.

Versuche zur Synthese von Penta- und Hexaalkylderivaten werden gegenwärtig durchgeführt. In schlechten Ausbeuten sind **1d** bzw. **1f** durch Umsetzung der aus **1a** bzw. **1b** und Kalium erhaltenen braunen Lösungen mit Methyljodid herstellbar^[14].

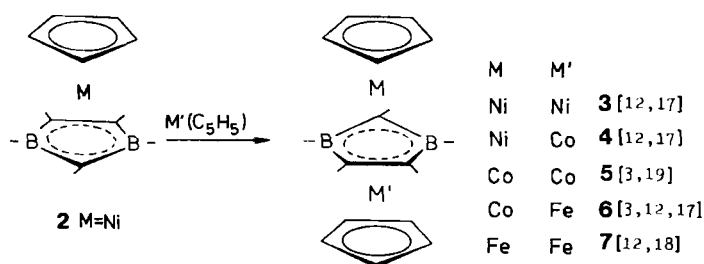
3. Donor/Acceptor-Eigenschaften von 1

2,3-Dihydro-1,3-diborole können als 3e- und als 4e-Donor wirken. Durch Abspaltung eines Wasserstoffatoms aus der Methylenbrücke entsteht intermediär ein 2,3-Dihydro-1,3-diborolyl-Radikal ($1-H$)[•], das als 3e-Ligand mit Metallkomplexfragmenten mono- und/oder bifacial zu Ein- und Zweikernkomplexen reagiert^[5] (Schema 4).



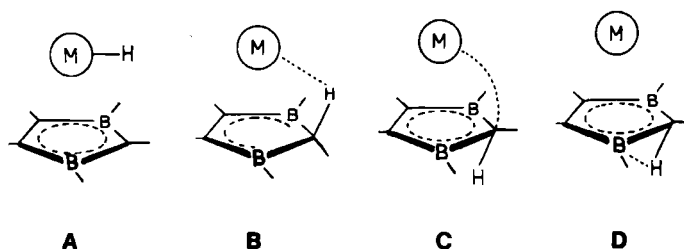
Schema 4. Mono- und bifaciale Koordination des 3e-Liganden 2,3-Dihydro-1,3-diborolyl ($1-H$)[•] mit Metallkomplexfragmenten.

Mit den 15e-Fragmenten $Ni(C_5H_5)$ und $Co(CO)_3$ werden die 18VE-Komplexe **2**^[15] und $[(CO)_3Co(1a-H)]$ ^[16] gebildet, in denen der Heterocyclus als 3e-Donor wirkt. Der Elektronenmangel im Liganden wird größtenteils durch π -Rückbindung besetzter d-Orbitale des Metalls in Acceptororbitale des C_2B_2C -Liganden ausgeglichen. Dennoch reichen die verbleibenden Acceptorqualitäten meist für eine zweite (bifaciale) Koordination am Heterocyclus aus. Im Falle des Lewis-aciden Nickelsandwichkomplexes **2** ($M=Ni$) gelingt mit den Komplexfragmenten $Ni(C_5H_5)$ und $Co(C_5H_5)$ die nahezu quantitative Aufstockung zu den Tripeldecker-Sandwichkomplexen **3** und **4** (Schema 5). Bei der Dreikomponenten-Umsetzung von **1a**, $[(C_5H_5)Fe(CO)_2]_2$ und $[(C_5H_5)Co(CO)_2]$ entsteht in geringer Ausbeute der Tripeldecker-Sandwichkomplex^[18] **6a**, während **5a** aus $[(C_5H_5)Co(CO)_2]$ und **1a** gebildet wird^[17]. Dies läßt vermuten, daß beim Aufbau von **5a** und **6a** der Einkernkomplex $[(C_5H_5)Co(1a)]$ als Primärprodukt vorliegt. Da das $Co(C_5H_5)$ -Fragment 14 VE aufweist, sollte **1a** im Komplex unter Beteiligung einer C-H-Bindung als 4e-Li-



Schema 5. Aufstockung von Sandwichkomplexen (**2**, $M=Ni$; $M=Co, Fe$) mit $M'(C_5H_5)$ -Komplexfragmenten zu den Tripeldecker-Sandwichkomplexen **3** bis **7** [3, 12].

gand wirken. Hierfür haben wir mehrere Strukturmöglichkeiten (**B-D**) diskutiert (Schema 6)^[3]. Im Fall **A** wandert ein Wasserstoffatom zum Metall, so daß der Ligand wie in den Komplexen **2** bis **7** als 3e-Donor fungiert.



Schema 6. Mögliche Wechselwirkungen zwischen dem Liganden **1** und einem Metallkomplexfragment unter Bildung von **A** ($M-H$ -Bindung), **B** ($C-H-M$ -Bindung), **C** ($H-C-M$ -Bindung) und **D** ($C-H-B$ -Bindung) [3].

Bisher hatten wir keine konkreten Hinweise auf Hydridokomplexe^[3]; jüngste Ergebnisse zeigen aber, daß der Komplex **A** als labiles Primärprodukt auftritt^[20]. Bei intaktem Heterocyclus **1** könnten die 3z2e-Bindungen $M-H-C$ in **B**, $M-C-H$ in **C** oder $B-H-C$ in **D** vorliegen. Der Typ **B** beschreibt eine agostische Wechselwirkung, während **C** eine $M-C-H$ -Bindung der axialen C-H-Gruppe mit dem Metall und **D** einen Teil einer Vierzentren-Vierelektronen-Bindung darstellt, die sich aus den 3z2e-Bindungen $B-H-C$ und $B-M-C$ in der Art der Diboran-Brückenbindung zusammensetzt. Für jede dieser elektronischen Wechselwirkungen des intakten 2,3-Dihydro-1,3-diborols **1** mit dem Metall in **B**, **C** und **D** ist eine Aktivierung der C-H-Bindung zu erwarten.

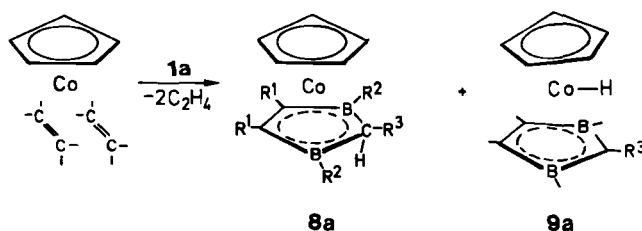
4. Synthese von

2,3-Dihydro-1,3-diborol-metall-Komplexen

4.1. Cyclopentadienylcobalt-Komplexe

Bei der photolytischen Umsetzung von $[(C_5H_5)Co(CO)_2]_2$ mit **1a** entsteht in Spuren die rote, diamagnetische Verbindung **8a**^[17b]. Die geringe Ausbeute hängt mit der Reaktivität des dabei freigesetzten Kohlenmonoxids zusammen, das sich in die B-C-Bindung von **1a** einschleibt (siehe Schema 11). Durch Umlagerung entstehen Verbindungen mit Bor-Sauerstoff-Bindungen, die nicht mehr für eine Komplexierung an das $Co(C_5H_5)$ -Fragment geeignet sind. Mit dem Jonas-Reagens^[21] $[(C_5H_5)Co(C_2H_4)_2]$ lassen sich die roten, kristallinen Komplexe **8** der Liganden **1a-c** und **1f** in Ausbeuten bis zu 80% erhalten^[3, 22] (Schema 7).

Bei der Bildung des Komplexes **8a** spielt es eine Rolle, welche Seite des Heterocyclus **1a** über die C=C-Bindung am $Co(C_5H_5)$ -Fragment angreift. Ist die Methylgruppe am

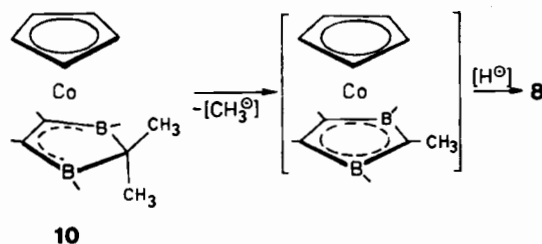


Schema 7. Substitution von Ethen in $[(C_5H_5)Co(C_2H_4)_2]$ durch **1a** unter Bildung des roten **8a** [3, 22] und des gelben **9a** [20].

Methylenatom dem Cobalt zugewandt, dann entsteht **8a**. Im umgekehrten Fall bildet sich vermutlich über eine C–H–Co-Wechselwirkung gelbes **9a**, in dem eine Co-Hydrid-Bindung vorliegt [$^1\text{H-NMR}$: $\delta = -10.6$ (Co–H)]. **9a** ist nur isolierbar, wenn nach der Umsetzung (20°C , 1 h) rasch aufgearbeitet wird (**8a**:**9a** \approx 4:1). **9a** wandelt sich bei Raumtemperatur in rotes **8a** durch Wanderung des Wasserstoffatoms vom Co-Atom zum Kohlenstoff (axiale Position) um^[20].

Bei der Herstellung von **8b** entstehen als Nebenprodukte der Tripeldecker **5b** und der Tetradecker **41b**^[3]. Diese erhöhte Reaktivität von **8b** hinsichtlich einer Aufstockung führen wir auf die geringere Abschirmung im Liganden **1b** im Vergleich zu **1a** zurück. Ein Charakteristikum der Co-Sandwichkomplexe ist die $^1\text{H-NMR}$ -Hochfeldverschiebung des axialen Wasserstoffatoms bei $\delta = -8.3$. Die $^{11}\text{B-NMR}$ -Daten ($\delta = 25$ –30) signalisieren eine gute Abschirmung der Boratome durch das Metall, die mit einer agostischen Anordnung weniger vereinbar ist. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum wird für **8a** eine Verringerung der $^{13}\text{C-}^1\text{H}$ -Kopplungskonstante des Methylenkohlenstoffatoms von 115 Hz im freien **1a** auf 81 Hz im Komplex gefunden. Aufgrund dieser NMR-Daten kann keine zweifelsfreie Zuordnung zu **B**, **C** oder **D** getroffen werden.

Durch Umsetzung der Hexaalkylderivate **1d,e** mit $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ entstehen die violetten, wachsartigen Komplexe **10d** bzw. **10e**, die oberhalb 60°C in rotes **8a** bzw. **8f** zerfallen (Schema 8). Der blaue 1,3-Diphenyl-1,3-diborol-Komplex ist thermisch wesentlich stabiler^[20]. **9a** reagiert mit Methyljodid bei 20°C unter Bildung von **10d**. Vermutlich liegt im Komplex **10** eine 16VE-Konfiguration ohne $\text{H}_2\text{C-H-Co}$ -Bindung vor. Die gegenüber der von **8** wesentlich geringere $^{11}\text{B-NMR}$ -Hochfeldverschiebung von $\delta = 42$ macht deutlich, daß die Wechselwirkung zwischen Metall und Ligand schwächer sein muß (vgl. Abschnitt 6.1).

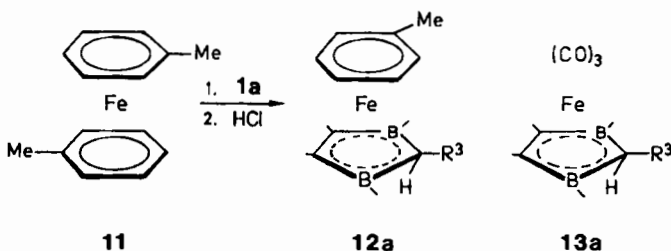


Schema 8. Thermische Umwandlung von violettem **10** in rotes **8** [3, 20].

4.2. Areneisen- und Tricarbonylisen-Komplexe

Bei der Reaktion von Bis(toluol)eisen **11** mit **1a**^[23] entsteht zunächst ein braunes, mit feinverteiltem Eisen verunreinigtes Produkt, aus dem durch Umsetzung mit Chlorwasserstoff der rote, kristalline Aren(2,3-dihydro-1,3-diborol)eisen-Komplex **12a** isoliert wird (Schema 9).

12a zeigt wie **8a** im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein Hochfeldquartett bei $\delta = -8.6$ infolge Kopplung des Wasserstoffatoms am pentakoordinierten Kohlenstoff mit der CH_3 -Gruppe. Auch die $^{11}\text{B-NMR}$ -Verschiebung von $\delta = 24$ läßt den Schluß zu, daß in **8a** und **12a** ähnliche Bindungsverhältnisse vorliegen. Mit den Liganden **1b,c** konnten die entsprechenden Toluoleisen-Komplexe nicht erhalten wer-



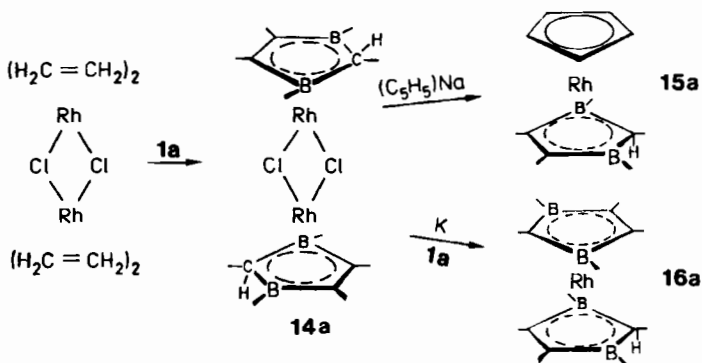
Schema 9. Synthese des Eisen-Sandwichkomplexes **12a** aus Bis(toluol)eisen **11** und **1a** [23].

den, was wir auf die erhöhte Reaktivität dieser komplexierten Heterocyklen zurückführen.

Das mit dem Areneisen- isolobale Tricarbonylisen-Fragment reagiert mit **1a** unter Bildung von gelbem **13a**^[23]. Wegen CO-Insertion in **1a** gelingt die Synthese nicht mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, sondern mit Tricarbonylbis(π^2 -cis-cycloocten)-eisen^[24]. Konstitutionsbeweisend für **13a** sind die MS- und NMR-Daten: Das Hochfeldquartett für den aciden Wasserstoff erscheint bei $\delta = -6.52$, das $^{11}\text{B-NMR}$ -Signal bei $\delta = 26.6$. Die Verbindung zerfällt schon oberhalb 60°C , die entsprechenden Komplexe **13b,c** sind bei 20°C nicht mehr stabil.

4.3. 2,3-Dihydro-1,3-diborol-rhodium-Komplexe

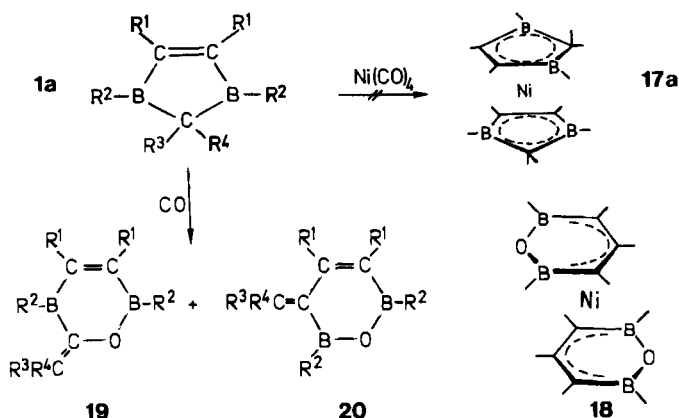
Die Umsetzung von $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$, $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3]$ und $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)_3]$ (siehe Abschnitt 4.4) mit den Liganden **1** haben den Vorteil dieser Edukte gegenüber Carbonylkomplexen klar aufgezeigt. Analog wurde $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{RhCl}]_2$ umgesetzt, wobei unter anderem auch geklärt werden sollte, ob Diborol-rhodium-Komplexe mit 16 VE stabil sind. Die Reaktion ergibt mit **1a** in Tetrahydrofuran (THF) den Chlorverbrückten Zweikernkomplex **14a** in 70% Ausbeute (Schema 10). **14a** reagiert mit $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Na}$ zu dem Sandwich **15a**, dessen $^1\text{H-NMR}$ -Hochfeldsignal ($\delta = -6.9$) eine $^{103}\text{Rh-}^1\text{H}$ -Kopplung von 7 Hz zeigt^[25]. Durch Umsetzung von **14a** mit Kalium in Anwesenheit von **1a** entsteht der neue Sandwichkomplex **16a**, in dem erstmals das 2,3-Dihydro-1,3-diborol **1a** und das 1,3-Dihydro-1,3-diborolyl (**1a** – H) $^\ominus$ komplexiert sind. In diesem 16VE-Komplex tritt das Hochfeldsignal $\delta(^1\text{H}) = -3.7$ mit $^2J_{\text{Rh-H}} = 5$ Hz auf.



Schema 10. Substitution von Ethen in $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{RhCl}]_2$ durch **1a** unter Bildung des Zweikernkomplexes **14a** und dessen Umsetzung mit $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Na}$ bzw. mit Kalium und **1a** zu den Sandwichkomplexen **15a** bzw. **16a** [25].

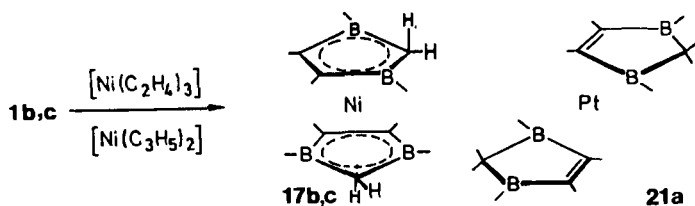
4.4. 2,3-Dihydro-1,3-diborol-nickel- und -platin-Komplexe

Umsetzungen von **1a** mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ führten nicht zum Bis(diborol)nickel **17a**, sondern zu dem ungewöhnlichen Bis(allyl)nickel-Komplex **18** (15% Ausbeute), dessen Bau durch eine Röntgen-Strukturanalyse geklärt wurde^[26]. **18** bildet sich über CO-Einschiebung in **1a** und Umlagerung der Primärprodukte in die Heterocyclen **19** und **20**, von denen **20** mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ zum orange-roten Komplex **20** reagiert (Schema 11).



Schema 11. Reaktion des Heterocyclus **1a** mit CO zu **19** und **20**. Aus **20** entsteht mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ der Bis(allyl)nickelkomplex **18** [26].

Erstmals konnte **17a** durch Reduktion von NiBr_2 mit NaHBet_3 in Anwesenheit von **1a** als gelb-braune Verbindung isoliert und anhand des ^1H -NMR-Spektrums als Bis(diborol)nickel-Komplex charakterisiert werden^[27]. Dieser Syntheseweg versagt jedoch bei **17b** und **17c**, die durch Umsetzung der Liganden **1b,c** sowohl mit $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3]$ als auch mit $[\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2]$ als gelb-orange, kristalline Verbindungen erhalten werden (Schema 12)^[27-29]. Im ^1H -NMR-Spektrum von **17c** tritt ein Dublett für den axialen Wasserstoff ($\delta = -2.3$) und die äquatoriale C-H-Gruppe auf. Die ^{11}B -NMR-chemischen Verschiebungen liegen bei $\delta = 45.1$ und 39.4 , womit die *gauche*-Anordnung der Ringe bewiesen ist. Im Vergleich zu den Cobalt-Komplexen **8** wird eine schwächere Wechselwirkung zwischen Bor und Nickel gefunden.



Schema 12. Bildung der Nickel-Sandwichkomplexe **17b,c** aus **1b,c** und $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3]$ oder $[\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2]$ [28, 63].

Die Herstellung der analogen Platinverbindungen **21** gelingt nur mit **1a** und $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)_3]$ ^[19]. **21a** zeigt ein temperaturabhängiges ^1H -NMR-Spektrum; eine Zunahme der ^{195}Pt - ^1H -Kopplungskonstanten und Hochfeldverschiebung wird mit abnehmender Temperatur beobachtet. Dies ist mit einer dynamischen Sandwichanordnung erklärbar.

5. Struktur- und Bindungsverhältnisse

Zur Klärung der Bindungsverhältnisse wurden Röntgen-Strukturuntersuchungen an den Co-, Fe- und Ni-Komplexen **8a**, **12a** und **17c** durchgeführt. Im Co-Sandwichkomplex **8a** (Abb. 1) kann aufgrund der Lage der CH_3 -Gruppe an C4 eine C-H-Co-Bindung ausgeschlossen werden. Das H-Atom an C4 befindet sich auf der dem Cobaltatom abgewandten Seite des Heterocyclus. Das Molekül enthält eine kristallographische Spiegelebene durch die Atome Co, C4, C7 und C1. Anhand der vorliegenden Daten ist es nicht möglich zu entscheiden, ob das Wasserstoffatom H4 auf der Spiegelebene liegt und an einer H-C-Co-Bindung teilnimmt oder aber fehlgeordnet ist und somit C-H-B-Brücken bildet. Einige Anzeichen lassen die zweite Möglichkeit wahrscheinlicher erscheinen. Die Geometrie um C4 des 2,3-Dihydro-1,3-diborol-Rings im Co-Komplex unterscheidet sich erwartungsgemäß von der des 2,3-Dihydro-1,3-diboroly-Rings im Nickel-Sandwichkomplex **2a**: C4-B5 ist mit 1.63 \AA beträchtlich länger als die B-C-Bindung in **2a** (1.55 \AA).

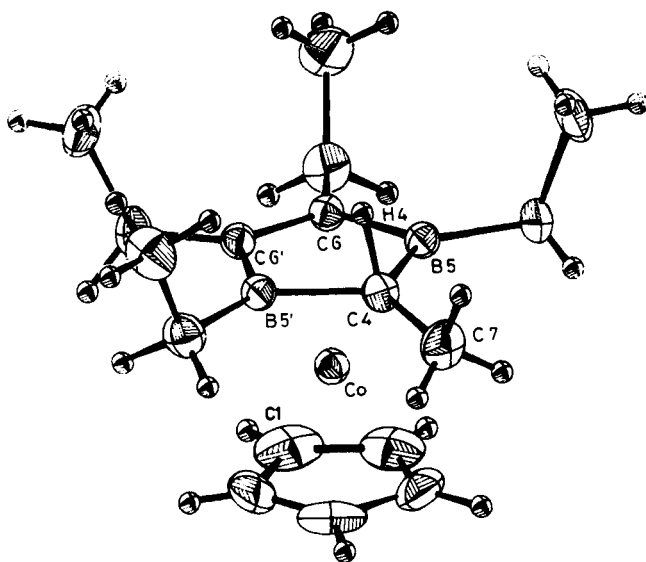


Abb. 1. Struktur des Cobalt-Sandwichkomplexes **8a** im Kristall [3, 22].

Der Eisen-Sandwichkomplex **12a** zeigt eine ähnliche Struktur wie **8a**, jedoch ohne die durch die Spiegelebene verursachte Unsicherheit der Lage des Wasserstoffatoms. H6 ist fehlgeordnet und besetzt oberhalb der Ringebene zwei unabhängige Positionen, die eine Wechselwirkung mit jeweils einem der beiden Boratome ermöglichen (Abb. 2). Unter der Annahme einer Fehlordnung für H4 im Co-Sandwichkomplex **8a** weisen beide Strukturen 3z2e-Bindungen C-H-B auf.

Die C-H- und B-H-Bindungslängen betragen für **8a** 0.93 bzw. 1.36 \AA , für **12a** 1.08 und 1.12 bzw. 1.55 und 1.44 \AA . Zur exakten Lokalisierung von H6 wurde eine Neutronenstrukturuntersuchung an **12a** durchgeführt^[30]. Mit den Daten konnte jedoch die Struktur nicht vollständig verfeinert werden. Eine kombinierte Strukturverfeinerung mit den Intensitätsdaten der Röntgen- und Neutronenbeugung bestätigt das Ergebnis der Röntgen-Strukturanalyse. Die Position aller H-Atome wurde zuverlässiger bestimmt. Der Wasserstoff ist fehlgeordnet und bildet

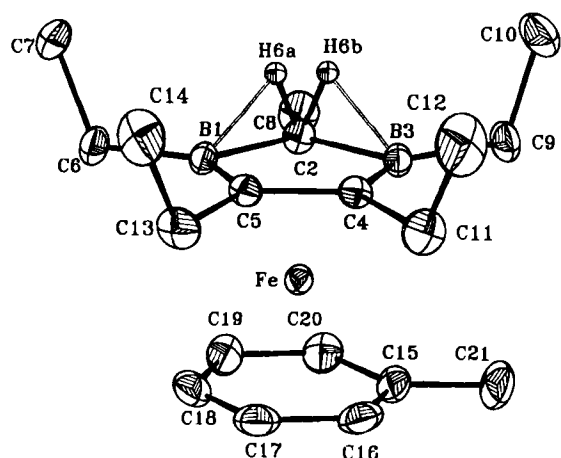


Abb. 2. Struktur des Eisen-Sandwichkomplexes **12a** im Kristall [23, 30]. Der axiale Wasserstoff H6 an C2 ist fehlgeordnet (H6a, H6b), er bildet asymmetrische C–H–B-Brücken (siehe Abb. 3).

asymmetrische C–H–B-Brücken zu beiden Boratomen (Abb. 3).

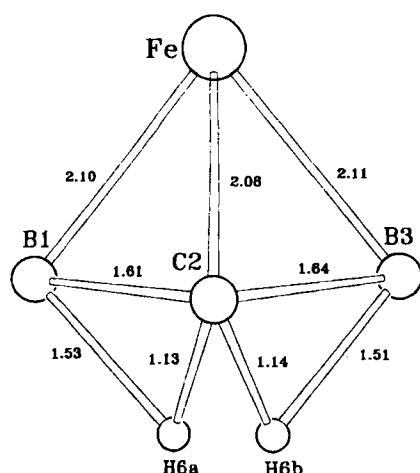


Abb. 3. Ausschnitt aus der Struktur des Eisen-Sandwichkomplexes **12a** (siehe Abb. 2). Bindungslängen [Å].

Im Nickel-Sandwichkomplex **17c** (Abb. 4) konnten durch eine Röntgen-Strukturanalyse die Positionen der äquatorialen Wasserstoffatome (H4) gefunden werden, jedoch nicht die der axialen Wasserstoffatome. Daß es sich

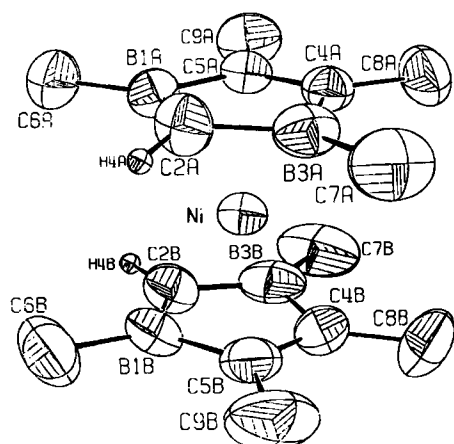


Abb. 4. Struktur des Nickel-Sandwichkomplexes **17c** im Kristall. Die axialen Wasserstoffatome an C2A und C2B wurden nicht gefunden [29, 62].

bei **17** um Nickel(0)-Komplexe mit zwei 2,3-Dihydro-1,3-diborol-Ringen handelt, geht aus der *gauche*-Konformation beider Ringe zueinander sowie aus den NMR- und MS-Daten hervor. Wir nehmen an, daß in **17** ebenfalls C–H–B-Brücken mit 3z2e-Bindungen vorliegen.

Die exakte Position des Methylen-Wasserstoffatoms in den vorgestellten Komplexen ist somit bis auf den Fe-Sandwichkomplex **12a** nicht sicher bestimmt. Auf der Basis der vorliegenden Daten nehmen wir an, daß der axiale Wasserstoff in den Komplexen jeweils eine C–H–B-Bindung eingeht.

Um den elektronischen Ursprung der Deformation der Liganden **1** in den Komplexen **8** zu ergründen, haben Hoffmann, Böhm et al.^[3] MO-Studien (EH und INDO) durchgeführt. Beide Methoden ergeben für die Gleichgewichtsgeometrie ein Grenzorbinale mit starker Lokalisierung an Co–C4–H4 (3z-Bindung). Diese Kopplung zwischen Co und C4 führt zu einer Schwächung der C4–H4-Bindung. Die Natur der Co–C–H-Wechselwirkung verändert sich geringfügig bei Bildung der C–H–B-Brücke. Am Kohlenstoffatom wird die LCAO-Amplitude reduziert, während der Koeffizient am Bor sich vergrößert. Das Grenzorbinale entsteht durch eine 3d_{xz}/3d_{yz}-Linearkombination am Metall und Anteilen von C, B und H. Beide Mehrzentrenwechselwirkungen sind topologisch nahe verwandt, da Co und H4 durch Fragmentorbitale des Liganden gekoppelt sind.

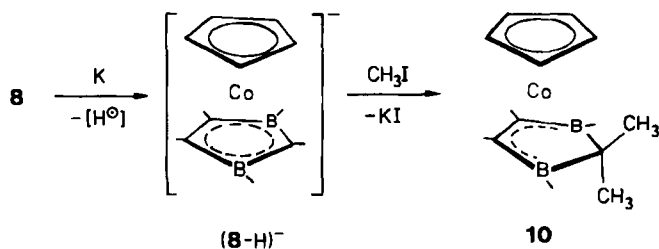
6. Reaktivität der Komplexe

Die Pentakoordination am Methylenkohlenstoffatom und die C–H–B-Dreizentrenbindung in den Komplexen bewirken eine erhöhte C–H-Reaktivität, die präparativ vielseitig nutzbar ist. Zwei Reaktionstypen sind zu unterscheiden: Bildung von Sandwich-Anionen und deren Umsetzung mit MX₂ oder RX und die direkte Umsetzung der Neutralkomplexe. Im folgenden werden charakteristische Reaktionen der Cobalt-, Nickel- und Platin-Sandwichverbindungen vorgestellt.

6.1. Deprotonierung

Deprotonierung von **8** mit Kalium in THF führt zu einem gelben, extrem luftempfindlichen Anion^[3], in dem die B-Atome stärker abgeschirmt sind ($\delta(^{11}\text{B}) = 19$). Mit Methyljodid entsteht der violette Komplex **10d**, dessen ¹¹B-NMR-Signal um $\Delta\delta = 15$ im Vergleich zu dem von **8a** tiefelfdverschoben ist. Daraus schließen wir auf eine nichtparallele Anordnung der beiden Ringe, hervorgerufen durch den sterischen Einfluß der zweiten Methylgruppe. Durch Deuterierung der Methylgruppen konnte geklärt werden, daß keine C–H–Co-Bindung vorliegt. Am deprotonierten **8b** gelingt die sukzessive Einführung von zwei CH₂D-Gruppen^[20]. Im ¹H-NMR-Spektrum erscheint eine CH₂D-Gruppe infolge D-H-Kopplung als Triplett ($J = 1.8$ Hz, $\delta = 0.35$), die andere als nichtaufgelöstes Signal ($\delta = -0.14$), das wir der *exo*-Position zuordnen. Es tritt kein Isotopeneffekt in der chemischen Verschiebung der Bis(CH₂D)-Verbindung auf, was gegen einen agostischen Wasserstoff (Co–H–CHD) spricht. Im Gegensatz zu den 18VE-Komplexen **8a,b** lassen sich die davon abgeleiteten

Dimethylverbindungen **10d,e** bei 1.38 V reversibel elektrochemisch reduzieren^[31] (Schema 13).

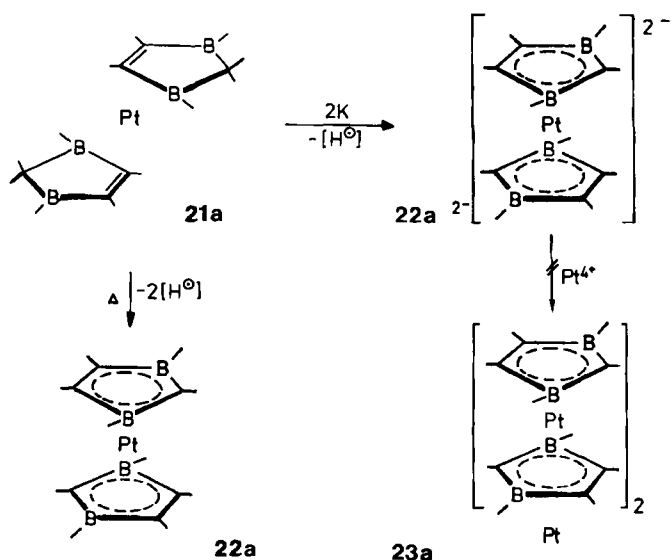


Schema 13. Deprotonierung des Sandwichkomplexes **8** zum Anion $(8-H)^-$ und dessen Umsetzung mit CH_3I zu **10** [3, 20].

Bei der Umsetzung des Anions von **8b** mit Methyljodid entsteht die gelbe Cobalhydrid-Verbindung **9f**, die sich durch H-Wanderung in **8f** umlagert. Die Bildung von **9f** sehen wir als Beweis eines elektrophilen Angriffs von CH_3I am Methylenatom in *exo*-Stellung an, da nur bei einem *exo*-Angriff **9f** entstehen kann^[20]. Durch Umsetzen der Kalium-Salze von **8a, b** mit Me_3SiCl konnte keine Silyl-Gruppe eingeführt werden, obwohl jeweils Kaliumchlorid entstand^[3]. Da die Edukte **8** stets zurückgewonnen werden, liegt es nahe, daß die primär gebildeten Me_3Si -Derivate von **8** zerfallen und die 17VE-Sandwichradikale durch Aufnahme eines Wasserstoffatoms aus dem Lösungsmittel in die diamagnetischen Komplexe **8** übergehen. Für die Bildung von **8a** aus **10d** nehmen wir einen analogen Reaktionsverlauf an^[20].

Die Nickel-Sandwichkomplexe **17** reagieren wie **8** mit Kalium; definierte Salze oder Produkte aus Umsetzungen mit Methyljodid konnten jedoch nicht erhalten werden. Versuche zur Eliminierung von Wasserstoff aus den 18VE-Komplexen **17** führten bei **17a** nicht zum 16VE-Sandwichkomplex, während sich bei **17b,c** der postulierte 16VE-Komplex mit dem Edukt unter Methylborandiyl-Abstraktion zu neuen Carbaboranyl-Nickel-Komplexen^[28] umsetzt, die in Abschnitt 6.6 beschrieben werden.

Die zu **17** analoge Pt-Verbindung **21a** läßt sich mit Kalium zum Dianion $22a^{2-}$ deprotonieren (Schema 14), des-

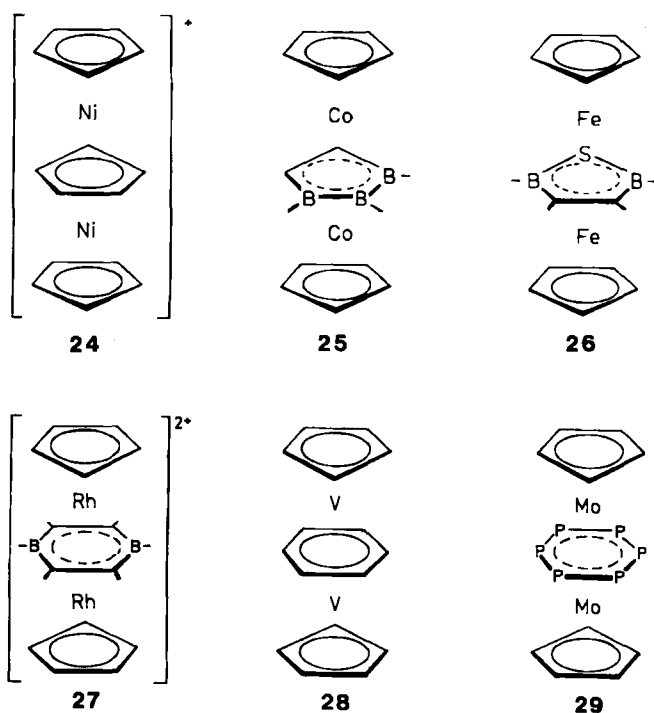


Schema 14. Deprotonierung des Platinkomplexes **21a** zum Dianion $22a^{2-}$ und Dehydrierung von **21a** zum Sandwichkomplex **23a** [19, 32].

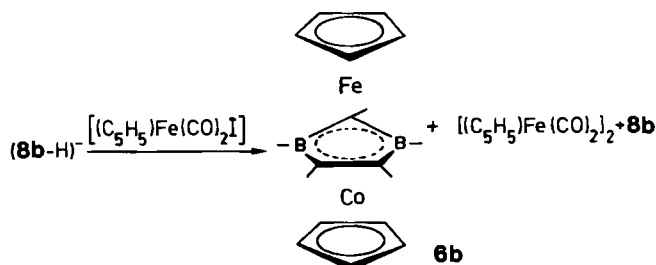
sen ^{11}B -NMR-Signal um $\Delta\delta = 34$ gegenüber dem von **21a** ($\delta = 58$) hochfeldverschoben ist. Reaktion von $22a^{2-}$ mit Pt^{4+} gibt nicht den Tetradecker **23a**, sondern den Sandwichkomplex **22a**, der auch direkt aus **21a** unter Wasserstoff-Eliminierung in siedendem Benzol erhalten wird^[32]. Der Übergang von 22^{2-} nach **22** verläuft über das ESR-spektroskopisch nachweisbare Radikalanion $22^{\bullet-}$ (Schema 14).

6.2. Bildung von Zweikernkomplexen

Bei bifacialer Komplexbildung wirkt **1** stets als 3e-Donor. Aus **1** und den Komplexfragmenten $M(C_5H_5)$ ($M = Fe, Co, Ni$) (13 bis 15 VE) entstehen die Tripeldecker-Sandwichkomplexe **3-7**. Mit 33 bis 29 VE zeigt diese komplette Serie die nach dem MO-Schema^[33] erwarteten magnetischen Eigenschaften und strukturellen Veränderungen beim Übergang vom diamagnetischen **6** (30 VE) zum paramagnetischen Dinickelkomplex **3** (33 VE). Durch Reduktion des grünen **3** mit Kalium entsteht das rote diamagnetische Anion 3^- , das isoelektronisch mit dem von *Werner* und *Salzer*^[34,35] hergestellten ersten Tripeldecker-Sandwichkomplex **24** ist. Die maximale Zahl von VE bei Tripeldeckern ist 34, und die günstige, den 18 VE bei Einkernkomplexen entsprechende Zahl ist 30 VE. Beispiele hierfür sind **6**, der von *Grimes* et al.^[36] synthetisierte 1,2,3-Triboracyclopentenkomplex **25** und das 1,2,4-Isomer, der 2,5-Dihydro-1,2,5-thiadiborol-Komplex^[37] **26** sowie der von *Herberich, Huttner* et al.^[38] beschriebene μ -1,4-Diboracyclohexadien-Komplex **27**. *Jonas, Krüger* et al.^[39] berichteten über den Tripeldecker **28**, den ersten Komplex mit C_6H_6 als Brückenligand. Für diesen 26 VE-Zweikernkomplex liegen EH-MO-Rechnungen und PE-Daten vor, nach denen **28** vier ungepaarte Elektronen aufweist^[40]. Kürzlich gelang *Scherer* et al.^[41] die Synthese des ungewöhnlichen 28VE-Tripeldecker-Sandwichkomplexes **29**, in dem das im freien Zustand unbekannte Hexaphosphabenzol P_6 als π^6 -Aren wirkt (siehe Aufsatz auf S. 905 ff.).

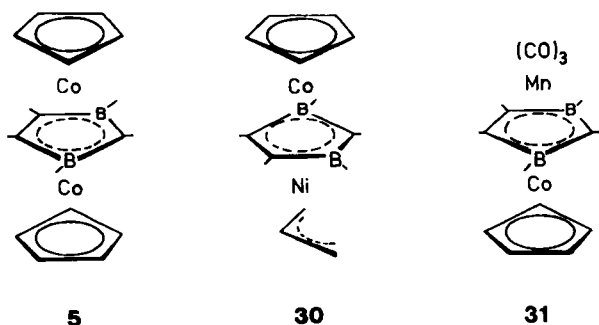


Zur Herstellung von Tripeldeckerkomplexen haben wir den Co-Sandwichkomplex **8** sowie deprotoniertes **8** eingesetzt. Bei der Umsetzung des Anions mit $[(C_5H_5)Fe(CO)_2I]$ tritt eine Redox-Reaktion ein, wobei neben **8b** (50%) nur wenig **6b** entsteht^[12], vermutlich wegen der ungünstigen sterischen Verhältnisse der $(C_5H_5)Fe(CO)_2$ -Gruppe. Bevorzugt läuft die Redox-Reaktion unter Bildung von $[(C_5H_5)Fe(CO)_2]_2$ ab (Schema 15). Setzt man dagegen $(8b-H)^-$ mit $FeCl_2$ in Anwesenheit von $C_5H_5^-$ um, so entsteht **6b** in 68% Ausbeute.



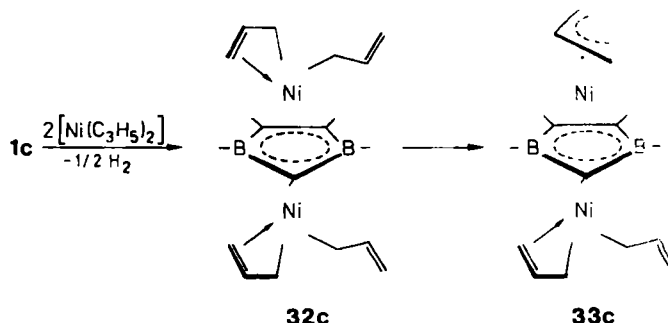
Schema 15. Umsetzung des Anions $(8b-H)^-$ mit $[(C_5H_5)Fe(CO)_2I]$ zum Tripeldecker-Sandwichkomplex **6b** [3].

Alternativ zu den Umsetzungen von Ionen lassen sich durch direkte Reaktionen von **8** mit Komplexverbindungen Tripeldecker synthetisieren. Allerdings können bei erhöhten Reaktionstemperaturen aus den Edukten **8** die Tripeldecker **5** sowie die entsprechenden Tetradecker-Sandwichkomplexe **41** (vgl. Schema 18) entstehen. Die Umsetzung von **8b** mit $[(C_5H_5)Fe(C_8H_{12})]^{[42]}$ liefert **6b** (28%), den Tetradecker-Sandwichkomplex **40b** und Ferrocen. Wesentlich günstiger verlaufen die Aufstockungen von **8b** mit $[(C_5H_5)Co(C_2H_4)_2]$, $[Ni(C_3H_5)_2]$ und $Mn_2(CO)_{10}$ zu den Zweikernkomplexen **5b**^[12], **30b**^[29,43] bzw. **31b**^[3] in Ausbeuten von 54, 96 bzw. 80%. Somit führt die Substitution des axialen Wasserstoffatoms in **8** durch die 13VE-Komplexfragmente $Fe(C_5H_5)$, $Ni(C_3H_5)_2$ und $Mn(CO)_3$ zu den diamagnetischen 30VE-Tripeldeckern **6**, **30** bzw. **31**. Mit dem 14VE-Fragment $Co(C_5H_5)$ entstehen die paramagnetischen Komplexe **5**. Dies beweist, daß bei der Umsetzung von $[(C_5H_5)Co(CO)_2]$ mit **1a** zu **5a** in der Tat der Sandwichkomplex **8a** als Zwischenprodukt auftritt^[12].



Die leichte Bildung und hohe Reaktivität von **30b** machen diesen Allyltripeldecker zu einem wertvollen Edukt^[43] für Oligodeckerkomplexe. Weitere Allylkomplexe mit Tripeldecker-Anordnung werden durch Umsetzung von $[Ni(C_3H_5)_2]$ und **1b,c** im Verhältnis 2 : 1 bei tiefen Temperaturen erhalten^[29]. Wir nehmen an, daß zunächst

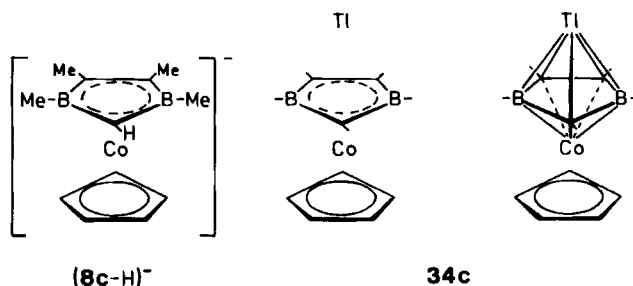
die Tetraallyltripeldecker **32b,c** (31 VE) entstehen, die Allyl eliminieren (Schema 16). Das diamagnetische **33c** zeigt im 1H -NMR-Spektrum nur zwei verschiedene Allylgruppen, da die η^1 - und η^3 -Liganden sich rasch ineinander umwandeln. **33c** zeichnet sich durch relativ leichte Dissoziation aus. Das freigesetzte $[Ni(C_3H_5)_2]$ kann im Vakuum entfernt werden, und der verbleibende $[(C_3H_5)Ni(1,3-diborolyl)]$ -Komplex polykondensiert unter Hexadien-Austritt (siehe Abschnitt 6.7).



Schema 16. Herstellung des Tris(allyl)(μ -2,3-dihydro-1,3-diborolyl)dinickel-Komplexes **33c** aus **1c** und Bis(allyl)nickel [29].

Eine weitere Zweikern-Verbindungsklasse entsteht bei Aufstockung eines bifunktionellen Acceptor-Sandwichkomplexes mit einem $M(C_5H_5)$ -Fragment (siehe Abschnitt 6.3).

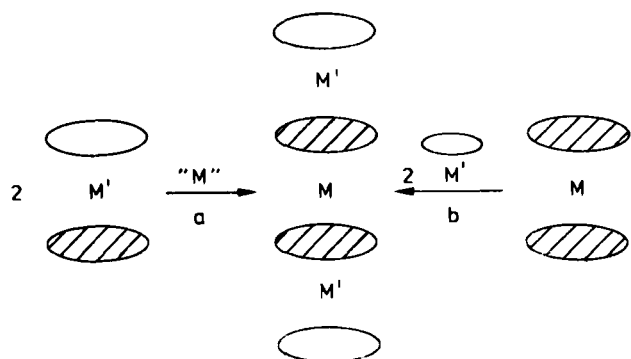
Da es nicht gelang, die Kalium-Salze von **8** zu charakterisieren, haben wir die stabileren Tl^I -Verbindungen untersucht. **8c** reagiert mit $Tl(C_5H_5)$ zum Zweikernkomplex **34c**, der in Lösung und im Kristall als molekulare Einheit^[44] vorliegt. Obwohl $C_5H_5^-$ und die Heterocycluseite des Anions $(8c-H)^-$ isolobal sind, weist **34c** nicht die poly-



mere Zickzackstruktur von $Tl(C_5H_5)$ auf^[45], sondern eine Kopf-Schwanz-Anordnung der diskreten Moleküle ohne intermolekulare Kontakte. Die Bindung in diesem Komplex mit einem aufgesetzten Tl -Atom läßt sich auch mit den Wade-Regeln^[46] als siebenatomiger *closo*-Cluster C_3B_2CoTl beschreiben, in dem die benötigten $2n+2=16$ Gerüstelektronen von Kohlenstoff ($3 \cdot 3e$), Bor ($2 \cdot 2e$), Cobalt ($2e$) und Thallium ($1e$) geliefert werden.

6.3. Bildung von Dreikernkomplexen

Sandwichkomplexe mit aciden C-H-Gruppen eignen sich zur Synthese von Tetradeckerkomplexen^[47]. In Schema 17 beschreibt der Weg a die Kupplung zweier Sandwicheinheiten durch ein zentrales Metall; bei b geht man vom zentralen Sandwich aus, das mit zwei $M(C_5H_5)$ -Komplexfragmenten aufgestockt wird.

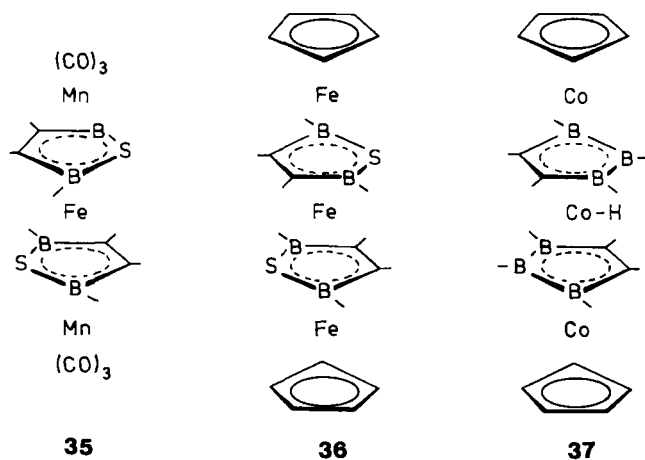


Schema 17. Bildung von Tetradecker-Sandwichkomplexen durch a) Reaktion von zwei Acceptor-Sandwichkomplexen mit einem Metall und b) beidseitige Aufstockung eines Acceptor-Sandwichkomplexes mit $M'(C_5H_5)$ -Komplex-Fragmenten [19, 58].

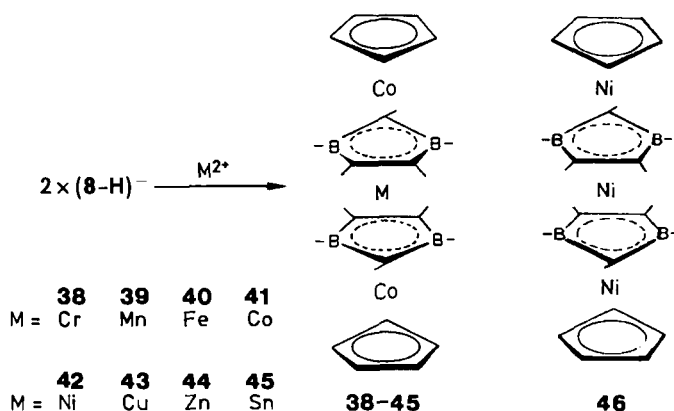
In der Reihe der Tripeldeckerkomplexe sind Beispiele mit 26 und 28 bis 34 VE bekannt; Tetradecker haben 36 bis 46 VE. Die maximale Zahl ergibt sich aus der Kombination von zwei 18VE-Sandwichkomplexen mit einem d^{10} -Metall nach Weg a; die günstige Zahl von 42 VE wird ausgehend von 18 über 30 VE erreicht, indem in Ferrocen zwei 12VE-Stockwerke (Brückenligand + Metall) formal eingebaut werden. 36VE-Dreikernkomplexe sollten mit Beryllium oder Magnesium als Zentralmetall herstellbar sein.

Eine alternative Betrachtung zur Ermittlung der VE-Zahl beschreibt Weg b. Ausgehend von einem 16VE-Sandwichkomplex mit zwei potentiellen Acceptorliganden führt ein doppelter Anbau des 15VE-Fragments $Ni(C_5H_5)$ zum 46VE-Komplex. Eine analoge Umsetzung des 18VE-Komplexes Bis(2,5-dihydro-1,2,5-thiadiborol)nickel ergab nicht den 48VE-Tetradecker $[(C_5H_5)Ni(C_2B_2S)]_2Ni$, sondern infolge Ligandenaustauschs^[51] den 19VE-Komplex $[(C_5H_5)Ni(C_2B_2S)]$.

Die ersten strukturell abgesicherten Dreikernkomplexe **35**^[52a] und **36**^[52b] enthalten zwei 2,5-Dihydro-1,2,5-thiadiborol-Liganden als 4e-Donoren. Während der Tetradeckerkomplex **35** nur in geringer Ausbeute anfällt, läßt sich der Tetradecker-Sandwichkomplex **36** in mehreren Schritten aus dem 2,5-Dihydro-1,2,5-thiadiborol und $[(C_5H_5)Fe(C_8H_{12})_2Zn]$ ^[42] gut herstellen. Grimes^[48] berichtete über den Dreikernkomplex **37**, der am zentralen Cobalt ein Wasserstoffatom trägt. Die Komplexe **35**–**37** haben jeweils 42 VE.



Wie in den Abschnitten 6.1 und 6.2 gezeigt, verlaufen Umsetzungen der Anionen von **8** mit Me_3SiCl und $[(C_5H_5)Fe(CO)_2I]$ nicht bzw. nur in schlechten Ausbeuten zu den gewünschten Produkten. Dagegen reagieren die Anionen von **8** mit Metall-Ionen in hohen Ausbeuten zu den entsprechenden Tetradecker-Sandwichkomplexen **38**–**44**^[3, 19, 53] (Schema 18).



Schema 18. Herstellung der Tetradecker-Sandwichkomplexe **38**–**45** durch Umsetzung des deprotonierten Cobalt-Sandwichkomplexes **8** mit Metall-Ionen [19, 53].

Auf diese Weise entstehen mit Ausnahme der Zn-Verbindung **44** paramagnetische Komplexe; die magnetischen Daten von **38**–**41** sind mit high-spin-Konfigurationen in Einklang. Aus den Röntgen-Strukturanalysen von **38b**–**44b** geht hervor, daß die Geometrie der Co-Sandwich-einheiten in allen Komplexen gleich ist, und daß die 2,3-Dihydro-1,3-diboroly-Ringe antiperiplanar angeordnet sind^[3, 19, 53]. Die Abstände (C_2B_2C) –Metall korrelieren mit den Shannon-Prewitt-Ionenradien für oktaedrisch koordinierte M^{2+} -Ionen^[54]: Es werden maximale Abstände bei den Zentralmetallen $M=Mn$ und Zn sowie der minimale Abstand bei $M=Ni$ gefunden. Das Metallatom M ist jeweils aus der Lage über dem Centroid des Heterocyclus

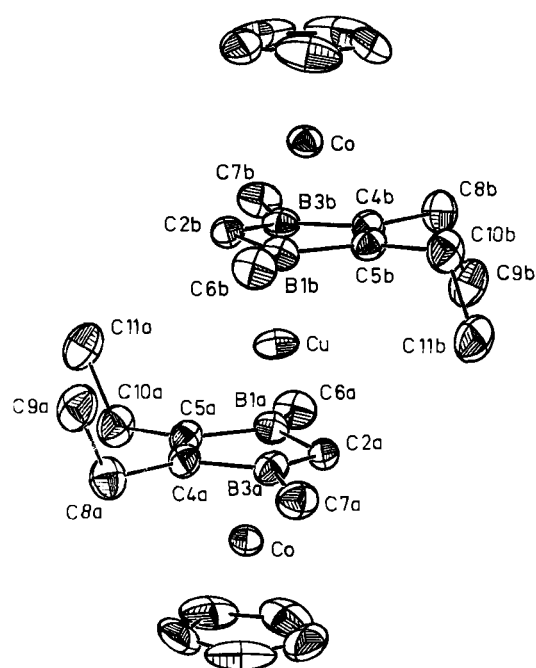


Abb. 5. Struktur des Tetradecker-Sandwichkomplexes **43b** im Kristall [19].

heraus verschoben. Diese Translation (Slip Δ) erfolgt entlang des Vektors Ringcentroid–C2 in Richtung auf C2 (Abb. 5). Abbildung 6 zeigt den Gang der Strukturparameter d , r und Δ bei **38b–44b** sowie die Ionenradien der sechsfach koordinierten Metall-Ionen Cr^{2+} – Zn^{2+} . Für den Slip sind in erster Linie elektronische Gründe verantwortlich.

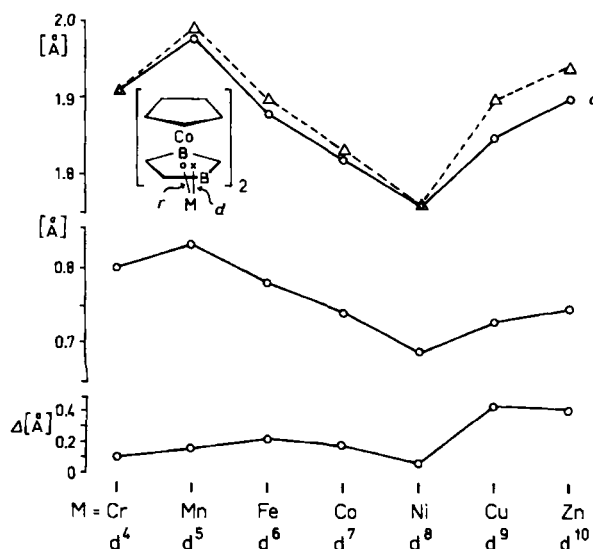


Abb. 6. Oben: Gang der Abstände (r , d) Zentralmetall (M)–Brückenligand ($(1b-H)^-$) in den Tetradecker-Sandwichkomplexen **38b–44b**. Mitte: Ionenradien von high-spin- M^{2+} -Ionen. Unten: Slip Δ in **38b–44b** [19].

Durch Reduktion des NiCo-Tripeldecker **4a** mit Kalium hatten wir erstmals den CoNiCo-Tetradecker **42a** erhalten^[53], der mit Kalium über das diamagnetische Dianion (46 VE) in Nickel und das Sandwichanion ($8a-H$)⁻ gespalten wird. Die Umsetzung von ($8b-H$)⁻ mit SnCl_2 führt zu dem Stannocen-Analogon **45b** (Abb. 7), dem ersten „gebogenen“ Tetradecker-Sandwichkomplex, mit Knickwinkeln von 112 und 114°^[55]. **45b** entsteht auch aus **8b** und Stannocen unter Freisetzung von Cyclopentadien, was erneut die Acidität des axialen Wasserstoff in **8b** beweist.

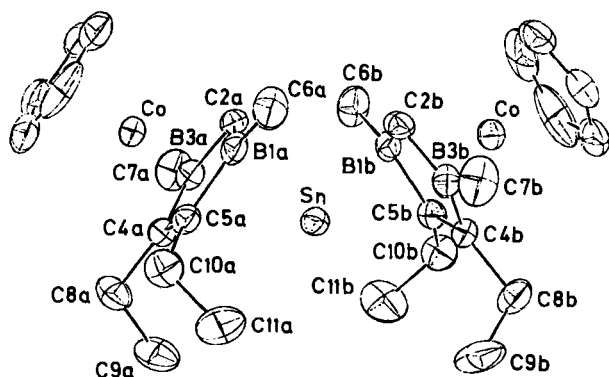
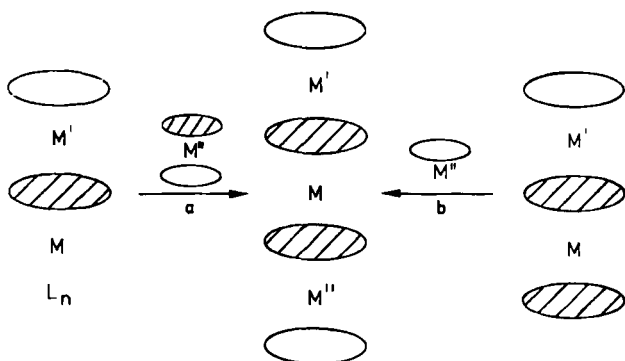


Abb. 7. Struktur des geknickten Tetradecker-Sandwichkomplexes **45b** im Kristall [55].

Diamagnetische 46VE-Tetradeckerkomplexe **46** mit drei Nickelatomen erhält man aus den Anionen der Nickelsandwichkomplexe **2a,b** und NiBr_2 sowie durch Umset-

zung von **2b** mit $[\text{H}_2\text{AlOCMe}_3]^{[56,57]}$. Die Herstellung eines CoNiNi-Tetradeckers (**47**) aus **53** gelang nicht^[59].

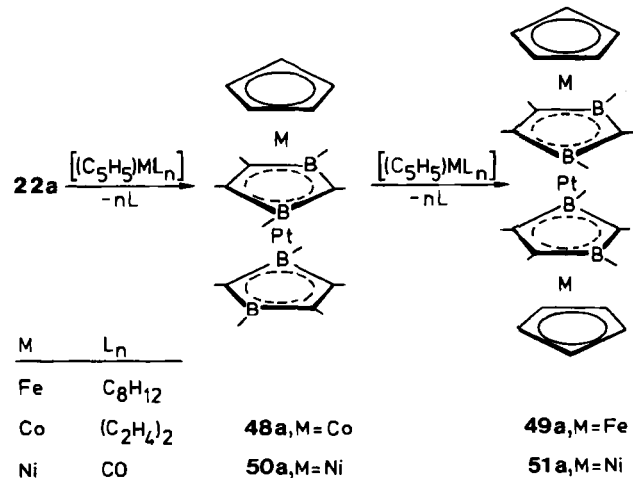
Der alternative Syntheseweg b (Schema 17, 19) geht von Komplexen mit zwei Acceptorliganden aus, die mit $\text{M}(\text{C}_5\text{H}_5)$ -Fragmenten im ersten Schritt zum unsymmetrischen Tripeldecker aufgestockt werden und dann zum Tetradecker reagieren.



Schema 19. Bildung von Tetradecker-Sandwichkomplexen durch a) Reaktion eines Tripeldeckers mit einem Sandwichkomplex und b) Aufstockung eines Tripeldecker-Sandwichkomplexes mit einem Cyclopentadienylmetall-Komplexfragment [19].

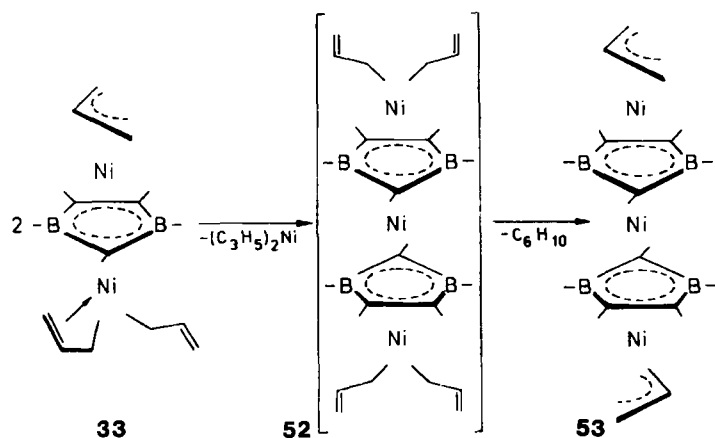
Aus dem Platinsandwichkomplex **22a**, erhalten durch Wasserstoff-Eliminierung aus dem Dihydrokomplex **21a** und $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{C}_8\text{H}_{12})]$, wird der FePtFe-Tetradecker **49a** gebildet, während die Reaktion mit $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ auf der Stufe des unsymmetrischen Tripeldeckers **48a** stehen bleibt^[58]. Dagegen lassen sich bei der Aufstockung mit $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{CO})]_2$ sowohl der Tripeldecker **50a** (31 VE) als auch der Tetradecker **51a** isolieren (Schema 20). NMR-Untersuchungen an den diamagnetischen Komplexen **48a** (30 VE), **49a** (42 VE) und **51a** (46 VE) sprechen für hochsymmetrische Konformationen oder freie Rotation der Liganden. Die Röntgen-Strukturanalysen ergaben eine anti-periplanare Anordnung der Heterocyclen in **48a** und **50a**; in den Tetradeckern **49a** und **51a** wurde erstmals eine synclinal Konformation gefunden^[58].

Einen weiteren Zugang zu Dreikernkomplexen ermöglicht die Umsetzung des Allyltripeldeckers **30** mit dem Co-



Schema 20. Aufstockung des Platinsandwichkomplexes **22a**, erhalten aus **21a** durch Wasserstoffeliminierung, mit $\text{M}(\text{C}_5\text{H}_5)$ -Komplexfragmenten zu den Tripeldecker-Sandwichkomplexen **48a** und **50a** sowie zu den Tetradecker-Sandwichkomplexen **49a** und **51a** [58].

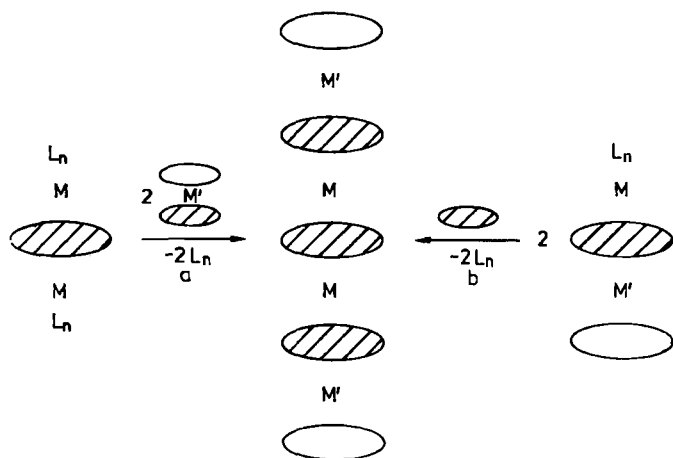
Sandwichkomplex **8** (Schema 19a). Unter Propeneliminierung entsteht der CoNiCo-Tetradeccker **42**^[59]. Die bisher beschriebenen Tetradeccker-Sandwichkomplexe **38–44** und **46** mit 40–46 VE tragen jeweils terminale C₅H₅-Liganden, die einen weiteren Anbau von Komplexfragmenten nicht zulassen. Ein formaler Ersatz des Cyclopentadienyl- durch den Allylliganden führt zu reaktiven Komplexen, mit denen die Synthese von Oligodeckerkomplexen gelingt. Durch Umsetzung von Bis(allyl)nickel mit **1** in siedendem Toluol entstehen tieffarbige Produkte, aus denen sich die roten Tetradecckerkomplexe **53** in 4–15% Ausbeute isolieren lassen^[60]. Als Hauptprodukte treten höhere, mittels MS nachweisbare, aber noch nicht getrennte Oligodecker auf^[29]. Sie werden wahrscheinlich über den Tris(allyl)tripeldecker **33** und den Tetrakis(allyl)-Dreikernkomplex **52**, der unter Hexadieneliminierung zu **53** reagiert, gebildet (Schema 21).



Schema 21. Umwandlung des Dinickelkomplexes **33** in den Tetradecckerkomplex **53** [29].

6.4. Bildung von Vierkernkomplexen

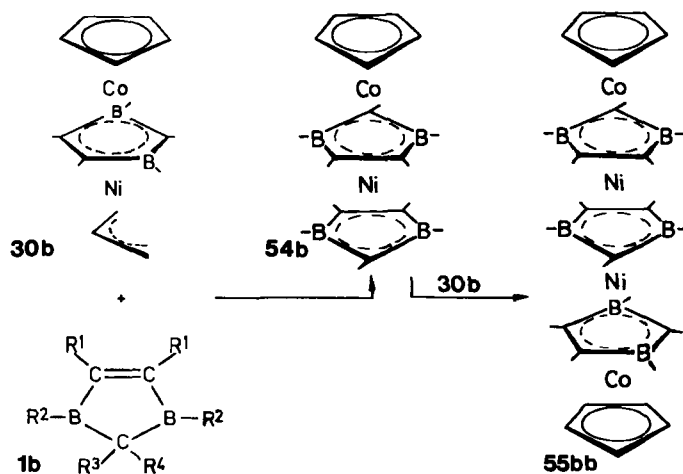
Die bisher beschriebenen Reaktionen der C–H-aciden Sandwichverbindungen zeigen klar ihr Synthesepotential auf. Eines unserer Ziele ist ihre Verwendung zur Konstruktion von Polydecker-Sandwichkomplexen, von denen interessante anisotrope Eigenschaften zu erwarten sind. In den Pentadecker-Komplexen (Schema 22) liegt nun erst-



Schema 22. Bildung von Pentadecker-Sandwichkomplexen durch Umsetzung a) eines Tripeldeckers mit zwei Sandwichkomplexen und b) zweier Tripeldecker mit einem Heterocyclen [29].

mals ein Stockwerk M(C₂B₂C) vor, das zwei analoge Einheiten als Nachbarn hat. Solche Systeme können über reaktive Tripeldecker auf den Wegen a und b aufgebaut werden (Schema 22).

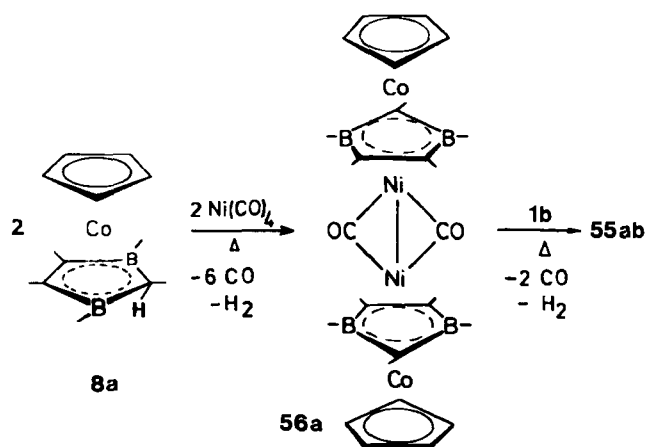
Ausgehend vom unsymmetrischen Tripeldecker **30b** bildet sich mit dem Liganden **1b** zunächst der Tripeldecker-Sandwichkomplex **54b**, der im Gegensatz zu der analogen PtCo-Verbindung **48a** reaktiv ist und mit weiterem Edukt den Pentadecker-Sandwichkomplex **55bb** ergibt (Schema 23). Als Hauptprodukt entsteht aus **30b** der Tetradeccker **42b**^[29].



Schema 23. Reaktion des Heterocyclen **1b** mit dem Tripeldecker **30b** zum Tripeldecker-Sandwichkomplex **54b** und dessen Aufstockung mit **30b** zum Pentadecker-Sandwichkomplex **55bb** [29].

Erstmals wurde der Pentadecker **55ab** in 45% Ausbeute durch Umsetzung des Vierkernkomplexes **56a** mit dem Liganden **1b** erhalten^[61]. Zunächst wird der CO-Komplex **56a** gespalten und der unsymmetrische Tripeldecker **54ab** gebildet, der als Nebenprodukt in 7% Ausbeute isoliert wird. Durch Aufstockung mit dem aus **56a** durch CO-Eliminierung gebildeten (C₅H₅)Co(C₂B₂C)Ni-Fragment entsteht dann der Pentadecker-Sandwichkomplex **55ab** mit **1b** als Zentralligand (Schema 24).

Die rotvioioletten Komplexe **55** sind mit 57 VE paramagnetisch, sie lassen sich mit Kalium zum diamagnetischen Anion **55⁻** reduzieren. Die ¹H-NMR-Spektren des redu-



Schema 24. Umsetzung des Sandwichkomplexes **8a** mit Ni(CO)₄ zum Vierkernkomplex **56a** und dessen Reaktion mit **1b** zum Pentadecker-Sandwichkomplex **55ab** [61].

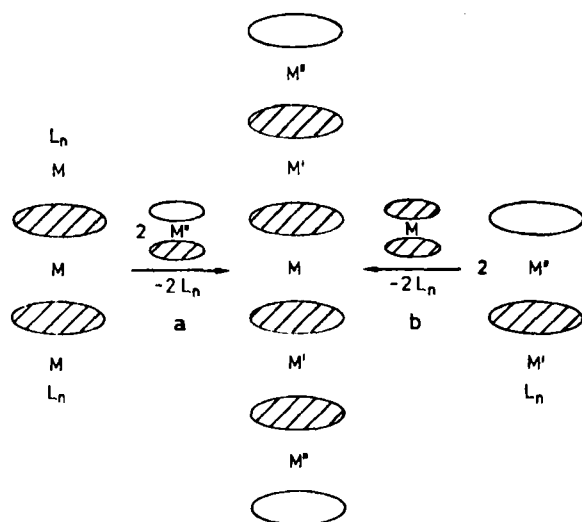
zierten **55** und der Gemische von **55/55**⁻ sind völlig analog denen des Tripeldecker-Paares **3/3**⁻ (33/34 VE), jedoch bleiben bei **55/55**⁻ die äußeren Liganden (C₅H₅) in **55** nahezu unbeeinflusst vom Paramagnetismus. Den Beweis für das Vorliegen der Pentadecker-Sandwichanordnung lieferte die Röntgen-Strukturanalyse vom Komplex **55ab**, in dem zwei benachbarte C₂B₂C-Liganden um 180° gegeneinander verdreht sind, der dritte ist um ca. 70° gedreht (Schema 23)^[61].

Die Bildung des Carbonylkompleses **56a** ($\nu_{\text{CO}} = 1852 \text{ cm}^{-1}$) aus **8a** und Ni(CO)₄ ist ein weiteres Beispiel für die Isolobalanalogie und chemische Verwandtschaft zwischen **8a** und Cyclopentadien. Formal entsteht **56a** durch Einschiebung des 12VE-Stockwerks Co(C₂B₂C) in die (C₅H₅)–Ni-Bindung von [(C₅H₅)NiCO]₂.

Entscheidend für den Aufbau von **56** ist die sterische Wirkung des Liganden **1**, der bei **1a** die Bildung ermöglicht, bei **1b** aber zum CoNiCo-Tetradeccker **42b** führt.

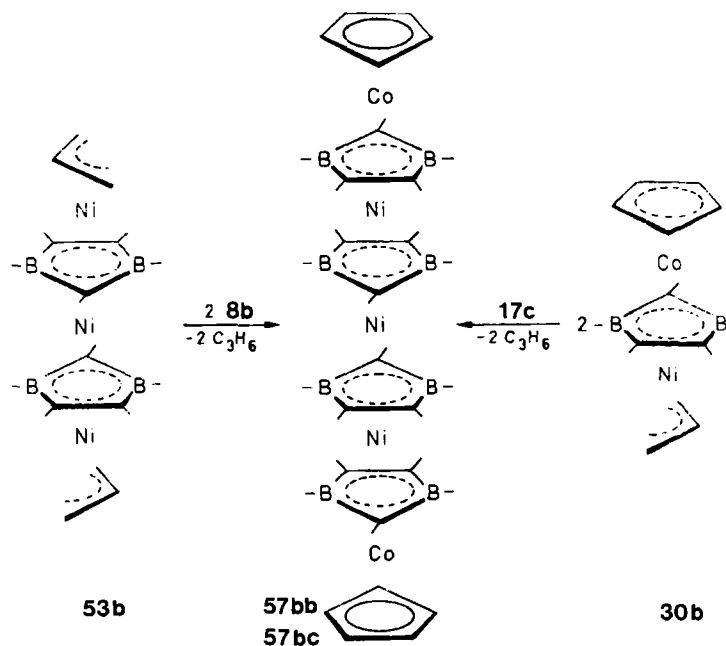
6.5. Bildung der ersten Hexadeckerkomplexe

Mit der Zunahme der Stockwerke steigt nicht nur die Zahl der Synthesemöglichkeiten für Oligodeckerkomplexe durch Kombination von Ein-, Zwei- und Dreikernkomplexen, sondern auch die Bildung von Nebenprodukten. Wir haben bisher zwei Wege untersucht, die in Schema 25 gezeigt sind. Ausgehend von reaktiven Tetradecckerkomplexen erscheint ein beidseitiger Anbau eines Sandwichkomplexes nach Weg a möglich. Weg b beschreibt die Konstruktion des Fünfkernkomplexes durch Verwendung der zentralen Sandwicheinheit, an die beidseitig ein Tripeldecker-Fragment anzufügen ist. Die Verknüpfung von Allylkomplex-Bausteinen mit den C–H-aciden Sandwichkomplexen **8** und **17** sollte jeweils unter Propeneliminierung verlaufen.



Schema 25. Bildung von Hexadecker-Sandwichkomplexen durch a) Reaktion eines Tetradecckers mit zwei Sandwichkomplexen und b) Aufstockung eines Sandwichkomplexes mit zwei Tripeldeckerkomplexen [43].

Durch Umsetzung des Allyltetradecckers **53b** mit dem Co-Sandwich **8b** in siedendem Mesitylen entsteht ein Substanzgemisch, aus dem durch Säulenchromatographie bei –20°C der rotviolette Hexadecker-Sandwichkomplex **57bb** in 7% Ausbeute isoliert wird (Schema 26)^[43]. Als Nebenprodukt fallen die paramagnetischen Tripel- und Tetradek-

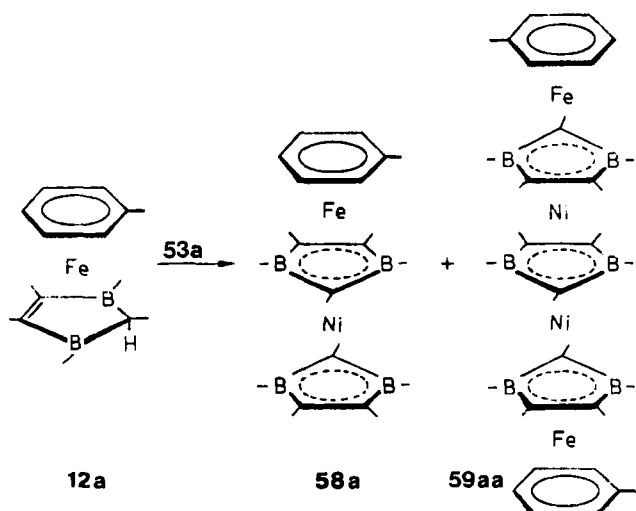


Schema 26. Synthese des Hexadecker-Sandwichkomplexes **57bb** aus dem Tetradeccker **53b** und dem Sandwichkomplex **8b** sowie **57bc** aus dem Tripeldecker **30b** und dem Sandwichkomplex **17c** [43].

cker **5b** bzw. **41b** an, deren Bildung aus der Umwandlung von **8b** bei den hohen Temperaturen resultiert. Weiterhin entsteht **42b** als Folge der Kupplung von **8b** mit Nickel. Der diamagnetische 70VE-Komplex **57bb** sublimiert bei 200°C/10⁻⁵ Torr. Seine Konstitution geht aus den MS- und NMR-Daten hervor.

Führt man die Umsetzung mit **53a** und **8a** durch, dann erhält man anstelle des Hexadeckers den Pentadecker **55aa**. Analog reagieren der Toluoleisen-Sandwichkomplex **12a** und **53a** nur zum Tripeldecker **58a** und zum Pentadecker **59aa**^[29] (Schema 27). Dies zeigt, daß die sterische Hinderung durch die vier Ethylgruppen in jedem Heterocyclus eine vierfache Stapelung des Liganden **1a** mit Metallen nicht ermöglicht.

Der zweite Weg zum Hexadecker verläuft über doppelte Aufstockung des Bis(2,3-dihydro-1,3-diborol)-nickel-Sandwichkomplexes **17c** mit dem Allyltetradeccker **30b** bei 160°C. Als Hauptprodukt (67%) wird der grüne Tetradek-

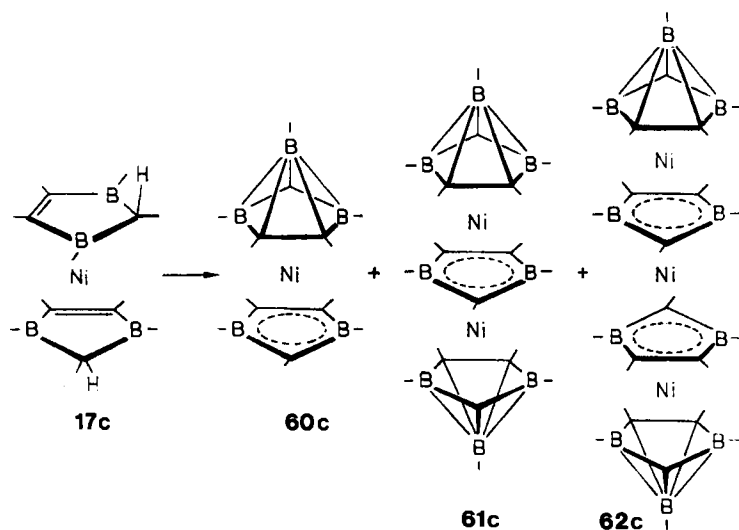


Schema 27. Bildung des Pentadecker-Sandwichkomplexes **59aa** aus dem Sandwichkomplex **12a** und dem Tetradeccker **53a** [29].

ker **42b** durch Reaktion von **30b** mit sich selbst erhalten; der Hexadecker **57bc** mit zwei verschiedenen Liganden fällt in 21% Ausbeute an. Kristalle von **57bb** und **57bc** eignen sich bisher nicht für Röntgen-Strukturanalysen^[62].

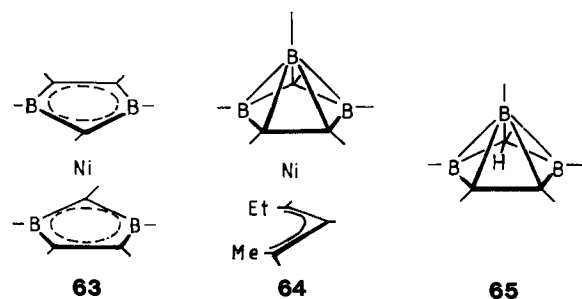
6.6. Carbaboranyl-Sandwichkomplexe

Die in Abschnitt 4.4 beschriebenen Bis(2,3-dihydro-1,3-diborol)nickel-Sandwichkomplexe **17b,c** zeichnen sich durch eine außergewöhnliche Reaktivität aus. Bei Raumtemperatur wandeln sie sich langsam in eine Serie von Carbaboranylnickel-Komplexen mit den Anfangsgliedern **60–62** um^[28,63] (Schema 28).



Schema 28. Umwandlung des Ni-Sandwichkomplexes **17c** in den Carbaboranylnickel-Sandwichkomplex **60c** und die Bis(carbaboranyl)nickel-Komplexe **61c** und **62c** [28, 29].

Wahrscheinlich durch Eliminierung von Wasserstoff aus **17** wird der bisher nicht gefaßte 16VE-Komplex **63** (ein Analogon zu dem Platinkomplex **22**) gebildet, der durch Methylborandiyl-Übertragung zum 18VE-Carbaboranyl-Sandwichkomplex **60** reagiert. Wird ein Borandiyl-Fragment aus **17** abstrahiert, so ist ein Boracyclobutenylkomplex zu erwarten. Bei der Umwandlung von **17b** konnten wir in geringer Menge den η^3 -Allyl- η^5 -carbaboranyl-Komplex **64b**^[57] isolieren, der wohl aus **63b** durch Eliminierung der beiden Borandiyle sowie der Methylengruppe und Überdachung des C₂B₂C-Ringes durch Me–B entstanden ist. Der η^3 -Allyl-Ligand muß aus dem Diethylen des komplexierten **1b** hervorgehen. Die Bildung des neuen η^5 -2,3,5-Tricarbaheptaboranyl-Liganden **65–H** im Komplex ist der erste Zugang zum im freien Zustand^[20] noch nicht bekannten nido-2,3,5-Tricarbaheptaboran(7) **65**.



Alkylderivate des isomeren 2,3,4-Tricarbaheptaborans sowie die damit hergestellten Tricarbonylmangan-Komplexe [$(\eta^5\text{-C}_3\text{B}_3\text{H}_4\text{R}_2)\text{Mn}(\text{CO})_3$] (R = H, CH₃) sind bekannt^[64].

Da die Liganden C₃H₃⁺ und C₃B₃H₆⁺ jeweils fünf Elektronen zur Komplexbildung beisteuern, sind die Komplexe **60** (orangerot), **61** (grün) und **62** (türkis) die elektronischen Analoga zu den $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^5\text{-2,3-dihydro-1,3-diborol})$ nickel-Komplexen **2**, **3** und **46**. Dies wird durch Vergleich ihrer Eigenschaften und spektroskopischen Daten (Farbe, Stabilität, NMR, Cyclovoltammetrie) unterstrichen. Im Carbaboranyl-Sandwichkomplex **60b** sind die Bindungslängen und -winkel ähnlich wie im Bis(carbaboranyl)tripeldecker-Sandwichkomplex **61b** (Abb. 8). Die Ebenen durch den zentralen Ring und die Basis der Carbaboranyl-Liganden (Abweichungen ≤ 0.04 Å) sind parallel, die Ni-Atome befinden sich näher am Carbaboranyl-Ring als am μ -Liganden (1.69, 1.70 bzw. 1.73, 1.74 Å). Die Konstitution des 46VE-Dreikernkomplexes **62b** folgt aus den spektroskopischen Daten^[63].

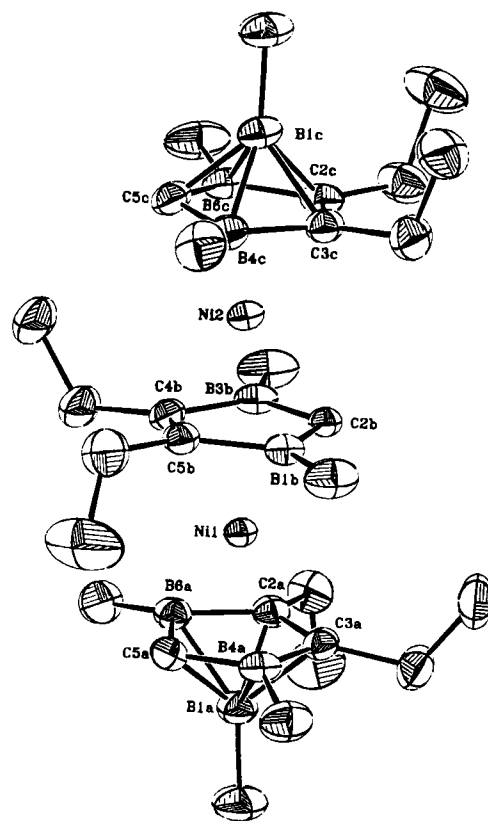
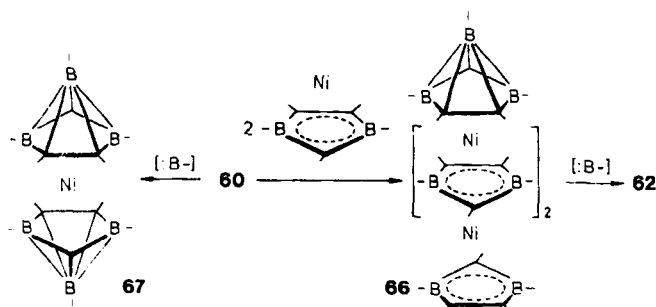


Abb. 8. Struktur des Bis(carbaboranyl)tripeldeckers **61b** im Kristall [28].

62 kann sich durch Verknüpfung zweier 18VE-Komplexe **60** mit Nickel oder über den unsymmetrischen Carbaboranyltetradeccker **66** bilden, der mit Methylborandiyl zum Bis(carbaboranyl)-Komplex **62** überdacht wird. Es laufen also zwei Hauptreaktionen ab, von denen die Aufstockung (jeweils Anbau des 13VE-Stockwerks Ni(C₂B₂C)) schneller als die Überdachung mit Me–B sein muß. Im umgekehrten Fall wäre nur die Entstehung der Komplexe **60** und **67** zu erwarten. Interessanterweise wird der 18VE-Komplex **60** kaum zum 20VE-Komplex **67** überdacht (Schema 29); es liegen bisher nur MS-Hinweise auf **67b** vor^[31].



Schema 29. Aufstockung des Carbaboranylnickel-Sandwichkomplexes **60** mit zwei 2,3-Dihydro-1,3-diborolyl-nickel-Stockwerken zu **66** und dessen Überdachung mit Methylborandiyl zum Bis(carbaboranyl)tetradeccker-Sandwichkomplex **62** [29] sowie Überdachung von **60** zu **67** [31].

Die Aufstockungs- und Überdachungsreaktionen verlaufen mit **17c** günstiger als mit **17b**. Nach Abtrennen von **60c–62c** und des grünen Bis(carbaboranyl)-Pentadeckerkomplexes verbleibt ein dunkelgrün-schwarzer Rückstand, in dem laut EI-, FD- und FAB-Massenspektren die Oligomere bis zum Decadecker mit der Massendifferenz 177 ($\Delta^{58}\text{Ni}(\text{C}_3^{11}\text{B}_2\text{Me}_4\text{H})$, Stapeleinheit der Oligodecker) vorhanden sind^[29,63].

6.7. Bildung von Polydecker-Sandwichkomplexen

Die Synthese von Mehrfachdeckerkomplexen mit Nickelatomen zwischen den 2,3-Dihydro-1,3-diborolyl-Liganden beweist, daß die Stockwerkeinheit $\text{Ni}(\text{C}_2\text{B}_2\text{C})$ ein geeignetes Bauelement zur Konstruktion von Oligodeckern ist. Dies wird auch durch die massenspektrometrischen Nachweise von höhermolekularen Spezies bei der Herstellung der Bis(allyl)tetradeccker **53** belegt, deren Destillationsrückstände Mehrkernkomplexe mit bis zu sieben Nickelatomen und sechs Dihydro-diborolyl-Ringen enthalten^[60,65]. Weiterhin zeigt die Isolierung der Bis(carbaboranyl)komplexe **61c** und **62c** sowie der massenspektrometrische Nachweis von Pentadecker- bis Decadeckerkomplexen mit bis zu neun Nickelatomen, acht Dihydro-diborolyl-Liganden und zwei terminalen Carbaboranylgruppen, daß diese Oligomere durch Anlagerung von $\text{Ni}(\text{C}_2\text{B}_2\text{C})$ -Stapeleinheiten unter relativ milden Bedingungen gebildet werden.

Ein Stockwerk liefert 13 VE ($d^{10} + \pi^3$) für die Bindung, was in Kombination mit den terminalen 5e-Liganden C_5H_5^0 oder $\text{C}_3\text{B}_3\text{H}_5^0$ jeweils zu der maximalen Valenzelektronenzahl bei ungerader Zahl von Nickelatomen führt (z. B. $n=3$: 46 VE, $n=5$: 72 VE). Mit vier Nickelatomen und den Liganden entstehen 59VE-Pentadeckerkomplexe, die zu diamagnetischen Anionen reduzierbar sind. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß das 13VE-Stockwerk



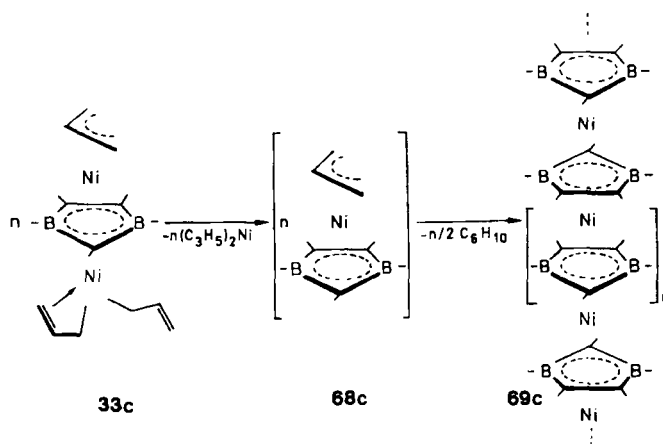
Schema 30. 13VE-Stapeleinheit 2,3-Dihydro-1,3-diborolyl-nickel mit Metall-donor- und Ligand-acceptor-Eigenschaften. $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)$ als Einelektronendonator-Komplexfragment.

$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)$ (Schema 30) wegen der schwachen Acceptoreigenschaften des Brückenliganden und der hohen Stabilität des Ferrocens als Baustein für Polydeckerkomplexe ungeeignet ist.

Grimes et al.^[36] haben erstmals auf die Möglichkeit hingewiesen, daß „multiple-decked stacked compounds“ aus Metallen und Carbaboran-Ringen $\text{C}_2\text{B}_3\text{H}_5$ (vgl. **25**) aufbaubar sein sollten. Es besteht kein Zweifel, daß die zur Synthese von Tripeldecker-Sandwichkomplexen eingesetzten Borheterocyclen^[5, 12, 48–50, 66] auch zur Konstruktion von Oligodeckerkomplexen dienen können.

Böhm^[6] hat die Bandstrukturen von elf eindimensionalen Polydecker-Sandwichverbindungen aus Metallen (Mn–Zn) und verschiedenen fünfgliedrigen Ringen mit einer halbempirischen Kristall-Orbital-Untersuchung analysiert. Neun der Polydecker enthielten pro Stockwerk 12 VE, zwei Systeme 14 VE. Die in diesem Fortschrittsbericht beschriebene 13VE-Einheit $\text{Ni}(\text{C}_2\text{B}_2\text{C})$ wird zur Zeit untersucht^[67].

Für den Aufbau des $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{B}_2\text{C})]_n$ -Polymers haben wir als Edukt den gelb-braunen Tris(allyl)tripeldecker **33c** gewählt, da dieser Komplex unter Eliminierung von Bis(allyl)nickel und Hexadien den Bis(allyl)tetradeccker **53c** liefert^[29]. Durch Polykondensation von **33c** im Vakuum oberhalb 120°C wird Bis(allyl)nickel aus der Reaktionszone entfernt, und der postulierte η^3 -Allyl- η^5 -diborolynickelkomplex **68c** reagiert unter Eliminierung von Allyl und Folgeprodukten zu einem schwarzen, filmartigen Polymer **69c**. Dieses Produkt zeichnet sich durch eine außergewöhnliche thermische Beständigkeit aus (Schema 31).



Schema 31. Bildung des ersten Polydecker-Sandwichkomplexes **69c** aus dem Tris(allyl)(μ -2,3-dihydro-1,3-diborolyl)dinickel-Tripeldecker **33c** [29].

Beim Abkühlen zerspringt der Film und löst sich von der Glaswand. Die C,H,B,Ni-Analysen des Polymers ergeben die Summenformel $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{B}_2\text{Ni}$, die einer Stapeleinheit entspricht. Die Probe reagiert mit Sauerstoff, wobei etwa zwei O_2 -Moleküle pro Stockwerk verbraucht werden^[68]. Aufgrund der Unlöslichkeit in inerten organischen Lösungsmitteln nehmen wir eine höhermolekulare Struktur an. Massenspektrometrische Untersuchungen^[69] bis 350°C ergaben Allyl als einziges Fragment in geringer Intensität. ^{13}C - und ^{11}B -NMR-Untersuchungen am Festkörper^[70] zei-

gen diamagnetische Signallagen für die Kerne der Liganden, obwohl das Polymer paramagnetisch ist^[76]. Leitfähigkeitsmessungen mit der Zweipunktmethode^[71, 72] bei 2500 bar lieferten Werte um 1 S/cm, Vierpunktmessungen^[73] ergaben 10^{-2} S/cm. Die beobachtete Temperaturabhängigkeit charakterisiert das Polymer als Halbleiter. EXAFS-Untersuchungen stützen eine Polydecker-Sandwichstruktur. Jedoch werden jeweils zwei Ni–Ni- und Ni–(C,B)-Abstände (3.35, 3.80 Å und 2.17, 2.56 Å) gefunden, die keine regelmäßige Anordnung der Ni(C₃B₂)-Einheiten, sondern sehr wahrscheinlich eine Peierls-Verzerrung anzeigen^[74].

7. Schlußbemerkungen

Vor 13 Jahren wurde mit dem ersten Tripeldecker-Sandwichkomplex die klassische Sandwichchemie in Richtung auf „Wolkenkratzer“-Moleküle erweitert^[35]; allerdings ließ sich ihr Aufbau nicht mit rein carbacyclischen Brückenliganden verwirklichen. Erst der Einsatz Lewis-acider Borheterocyclen gab diesem Gebiet entscheidende Impulse, so daß mit neuen Synthesestrategien und theoretischen Ansätzen eine bunte Vielfalt von Oligodecker-Molekülen erhalten werden konnte. Unter den Borheterocyclen nehmen die hier beschriebenen Derivate von 2,3-Dihydro-1,3-diborol **1** eine Sonderstellung ein, da sie in Form der 2,3-Dihydro-1,3-diborolyale als Dreielektronendonoren einerseits als quasi Allyl-Liganden wirken, andererseits die notwendigen Acceptorqualitäten aufweisen, um elektronenreiche Metalle sandwichartig zu verknüpfen.

Die vorgestellten Bausteine zur Konstruktion viellageriger Sandwichkomplexe enthalten den intakten Borheterocyclus **1** als Vierelektronenligand, dessen synthetisches Potential sich auch auf die acide C–H-Bindung der Ringmethylengruppe gründet. Wir sind überzeugt, daß mit C–H-aciden Tripeldeckerverbindungen die Synthese von Oligodeckerkomplexen mit mehr als sechs Ligandenebenen realisierbar ist. Wie in diesem Fortschrittsbericht mehrfach erwähnt, treten große Trennprobleme auf, die mit Hilfe präparativer Mitteldruck/Tiefenperatur-Chromatographie gelöst werden sollen.

Praktische Bedeutung könnten 2,3-Dihydro-1,3-diborolyllmetall-Komplexe als Katalysatoren erlangen, wie die jüngst von Bönemann^[75] vorgestellten Ergebnisse einer mit 2,3-Dihydro-1,3-diborolyllcobalt-Komplexen katalysierten Pyridinsynthese zeigen.

Mit dem Aufbau des ersten Polydecker-Sandwichkomplexes haben wir bewiesen, daß die Stapelung von 2,3-Dihydro-1,3-diborolyll-nickel-Stockwerken zu neuartigen Halbleiter-Polymeren gelingt. Die Optimierung der vorgestellten Polykondensation sowie der Einbau anderer Metalle zwischen heterocyclische Brückenliganden sind Ziele weiterer Untersuchungen.

Meinen Mitarbeitern M. Bochmann, D. Büchner, J. Edwin, U. Ender, K. Geilich, W. Herter, T. Kuhlmann, H. Pritzkow, W. Schütz, K. Stumpf, H. Wadepohl, M. W. Whitley, U. Zenneck und J. Zwecker möchte ich herzlich für ihr Engagement und ihre wertvollen Beiträge danken, mit denen sie dieses Gebiet erschlossen haben. Unser Dank gilt Prof. Dr. C. Krüger, Dr. H. Pritzkow, Prof. Dr. J. Weiß und ihren Mitarbeitern für zahlreiche Röntgen-Strukturanalysen sowie

Priv.-Doz. Dr. S. Berger (Marburg), Dr. P. Kunzelmann, Dr. R. Geist, Dr. K. Steinbach (Marburg) und ihren Mitarbeitern für NMR- und MS-Untersuchungen. Diskussionen mit Dr. M. C. Böhm, Prof. Dr. R. Hoffmann und Priv.-Doz. Dr. K. Jonas, für die wir herzlich danken, haben sehr viel zur Entwicklung dieser Sandwichchemie beigetragen. Unsere Untersuchungen wurden großzügig von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie sowie den Firmen BASF AG und Degussa AG unterstützt.

Eingegangen am 21. Mai 1985 [A 553]

- [1] a) G. W. Parshall, *Catalysis (London)* [Specialist Periodical Reports] **1** (1977) 335; D. E. Webster, *Adv. Organomet. Chem.* **15** (1977) 147; b) E. L. Muetterties, *Chem. Soc. Rev.* **11** (1982) 283; c) M. Brookhart, M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* **250** (1983) 395, zit. Lit.; d) A. Janowitz, R. Bergmann, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 352, zit. Lit.; e) J. K. Hoyano, A. D. McMaster, W. A. G. Graham, *ibid.* **105** (1983) 7190, zit. Lit.
- [2] J.-Y. Saillard, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 2006, zit. Lit.
- [3] J. Edwin, M. C. Böhm, N. Chester, D. M. Hoffman, R. Hoffmann, H. Pritzkow, W. Siebert, K. Stumpf, H. Wadepohl, *Organometallics* **2** (1983) 1666.
- [4] M. L. H. Green, L. Pratt, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1959**, 3753; P. L. Pauson, *J. Organomet. Chem.* **200** (1980) 207.
- [5] a) W. Siebert in A. Müller, E. Diemann (Hrsg.): *Transition Metal Chemistry*, Verlag Chemie, Weinheim 1981, S. 161; b) *Adv. Organomet. Chem.* **18** (1980) 301.
- [6] M. C. Böhm, *Z. Naturforsch.* **A 39** (1984) 223.
- [7] R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **94** (1982) 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 711.
- [8] P. Binger, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 2675; *Angew. Chem.* **80** (1968) 288; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **7** (1968) 286; R. Köster in Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, Bd. 13, Teil 3a, Thieme, Stuttgart 1982, S. 211.
- [9] R. N. Camp, D. S. Marynick, G. D. Graham, W. N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 6781.
- [10] W. Siebert, R. Full, T. Renk, A. Ospici, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **418** (1975) 273; W. Siebert, R. Full, J. Edwin, K. Kinberger, *Chem. Ber.* **111** (1978) 823.
- [11] F. N. Tebbe, G. W. Parshall, G. S. Reddy, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 3611.
- [12] J. Edwin, M. Bochmann, M. C. Böhm, D. E. Brennan, W. E. Geiger, C. Krüger, J. Pebler, H. Pritzkow, W. Siebert, W. Swiridoff, H. Wadepohl, J. Weiss, U. Zenneck, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 2582.
- [13] W. Siebert, U. Ender, W. Herter, *Z. Naturforsch.* **B 40** (1985) 326.
- [14] W. Siebert, K. Stumpf, R. Köster, G. Seidel, unveröffentlicht.
- [15] W. Siebert, M. Bochmann, *Angew. Chem.* **89** (1977) 483; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 468; W. Siebert, M. Bochmann, J. Edwin, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Z. Naturforsch.* **B 33** (1978) 1410.
- [16] M. Bochmann, K. Geilich, W. Siebert, *Chem. Ber.* **118** (1985) 401.
- [17] a) W. Siebert, J. Edwin, M. Bochmann, *Angew. Chem.* **90** (1978) 917; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17** (1978) 868; b) J. Edwin, *Dissertation*, Universität Marburg 1979.
- [18] W. Siebert, M. Bochmann, *Angew. Chem.* **89** (1977) 895; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 857.
- [19] H. Wadepohl, *Dissertation*, Universität Marburg 1982.
- [20] K. Stumpf, *Dissertation*, Universität Heidelberg 1985.
- [21] K. Jonas, C. Krüger, *Angew. Chem.* **92** (1980) 513; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 520.
- [22] W. Siebert, J. Edwin, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **94** (1982) 147; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 148.
- [23] D. Büchner, geplante Dissertation, Universität Heidelberg.
- [24] H. Fleckner, F.-W. Grevels, D. Hess, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 2027.
- [25] K. Geilich, geplante Dissertation, Universität Heidelberg.
- [26] J. Edwin, W. Siebert, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* **215** (1981) 255.
- [27] W. Siebert, J. Edwin, W. Herter, unveröffentlicht.
- [28] T. Kuhlmann, H. Pritzkow, U. Zenneck, W. Siebert, *Angew. Chem.* **96** (1984) 994; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 965.
- [29] T. Kuhlmann, *Dissertation*, Universität Heidelberg 1985.
- [30] P. Schweiß, Kernforschungszentrum Karlsruhe 1984.
- [31] J. Zwecker, geplante Dissertation, Universität Heidelberg.
- [32] H. Wadepohl, W. Siebert, *Z. Naturforsch.* **B 39** (1984) 50.
- [33] J. W. Lauher, M. Elian, R. H. Summerville, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 3219.
- [34] H. Werner, A. Salzer, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* **2** (1972) 239; A. Salzer, H. Werner, *ibid.* **2** (1972) 249; *Angew. Chem.* **84** (1972) 949; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **11** (1972) 930.
- [35] H. Werner, *Angew. Chem.* **89** (1977) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 1.

- [36] D. C. Beer, R. V. Miller, L. G. Sneddon, R. N. Grimes, M. Mathew, G. J. Palenik, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 3046; R. N. Grimes, D. C. Beer, L. G. Sneddon, V. R. Miller, R. Weiss, *Inorg. Chem.* 13 (1974) 1138.
- [37] W. Siebert, T. Renk, K. Kinberger, M. Bochmann, C. Krüger, *Angew. Chem.* 88 (1976) 850; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 779.
- [38] G. E. Herberich, B. Hessner, G. Huttner, L. Zsolnai, *Angew. Chem.* 93 (1981) 471; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 472.
- [39] A. W. Duff, K. Jonas, R. Goddard, H.-J. Kraus, C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5479.
- [40] P. T. Chesky, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 5186.
- [41] O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* 97 (1985) 358; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 351.
- [42] K. Jonas, *Adv. Organomet. Chem.* 19 (1981) 97; K. Jonas, L. Schieferstein, *Angew. Chem.* 91 (1979) 590; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 549; K. Jonas, *ibid.* 97 (1985) 292 bzw. 24 (1985) 295.
- [43] T. Kuhlmann, W. Siebert, *Z. Naturforsch. B* 40 (1985) 167.
- [44] K. Stumpf, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* 97 (1985) 64; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 71.
- [45] H. Kurosawa in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 1, Pergamon, Oxford 1982, S. 750.
- [46] K. Wade, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1971, 792; *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 18 (1976) 1.
- [47] Dreikernkomplexe mit vier parallelen cyclischen Liganden bezeichnen wir als Tetradecker-Sandwichkomplexe. In Anlehnung an die Nomenklatur der Tripeldecker [34, 35], die man auch als Trideck-Sandwichkomplexe beschreiben kann, wird die Bezeichnung „Quadrupel-decker“ [35] und im Englischen „quadruple-decker“ [12], sowie „quadruple-decked complexes“ [48, 49] benutzt. In [50] wird die Bezeichnung „Tetradecker“ verwendet.
- [48] R. N. Grimes, *Coord. Chem. Rev.* 28 (1979) 47; R. N. Grimes in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 1, Pergamon, Oxford 1982, S. 459.
- [49] G. E. Herberich in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 1, Pergamon, Oxford 1982, S. 381.
- [50] G. Schmid, R. Köster in *Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie*, Bd. 13, Teil 3c, Thieme, Stuttgart 1984, S. 1.
- [51] W. Siebert, S. Maly, unveröffentlicht; vgl. hierzu W. Siebert, M. El-Din M. El-Essawi, R. Full, J. Heck, *Z. Naturforsch. B* 40 (1985) 458.
- [52] a) W. Siebert, C. Böhle, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.* 90 (1978) 558; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 527; b) W. Siebert, C. Böhle, C. Krüger, *ibid.* 92 (1980) 758 bzw. 19 (1980) 746.
- [53] W. Siebert, J. Edwin, H. Wade, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* 94 (1982) 148; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 149.
- [54] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr. B* 25 (1969) 925; R. D. Shannon, *ibid.* A32 (1976) 751.
- [55] H. Wade, H. Pritzkow, W. Siebert, *Organometallics* 2 (1983) 1899.
- [56] W. Siebert, J. Edwin, unveröffentlicht.
- [57] W. Herter, *Dissertation*, Universität Heidelberg 1984.
- [58] H. Wade, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.* 118 (1985) 729.
- [59] W. Schütz, geplante Dissertation, Universität Heidelberg.
- [60] T. Kuhlmann, W. Siebert, *Z. Naturforsch. B* 39 (1984) 1046.
- [61] M. W. Whiteley, H. Pritzkow, U. Zenneck, W. Siebert, *Angew. Chem.* 94 (1982) 464; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 453.
- [62] H. Pritzkow, Universität Heidelberg 1984/85; persönliche Mitteilung.
- [63] T. Kuhlmann, H. Pritzkow, W. Herter, W. Siebert, unveröffentlicht.
- [64] J. W. Howard, R. N. Grimes, *Inorg. Chem.* 11 (1972) 263.
- [65] T. Kuhlmann, *Diplomarbeit*, Universität Heidelberg 1983.
- [66] W. Siebert, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 25 (1977) 597.
- [67] M. C. Böhm, Technische Hochschule Darmstadt, persönliche Mitteilung.
- [68] R. Köster, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr, persönliche Mitteilung.
- [69] R. Geist, Universität Heidelberg, persönliche Mitteilung.
- [70] U. Zenneck, Universität Heidelberg, persönliche Mitteilung.
- [71] D. Schweitzer, Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg, persönliche Mitteilung.
- [72] H. Münstedt, BASF AG, Ludwigshafen/Rh., persönliche Mitteilung.
- [73] S. Roth, Max-Planck-Institut für Festkörperphysik, Stuttgart, persönliche Mitteilung.
- [74] T. Kuhlmann, S. Roth, J. Rozière, W. Siebert, *Angew. Chem.*, im Druck.
- [75] H. Bönemann, *Angew. Chem.* 97 (1985) 264; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 248.
- [76] L. Vasquez, geplante Dissertation, Universität Heidelberg.

Mechanismen des biologischen Ionentransports – Carrier, Kanäle und Pumpen in künstlichen Lipidmembranen

Von Peter Läger*

Zellmembranen enthalten spezifische Systeme für den passiven und aktiven Ionentransport zwischen Cytoplasma und extrazellulärem Medium. Für eine Reihe von kleinen bis mittelgroßen Transportmolekülen wie Valinomycin und Gramicidin A liegen heute ausführliche strukturelle und kinetische Daten vor; in diesen Fällen ist es möglich, die Transportfunktion auf der Basis der Molekülstruktur zu verstehen. Durch Einbau in künstliche bimolekulare Lipidmembranen können die kinetischen Eigenschaften biologischer Transportsysteme im Detail untersucht werden.

1. Einleitung

Die Grundstruktur biologischer Membranen besteht aus einer Doppelschicht von Lipidmolekülen, die mit ihren polaren Kopfgruppen zum wässrigen Medium hin orientiert sind, während die apolaren Kohlenwasserstoffketten das Innere der Membran bilden (Abb. 1). In die Lipidstruktur sind Proteine eingelagert, von denen viele ganz durch die

Membran hindurchreichen. Eine Besonderheit biologischer Membranen liegt in der Tatsache, daß ihre Struktur im wesentlichen durch nicht-kovalente Bindungen (van-der-Waals-Kräfte, Coulomb-Wechselwirkungen) zusammengehalten wird. Auf diese Weise erreichen biologische Membranen ein hohes Maß an Flexibilität hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung und ihrer dynamischen Eigenschaften.

Bei physiologischen Temperaturen befindet sich Zellmembranen in einem *fluiden* Zustand^[1]. Platzwechselzeiten benachbarter Lipidmoleküle innerhalb der Monoschicht liegen zwischen 10^{-8} und 10^{-7} s^[2]. Der Austausch von Li-

[*] Prof. Dr. P. Läger
Fakultät für Biologie der Universität
D-7750 Konstanz