

Gottfried Huttner, Bernhard Krieg und Wolfgang Gartzke

Übergangsmetallkomplexe cyclischer  $\pi$ -Liganden, V<sup>1)</sup>

## Kristall- und Molekülstrukturen von zwei „Borabenzol“-Derivaten: Bis(1-methoxyborinato)kobalt und Bis(1-methylborinato)kobalt

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Universität München

(Eingegangen am 13. Juni 1972)

Die Strukturen von zwei „Borabenzol“-Derivaten, Bis(1-methoxyborinato)kobalt (**1**) und Bis(1-methylborinato)kobalt (**2**) konnten durch dreidimensionale Röntgenbeugungsanalysen aufgeklärt werden ( $R_1 = 0.044$  für **1** und  $R_1 = 0.038$  für **2**). Beide Moleküle sind zentrosymmetrisch gebaut. Die zueinander parallelen Ringe sind fast eben und bilden mit dem Metall Komplexe vom „Sandwich“-Typ. Die Atomabstände in den beiden Ringsystemen sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich und deuten an, daß in den Liganden zu einem gewissen Grad cyclische Konjugation vorliegt.

Transition Metal Complexes of Cyclic  $\pi$ -Ligands, V<sup>1)</sup>

### Crystal and Molecular Structures of Bis(1-methoxyborinato)cobalt and Bis(1-methylborinato)cobalt

The structures of two derivatives of „borabenzene“, bis(1-methoxyborinato)cobalt (**1**) and bis(1-methylborinato)cobalt (**2**) have been solved by three-dimensional X-ray diffraction analyses ( $R_1 = 0.044$  for **1** and  $R_1 = 0.038$  for **2**). Both molecules are centrosymmetric. The nearly planar rings are parallel to each other and form sandwich type complexes with the metal atoms. Within the limits of error the distances are identical for the two ring systems and indicate a certain degree of cyclic conjugation for the ligands.

„Borabenzol“ (Borin,  $C_5H_5B$ ) ist in der Reihe der benzolähnlichen Sechsringheterocyclen als das elektronenarme Gegenstück des Pyridins bislang unbekannt geblieben. Derivate dieser Verbindung wurden erstmals von *Herberich* et al. in Form von Kobaltkomplexen stabilisiert, die Abkömmlinge des mit dem Benzol isoelektronischen Hydridoborinat-Ions enthalten<sup>1a)</sup>. Seitdem wurden auch das freie 1-Phenyl-1-„borabenzol“-Anion<sup>2)</sup> und anellierte Derivate des „Borabenzols“<sup>3,4)</sup> zugänglich.

Strukturbestimmungen an diesen heterocyclischen 6- $\pi$ -Systemen sollten Aussagen über deren „Aromatizität“ zulassen, also über den Grad der cyclischen Konjugation in diesen Ringsystemen.

<sup>1)</sup> IV. Mittel: *G. Huttner* und *S. Lange*, Acta crystallogr. [Copenhagen] **B 28**, 2049 (1972);

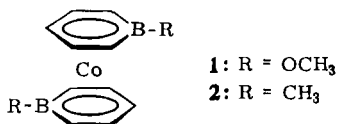
<sup>1a)</sup> *G. E. Herberich*, *G. Greiß* und *H. F. Heil*, Angew. Chem. **82**, 838 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. **9**, 805 (1970); <sup>1b)</sup> *G. E. Herberich*, *G. Greiß*, *H. F. Heil* und *J. Müller*, Chem. Commun. **1971**, 1328.

<sup>2)</sup> *A. J. Ashe* und *P. Shu*, J. Amer. chem. Soc. **93**, 1804 (1971).

<sup>3)</sup> *P. Jutzi*, Angew. Chem. **84**, 28 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. **11**, 53 (1972).

<sup>4)</sup> *R. Van Veen* und *F. Bickelhaupt*, J. organomet. Chem. **30**, C 51 (1971).

Die von *Herberich* et al. dargestellten Verbindungen **1**, **2**<sup>1b)</sup> scheinen zur Klärung dieser Fragestellung besonders geeignet. Beim Vorliegen cyclischer Konjugation wäre eine Doppelkegelstruktur der Moleküle mit annähernd planaren Ringen zu erwarten, wie sie *Herberich* et al. durch spektroskopische Untersuchungen wahrscheinlich gemacht haben<sup>1a)</sup>. Eine nicht ebene Ringkonformation dagegen, wie



sie etwa in Übergangsmetall- $\pi$ -Cyclohexadienylkomplexen vorliegt<sup>5)</sup>, könnte gegen die Aromatizität der Borinderivate sprechen oder eine Folge der von der Edelgasregel abweichenden Elektronenkonfiguration des Metalles sein.

Die Strukturen von **1** und **2** wurden röntgenographisch bestimmt. Über die Struktur von **1** wurde bereits kurz berichtet<sup>6)</sup>.

### Kristalldaten<sup>7,8)</sup>

Bis(1-methoxyborinato)cobalt (**1**), (CH<sub>3</sub>OBC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Co, Mol.-Gew. 272.8, monoklin, Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*c*, *a* = 6.76 (1), *b* = 8.14 (1), *c* = 11.61 (1) Å,  $\beta$  = 99.73(8)°, *V* = 629(2) Å<sup>3</sup>, *Z* = 2, *d*<sub>ber</sub> = 1.440(5), *d*<sub>gem</sub> = 1.444(8) g · cm<sup>-3</sup>, Absorptionskoeffizient für MoK $\alpha$ -Strahlung:  $\mu$  = 14.7 cm<sup>-1</sup>.

Bis(1-methylborinato)cobalt (**2**), (CH<sub>3</sub>BC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Co, Mol.-Gew. 240.8, monoklin, Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*c*, *a* = 6.869(8), *b* = 8.034(9), *c* = 11.21(1) Å,  $\beta$  = 105.95(8)°, *V* = 595(2) Å<sup>3</sup>, *Z* = 2, *d*<sub>ber</sub> = 1.364(5), *d*<sub>gem</sub> = 1.363(8) g cm<sup>-3</sup>, Absorptionskoeffizient für MoK $\alpha$ -Strahlung:  $\mu$  = 14.5 cm<sup>-1</sup>.

### Intensitätsmessungen

Alle Messungen wurden auf einem STOE-Weissenberg-Diffraktometer durchgeführt. Die verwendete Molybdänstrahlung wurde durch einen Graphitkristall monochromatisiert. Der Diskriminator der Phillips-Zählkette war so eingestellt, daß 90% der MoK $\alpha$ -Strahlung registriert werden konnten. Die Messungen wurden in einem Bereich von  $0 < \sin \vartheta / \lambda \leq 0.7$  durchgeführt; die Kristalle waren unter Stickstoff in Mark-Röhrchen montiert. Für alle Daten wurde eine experimentelle Absorptionskorrektur durchgeführt<sup>9)</sup>. Nach Anwendung des Lorentz- und des Polarisationsfaktors wurden die Daten in Struktur Faktoren umgerechnet.

### Bis(1-methoxyborinato)cobalt (**1**)

Von einem Kristall (0.35 × 0.28 × 0.25 mm) wurden mit [0 1 1] als Drehachse alle 4 Quadranten der Schichten 0, 1, . . . 16 gemessen. Von einem zweiten Kristall (0.4 × 0.25 × 0.25 mm) wurden die Schichten *nkl* mit  $0 \leq n \leq 6$  registriert. Das Transmissionsminimum lag beim ersten Kristall bei 89%, beim zweiten bei 91%. Aus

<sup>5)</sup> M. R. Churchill und F. R. Scholer, *Inorg. Chem.* **8**, 1950 (1969).

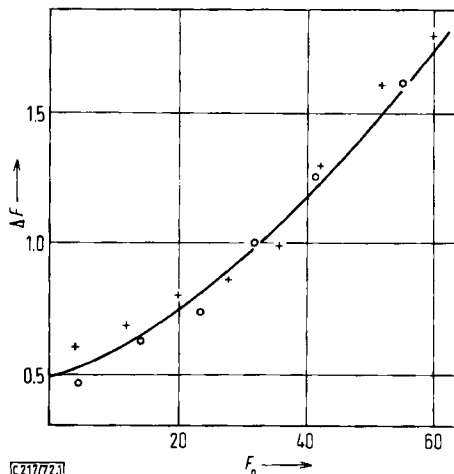
<sup>6)</sup> G. Huttner und B. Krieg, *Angew. Chem.* **84**, 29 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* **11**, 42 (1972).

<sup>7)</sup> Für die Züchtung von Einkristallen und die Bestimmung der Dichte danken wir bei 1 Herrn Dr. H. F. Heil, bei 2 Herrn Dr. G. Greiß.

<sup>8)</sup> Zellkonstanten wurden aus Präzessionsaufnahmen ermittelt. Die Dichtebestimmung erfolgte durch Flotation in einer wäßrigen Lösung von K<sub>2</sub>HgJ<sub>4</sub>.

<sup>9)</sup> A. C. T. North, D. C. Phillips und F. S. Matthews, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **A 24**, 351 (1968).

den 3715 beobachteten Reflexen ließen sich nach Skalierung<sup>10)</sup> und Mittelung über mehrfach durchgeführte Intensitätsbestimmungen 932 unabhängige, von Null verschiedene Strukturaktoren erhalten. Der Übereinstimmungsfaktor für die Skalierung betrug 3.02% (bezogen auf  $F$ ). Eine Fehleranalyse für die 3280 mehrfach gemessenen Reflexe zeigte den in Abbild. 1 angegebenen Verlauf für die Abhängigkeit des Fehlers  $\Delta F$  vom Betrag von  $F$ . Eine Analyse der Fehler ( $|F_0 - |F_c||$ ) ergab nach der abschließenden Verfeinerung ( $R_1 = 4.4\%$ ) einen sehr ähnlichen Kurvenverlauf (Abbild. 1); die gute Übereinstimmung beider Fehleranalysen zeigt, daß keine nennenswerten systematischen Fehler vorliegen.



Abbild. 1. Fehlerverteilung für  $(\text{CH}_3\text{OBC}_5\text{H}_5)_2\text{Co}$  (I)

+ :  $\Delta F = (|F_{\text{obs}} - |F_{\text{calc}}||)$  bei  $R = 4.4\%$

o :  $\Delta F$  aus Mehrfachmessung

In Abbild. 1 ist die Kurve  $\Delta F = 0.48 + 0.01 \cdot F_0 + 0.00018 \cdot F_0^2$ , die zur Berechnung des Gewichts einer Beobachtung  $F_0$  bei der Verfeinerung der Struktur eingesetzt wurde ( $w^{1/2} = \Delta F^{-1}$ ), eingetragen. Der Fehler einer Beobachtung mit dem Gewicht 1 ergab sich aus dem letzten Verfeinerungszyklus zu 1.2.

### Bis(1-methylborinato)kobalt (2)

Von einem Kristall mit den Abmessungen  $0.35 \times 0.25 \times 0.23$  mm wurden die Schichten  $hkn$  mit  $0 \leq n \leq 13$  gemessen. Das Transmissionsminimum ergab sich zu 93%. Die Auswertung brachte 879 unabhängige, von Null verschiedene Strukturaktoren.

### Strukturanalyse und Verfeinerung

Bei beiden Molekülen liegt das Schweratom aufgrund der Raumgruppensymmetrie auf einem Inversionszentrum. Fourier-Synthesen, die mit den Phasen für das Schweratom berechnet wurden, ergaben angenäherte Elektronendichteverteilungen, deren

<sup>10)</sup> W. C. Hamilton, J. S. Rollett und R. A. Sparks, Acta crystallogr. [Copenhagen] **18**, 129 (1965).

Interpretation wegen der speziellen Lage der Kobaltatome erschwert war. Trotz der Überlagerung zweier Leichtatomstrukturen um ein Metallatom führte die Interpretation der Fourier-Synthesen in beiden Fällen zu ersten Strukturmodellen. Diese Näherungsmodelle wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate zunächst isotrop und später vollständig anisotrop verfeinert. Alle Wasserstoffatome konnten in Differenz-Fourier-Synthesen gefunden werden, ihre Lageparameter wurden angepaßt.

Die Verfeinerung führte zu Übereinstimmungsfaktoren von  $R_1 = 0.044$  für **1** und  $R_1 = 0.038$  für **2**. Bei **1** war das oben angegebene Gewichtsschema verwendet worden, bei **2** wurde das Gewicht  $w^{1/2}$  einer Beobachtung nach  $w^{-1/2} = 0.64 + 0.017 \cdot F_0$  berechnet.

Die Restelektronendichte betrug bei **1** maximal  $0.5$ , minimal  $-0.3 \text{ e\AA}^{-3}$ , bei **2** lag sie zwischen  $-0.3$  und  $0.4 \text{ e\AA}^{-3}$ .

### Programme

Alle Rechnungen wurden mit Hilfe des Programmsystems TUMXR, die Zeichnungen in Abbild. 2, 4 und 5 mit dem Zeichenprogramm TUMGR aus dem eigenen Arbeitskreis an der Rechenanlage TR 440 des Leibniz-Rechenzentrums, München, durchgeführt.

### Ergebnisse

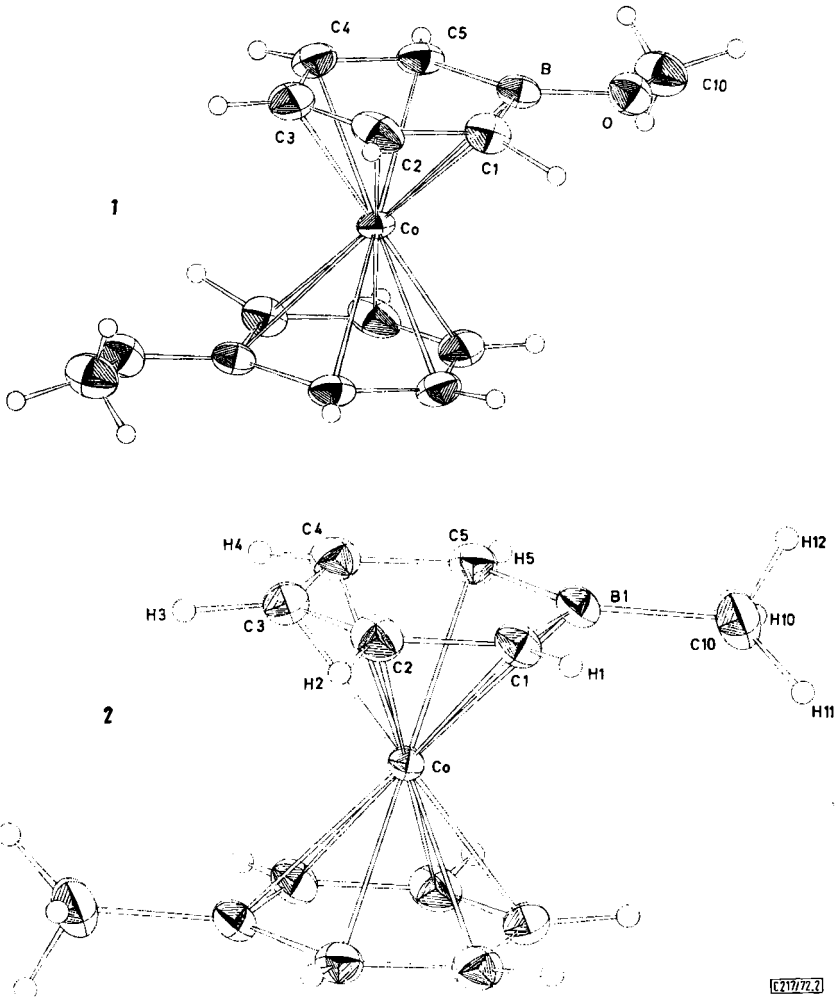
Beide Moleküle sind aufgrund der Kristallsymmetrie streng zentrosymmetrisch gebaut. Eine nichtkristallographische Spiegelebene durch Co, B und C (3) ergänzt in beiden Verbindungen die Molekülsymmetrie annähernd auf  $C_{2h}$ . Die zueinander parallelen Ringe bilden mit dem Metall einen Komplex vom „Sandwich“-Typ. Abbild. 2 gibt eine Ansicht der Verbindungen.

Tab. 1 enthält die Atomparameter, in Tab. 2 sind die wichtigsten Abstände und Winkel und die Abweichungen einiger Atome von der besten Ringebene enthalten. Tab. 3 zeigt einige charakteristische Torsionswinkel. Eine Gegenüberstellung von beobachteten und berechneten Strukturparametern ist auf Anforderung bei den Autoren erhältlich.

### Die Metall-Ligand-Bindung

In beiden Komplexen stehen die annähernd eben gebauten Ringe einander so gegenüber, daß die zwei Boratome und das Metallatom auf einer Geraden liegen. Diese Anordnung ist wegen der Verminderung der Abstoßung der am Bor gebundenen Substituenten begünstigt.

Die Co—B-Bindungen zeigen in beiden Komplexen die längsten Metall-Ring-Abstände. Wegen der unterschiedlichen kovalenten Radien von Bor und Kohlenstoff sind auch bei gleich starker Bindung der beiden Elemente an das Metall unterschiedliche Bindungslängen für die Metall-Bor- und die Metall-Kohlenstoff-Bindung zu erwarten. Die beobachteten Längenunterschiede zwischen Co—B- und Co—C-Bindungen sind jedoch in jedem Fall größer als der Unterschied der kovalenten Radien von Bor und Kohlenstoff. Die Boratome dürften daher schwächer an das Metall gebunden sein als die Kohlenstoffatome.

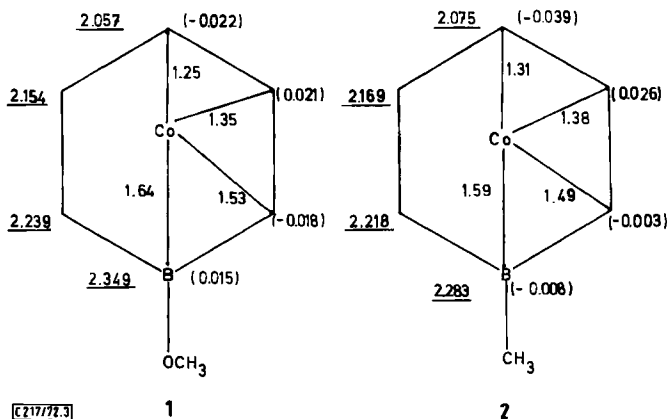


Abbild. 2. Die Geometrien von 1 und 2. Die 68%-Wahrscheinlichkeits-Schwingungsellipsoide aller Atome außer denen der Wasserstoffatome sind maßstabsgetreu gezeichnet

Für die Bindung des Bors an das Metall scheint ein Rückbindungsmechanismus eine entscheidende Rolle zu spielen. In 1 konkurrieren neben den Ringkohlenstoffatomen und dem Metall auch die  $\text{OCH}_3$ -Gruppierung um die Auffüllung der Elektronenlücke am Bor, während in 2 neben den Ringatomen nur das Metallatom Ladung an das Boratom abgeben kann. Bei 1 zeigt die B—O-Bindung mit 1.395 (7) einen merklichen Doppelbindungsanteil, der mit dem für trigonale Borate<sup>11)</sup> typischen Doppelbindungsgrad übereinstimmt. Die B—C-Bindungen im Ring betragen im Mittel 1.524 Å für 1 und 1.514 Å für 2, sind also innerhalb der Fehlergrenzen für beide Ver-

<sup>11)</sup> V. F. Ross und J. O. Edwards in *The Chemistry of Boron and its Compounds*, Herausgeber E. L. Muttarties, S. 196, John Wiley & Sons, Inc., New York-London-Sidney 1967.

bindungen gleich lang. Sieht man die Länge der B—CH<sub>3</sub>-Bindung in **2** als eine typische B<sub>sp<sup>2</sup></sub>—C<sub>sp<sup>3</sup></sub>-Einfachbindungs-länge an, so erhält man als Schätzwert für eine B<sub>sp<sup>2</sup></sub>—C<sub>sp<sup>2</sup></sub>-Einfachbindung eine Länge von 1.56 Å, in guter Übereinstimmung mit dem früher abgeleiteten Wert von 1.55 Å<sup>12)</sup>. Die Bindungen der Ringkohlenstoffatome an das Bor haben also einen geringen, für beide Verbindungen etwa gleichen Doppelbindungsanteil. Das Boratom müßte daher in **2** ein größeres Elektronendefizit aufzeigen als in **1**, da bei **1** die OCH<sub>3</sub>-Gruppe zusätzlich Elektronen an das Boratom liefert, während die Konjugation innerhalb der Ringsysteme in **1** und **2** den gleichen Beitrag zur Absättigung des Boratoms leistet. Der erhöhte Elektronenmangel des Bors in **2** wird durch eine stärkere Metall-Bor-Rückbindung ausgeglichen. Der Abstand Co—B beträgt in **1** 2.349 (6) Å und ist in **2** mit 2.283 (5) Å um 0.066 Å, entsprechend 11 Standardabweichungen, deutlich kürzer. Die vergleichsweise langen Metall-Bor-Abstände, die wesentlich länger sind als die Co—B-Abstände in Carboran-komplexen<sup>13)</sup>, führen zu einer unsymmetrischen Bindung des Liganden an das Metall. Die Länge der Metall-Kohlenstoff-Bindungen nimmt in beiden Verbindungen von Co—C (1), Co—C (5) über Co—C (2), Co—C (4) bis zur „zentralen“ Bindung Co—C (3) um mehr als 0.1 Å ab.



Abbild. 3. Die Lage der Kobaltatome, bezogen auf die Ringliganden

(Die unterstrichenen Zahlen geben den Abstand der Atome vom Metallatom an, die eingeklammerten Zahlen bedeuten die Abweichung der Atome von der besten Ringebene, die übrigen Zahlen entsprechen der Länge der Projektionen der Metall-Liganden-Abstände auf die Ringebene)

Die einzelnen Längenunterschiede sind in **1** wegen des längeren Co—B-Abstandes größer als in **2**. Abbild. 3 stellt diese Beobachtung schematisch dar und zeigt, daß die gefundenen Unterschiede im wesentlichen dadurch zustandekommen, daß das Kobaltatom aus der geometrischen Ringmitte heraus in Richtung auf das zentrale Kohlenstoffatom C (3) hin verschoben wird. Die langen Co—B-Bindungen sind möglicherweise

<sup>12)</sup> H. Hess, Acta crystallogr. [Copenhagen] B 25, 2334 (1969). Zur Berechnung siehe Fußnote 6).

<sup>13)</sup> D. St. Clair, A. Zalkin und D. H. Templeton, Inorg. Chem. 8, 2080 (1969).

durch das eine über die Edelgasschale hinaus vorhandene Elektron in **1** und **2** bedingt. Man darf daher aus den Bindungsverhältnissen in den paramagnetischen Kobaltkomplexen nicht ohne weiteres auf die Komplexbildungseigenschaften des freien Borinato-Liganden schließen. Ähnliche Abstandsmuster beobachtet man im übrigen bei Cyclohexadienyl-Komplexen<sup>5)</sup>, bei denen formal die B—R-Gruppierung durch eine CH<sub>2</sub>-Gruppe ersetzt ist. Anstatt der schwach bindenden Wechselwirkung zwischen Metall- und Boratom in **1** und **2** dürfte hier die abstoßende Wechselwirkung zwischen der abgesättigten Methylengruppe und dem Metall die wesentliche Ursache für die beobachtete Asymmetrie sein.

### Geometrie der Liganden

Die Bindungsabstände sind in den Ringliganden beider Komplexe trotz der unterschiedlichen Substitution am Boratom in **1** und **2** innerhalb der Fehlergrenzen identisch. Aus den Geometrien beider Verbindungen lassen sich so Abstandswerte ableiten, die für Borinat-Liganden in paramagnetischen Kobaltkomplexen typisch sind und auch annähernd für die freien Liganden gültig sein dürften:

$$\begin{aligned} \text{B}-\text{C} (5) &= \text{B}-\text{C} (1) = 1.519 (5) \text{ \AA} \\ \text{C} (1)-\text{C} (2) &= \text{C} (4)- (5) = 1.387 (3) \text{ \AA} \\ \text{C} (2)-\text{C} (3) &= \text{C} (3)-\text{C} (4) = 1.414 (7) \text{ \AA} \end{aligned}$$

Die C—C-Bindungslängen stimmen mit denen im Komplex gebundenen Cyclohexadienyl-Liganden überein<sup>5)</sup>. Die B—C-Bindungslängen zeigen den geringen, aber deutlichen Doppelbindungscharakter an.

In **1** und **2** nehmen die Sechsringe eine schwach ausgeprägte Sesselkonformation ein. Bezogen auf das Metallatom erfolgt die Abwinkelung in beiden Verbindungen gleichsinnig, so daß das zentrale Kohlenstoffatom C(3) näher an das Metall heranrückt als seine beiden Nachbaratome (Tab. 3, Abbild. 3). Die durch Torsionswinkel von bis zu 8° bestimmten Konformationen dürften kaum charakteristisch für die freien Liganden sein, da die einzelnen Werte in **1** und **2** teilweise beträchtlich voneinander abweichen. Es ist daher anzunehmen, daß die Abweichung der Ringe von der Planarität durch die unterschiedlichen Metall-Ligandenatombstände hervorgerufen wird, deren Ursache die im Vergleich zum Kohlenstoff schwächere Bindung des Bors ist. Unterschiedliche Cr—B- und Cr—N-Abstände hatten schon beim Tricarbonylchromderivat des Hexaäthylborazins zu einer Wellung des an sich ebenen Sechsrings geführt<sup>14)</sup>. Die gefundenen Abweichungen von der Planarität sind für beide Ringe klein genug, um die cyclische Konjugation, die durch die beobachteten Abstandsmuster bewiesen wird, nicht wesentlich zu stören. Eine ebene Ringkonformation allein ist ohnehin kein Nachweis für eine cyclische Konjugation, da z. B. auch die Sechsringe in „Meisenheimer“-Komplexen, in denen die cyclische Konjugation durch eine C(OR)<sub>2</sub>-Gruppierung unterbrochen wird, eben gebaut sind<sup>15,16)</sup>. Neutronenbeugungsuntersuchungen haben zudem wahrscheinlich gemacht, daß auch das aromatische

<sup>14)</sup> G. Huttner und B. Krieg, *Angew. Chem.* **83**, 541 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* **10** 512 (1971); *Chem. Ber.* **105**, 3437 (1972), nachstehend.

<sup>15)</sup> H. Ueda, N. Sakabe, J. Tanaka und A. Furusaki, *Bull. chem. Soc. Japan* **41**, 2866 (1968).

<sup>16)</sup> R. Destro, C. M. Gramaccioni und M. Simonetta, *Acta crystallogr. [Copenhagen]* **B 24**, 1369 (1968).

Tab. 1. Atomparameter von Bis(1-methoxyborinato)kobalt (1) und Bis(1-methylborinato)kobalt (2)<sup>a,b</sup>  
 a) Lageparameter und anisotrope Temperaturparameter ( $\times 10^4$ ) von Bis(1-methoxyborinato)kobalt (1) mit Standardabweichungen <sup>a,b</sup>

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$b_{11}$	$b_{22}$	$b_{33}$	$b_{12}$	$b_{13}$	$b_{23}$
Co	0,0	0,0	0,0	219 (2)	98 (1)	64 (1)	-4 (2)	51 (1)	10 (1)
C (1)	0,1264 (10)	-0,2478 (6)	0,0576 (5)	351 (17)	125 (8)	89 (5)	29 (10)	46 (7)	-8 (5)
C (2)	-0,0650 (12)	-0,2607 (8)	-0,0081 (6)	493 (27)	127 (9)	94 (5)	-65 (11)	-4 (10)	22 (6)
C (3)	-0,2252 (12)	-0,1629 (9)	0,0183 (6)	303 (18)	223 (13)	126 (7)	-92 (13)	28 (9)	50 (8)
C (4)	-0,2009 (11)	-0,0620 (9)	0,1176 (6)	292 (17)	256 (13)	116 (6)	38 (12)	95 (9)	51 (7)
C (5)	-0,0165 (10)	-0,0404 (7)	0,1883 (5)	352 (17)	163 (10)	78 (4)	38 (9)	89 (7)	16 (4)
B	0,1646 (10)	-0,1391 (6)	0,1663 (5)	313 (17)	110 (8)	64 (4)	-2 (9)	40 (7)	4 (5)
O	0,3587 (6)	-0,1290 (5)	0,2298 (3)	327 (12)	170 (6)	98 (3)	28 (7)	30 (5)	4 (4)
C (10)	0,4093 (15)	-0,0100 (12)	0,3186 (6)	468 (25)	225 (15)	94 (5)	-66 (18)	20 (9)	-9 (8)

b) Lageparameter und anisotrope Temperaturparameter ( $\times 10^4$ ) von Bis(1-methylborinato)kobalt (2) mit Standardabweichungen<sup>a,b</sup>

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$b_{11}$	$b_{22}$	$b_{33}$	$b_{12}$	$b_{13}$	$b_{23}$
Co	0,0	0,0	0,0	167 (1)	89 (1)	53 (1)	11 (2)	17 (1)	-9 (1)
C (1)	-0,2099 (9)	0,0984 (7)	0,1025 (5)	293 (14)	159 (8)	83 (5)	30 (9)	71 (7)	1 (5)
C (2)	-0,0436 (10)	0,0262 (6)	0,1844 (5)	394 (17)	122 (11)	91 (5)	16 (9)	66 (8)	-6 (5)
C (3)	0,1559 (9)	0,0662 (7)	0,1797 (5)	318 (16)	187 (9)	75 (5)	51 (10)	1 (7)	-32 (6)
C (4)	0,1915 (8)	0,1939 (7)	0,1032 (5)	237 (13)	155 (9)	112 (6)	-19 (9)	23 (7)	-46 (6)
C (5)	0,0316 (8)	0,2736 (5)	0,0185 (5)	278 (17)	97 (6)	103 (6)	9 (8)	47 (8)	-10 (5)
B	-0,1868 (9)	0,2310 (7)	0,0126 (6)	242 (13)	116 (8)	91 (6)	33 (9)	40 (7)	-11 (6)
C (10)	-0,3721 (11)	0,3150 (10)	-0,0870 (8)	283 (17)	219 (13)	147 (9)	81 (12)	56 (10)	34 (9)

c) Lageparameter und isotrope Temperaturfaktoren der Wasserstoffatome<sup>a</sup>

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B [\text{Å}^2]$	$2$		$B [\text{Å}^2]$
					$x/a$	$y/b$	
H (1)	0,265 (11)	-0,294 (8)	0,031 (6)	3,8 (1,5)	-0,357 (9)	0,041 (8)	4,4 (1,6)
H (2)	-0,071 (11)	-0,342 (9)	-0,068 (7)	4,9 (1,7)	-0,476 (9)	-0,078 (8)	2,9 (1,4)
H (3)	-0,347 (10)	0,163 (8)	-0,027 (6)	3,0 (1,5)	0,273 (10)	0,000 (11)	5,6 (1,7)
H (4)	-0,299 (13)	0,006 (9)	0,124 (7)	5,7 (2,0)	0,339 (11)	0,221 (9)	5,2 (1,7)
H (5)	-0,020 (10)	0,043 (9)	0,248 (6)	3,7 (1,6)	0,067 (9)	0,358 (8)	3,0 (1,5)
H (10)	0,320 (13)	-0,007 (10)	0,361 (8)	4,2 (2,0)	-0,358 (12)	0,361 (12)	6,5 (2,5)
H (11)	0,421 (14)	0,090 (13)	0,303 (8)	7,6 (2,7)	-0,485 (12)	0,261 (11)	4,1 (2,0)
H (12)	0,522 (17)	-0,032 (12)	0,384 (10)	8,3 (2,8)	-0,419 (13)	0,414 (11)	7,6 (2,6)

<sup>a</sup>) Die eingeklammerten Zahlen bezeichnen die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle.  
<sup>b</sup>) Temperaturfaktoren sind definiert durch den Ausdruck:  $T = \exp(-h^2b_{11} + kb_{22} + l^2b_{33} + 2hkb_{12} + 2hlb_{13} + 2klb_{23})$ .



Tab. 2. Die wichtigsten innermolekularen Abstände, Winkel und Abweichungen einiger Atome von der besten Ringebene<sup>a)</sup> in Bis(1-methoxyborinato)kobalt (1) und Bis(1-methylborinato)kobalt (2)

Atom	Bis(1-methoxyborinato)kobalt	Bis(1-methylborinato)kobalt
a) Abstände in Å		
Co—C (1)	2.247 (5)	2.222 (5)
Co—C (2)	2.165 (6)	2.179 (6)
Co—C (3)	2.057 (6)	2.075 (5)
Co—C (4)	2.142 (6)	2.159 (5)
Co—C (5)	2.231 (5)	2.213 (4)
Co—B	2.349 (6)	2.283 (5)
B—C (1)	1.526 (7)	1.505 (8)
C (1)—C (2)	1.390 (10)	1.381 (8)
C (2)—C (3)	1.419 (11)	1.422 (8)
C (3)—C (4)	1.401 (10)	1.402 (8)
C (4)—C (5)	1.383 (10)	1.394 (7)
C (5)—B	1.522 (8)	1.522 (8)
B—O	1.395 (7)	—
O—C (10)	1.413 (8)	—
B—C (10)	—	1.594 (9)
C (1)—C (5)	2.565 (7)	2.546 (8)
C (2)—C (4)	2.457 (11)	2.461 (9)
C (1)—H (1)	1.10 (7)	1.09 (6)
C (2)—H (2)	0.96 (8)	1.00 (6)
C (3)—H (3)	0.90 (7)	1.01 (8)
C (4)—H (4)	0.88 (8)	1.05 (7)
C (5)—H (5)	0.97 (7)	0.91 (7)
C (10)—H (10)	0.87 (11)	1.09 (10)
C (10)—H (11)	0.83 (11)	0.88 (8)
C (10)—H (12)	1.00 (11)	0.95 (9)
b) Winkel in Grad		
Atom	Bis(1-methoxyborinato)kobalt	Bis(1-methylborinato)kobalt
C (1)—B—C (5)	114.6 (5)	114.5 (4)
B—C (1)—C (2)	120.6 (6)	121.5 (5)
C (1)—C (2)—C (3)	120.8 (6)	120.7 (5)
C (2)—C (3)—C (4)	121.2 (7)	121.3 (5)
C (3)—C (4)—C (5)	122.1 (6)	121.1 (5)
C (4)—C (5)—B	120.2 (5)	120.6 (5)
C (5)—B—O	126.3 (5)	—
C (1)—B—O	118.9 (5)	—
C (5)—B—C (10)	—	121.5 (5)
c) Abweichung einzelner Atome von der besten durch C (1) . . . C (5) und B gelegten Ebene		
Atom	Abweichung Å	Abweichung Å
C (1)	−0.017	−0.006
C (2)	0.020	0.029
C (3)	−0.022	−0.039
C (4)	0.022	0.024
C (5)	−0.018	0.000
B	0.015	−0.008
Co	−1.656	−1.649
O	−0.028	—

Tab. 2 (Fortsetzung)

Atom	Abweichung Å	Abweichung Å
C (10)	-0.223	-0.094
H (1)	-0.25	-0.19
H (2)	0.10	-0.17
H (3)	-0.07	-0.14
H (4)	-0.11	-0.05
H (5)	-0.09	0.07
H (10)	0.28	-0.56
H (11)	-0.97	-0.30
H (12)	0.07	0.75

<sup>a)</sup> Die eingeklammerten Zahlen bezeichnen die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle.

Tab. 3. Torsionswinkel in Grad<sup>a)</sup>

Atom	(CH <sub>3</sub> OBC <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Co (1)	(CH <sub>3</sub> BC <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Co (2)
B—C (1)—C (2)—C (3)	5.2	-4.9
B—C (5)—C (4)—C (3)	-5.6	3.9
C (1)—C (2)—C (3)—C (4)	-5.9	8.0
C (5)—C (4)—C (3)—C (2)	6.1	-7.4
C (1)—B—C (5)—C (4)	4.5	-0.8
C (5)—B—C (1)—C (2)	-4.4	1.4
O—B—C (1)—C (2)	-179.8	—
O—B—C (5)—C (4)	179.5	—
C (10)—B—C (1)—C (2)	—	178.0
C (10)—B—C (5)—C (4)	—	-177.5

<sup>a)</sup> Torsionswinkel ändern bei Spiegelung ihr Vorzeichen. Die Verschiedenheit der Vorzeichen für einander entsprechende Winkel in 1 und 2 ist physikalisch bedeutungslos und könnte durch gegenläufige Numerierung der Ringatome in einer der beiden Verbindungen aufgehoben werden.

Benzol in Dibenzolchrom durch die Komplexbildung eine Verzerrung zur Sesselform erleidet<sup>17)</sup>. Die Valenzwinkel an den Kohlenstoffatomen der Ringsysteme sind, in beiden Molekülen übereinstimmend, alle geringfügig größer als 120°. Dies führt dazu, daß die Abstände C (1)—C (5) um etwa 0.1 Å größer sind als die Abstände C (2)—C (4) (Tab. 2). In Cyclohexadienylkomplexen wird im allgemeinen der umgekehrte Effekt beobachtet<sup>5)</sup>. Der Winkel am Boratom, C (1)—B—C (5), beträgt in 1 und in 2 innerhalb der Fehlergrenzen 114.6°.

#### Wasserstoffatome

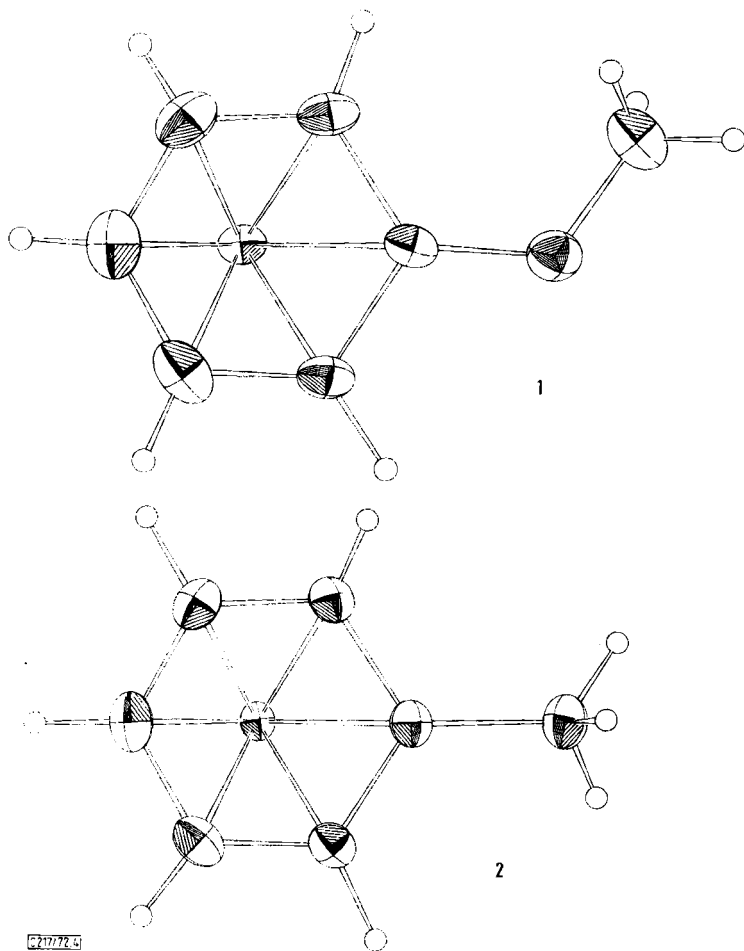
Die Lage der Ringwasserstoffatome konnte infolge ihrer geringen Streustärke nur auf etwa 0.08 Å genau bestimmt werden. Die C—H-Abstände betragen bei 1 im Mittel 0.096 Å, bei 2 1.01 Å. Berechnet man den Fehler der Einzelmessung aus den beobachteten Streuungen um den Mittelwert, so erhält man bei 1 einen Beobachtungsfehler von 0.09 Å, bei 2 einen von 0.08 Å, in guter Übereinstimmung mit den aus der inversen Normalgleichungsmatrix abgeleiteten Standardabweichungen von etwa 0.08 Å. Die beobachteten Mittelwerte für die C—H-Abstände haben in beiden Fällen eine Standardabweichung von 0.04 Å und sind daher innerhalb der Fehlergrenzen gleich.

<sup>17)</sup> E. Förster, G. Albrecht, W. Dürselen und E. Kurras, J. organomet. Chem. 19, 215 (1969).

Die C—H-Abstände erscheinen somit in der für Röntgenstrukturanalysen typischen Weise gegenüber dem C—H-Kernabstand von 1.08 Å etwas verkürzt. Die scheinbare Verkürzung entspricht der Verlagerung der Elektronendichte des Wasserstoffs vom Kern weg in die Richtung des an ihn gebundenen Kohlenstoffatoms.

### Schwingungsbewegungen

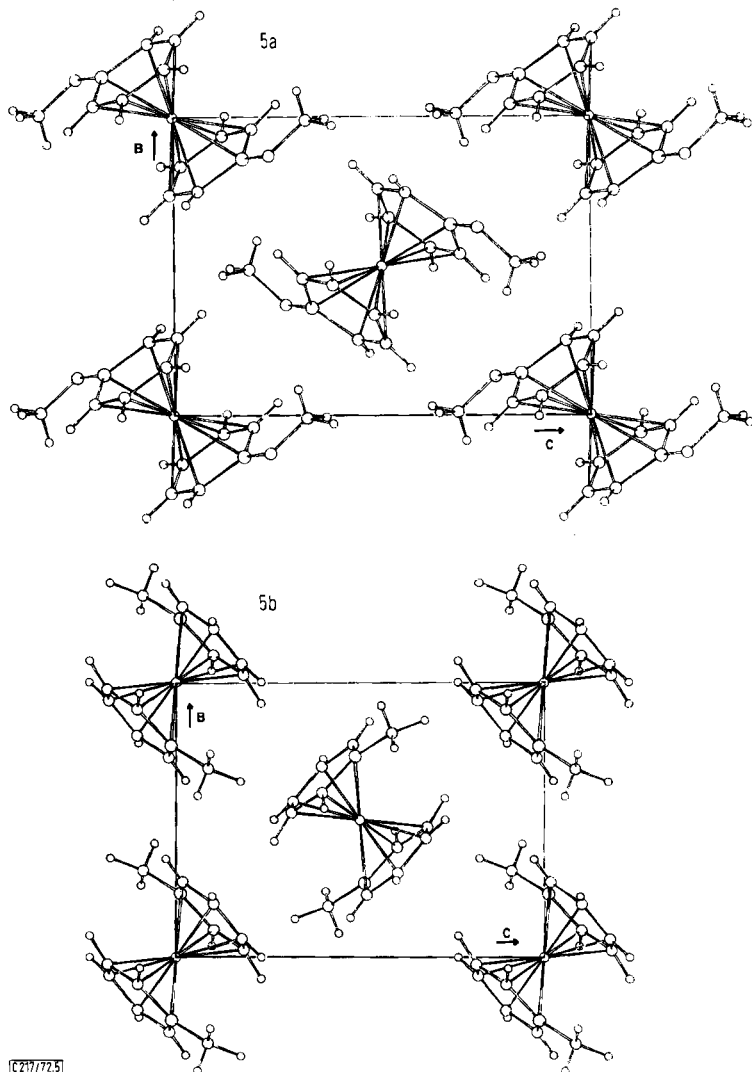
Die Atome bewegen sich im Kristall teilweise stark anisotrop. Abbild. 4 gibt eine Ansicht der Schwingungsellipsoide der Ringe beider Moleküle. Die Übereinstimmung zwischen den Richtungen der Hauptachsen dieser Ellipsoide in beiden Molekülen ist bemerkenswert. Ebenso fällt auf, daß die Schwingungsellipsoide annähernd symmetrisch zur nichtkristallographischen Spiegelebene der Moleküle liegen.



Abbild. 4. Schwingungsellipsoide von 1 und 2 (68% Wahrscheinlichkeit)

## Gitteraufbau

Die Moleküle werden im Kristall durch schwache van der Waals-Kräfte zusammengehalten. Abbild. 5 gibt die Projektion der Verbindungen 1 und 2 auf die  $b-c$ -Ebene wieder. Die Kristallgitter der beiden „Borabenzol“-Derivate sind sehr ähnlich gebaut. Dies wird besonders deutlich, wenn man den Ursprung von Bild 5a) in die Mitte des Bildes 5b) verschiebt. Man erkennt dann, daß der Hauptunterschied zwischen



Abbild. 5. Anordnung der Moleküle 1 und 2 im Kristallgitter.  
Projektion auf die  $b-c$ -Ebene

beiden Abbildungen durch diese, in der Raumgruppe  $P2_1/c$  erlaubte, Ursprungsverschiebung beseitigt werden kann. Dadurch werden auch die sehr ähnlichen Elementarzellendimensionen beider Kristalle erklärt.

Wir danken Herrn Prof. Dr. E. O. Fischer für die Unterstützung mit Institutsmitteln. Herrn Dr. G. E. Herberich und seinen Mitarbeitern sind wir für die Überlassung der Einkristalle zu Dank verpflichtet. Gefördert wurde diese Arbeit weiter vom *Leibniz-Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften* durch Genehmigung von Rechenzeit und von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* durch Überlassung von Sachmitteln.

[217/72]

---