

Derivate des Borabenzols, XIII<sup>1)</sup>**Kationische Borinatometall-Komplexe. Nucleophile Additionen und Ringkontraktionen<sup>2)</sup>**

Gerhard E. Herberich\*, Cordula Engelke und Wolfgang Pahlmann

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,  
Prof.-Pirlet-Str. 1, D-5100 Aachen

Eingegangen am 24. April 1978

Synthesen kationischer Borabenzol-Komplexe  $[\text{ML}(\text{C}_5\text{H}_5\text{B}-\text{C}_6\text{H}_5)]^+$  mit  $\text{ML} = \text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)$  ( $1^+$ ),  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{B}-\text{C}_6\text{H}_5)$  ( $2^+$ ),  $\text{Rh}\{\text{C}_5(\text{CH}_3)_5\}$  ( $3^+$ ),  $\text{Ir}\{\text{C}_5(\text{CH}_3)_5\}$  ( $4^+$ ) und  $\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)$  ( $5^+$ ) werden beschrieben. Diese Kationen sind sehr viel elektrophiler als die entsprechenden Cyclopentadienyl-Komplexe  $[\text{ML}(\text{C}_5\text{H}_5)]^+$ . Mit Nucleophilen werden drei Arten von Reaktionen beobachtet:

1. nucleophile Addition am Bor unter Bildung stabiler Addukte, z. B. in den Systemen  $1^+/\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ,  $3^+/\text{CN}^-$  und  $4^+/\text{CN}^-$ . — 2. Ringkontraktionen von Borinat-Liganden in  $1^+$ ,  $2^+$  und  $3^+$  unter Bildung von Cyclopentadienyl-Liganden. — 3. nucleophile Addition am Kohlenstoff, wenn das Nucleophil  $\text{H}^-$  (aus  $\text{NaBH}_4$ ) ist, unter Bildung von Komplexen  $\text{ML}(4\text{-H}-\text{C}_5\text{H}_5\text{B}-\text{C}_6\text{H}_5)$ ,  $\text{ML}(6\text{-H}-\text{C}_5\text{H}_5\text{B}-\text{C}_6\text{H}_5)$  und  $\text{M}(\text{LH})(\text{C}_5\text{H}_5\text{B}-\text{C}_6\text{H}_5)$  aus  $1^+$ ,  $2^+$  und  $3^+$ .

**Borabenzene Derivatives, XIII<sup>1)</sup>****Cationic Borinato-metal Complexes. Nucleophilic Addition and Ring Contraction Reactions<sup>2)</sup>**

Syntheses of cationic borabenzene complexes  $[\text{ML}(\text{C}_5\text{H}_5\text{B}-\text{C}_6\text{H}_5)]^+$  with  $\text{ML} = \text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)$  ( $1^+$ ),  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{B}-\text{C}_6\text{H}_5)$  ( $2^+$ ),  $\text{Rh}\{\text{C}_5(\text{CH}_3)_5\}$  ( $3^+$ ),  $\text{Ir}\{\text{C}_5(\text{CH}_3)_5\}$  ( $4^+$ ), and  $\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)$  ( $5^+$ ) are described. These cations are much more electrophilic than the corresponding cyclopentadienyl complexes  $[\text{ML}(\text{C}_5\text{H}_5)]^+$ . With nucleophiles three types of reactions are observed:

i) nucleophilic addition at boron producing stable adducts, e. g. in the systems  $1^+/\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ,  $3^+/\text{CN}^-$ , and  $4^+/\text{CN}^-$ . — ii) ring-contraction of borinato ligands in  $1^+$ ,  $2^+$ , and  $3^+$  forming cyclopentadienyl ligands. — iii) nucleophilic addition at carbon if the nucleophile is  $\text{H}^-$  (from  $\text{NaBH}_4$ ) producing complexes  $\text{ML}(4\text{-H}-\text{C}_5\text{H}_5\text{B}-\text{C}_6\text{H}_5)$ ,  $\text{ML}(6\text{-H}-\text{C}_5\text{H}_5\text{B}-\text{C}_6\text{H}_5)$ , and  $\text{M}(\text{LH})(\text{C}_5\text{H}_5\text{B}-\text{C}_6\text{H}_5)$  from  $1^+$ ,  $2^+$ , and  $3^+$ .

Die bisher vorliegenden Arbeiten über komplexe Derivate des Borabenzols befassen sich hauptsächlich mit der Synthese und Charakterisierung von Neutralkörpern. Wir behandeln nun hier die Synthese und die Reaktivität einiger Kationen der Borabenzol-Reihe.

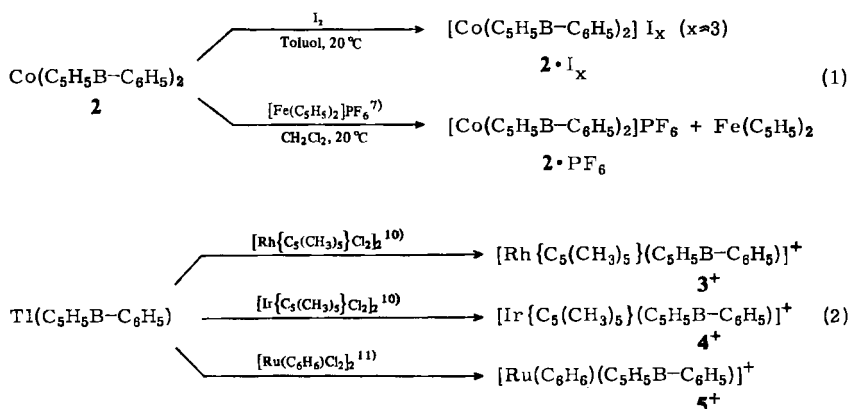
**I. Kationische Borinatometall-Komplexe**

In der Literatur sind bisher lediglich vier Borinatometall-Kationen beschrieben worden, nämlich die beiden gemischten Sandwich-Kationen  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_5\text{B}-\text{R})]^+$

mit  $R = C_6H_5$ <sup>3,4)</sup> ( $1^+$ ) und  $R = CH_3$ <sup>4)</sup>, das entsprechende symmetrische Kation  $[Co(C_5H_5B-C_6H_5)_2]^{5+}$  ( $2^+$ ) und das jüngst aus  $Fe(C_5H_5B-CH_3)_2$  durch Ringgliedsubstitution mit  $CH_3COCl/AlCl_3$  erhaltene Kation  $[Fe(C_6H_5CH_3)(C_5H_5B-CH_3)]^+$ <sup>6)</sup>.

|       | ML                   |
|-------|----------------------|
| $1^+$ | $Co(C_5H_5)$         |
| $2^+$ | $Co(C_5H_5B-C_6H_5)$ |
| $3^+$ | $Rh\{C_5(CH_3)_5\}$  |
| $4^+$ | $Ir\{C_5(CH_3)_5\}$  |
| $5^+$ | $Ru(C_6H_6)$         |

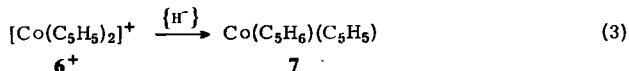
Im folgenden beschränken wir uns auf (1-Phenylborinato)metall-Komplexe, um bei weiteren Umsetzungen der Kationen möglichst feste und gut kristallisierbare Produkte zu erhalten. Wir geben für  $1^+$  neue, für größere Ansätze geeignete Varianten der Synthese an. Das extrem elektrophile, wasserempfindliche Kation  $2^+$ , welches bisher nur in einer vorläufigen Mitteilung beschrieben ist<sup>5)</sup>, kann nur dann rein erhalten werden, wenn Wasserspuren mit größter Sorgfalt ausgeschlossen werden. Zu seiner Darstellung oxidiert man den Elektronenüberschuß-Komplex  $Co(C_5H_5B-C_6H_5)_2$  ( $2$ ) gemäß Gl. (1) in aprotonischem Medium, z. B. mit  $I_2$  in Toluol, THF oder Acetonitril oder mit  $[Fe(C_5H_5)_2]PF_6$ <sup>7)</sup> in  $CH_2Cl_2$ . Für präparative Verwendung kann das so bequem zugängliche Triiodid  $2 \cdot I_x$  mit  $x \approx 3$  vorzuziehen sein, während die elementaranalytische und spektroskopische Charakterisierung am wohldefinierten Hexafluorophosphat  $2 \cdot PF_6$  vorgenommen wurde.



Weitere Kationen werden zugänglich, wenn man Thallium(1-phenylborinat)<sup>1)</sup>, seinerseits aus  $Co(C_5H_5B-C_6H_5)_2$ <sup>4)</sup> ( $2$ ) durch Abbau mit NaCN zu Natrium(1-phenylborinat)<sup>8)</sup> und nachfolgende Umsetzung mit  $TlCl$  zu gewinnen, in situ mit geeigneten Metallhalogenid-Komplexen nach Gl. (2) reagieren läßt. Derartige Synthesen sind mit (Cyclopentadienyl)thallium wohlherprobt<sup>9)</sup>. Wir arbeiten in Acetonitril und fällen die Kationen aus wäßrigem Medium als Hexafluorophosphate. Die Salze  $3 \cdot PF_6$  und  $4 \cdot PF_6$  werden praktisch quantitativ erhalten, während das sich in Wasser unter Benzolabspaltung merklich zersetzende Kation  $5^+$  nur mit 56% Ausbeute isoliert wurde.

## II. Reaktionen mit Nucleophilen

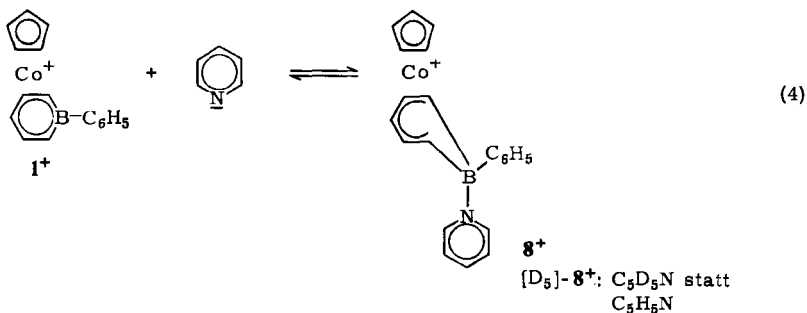
Der allgemeinste Reaktionstyp kationischer Sandwich-Komplexe neben der Reduktion ist die nucleophile Addition. Das erste Beispiel dafür ist die Umsetzung von  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$  ( $6^+$ ) mit  $\text{LiAlH}_4$  zum Hydrid-Addukt **7** nach Gl. (3)<sup>12)</sup>. Die nucleophile Addition erfolgt im allgemeinen stereospezifisch von der *exo*-Seite des Liganden her<sup>13)</sup>. Da in  $6^+$  alle C-Atome chemisch äquivalent sind, entsteht nur ein Produkt.



Bei den Borinatometall-Kationen gibt es dagegen prinzipiell fünf Reaktionswege: nucleophile Addition an jeder der vier chemisch nichtäquivalenten Positionen des Borabenzol-Rings und fünftens am Gegenliganden. Im folgenden werden zuerst Additionen am B-Atom und die häufig mit ihnen verbundenen Ringkontraktionen behandelt, dann die an C-Atomen erfolgenden Hydrid-Additionen.

### Das Pyridin-Addukt von $1^+$

Versetzt man  $1 \cdot \text{PF}_6$  in  $\text{CD}_3\text{CN}$  mit steigenden Mengen an  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ , so geht das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $1^+$  stetig in das des  $[\text{D}_5]\text{Pyridin-Addukts } [\text{D}_5]-8^+$  über. Es existiert also ein bezüglich der NMR-Zeitskala mobiles Gleichgewicht (4). Mit der Adduktbildung geht eine Farbvertiefung von Orangerot zu einem kräftigen Rot einher. Die Gleichgewichtskonstante wird photometrisch zu  $K(20^\circ\text{C}, \text{CH}_3\text{CN}) = 174 \pm 5 \text{ l mol}^{-1}$  bestimmt.



Auch das nichtdeutериerte Addukt  $8^+$  ist bei sorgfältigem Wasserausschluß beständig. Arbeitet man in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , so kristallisiert nach Zugabe von Pyridin  $8 \cdot \text{PF}_6$  in Form roter, analysenreiner Nadeln aus. Andere tertiäre Amine wie  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$  bilden ebenfalls Addukte; Versuche zu ihrer Isolierung wurden jedoch nicht unternommen.

### Ringkontraktionen von $1^+$ und $2^+$

Das Kation  $1^+$  reagiert auch mit Nucleophilen wie  $\text{NH}_3$ , primären und sekundären Aminen,  $\text{OH}^-$  und  $\text{CN}^-$ . Selbst KF als Bodenkörper unter THF ist als nucleophiles Agens geeignet. Einige Beispiele sind in Tab. 1 (Nr. 1–7) aufgeführt. Wo das Nucleophil nicht  $\text{OH}^-$  sein sollte (Nr. 1, 2, 4, 6, 7), mußte Wasser ausgeschlossen werden; da in den Brønsted-Säure-Base-Gleichgewichten von  $\text{CN}^-$ ,  $\text{F}^-$  und  $\text{Et}_2\text{NH}$  Hydroxid-Ionen auf-

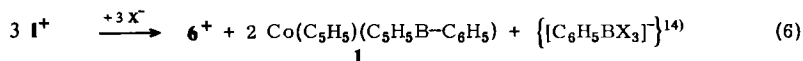
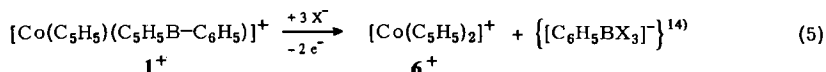
treten, wäre bei Anwesenheit von Wasser die Natur des angreifenden Nucleophils zweifelhaft gewesen.

Tab. 1. Reaktionen von  $1^+$  und  $2^+$  mit Nucleophilen

| Versuch Nr. | Edukt                 | Agens   | Medium                                   | Bedingungen               | Produkte (Ausb.)                               |
|-------------|-----------------------|---|--|---------------------------|--|
| 1           | $1 \cdot \text{PF}_6$ | $\text{Et}_2\text{NH}/\text{O}_2$             | $\text{CH}_2\text{Cl}_2$                 | 0.5 h, $0^\circ\text{C}$  | $6 \cdot \text{PF}_6$ (91%)                    |
| 2           | $1 \cdot \text{PF}_6$ | $\text{KCN}/\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ | $\text{CH}_3\text{CN}$                   | 5.0 h, $0^\circ\text{C}$  | $6 \cdot \text{PF}_6$ (88%)                    |
| 3           | $1 \cdot \text{PF}_6$ | KOH   | $\text{Et}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ | 1.0 h, $0^\circ\text{C}$  | $6 \cdot \text{PF}_6$ (31%), <b>1</b> (64%)    |
| 4           | $1 \cdot \text{PF}_6$ | KCN   | THF                                      | 4.0 h, $0^\circ\text{C}$  | $6 \cdot \text{PF}_6$ (31%), <b>1</b> (64%)    |
| 5           | $1 \cdot \text{PF}_6$ | KOH   | THF                                      | 1.0 h, $0^\circ\text{C}$  | $6 \cdot \text{PF}_6$ (31%), <b>1</b> (60%)    |
| 6           | $1 \cdot \text{PF}_6$ | KF  | THF                                      | 1.0 h, $0^\circ\text{C}$  | $6 \cdot \text{PF}_6$ (32%), <b>1</b> (63%)    |
| 7           | $1 \cdot \text{PF}_6$ | $\text{Et}_2\text{NH}$                        | THF                                      | 2.0 h, $0^\circ\text{C}$  | $6 \cdot \text{PF}_6$ (32%), <b>1</b> (62%)    |
| 8           | <b>2</b>              | $\text{FeCl}_3$                               | $\text{Et}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ | 2.0 h, $20^\circ\text{C}$ | <b>1</b> · $\text{PF}_6$ (99%) <sup>a)</sup>   |
| 9           | $2 \cdot \text{PF}_6$ | $\text{H}_2\text{O}$                          | $\text{Et}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ | 0.5 h, $20^\circ\text{C}$ | <b>1</b> · $\text{PF}_6$ (33%), <b>2</b> (65%) |
| 10          | $2 \cdot \text{PF}_6$ | $\text{CH}_3\text{OH}$                        | $\text{CH}_3\text{OH}$                   | 0.5 h, $20^\circ\text{C}$ | <b>1</b> · $\text{PF}_6$ (32%), <b>2</b> (65%) |

<sup>a)</sup> Die Etherphase enthält  $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{OH})_2$  (96%, flammenphotometrisch als Borgehalt der Etherphase bestimmt).

Die Reaktion bleibt hier — im Gegensatz zum Fall des Pyridins — nicht auf der Stufe der Addition des Nucleophils am B-Atom stehen. Vielmehr tritt unter oxidierenden Bedingungen (Nr. 1, 2) sowie allgemein bei Luftzutritt Ringkontraktion zu  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$  ( $6^+$ ) gemäß Gl. (5) ein, während man unter nichtoxidierenden Bedingungen teilweise Ringkontraktion zu  $6^+$ , teilweise Reduktion zu **1** gemäß Gl. (6) beobachtet. In Gl. (6) hat das Kation  $1^+$  die Rolle des Oxidationsmittels übernommen. Mit dieser Feststellung ist Gl. (6) aus Gl. (5) ableitbar.

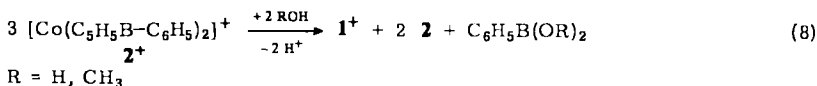
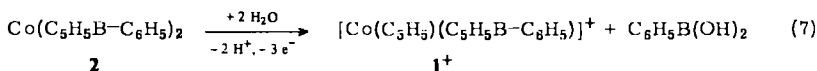


Die Ausbeuten an komplexen Produkten sind im Rahmen der Fehlergrenzen präparativer Arbeitsweise quantitativ; bei ihrer Bestimmung muß jedoch die bekannte Empfindlichkeit von **1** beachtet werden und konsequent bei nicht mehr als  $0^\circ\text{C}$  gearbeitet werden. Das Schicksal der eliminierten Phenylborylen-Gruppe wurde im allgemeinen nicht verfolgt. Daß Benzolboronsäure-Derivate entstehen, steht jedoch außer Zweifel, da aus den Reaktionsgemischen nach Hydrolyse Benzolboronsäure isoliert werden kann.

Daß bei der Reaktion Zwischenstufen auftreten, ist deutlich zu beobachten. In allen Fällen tritt zunächst ein schneller, bei  $\text{X} = \text{F}$  (Versuch Nr. 6) ein merklich weniger schneller Farbwechsel zu einem kräftigen Rot ein, wie auch bei der Addukt-Bildung (4) beobachtet. Darauf folgt in Anwesenheit von Oxidationsmitteln Farbaufhellung, welche die Bildung von  $6^+$  anzeigt. In Abwesenheit von Luft verändert sich das Rot schnell, bei  $\text{X} = \text{CN}$

langsam, nach Braunrot, verursacht durch die Bildung von **1**. Unsere Beobachtungen zeigen, daß  $\text{CN}^-$  eine Mittelstellung zwischen Pyridin einerseits und  $\text{Et}_2\text{NH}$ ,  $\text{OH}^-$  und  $\text{F}^-$  andererseits einnimmt. Eine spektroskopische Identifizierung der roten Zwischenprodukte ist selbst in dem günstigsten Fall des Cyanid-Addukts  $\mathbf{1} \cdot \text{CN}$  (mit kovalenter  $\text{B}-\text{CN}$ -Gruppierung) nicht völlig zweifelsfrei gelungen.

Das Kation  $\mathbf{2}^+$  reagiert bereits mit den extrem schwachen Nucleophilen  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CH}_3\text{OH}$  (Tab. 1, Versuche Nr. 9, 10). Unter oxidierenden Bedingungen kann  $\mathbf{2}^+$  in situ aus **2** erzeugt werden. Oxidation mit  $\text{FeCl}_3$  im Zweiphasensystem Ether/Wasser bewirkt dann Ringkontraktion zu  $\mathbf{1}^+$  gemäß Gl. (7); eine zweite Kontraktion zu  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$  ( $\mathbf{6}^+$ ) nach Gl. (5) unterbleibt, da dazu basische Bedingungen notwendig wären. Unter nichtoxidierenden Bedingungen wird  $\mathbf{2}^+$  als Hexafluorophosphat  $\mathbf{2} \cdot \text{PF}_6$  eingesetzt und erleidet unter dem Einfluß des Lösungsmittels,  $\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{CH}_3\text{OH}$ , teilweise Ringkontraktion zu  $\mathbf{1}^+$ , teilweise Reduktion zu **2** gemäß Gl. (8).



Insgesamt zeigt sich ein drastisches Ansteigen der Elektrophilie der hier betrachteten Kationen in der Reihe  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$  ( $\mathbf{6}^+$ )  $\ll$   $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_5\text{B}-\text{C}_6\text{H}_5)]^+$  ( $\mathbf{1}^+$ )  $\ll$   $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{B}-\text{C}_6\text{H}_5)_2]^+$  ( $\mathbf{2}^+$ ). Während  $\mathbf{6}^+$  bekanntlich nur mit stärksten Nucleophilen wie Hydrid und Lithiumorganylen nucleophile Addition erleidet, kann  $\mathbf{2}^+$  nach unseren Befunden als extrem elektrophil bezeichnet werden. Diese Elektrophilie besteht jedoch nur gegen harte negative Zentren, während Ferrocen durch  $\mathbf{2}^+$  nicht angegriffen wird.

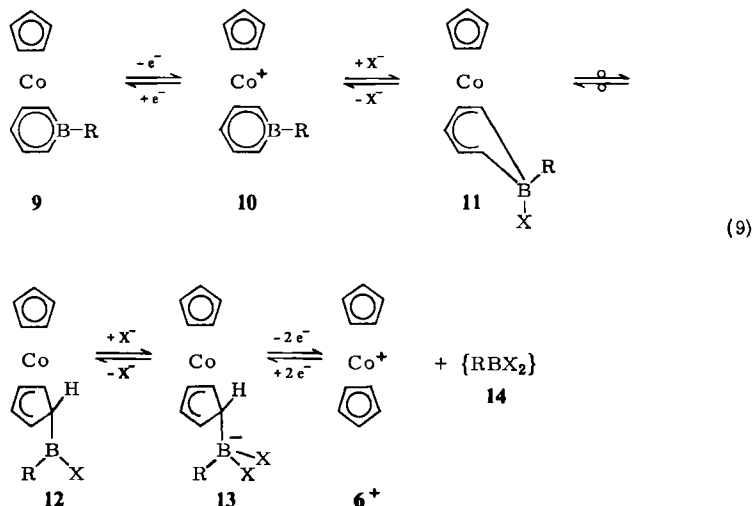
### Mechanistische Diskussion

Die Ringkontraktion oder Extrusion der Borylen-Gruppe (in Gl. (5)–(8)) erfolgt unter Lewis-basischen, oxidierenden Bedingungen. Sie erscheint damit als Gegenstück der Ringerweiterung oder Insertion der Borylen-Gruppe bei der Synthese von (Borinato)-cobalt-Komplexen aus Bis(cyclopentadienyl)cobalt (**6**) und Organobordihalogeniden<sup>3, 4)</sup>, die unter Lewis-sauren, reduzierenden Bedingungen abläuft. Für die Insertion haben wir früher einen Mechanismus vorgeschlagen und ausführlich begründet<sup>4)</sup>, den wir jetzt sinngemäß auf die Umkehrung der Insertion anwenden, wie in Gl. (9) dargestellt. Neu ist dabei lediglich die Annahme, daß alle Teilschritte reversibel sind.

Unter Lewis-basischen, oxidierenden Bedingungen wird das Ausgangsmaterial **10** (als Salz eingesetzt oder in situ aus **9** erzeugt) durch nucleophile Addition zu **11**, Ringkontraktion zu **12** und erneute nucleophile Addition in **13** übergeführt. Dieses wird reduzierend sein, nicht nur wegen der Borat-Struktur, sondern auch weil in  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_6)(\text{C}_5\text{H}_5)$  (**7**) und seinen 5-*exo*-Derivaten die Bindung in 5-*exo*-Stellung geschwächt ist und oft leicht oxidierend gespalten werden kann<sup>15)</sup>. Oxidation führt dann zu  $\mathbf{6}^+$ .

Die freie Enthalpie einzelner Stufen hängt von den Eigenschaften des Nucleophils  $\text{X}^-$  ab. Wählt man Nucleophile, die in der Nachbarschaft des B-Atoms eine positive Ladung

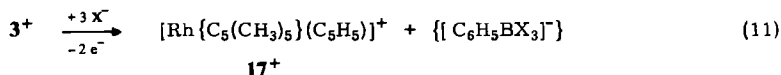
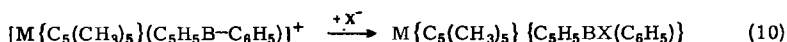
erzeugen, so wird **12** stark destabilisiert und die Reduktionswirkung von **13** stark vermindert. Diese Überlegung erklärt, weshalb das Pyridinaddukt **8<sup>+</sup>** nicht und das Cyanid-Addukt **1 · CN** ( $\equiv$  **11**,  $X = \text{CN}$ ) nur langsam der Ringkontraktion unterliegt. Wählt man umgekehrt Nucleophile mit  $X = \text{NEt}_2$ , OH, F, so wird **12** durch  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen dem B-Atom und dem benachbarten Heteroatom stabilisiert und **13** wird unvermindert reduzierend wirken. Die Ringkontraktion erfolgt schnell. Die präparativen Befunde geben dabei keine klaren Hinweise, ob für die Ringkontraktion insgesamt der Ringkontraktionsschritt (**11**  $\rightarrow$  **12**) oder der Oxidationsschritt (**13**  $\rightarrow$  **6<sup>+</sup>**) geschwindigkeitsbestimmend ist.



#### Adduktbildung und Ringkontraktion bei **3<sup>+</sup>** und **4<sup>+</sup>**

Das Rhodium-Kation **3<sup>+</sup>** zeigt wie **1<sup>+</sup>** mit harten Nucleophilen Addition am B-Atom gemäß Gl. (10). Die nucleophile Addition ist von einer Farbvertiefung von Hellgelb nach Orange begleitet und kann sehr bequem im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Zusatz des nucleophilen Agens zu  $3 \cdot \text{PF}_6$  in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) nachgewiesen werden. Pyridin zeigt keine Reaktion. Mit Ammoniak und Morpholin werden Additionsleichgewichte beobachtet, und bloßer Zusatz von Wasser bringt die Addukte zum Verschwinden. Mit Hydroxid erhält man ein reaktives Addukt; bereits nach 0.5 h bei Raumtemperatur ist Ringkontraktion gemäß Gl. (11) zum bekannten Kation **17<sup>+</sup>** <sup>16)</sup> erkennbar, nach 24 h ist sie abgeschlossen. Diese Ringkontraktion wurde nur qualitativ festgestellt; sie ist von Zersetzungsreaktionen begleitet, und es blieb ungeklärt, in welchem Prozeß die Reduktionsäquivalente der Gl. (11) verbraucht werden. Mit  $\text{CN}^-$  erhält man bei  $0^\circ\text{C}$  praktisch quantitativ das stabile Cyanid-Addukt **15**. Die Stabilität von **15** ist das Ergebnis thermodynamischer Kontrolle (vgl. Diskussion des Mechanismus (9)). Sobald nämlich  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  als Oxidationsmittel anwesend ist, erfolgt bei Raumtemperatur in 24 h praktisch quantitativ Ringkontraktion nach Gl. (11). Versucht man thermisch die Ringkontraktion in Abwesenheit von Oxidationsmitteln zu erzwingen, so erfolgt diese in 15–20 d bei  $80$ – $90^\circ\text{C}$  <sup>17)</sup>.

Die Ausbeute an Kontraktionsprodukt **17**<sup>+</sup> beträgt ca. 40%; wieder blieb ungeklärt, welcher Prozeß die Reduktionsäquivalente der Gl. (11) verbraucht.



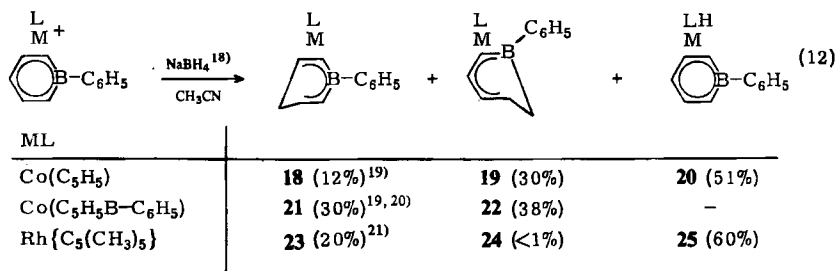
Insgesamt zeigt der Vergleich von **1**<sup>+</sup> und **3**<sup>+</sup> eine große Ähnlichkeit in der Reaktivität verschiedener Nucleophile. Das Rhodium-Kation **3**<sup>+</sup> ist jedoch weniger elektrophil, die Aktivierungsenergie für seine Ringkontraktion ist höher (im System **3**<sup>+</sup>/OH<sup>-</sup> ebenso wie im System **3**<sup>+</sup>/CN<sup>-</sup>/K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>), und schließlich scheint eine Reaktion analog Gl. (6) nicht zu existieren.

Beim Iridium-Kation **4**<sup>+</sup> liegen nur wenige Befunde vor. Die nucleophile Addition am B-Atom ist mit einer Farbvertiefung von Farblos nach Hellgelb verbunden. Mit CN<sup>-</sup> erhält man nach Gl. (10) ein stabiles Cyanid-Addukt **16**. Ringkontraktionen konnten nicht gefunden werden. In der bei **1**<sup>+</sup> und **3**<sup>+</sup> so schönen Umsetzung mit KCN/K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> in Acetonitril erhält man bei Raumtemperatur keine Reaktion, beim Erhitzen unter Rückfluß im Verlauf von Tagen nur undefinierte Zersetzung.

### Hydrid-Additionen

Hydrid-Additionen wurden an den drei Kationen **1**<sup>+</sup>, **2**<sup>+</sup> und **3**<sup>+</sup> mit NaBH<sub>4</sub> in Acetonitril durchgeführt. Das Ergebnis ist in Gl. (12) zusammengefaßt.

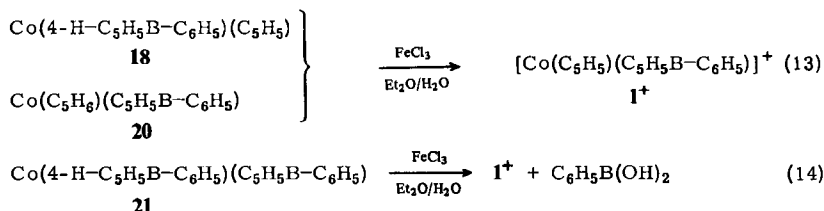
Die 4-H-Addukte **18**, **21** und **23** enthalten eine (η<sup>5</sup>-Divinylboran)metall-Gruppierung. Bereits früher haben wir einige Komplexe mit diesem Strukturelement, darunter das 4,4-Dimethyl-Derivat von **18**, durch Komplexierung von Verbindungen des Divinylboran-Typs synthetisiert<sup>22-24</sup>). Die 6-H-Addukte **19**, **22** und das nur in Spuren entstehende **24** enthalten die neuartige (η<sup>5</sup>-1-Bora-2,4-pentadien)metall-Gruppierung<sup>25</sup>).



## Eigenschaften der Hydrid-Addukte 18–25

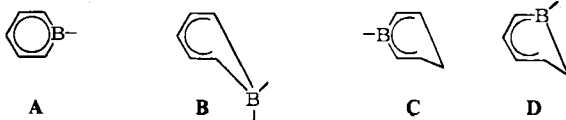
Die neuen Verbindungen 18–25 unterscheiden sich stark in ihrer Empfindlichkeit gegen Luft und thermische Belastung, die grob parallel gehen. Bei den Cobalt-Komplexen nimmt die Beständigkeit in der Reihe  $19 \ll 20 < 18 < 22 < 21$  zu, bei den Rhodium-Komplexen in der Reihe  $24 \ll 23, 25$ . Die thermische Zersetzung erfolgt bei 20 und 21 in einem engen Temperaturbereich unter Gasentwicklung (vermutlich Wasserstoff), bei den anderen Verbindungen schleppend. Bei den Verbindungen 21 und 22 mit zwei boracarbocyclischen Liganden entsteht dabei  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{B}-\text{C}_6\text{H}_5)_2$  (2), welches trotz seiner ungewöhnlichen Elektronenkonfiguration weit robuster als alle hier beschriebenen Hydrid-Addukte ist. Beim Aufarbeiten der Reaktionsgemische und bei den chromatographischen Trennungen erweisen sich die 6-H-Addukte wieder als besonders zersetzlich. Dabei entsteht aus 22 wieder 2, was das Auftreten dieser Substanz bei der Hydrierung von  $2^+$  erklären könnte (Gl. (12) und Fußnote <sup>20</sup>).

Bei der Behandlung mit  $\text{FeCl}_3$  im Zweiphasensystem Ether/Wasser werden die 4-H-Addukte 18 und 21 und der Cyclopentadien-Komplex 20 unter Hydrid-Abzug nach Gl. (13) bzw. (14) zum Kation  $1^+$  oxidiert. Dies impliziert bei Gl. (14) nach primärer Bildung von  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{B}-\text{C}_6\text{H}_5)_2]^+$  ( $2^+$ ) Ringkontraktion, wie sie in den Gln. (7) und (8) beschrieben ist. Die 6-H-Addukte 19 und 22 sind im gleichen System bei Raumtemperatur bemerkenswert inert; dies kann zu ihrer Reinigung von Isomeren und von paramagnetischen Begleitern 1, 2 und gegebenenfalls  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  (6), die ebenfalls leicht aus der Etherphase oxidierend extrahiert werden können <sup>4, 5</sup>, genutzt werden.



## III. Spektren und Konstitution

Die neuen Verbindungen enthalten vier Typen boracarbocyclischer Liganden A–D.



Die Bindungsverhältnisse des B-Atoms lassen sich in einfacher Weise aus den  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten in Tab. 2 ersehen. Die Produkte  $8^+$ , 15 und 16 (Typ B) enthalten  $\eta^5$ -1-Boratacyclohexadienyl-Liganden mit vierbindigem Bor. Man erwartet demgemäß  $^{11}\text{B}$ -Resonanzen auf der Hochfeldseite von  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  <sup>26</sup>. Bei allen übrigen Verbindungen liegen Übergangsmetall-Bor-Bindungen vor <sup>27</sup>. Damit erweist sich auch der hier erstmals beschriebene 1-Bora-2,4-pentadien-Typ D als  $\eta^5$ -Ligand.



Tab. 2.  $^{11}\text{B}$ -NMR-Resonanzen

| Komplex             |   | Solvens                           | Resonanz <sup>a)</sup> |
|---------------------|---|-----------------------------------|------------------------|
| 1 · PF <sub>6</sub> | [Co(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> B–C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )]PF <sub>6</sub>                                 | CD <sub>3</sub> COCD <sub>3</sub> | 23.3 <sup>3)</sup>     |
| 2 · PF <sub>6</sub> | [Co(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> B–C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub>   | CD <sub>3</sub> CN                | 24.3                   |
| 3 · PF <sub>6</sub> | [Rh{C <sub>5</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> }(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> B–C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )]PF <sub>6</sub>                | CD <sub>3</sub> CN                | 21.3                   |
| 4 · PF <sub>6</sub> | [Ir{C <sub>5</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> }(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> B–C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )]PF <sub>6</sub>                | CD <sub>3</sub> CN                | 17.7 <sup>b)</sup>     |
| 5 · PF <sub>6</sub> | [Ru(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> B–C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )]PF <sub>6</sub>                                 | CD <sub>3</sub> COCD <sub>3</sub> | 18.2                   |
| 8 · PF <sub>6</sub> | [Co(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ){C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> B(NC <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> }]PF <sub>6</sub> | CD <sub>3</sub> CN                | –6.8                   |
| 15                  | Rh{C <sub>5</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> }{C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> B(CN)C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> }                              | CDCl <sub>3</sub>                 | –20.9 <sup>a)</sup>    |
| 16                  | Ir{C <sub>5</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> }{C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> B(CN)C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> }                              | CD <sub>3</sub> CN                | –22.6                  |
| 18                  | Co(4-H–C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> B–C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )  | C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>    | 21.6                   |
| 19                  | Co(6-H–C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> B–C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )  | C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>    | 17.7                   |
| 20                  | Co(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> B–C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )(C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> )  | C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>    | 20.8                   |
| 21                  | Co(4-H–C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> B–C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> B–C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )              | C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>     | 20.9 <sup>c)</sup>     |
| 22                  | Co(6-H–C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> B–C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> B–C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )              | C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>     | 20.5 <sup>c)</sup>     |
| 23                  | Rh(4-H–C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> B–C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ){C <sub>5</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> }                             | C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>    | 17.3 <sup>b)</sup>     |
| 25                  | Rh{5- <i>exo</i> -H–C <sub>5</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> }(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> B–C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )                | C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>    | 19.6                   |

<sup>a)</sup>  $\delta$ -Werte [ppm], gemessen gegen externes Et<sub>2</sub>O · BF<sub>3</sub>, bei Raumtemperatur.

<sup>b)</sup> Gemessen bei 50°C.

<sup>c)</sup> Nur ein Signal bei 32 MHz.

Bei den Produkten der nucleophilen Addition am B-Atom (Typ B) findet man im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum das Muster einer ( $\eta^5$ -Pentadienyl)metall-Gruppierung mit  $\tau$ -Werten 4-H < 3-H, 5-H < 2-H, 6-H<sup>28)</sup>. Die  $\nu(\text{CN})$ -Frequenz von 2160 cm<sup>–1</sup> bei **15** und 2158 cm<sup>–1</sup> bei **16** läßt die B–CN-Einheit erkennen<sup>29)</sup>. Für die Stereochemie der nucleophilen Addition am B-Atom nehmen wir in Analogie zur Addition am C-Atom<sup>13)</sup> *exo*-Orientierung des eintretenden Substituenten an; ein experimenteller Beweis dafür steht jedoch noch aus.

Die 4-H-Addukte **18**, **21** und **23** (Typ C) und die 6-H-Addukte **19**, **22** und **23** (Typ D) lassen sich im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum leicht aufgrund ihrer Symmetrieeigenschaften unterscheiden. Für die Zuordnung der Spektren waren bei **21** sowie bei den 6-H-Addukten umfangreiche Entkopplungsexperimente notwendig. Liganden der Typen C und D lassen sich als gestörte Pentadienyl-Liganden auffassen. Ersatz eines C-Atoms durch ein B-Atom bewirkt einerseits eine induktiv verursachte Hochfeldverschiebung der zum B-Atom  $\alpha$ -ständigen Protonen, andererseits eine konjugativ verursachte Tieffeldverschiebung der Signale der  $\beta$ -ständigen Protonen. Wenn beide Effekte nicht zu groß sind, ergibt sich zwingend das experimentell beobachtete Muster: bei Typ C  $\tau$ -Werte 2-H, 6-H < 3-H, 5-H<sup>30)</sup> und bei Typ D  $\tau$ -Werte 3-H < 4-H < 2-H < 5-H.

Bei Methylen-Gruppen von  $\eta^4$ -Cyclopentadien-,  $\eta^5$ -Cyclohexadienyl- und  $\eta^6$ -Cycloheptatrien-Komplexen erscheint H<sub>exo</sub> in aller Regel bei höherem Feld und koppelt sehr viel weniger mit den benachbarten olefinischen Protonen als H<sub>endo</sub><sup>28)</sup>. Bei den Komplexen mit Liganden der Typen C und D findet man analoge Verhältnisse. Eine Ausnahme ist der Rhodium-Komplex **23** mit  $\tau$ -Werten 4-*exo*-H < 4-*endo*-H! Nachdem die Zuordnung auf der Basis der Karplus-Gleichung diesen überraschenden Befund ergibt, haben wir das zu **23** analoge 4-D-Addukt dargestellt. Hier ist in Übereinstimmung mit der obigen Zuordnung das Signal von 4-*exo*-H verschwunden. Im IR-Spektrum ist **23** jedoch keine

Ausnahme:  $\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{exo}}) = 2800 \text{ cm}^{-1}$  und  $\nu(\text{C}-\text{D}_{\text{exo}}) = 2080 \text{ cm}^{-1}$  sind ungewöhnlich langwellige Werte<sup>31)</sup>. Damit zeigt sich, daß die in Lit.<sup>13)</sup> diskutierten Zusammenhänge zwischen Stereochemie der nucleophilen Addition und <sup>1</sup>H-NMR- und IR-spektroskopischen Daten nicht ohne Vorsicht auf Komplexe der höheren Übergangsmetall-Reihen ausgedehnt werden können.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für großzügige Förderung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

Alle Verbindungen mit Ausnahme der luft- und wasserbeständigen Salze von  $1^+$ ,  $3^+ - 5^+$  wurden unter getrocknetem, von  $\text{O}_2$ -Spuren befreitem Stickstoff als Schutzgas gehandhabt. Bei feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen wurden die Geräte i. Vak. ausgeheizt. Lösungsmittel wurden nach üblichen Vorschriften gereinigt, getrocknet und von  $\text{O}_2$  befreit.

### 1. (Cyclopentadienyl)(1-phenylborinato)cobalt-hexafluorophosphat ( $1 \cdot \text{PF}_6$ )

a) In Anlehnung an Lit.<sup>4)</sup> werden 18.9 g (100 mmol)  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ <sup>32)</sup> (**6**) in 300 ml Toluol bei  $-50^\circ\text{C}$  unter starkem Rühren in 0.5 h mit 9.3 g (38 mmol)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{BBr}_2$ <sup>33)</sup> in 50 ml Toluol versetzt. Man läßt unter Rühren auf Raumtemp. erwärmen und trennt über eine G 3-Fritte den tiefgelben Salzkuchen „A<sub>1</sub>“ von der roten Lösung „B<sub>1</sub>“. A<sub>1</sub> wird mit 50 ml Wasser hydrolysiert, die Lösung filtriert und bei  $0^\circ\text{C}$  unter Rühren mit 12 g (74 mmol)  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  in wenig Wasser versetzt. Die orangegelbe Fällung „A<sub>2</sub>“ (überwiegend  $6 \cdot \text{PF}_6$ ) wird abfiltriert und über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  i. Vak. getrocknet. Zu B<sub>1</sub> gibt man 100 ml Ether, 100 ml Wasser und dann unter Rühren portionsweise 10 g (37 mmol)  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Nach fast vollständiger Entfärbung der organischen Phase trennt man die orangefarbene Wasserphase ab, filtriert und fällt unter Rühren bei  $0^\circ\text{C}$  mit 6.0 g (37 mmol)  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ . Die orangerote Fällung „B<sub>2</sub>“ (überwiegend  $1 \cdot \text{PF}_6$ ) wird abfiltriert und über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  i. Vak. getrocknet. A<sub>2</sub> wird zweimal mit je 100 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  0.5 h unter Rühren extrahiert und liefert als Extraktionsrückstand gelbes  $6 \cdot \text{PF}_6$ . In den vereinigten Extrakten löst man B<sub>2</sub>, engt auf 100 ml ein und kühlt auf  $0^\circ\text{C}$ . Ausgefallenes  $6 \cdot \text{PF}_6$  wird abfiltriert. Aus dem Filtrat fällt man mit 400 ml Ether  $1 \cdot \text{PF}_6$ . Ausb. (bezogen auf **6**) 21.1 g (63 mmol, 63%)  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{PF}_6$  ( $6 \cdot \text{PF}_6$ ) und 12.1 g (29 mmol, 29%)  $1 \cdot \text{PF}_6$ , jeweils <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch rein. Die gravimetrisch bestimmten Löslichkeiten in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $0^\circ\text{C}$  betragen  $5.4 \text{ g l}^{-1}$  für  $6 \cdot \text{PF}_6$  und  $133 \text{ g l}^{-1}$  für  $1 \cdot \text{PF}_6$ . Die Löslichkeit von  $6 \cdot \text{PF}_6$  in hochkonzentrierten Lösungen von  $1 \cdot \text{PF}_6$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ist wesentlich geringer.

b) 10.0 g (53 mmol) **6** werden nach Lit.<sup>4)</sup> mit 17.8 g (112 mmol)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$ <sup>33, 34)</sup> zur Gewinnung von  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  (**2**) umgesetzt. Die anfallende Wasserphase wird bei  $0^\circ\text{C}$  unter Rühren mit 8.6 g (53 mmol)  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  in wenig Wasser versetzt. Man erhält nach Abfiltrieren und Trocknen über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  i. Vak. 16.0 g gelborangefarbenes Salzgemisch, das nach <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischer Analyse aus 76%  $6 \cdot \text{PF}_6$  und 24%  $1 \cdot \text{PF}_6$  besteht und wie oben getrennt wird (Extraktion mit zweimal je 100 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Einengen der vereinigten Extrakte auf 40 ml). Ausb. (bezogen auf **6**): 10.8 g (32 mmol, 60%)  $6 \cdot \text{PF}_6$  und 4.8 g (11 mmol, 21%)  $1 \cdot \text{PF}_6$ .

c) Zur Rückführung von  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{PF}_6$  ( $6 \cdot \text{PF}_6$ ) werden 20 g (60 mmol) des Salzes in 100 ml THF unter starkem Rühren bei Raumtemp. portionsweise mit insgesamt 71 g Natriumamalgam (2% Na, also 1.42 g Na, 62 mmol) reduziert. Danach dekantiert man vom Quecksilber, zieht das THF bei 12 Torr ab und extrahiert den zurückbleibenden grauen Rückstand erschöpfend mit mehreren Portionen Diethylether. Filtrieren der vereinigten Etherphasen, Abziehen des Solvens und Sublimation bei  $90^\circ\text{C}/0.5 \text{ Torr}$  liefert 10.4 g (55 mmol, 92%) reines  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  (**6**).

## 2. Bis(1-phenylborinato)cobalt-Salze

a) Zu 500 mg (1.37 mmol)  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{B}-\text{C}_6\text{H}_5)_2^{4)}$  (2) in 50 ml Toluol gibt man unter Rühren 518 mg (2.04 mmol)  $\text{I}_2$  in 80 ml Toluol. Man dekantiert von den grünlich schillernden Plättchen und wäscht zweimal mit je 10 ml Ether. Umkristallisieren aus Aceton/Ether ergibt 858 mg (ca. 1.15 mmol, 84%)  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{B}-\text{C}_6\text{H}_5)_2]\text{I}_x$  ( $2 \cdot \text{I}_x$ ) ( $x \approx 3$ ). Zers.-P.  $188^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wie unter b).

b) 500 mg (1.37 mmol)  $2^{4)}$  in 40 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden mit 450 mg (1.36 mmol)  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{PF}_6^{7)}$  versetzt. Man rührt 0.25 h bei Raumtemp., filtriert durch eine G4-Fritte und versetzt vorsichtig mit insgesamt 120 ml Ether. Umkristallisieren der Fällung aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Ether ergibt 639 mg (1.25 mmol, 92%) rotorange Kristalle von  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{B}-\text{C}_6\text{H}_5)_2]\text{PF}_6$  ( $2 \cdot \text{PF}_6$ ). Schmp.  $171^\circ\text{C}$ , Zers.  $180^\circ\text{C}$ .

$^1\text{H-NMR}$  ( $\tau$ -Werte, 100 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ): 2.1 m ( $4\text{H}_\text{o}$ ), 2.4 m ( $4\text{H}_\text{m} + 2\text{H}_\text{p}$ ), 3.2 m ( $2 \times (3- + 5- + 4-\text{H})$ ), 4.11 d ( $2 \times (2- + 6-\text{H})$ );  $J_{2,3} = 9.8$  Hz.

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{B}_2\text{CoF}_6\text{P}$  (509.9) Ber. C 51.82 H 3.95 Gef. C 51.75 H 3.84

3. (Pentamethylcyclopentadienyl)(1-phenylborinato)rhodium-hexafluorophosphat ( $3 \cdot \text{PF}_6$ ): 1.095 g (3.00 mmol)  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{B}-\text{C}_6\text{H}_5)_2^{4)}$  (2) werden mit 2.2 g (45 mmol) NaCN in 100 ml Acetonitril bei  $60-70^\circ\text{C}$  gerührt. Nach vollständiger Entfärbung der roten Lösung (3–5 h) kühlt man auf Raumtemp. und filtriert durch eine G4-Fritte zu 2.2 g (9.2 mmol) TiCl. Man rührt zunächst 2–3 h bei  $20^\circ\text{C}$ , dann über Nacht bei  $40-50^\circ\text{C}$ . Zu dem nun vorliegenden  $\text{Ti}[\text{C}_5\text{H}_5\text{B}-\text{C}_6\text{H}_5]^{1)}$  gibt man 1.823 g (2.95 mmol)  $[\text{Rh}\{\text{C}_5(\text{CH}_3)_5\}\text{Cl}_2]_2^{10)}$  und rührt 4 h bei  $40-50^\circ\text{C}$ . Filtrieren durch eine G4-Fritte, Abziehen des Solvens, Aufnehmen in schwach angesäuertem Wasser und erneutes Filtrieren ergibt eine klare, hellgelbe Lösung, aus der mit  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  in wenig Wasser das Rohprodukt gefällt wird. Zweimaliges Umkristallisieren aus Aceton/Ether liefert 2.91 g (5.43 mmol, 92%) hellgelbe Nadeln, Schmp.  $240-241^\circ\text{C}$  (Zers.). Gut löslich in Aceton, Acetonitril und Pyridin.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\tau$ -Werte, 270 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ): 2.18 m ( $2\text{H}_\text{o}$ ), 2.58 m ( $2\text{H}_\text{m} + \text{H}_\text{p}$ ), 3.54 dd ( $3- + 5-\text{H}$ ), 3.74 t ( $4-\text{H}$ ), 4.16 d ( $\text{d}$ ) ( $2- + 6-\text{H}$ ), 8.17 s ( $5 \text{ CH}_3$ );  $J_{2,3} = 8.6$ ,  $J_{3,4} = 6.1$ ,  $J_{2,4} \approx 1$  Hz.

$\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{BF}_6\text{PRh}$  (536.1) Ber. C 47.04 H 4.70 Gef. C 47.16 H 4.78

4. (Pentamethylcyclopentadienyl)(1-phenylborinato)iridium-hexafluorophosphat ( $4 \cdot \text{PF}_6$ ): 365 mg (1.00 mmol)  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{B}-\text{C}_6\text{H}_5)_2^{4)}$  (2). 0.75 g (15 mmol) NaCN, 0.72 g (3.00 mmol) TiCl und 600 mg (0.75 mmol)  $[\text{Ir}\{\text{C}_5(\text{CH}_3)_5\}\text{Cl}_2]_2^{10)}$  werden wie unter 3. umgesetzt. Die Aufarbeitung liefert 913 mg (1.46 mmol, 97%) farblose Nadeln, Schmp.  $257-258.5^\circ\text{C}$  (Zers.). Gut löslich in Aceton, Acetonitril und Pyridin.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\tau$ -Werte, 270 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ): 2.19 m ( $2\text{H}_\text{o}$ ), 2.55 m ( $2\text{H}_\text{m} + \text{H}_\text{p}$ ), 3.58 m ( $3- + 5- + 4-\text{H}$ ), 4.13 d ( $2- + 6-\text{H}$ ), 8.05 s ( $5 \text{ CH}_3$ );  $J_{2,3} = 8.4$  Hz.

$\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{BF}_6\text{IrP}$  (625.1) Ber. C 40.33 H 4.03 Gef. C 40.49 H 4.02

5. (Benzol)(1-phenylborinato)ruthenium-hexafluorophosphat ( $5 \cdot \text{PF}_6$ ): 109.5 mg (0.300 mmol)  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{B}-\text{C}_6\text{H}_5)_2^{4)}$  (2), 0.22 g (4.5 mmol) NaCN, 0.22 g (0.92 mmol) TiCl und 135 mg (0.270 mmol)  $[\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cl}_2]_2^{11)}$  werden wie unter 3. umgesetzt. Die Aufarbeitung liefert 143 mg (0.300 mmol, 56%) gelblich weiße, perlmuttern schimmernde Plättchen vom Schmp.  $171-171.5^\circ\text{C}$  (Zers.  $> 240^\circ\text{C}$ ). Gut löslich in polaren organischen Medien.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\tau$ -Werte, 100 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ): 2.19 m ( $2\text{H}_\text{o}$ ), 2.67 m ( $2\text{H}_\text{m} + \text{H}_\text{p}$ ), 3.65 m ( $3- + 5-\text{H} + 4-\text{H} + \text{C}_6\text{H}_6$ ), 4.33 dd ( $2- + 6-\text{H}$ );  $J_{2,3} = 8.5$ ,  $J_{2,4} \approx 1.7$  Hz.

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{BF}_6\text{PRu}$  (477.2) Ber. C 42.79 H 3.38 Gef. C 43.04 H 3.25

6. (Cyclopentadienyl)(1-phenyl-1-pyridinio-1-boratacyclohexadienyl)cobalt-hexafluorophosphat ( $8 \cdot \text{PF}_6$ )

a) Zu einer Lösung von 500 mg (1.18 mmol)  $1 \cdot \text{PF}_6$  in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gibt man 0.3 ml (ca. 3.8 mmol) Pyridin und vervollständigt die Fällung durch vorsichtigen Zusatz von 40 ml Ether. Um-

kristallisation durch Lösen in 30 ml Acetonitril/0.3 ml Pyridin und Fällern mit 100 ml Ether liefert 501 mg (1.00 mmol, 85%) feine ziegelrote verfilzte Nadeln, Zers. 161.5°C. Beständig an trockener Luft, zersetzlich in Gegenwart von Feuchtigkeit.

<sup>1</sup>H-NMR (τ-Werte, 100 MHz, CD<sub>3</sub>CN): 1.95 d (2H<sub>α</sub>), 2.5 m (2H<sub>β</sub> + H<sub>γ</sub>), 2.9 m (2H<sub>m</sub> + H<sub>p</sub> + 2H<sub>p</sub>), 3.56 t (4-H), 4.34 dd (3- + 5-H), 4.92 s (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 5.65 d (2- + 6-H); J<sub>2,3</sub> = 9.2, J<sub>3,4</sub> = 5.6, J<sub>2,4</sub> = 1.1 Hz; im Spektrum von [Co(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>B(NC<sub>3</sub>D<sub>3</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>))]PF<sub>6</sub> fehlen die Signale von H<sub>2</sub>, H<sub>β</sub> und H<sub>γ</sub>.

C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>BCoF<sub>6</sub>NP (501.1) Ber. C 50.34 H 4.02 Gef. C 50.41 H 3.89

b) Zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstante der Adduktbildung (Gl. (4)) wurden Extinktionsmessungen mit dem Zeiss-Spektralphotometer PMS in thermostatisierten 1-cm-Quarz-Küvetten bei 20.0 ± 0.2°C durchgeführt. Die molare Extinktion ε<sub>1</sub> von 1 · PF<sub>6</sub> in Acetonitril wurde bei Konzentrationen von 3.8 · 10<sup>-3</sup> – 8.7 · 10<sup>-3</sup> mol l<sup>-1</sup> bestimmt, die molare Extinktion ε<sub>2</sub> von 8 · PF<sub>6</sub> bei Konzentrationen von 1 · PF<sub>6</sub> von 2.7 · 10<sup>-3</sup> – 4.5 · 10<sup>-3</sup> mol l<sup>-1</sup> in Gegenwart 110- bis 185facher Konzentrationen von Pyridin. Je 10 Messungen wurden bei 550, 555 und 560 nm durchgeführt; das Lambert-Beersche Gesetz ist anwendbar.

Typische Meßwerte sind:

| λ [nm]   | 550           | 555   | 560           |
|--|---------------|---|---------------|
| ε <sub>1</sub> [l mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ] | 25.04 ± 0.05  | 19.28 ± 0.04                                | 15.21 ± 0.06  |
| ε <sub>2</sub> [l mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ] | 122.0 ± 0.2   | 108.9 ± 0.2                                 | 97.6 ± 0.2    |
| E  | 0.583 ± 0.002 | 0.516 ± 0.001                               | 0.456 ± 0.002 |
| K [l mol <sup>-1</sup> ]                               | 176 ± 5       | 176 ± 5                                     | 169 ± 5       |
| c (1 · PF <sub>6</sub> )                               |               | 6.07 · 10 <sup>-3</sup> mol l <sup>-1</sup> |               |
| c (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N)                    |               | 20.1 · 10 <sup>-3</sup> mol l <sup>-1</sup> |               |

#### 7. Ringkontraktionen von 1<sup>+</sup> und 2<sup>+</sup> (Tab. 1)

**Produktidentifizierung:** [Co(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> (6 · PF<sub>6</sub>) wurde <sup>1</sup>H-NMR- und IR-spektroskopisch, [Co(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>B – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)]PF<sub>6</sub> (1 · PF<sub>6</sub>) durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum und Schmp., Co(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>B – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sup>4)</sup> (1) und Co(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>B – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub><sup>4)</sup> (2) wurden durch Schmp. und Misch.-Schmp. mit authentischen Proben identifiziert. Im Versuch Nr. 8 (Tab. 1) wurde Benzolboronsäure durch Sublimation bei 140°C/10<sup>-2</sup> Torr in Triphenylboroxin (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>BO)<sub>3</sub> übergeführt und in dieser Form durch IR-Spektrum<sup>35)</sup> und Misch.-Schmp. mit einer authentischen Probe<sup>36)</sup> identifiziert; zu ihrer quantitativen Bestimmung wurde die Emission des Methylesters bei 520 nm in der Knallgasflamme nach Eichungen mit Vergleichslösungen vermessen<sup>37)</sup>.

a) **Versuch Nr. 1:** Zu 0.7 ml (ca. 7 mmol) wasserfreiem Diethylamin in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> tropft man unter Rühren und Zutritt trockener Luft in 0.5 h bei Raumtemp. 500 mg (1.18 mmol) 1 · PF<sub>6</sub> in 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Man vervollständigt die Fällung mit 30 ml Ether. Abfiltrieren, Waschen mit wenig Eiswasser, Trocknen über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> i. Vak. und Umkristallisieren aus Aceton/Ether ergibt 362 mg (91%) 6 · PF<sub>6</sub>.

b) **Versuch Nr. 2:** 500 mg (1.18 mmol) 1 · PF<sub>6</sub> in 10 ml Acetonitril werden 5 h bei Raumtemp. mit einer fein pulverisierten Mischung von 0.7 g KCN und 1.6 g K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> gerührt. Man filtriert den Bodenkörper ab und erhält aus der orangen Lösung eine gelbe Fällung, die wie unter a) zu 347 mg (88%) 6 · PF<sub>6</sub> aufgearbeitet wird.

c) **Versuch Nr. 3:** Zu 30 ml wäßriger 1 N KOH und 20 ml Ether gibt man bei 0°C in 0.5 h portionsweise 500 mg (1.18 mmol) 1 · PF<sub>6</sub> und rührt noch 0.5 h. Die organische Phase wird abgetrennt,

zweimal mit je 10 ml Wasser gewaschen, mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und vom Ether befreit. Aufnehmen in Pentan, Filtrieren durch eine 3-cm-Schicht  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (neutral, 7%  $\text{H}_2\text{O}$ ) und Abziehen des Pentans i. Vak. ergibt 208 mg (64%) **1**. Das in der Wasserphase suspendierte Salz wird abfiltriert und wie unter a) zu 122 mg (31%)  $6 \cdot \text{PF}_6$  aufgearbeitet.

d) *Versuche Nr. 4–7*: Zu 500 mg (1.18 mmol)  $1 \cdot \text{PF}_6$  in 30 ml THF gibt man bei  $0^\circ\text{C}$  ca. 10 mmol des jeweiligen Agens (ca. 600 mg feinpulverisiertes KCN, KOH, KF; ca. 1 ml Diethylamin) und rührt, bis eine intensiv rote Farbe zu beobachten ist. Man läßt dann bei  $0^\circ\text{C}$  stehen (bei KCN 4 h, bei KOH und KF 1 h, bei Diethylamin 2 h). Nach Zurühren von 60 ml Ether trennt man die Feststoffe ab. Die braune Lösung wird von den Solventien i. Vak. bei  $\leq 0^\circ\text{C}$  befreit, der Rückstand in Pentan an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (neutral, 7%  $\text{H}_2\text{O}$ ; Säule: 10 mm lichte Weite, 200 mm lang, auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlt) chromatographiert. Abziehen des Pentans liefert **1**. Die Feststoffe werden in 10 ml Eiswasser suspendiert. Filtrieren und Aufarbeitung wie unter a) ergibt  $6 \cdot \text{PF}_6$ . Die Ausbeuten sind

|                                       |  |
|---------------------------------------|--|
| bei Nr. 4 (KCN):                      | 208 mg (64%) <b>1</b> und 124 mg (31%) $6 \cdot \text{PF}_6$ ; |
| bei Nr. 5 (KOH):                      | 197 mg (60%) <b>1</b> und 122 mg (31%) $6 \cdot \text{PF}_6$ ; |
| bei Nr. 6 (KF):                       | 206 mg (63%) <b>1</b> und 125 mg (32%) $6 \cdot \text{PF}_6$ ; |
| bei Nr. 7 ( $\text{Et}_2\text{NH}$ ): | 202 mg (62%) <b>1</b> und 128 mg (32%) $6 \cdot \text{PF}_6$ . |

e) *Versuch Nr. 8*: 183 mg (0.50 mmol) **2**<sup>4)</sup> in 15 ml Ether werden 2 h bei Raumtemp. mit 410 mg (1.51 mmol)  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in 5 ml Wasser gerührt. Nach Phasentrennung wird die Wasserphase mit 5 ml Ether ausgeschüttelt, filtriert und bei  $0^\circ\text{C}$  mit  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  in wenig Wasser versetzt. Abfiltrieren der Fällung und Aufarbeitung wie unter a) liefert 211 mg (99%)  $1 \cdot \text{PF}_6$ . Aus den vereinigten Etherphasen erhält man durch Abziehen des Solvens rohes  $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{OH})_2$ . Zur Ausbeutestimmung nimmt man in Methanol auf und findet flammenphotometrisch<sup>37)</sup> 5.21 mg Bor, entsprechend 58.8 mg (96%)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{OH})_2$ .

f) *Versuch Nr. 9*: 200 mg (0.39 mmol)  $2 \cdot \text{PF}_6$  werden mit 10 ml Wasser und 20 ml Ether 0.5 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Phasentrennung wird die Ether-Phase dreimal mit je 5 ml wäßriger 1 N NaOH ausgeschüttelt, dann durch eine 3-cm-Schicht  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (neutral, 7%  $\text{H}_2\text{O}$ ) filtriert. Einengen und Ausfrieren bei  $-80^\circ\text{C}$  ergibt 94 mg (65%) **2**. Abfiltrieren des in der Wasserphase suspendierten Salzes und Aufarbeitung wie unter a) liefert 54 mg (33%)  $1 \cdot \text{PF}_6$ .

g) *Versuch Nr. 10*: Man läßt 200 mg (0.39 mmol)  $2 \cdot \text{PF}_6$  in 50 ml Methanol 0.5 h bei Raumtemp. stehen, wobei laufend **2** auskristallisiert. Dann zieht man das Solvens weitgehend ab und gibt langsam unter Rühren 20 ml Ether zu. Abfiltrieren des ausgefallenen Salzes und Aufarbeitung wie unter a) liefert 53 mg (32%)  $1 \cdot \text{PF}_6$ . Aus der Ether-Phase gewinnt man wie unter f) 93 mg (65%) **2**.

#### 8. Hinweise auf das Zwischenprodukt $1 \cdot \text{CN}$

a) Zu einer Lösung von  $1 \cdot \text{PF}_6$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gibt man KCN in Wasser und schüttelt um. Die nun rote  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Phase zeigt im IR-Spektrum  $\nu(\text{CN}) = 2185 \text{ cm}^{-1}$ . Vgl. Angaben zu **15** und **16**. Addition am Kohlenstoff und Ionenpaar-Bildung sind auszuschließen<sup>38)</sup>.

b) Im NMR-Rohr gibt man zu  $1 \cdot \text{PF}_6$  in  $\text{CD}_3\text{CN}$  an Luft (!) festes KCN und schüttelt kräftig. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der nun roten  $\text{CD}_3\text{CN}$ -Phase sind die Signale von  $1^+$ , insbesondere das Signal bei  $\tau = 4.52 \text{ s}$  ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ), verschwunden. Man findet das wachsende Signal 4.40 s ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ) von  $6^+$  und abnehmende Signale 4.64 s + m ( $\text{C}_5\text{H}_5 + 3\text{-H}$ , 5-H (?)), 4.92 t (?) mit  $J = 5.5 \text{ Hz}$  und 6.08 d (2- + 6-H) mit  $J_{2,3} = 9.0 \text{ Hz}$ ; keine Signale zwischen 3.0 und 4.4. Vgl. Daten von **8** ·  $\text{PF}_6$ , **15** und **16**.

9. (1-Cyan-1-phenyl-1-boratacyclohexadienyl)(pentamethylcyclopentadienyl)rhodium (**15**): Zu 171 mg (0.32 mmol)  $3 \cdot \text{PF}_6$  in 5 ml Acetonitril gibt man bei  $0^\circ\text{C}$  40 mg (0.6 mmol) KCN und

1 ml Wasser und rührt 3 h bei 0°C. Man bringt zur Trockne, nimmt in 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> auf, filtriert, kristallisiert einmal aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Pentan durch langsames Kühlen bis -80°C und erhält 121 mg (0.29 mmol, 91%) orangefarbene, nadelige Kristallbüschel vom Schmp. 117–120°C (Zers.). Sublimiert bei 120°C/10<sup>-3</sup> Torr langsam unter teilweiser Zersetzung; gut löslich in polaren organischen Lösungsmitteln; in festem Zustand luftbeständig, in Lösung etwas empfindlich.

<sup>1</sup>H-NMR (τ-Werte, 100 MHz, CD<sub>3</sub>CN): 2.62 m (2H<sub>o</sub>), 2.89 m (2H<sub>m</sub> + H<sub>p</sub>), 4.32 t (4-H), 4.92 dd (3- + 5-H), 6.82 d (2- + 6-H), 8.34 s (5 CH<sub>3</sub>); J<sub>2,3</sub> = 9.0, J<sub>3,4</sub> = 4.7 Hz. – MS (70 eV, ab 10% I<sub>rel.</sub>): m/e = 417 (33%; M<sup>+</sup>), 416 (27; -H), 402 (100; -CH<sub>3</sub>), 391 (48; -CN), 390 (69; -HCN), 377 (22; ?), 339 (11; -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), 208.5 (13; M<sup>2+</sup>).

C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>BNRh (417.2) Ber. C 63.34 H 6.04 Gef. C 63.50 H 6.02

#### 10. Ringkontraktion von 3<sup>+</sup>

a) *Umsetzung mit KCN/K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>*: 249 mg (0.46 mmol) 3 · PF<sub>6</sub>, 0.2 g (3 mmol) KCN und 346 mg (1.06 mmol) K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> in 10 ml Acetonitril werden 24 h bei 20°C gerührt. Man zieht das Solvens ab, nimmt in wenig CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> auf, filtriert durch eine G4-Fritte und versetzt mit NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> in Wasser. Entfernen des CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> im Wasserstrahlvak. ergibt einen hellgelben Niederschlag, der abfiltriert, mit wenig Wasser und wenig Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Zweimaliges Umkristallisieren aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Ether liefert 194 mg (0.43 mmol, 93%) (Cyclopentadienyl)(pentamethylcyclopentadienyl)rhodium-hexafluorophosphat (17 · PF<sub>6</sub>), welches durch IR- und NMR-Spektren mit einer authentischen Probe<sup>16)</sup> identifiziert wird. – Die Mutterlaugen und der zum Waschen verwendete Ether werden vereinigt. Abziehen des Solvens und Sublimation i. Vak. wie unter 7., Versuch Nr. 8, ergibt Triphenylboroxin.

b) *Umsetzung mit KCN unter Rückfluß*: 198 mg (0.37 mmol) 3 · PF<sub>6</sub> und 0.2 g (3 mmol) KCN werden in 5 ml Acetonitril und 2 ml Wasser unter Rühren gelöst. Man beobachtet sofort die Farbe von 15. Beim Erhitzen unter Rückfluß entsteht in 1–2 h reichlich orangegelber Feststoff; nach 20 d ist die Lösung wieder klar. Aufarbeitung wie unter a) liefert 67.9 mg (0.151 mmol, 41%) 17 · PF<sub>6</sub>. – Nach Lit.<sup>2a)</sup> handelt es sich bei dem intermediär auftretenden Feststoff um ein Gemisch zweier Isomere von 15 im Mengenverhältnis 1:1, nämlich Rh{4-*exo*-(NC)C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>B–C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>}{C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>} (analog 23) und Rh{5-*exo*-(NC)C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>}{C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>B–C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>} (analog 25), welche an Adsorbentien zu 3<sup>+</sup> und CN<sup>-</sup> zerfallen und deshalb nicht isoliert werden konnten.

11. (1-Cyan-1-phenyl-1-boratacyclohexadienyl)(pentamethylcyclopentadienyl)iridium (16): Zu 33.3 mg (0.053 mmol) 4 · PF<sub>6</sub> in 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gibt man bei 20°C 10 mg (0.15 mmol) KCN und 1 ml Wasser und rührt noch 3 h. Aufarbeitung wie unter 9., dabei Kristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Ether, ergibt 24.4 mg (0.048 mmol, 91%) hellgelbe Nadeln vom Schmp. 136–137°C, Zers. > 170°C. Sublimiert bei 150°C/10<sup>-3</sup> Torr; gut löslich in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Acetonitril; im festen Zustand luftbeständig, in Lösung etwas empfindlich.

<sup>1</sup>H-NMR (τ-Werte, 270 MHz, CD<sub>3</sub>CN): 2.60 d (2H<sub>o</sub>), 2.82 t (2H<sub>m</sub>), 2.96 t (H<sub>p</sub>), 4.07 t (4-H), 5.04 dd (3- + 5-H), 7.06 d (2- + 6-H), 8.22 s (5 CH<sub>3</sub>); J<sub>2,3</sub> = 8.6, J<sub>3,4</sub> = 4.9, J<sub>o,m</sub> = 6.9, J<sub>m,p</sub> = 6.5 Hz. – MS (70 eV, ab 10% I<sub>rel.</sub>): m/e = 507 (43%; M<sup>+</sup>), 506 (64; -H), 492 (100; -CH<sub>3</sub>), 481 (52; -CN), 480 (84; -HCN), 479 (98; 481 -H<sub>2</sub>), 467 (20; ?), 465 (22; ?), 430 (15; -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 429 (17; -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), 253.5 (12; M<sup>2+</sup>).

C<sub>22</sub>H<sub>25</sub>BIrN (506.5) Ber. C 52.18 H 4.98 Gef. C 52.33 H 4.94

12. *Hydrid-Addition an (Cyclopentadienyl)(1-phenylborinato)cobalt-hexafluorophosphat* (1 · PF<sub>6</sub>): 1.00 g (2.37 mmol) 1 · PF<sub>6</sub> in 10 ml Acetonitril werden bei 0°C mit 0.2 g (5 mmol) NaBH<sub>4</sub><sup>18)</sup> 5 min gerührt. Danach extrahiert man mit 5 Portionen von je 20 ml Pentan, filtriert durch eine 3-cm-Schicht von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (neutral, 7% H<sub>2</sub>O), engt ein und chromatographiert an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (neutral, 7% H<sub>2</sub>O; Säule: 15 mm lichte Weite, 700 mm lang, auf 0°C gekühlt) mit Pentan bei kleiner Tropfgeschwindigkeit:

Zone 1: schwach rot, ca. 10 mg  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_6)(\text{C}_5\text{H}_5)^{12)}$  (7); tritt auf, wenn das eingesetzte **1** ·  $\text{PF}_6$  durch **6** ·  $\text{PF}_6$  oder das  $\text{NaBH}_4$  durch  $\text{NaOH}$  verunreinigt ist. Identifizierung durch  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum<sup>12)</sup>.

Zone 2: amethystfarben, wird in gekühlter Vorlage aufgefangen. Abziehen des Pentans ergibt 200 mg (0.72 mmol, 30%) (*Cyclopentadienyl*)(1-phenyl-1-bora-2,4-cyclohexadien)cobalt (**19**) als sehr empfindliches dunkelrotes Öl. Kristallisiert aus sehr konzentrierten Lösungen in Pentan bei  $-80^\circ\text{C}$ , Schmp.  $\approx -30^\circ\text{C}$ , bei Raumtemp. zersetzlich.

Zone 3: orangefarben. Einengen und Ausfrieren bei  $-80^\circ\text{C}$  ergibt 78 mg (0.28 mmol, 12%) (*Cyclopentadienyl*)(1-phenyl-1-bora-2,5-cyclohexadien)cobalt (**18**) als tieforangefarbene, luftbeständige Nadeln. Schmp.  $72.5^\circ\text{C}$ , Zers.  $> 125^\circ\text{C}$ .

Zone 4: intensiv rotorangefarben. Einengen und Ausfrieren bei  $-80^\circ\text{C}$  liefert 336 mg (1.21 mmol, 51%) (*Cyclopentadienyl*)(1-phenylborinato)cobalt (**20**) als rotorangefarbene, luftempfindliche, filzige Nadeln. Schmp.  $55-56^\circ\text{C}$ , Zers.  $95^\circ\text{C}$  unter Gasentwicklung.

a) Daten von **19**:  $^1\text{H}$ -NMR ( $\tau$ -Werte, 60 MHz,  $\text{C}_2\text{Cl}_4$ ): 2.4 m ( $2\text{H}_a$ ), 2.7 m ( $2\text{H}_m + \text{H}_p$ ), 3.65 dd (3-H), 5.21 t (4-H), 5.46 s ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 6.49 (2-H), 6.84 (5-H), 8.41 dd (6- $\text{H}_{\text{endo}}$ ), 9.71 (6- $\text{H}_{\text{exo}}$ );  $J_{2,3} = 7.5$ ,  $J_{3,4} = 6.0$ ,  $J_{4,5} = 6.0$ ,  $J_{5,6\text{endo}} = 7.1$ ,  $J_{5,6\text{exo}} \approx 0$ ,  $J_{6\text{endo},6\text{exo}} = 15.4$  Hz. Zuordnung von 2-bis 5-H durch Entkopplungsexperimente bei 270 MHz. — MS (70 eV, ab 10%  $I_{\text{rel}}$ ):  $m/e = 278$  (50%;  $\text{M}^+$ ), 277 (17; —H), 200 (100; — $\text{C}_6\text{H}_6$ ), 174 (17; 200 —  $\text{C}_2\text{H}_2$ ), 124 (18;  $\text{CoC}_5\text{H}_5^+$ ), 59 (10; Co). — IR ( $\text{C}_2\text{Cl}_4$ ):  $\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{exo}}) = 2790$   $\text{cm}^{-1}$  w br. — Auf eine Elementaranalyse wurde wegen der Zersetzlichkeit der Substanz verzichtet.

b) Daten von **18**:  $^1\text{H}$ -NMR ( $\tau$ -Werte, 60 MHz,  $\text{C}_2\text{Cl}_4$ ): 2.0 m ( $2\text{H}_a$ ), 2.7 m ( $2\text{H}_m + \text{H}_p$ ), 5.42 s ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 5.96 d (2- + 6-H), 6.65 dd (3- + 5-H), 7.31 dt (4- $\text{H}_{\text{endo}}$ ), 8.40 d (4- $\text{H}_{\text{exo}}$ );  $J_{2,3} = 8.3$ ,  $J_{3,4\text{endo}} = 6.8$ ,  $J_{3,4\text{exo}} = 1.9$ ,  $J_{4\text{endo},4\text{exo}} = 12.8$  Hz. — MS (70 eV, ab 20%  $I_{\text{rel}}$ ):  $m/e = 278$  (40%;  $\text{M}^+$ ), 277 (72; —H), 200 (100; — $\text{C}_6\text{H}_6$ ), 174 (27; 200 —  $\text{C}_2\text{H}_2$ ), 151 (21;  $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{B}^+$ ), 124 (34;  $\text{CoC}_5\text{H}_5^+$ ), 59 (55;  $\text{Co}^+$ ). — IR ( $\text{C}_2\text{Cl}_4$ ):  $\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{exo}}) = 2815$   $\text{cm}^{-1}$  m br.

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{BCo}$  (278.1) Ber. C 69.12 H 5.80 Gef. C 69.11 H 5.73

c) Daten von **20**:  $^1\text{H}$ -NMR ( $\tau$ -Werte, 60 MHz,  $\text{C}_2\text{Cl}_4$ ): 2.3 m ( $2\text{H}_a$ ), 2.8 m ( $2\text{H}_m + \text{H}_p$ ), 4.12 dd (3- + 5-H), 4.52 d (2- + 6-H), 4.75 t (2'- + 3'-H), 5.60 t (4-H), 7.5 q (1'- + 4'-H, dazu verdeckte Tieffeldtriplett-Komponente des Signals bei 7.70), 7.70 dt (5'- $\text{H}_{\text{endo}}$ , nur Hochfeldtriplett-Komponente bei 7.77 sichtbar), 8.62 d (5'- $\text{H}_{\text{exo}}$ );  $J_{2,3} = 9.8$ ,  $J_{3,4} = 5.6$ ,  $J_{2,4} = 1.5$ ,  $J_{1',5'\text{endo}} = 3.0$ ,  $J_{1',5'\text{exo}} \approx 0$ ,  $J_{5'\text{endo},5'\text{exo}} = 15.0$  Hz. — MS (70 eV, ab 10%  $I_{\text{rel}}$ ):  $m/e = 278$  (45%;  $\text{M}^+$ ), 277 (17; —H), 200 (100; — $\text{C}_6\text{H}_6$ ), 174 (13; 200 —  $\text{C}_2\text{H}_2$ ), 124 (15;  $\text{CoC}_5\text{H}_5^+$ ), 59 (12;  $\text{Co}^+$ ). — IR ( $\text{C}_2\text{Cl}_4$ ):  $\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{exo}}) = 2760$   $\text{cm}^{-1}$  s br.

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{BCo}$  (278.1) Ber. C 69.12 H 5.80 Gef. C 68.98 H 5.88

13. *Hydrid-Addition an das Bis(1-phenylborinato)cobalt-Kation* ( $2^+$ ): 500 mg (1.37 mmol)  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{B}-\text{C}_6\text{H}_5)_2^{4)}$  (**2**) in 30 ml Acetonitril werden bei  $40^\circ\text{C}$  unter Rühren mit 530 mg (2.09 mmol)  $\text{I}_2$  versetzt und 0.5 h gerührt. Sodann wird auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlt und in 20 min unter Rühren mit 0.3 g (8 mmol)  $\text{NaBH}_4^{18)}$  portionsweise versetzt. Als Alternative können 699 mg (1.37 mmol)  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{B}-\text{C}_6\text{H}_5)_2]\text{PF}_6$  (**2** ·  $\text{PF}_6$ ) eingesetzt und wie zuvor mit 0.1 g (2.6 mmol)  $\text{NaBH}_4^{19)}$  umgesetzt werden. Danach fügt man 30 ml Wasser zu und extrahiert mit 5 Portionen von je 20 ml Pentan. Die vereinigten Extrakte werden dreimal mit je 10 ml Wasser gewaschen, mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, auf 20 ml eingeeengt und an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (neutral, 7%  $\text{H}_2\text{O}$ ; Säule: 32 mm lichte Weite, 960 mm lang) mit Pentan bei kleiner Tropfgeschwindigkeit chromatographiert:

Zone 1: amethystfarben. Einengen und Ausfrieren bei  $-80^\circ\text{C}$  liefert 189 mg (0.52 mmol, 38%) (1-Phenyl-1-bora-2,4-cyclohexadien)(1-phenylborinato)cobalt (**22**) als dunkelrote, luftbeständige,

derbe Plättchen; in Lösung etwas luftempfindlich. Schmp. 102.5°C, Zers. > 230°C unter Bildung von 2.

Zone 2: orangefarben. Einengen und Ausfrieren bei -80°C ergibt 149 mg (0.41 mmol, 30%) (1-Phenyl-1-bora-2,5-cyclohexadienyl)(1-phenylborinato)cobalt (21) als orangefarbene, luftbeständige, derbe Nadeln; auch in Lösung praktisch luftbeständig. Schmp. 79–80°C, Zers. 150°C unter Gasentwicklung und Bildung von 2.

Zone 3: gelb. Enthält 104 mg (0.29 mmol, 21%) 2.

a) Daten von 22: <sup>1</sup>H-NMR (τ-Werte, 100 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 2.3 m (2 H<sub>a</sub>), 2.6 m (2 H<sub>b</sub>), 2.8 m (4 H<sub>m</sub> + 2 H<sub>p</sub>), 3.90 d (2-H), 3.27 dd (3'-H), 4.74 m (5-H) + 4.77 m (3-H), 5.42 d (6-H), 5.91 dd (4'-H), 5.99 t (4-H), 6.65 d (2'-H), 6.92 t (5'-H), 8.38 dd (6'-H<sub>endo</sub>), 9.82 d (6'-H<sub>exo</sub>); J<sub>2,3</sub> = J<sub>5,6</sub> = 9.4, J<sub>3,4</sub> = J<sub>4,5</sub> = 6.0, J<sub>2,4</sub> = J<sub>4,6</sub> = 1.1, J<sub>2',3'</sub> = 7.5, J<sub>3',4'</sub> = 4.9, J<sub>4',5'</sub> = 6.8, J<sub>5',6'endo</sub> = 6.8, J<sub>5',6'exo</sub> ≈ 0, J<sub>6'endo,6'exo</sub> = 16.2 Hz. Zuordnung von 2- bis 6-H des Borabenzol-Rings und von 2'- bis 5'-H des Boracyclohexadien-Rings durch Entkopplungsexperimente bei 270 MHz. – MS (70 eV, ab 15% I<sub>rel.</sub>): m/e = 366 (51%; M<sup>+</sup>), 365 (100; -H), 288 (57; -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), 286 (62; 288 -H<sub>2</sub>), 212 (15; CoC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>BC<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>), 186 (17; 212 -C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), 153 (29; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>BC<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>), 151 (31; 153 -H<sub>2</sub>), 135 (16; CoC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>B<sup>+</sup>), 127 (27; 153 -C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), 124 (17; CoC<sub>5</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>), 101 (17; 127 -C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), 91 (17; C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>), 78 (17; C<sub>6</sub>H<sub>6</sub><sup>+</sup>), 59 (37; Co<sup>+</sup>). – IR (C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>): ν(C-H<sub>exo</sub>) = 2820 cm<sup>-1</sup> w br.

C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>B<sub>2</sub>Co (366.0) Ber. C 72.20 H 5.78 Gef. C 72.10 H 5.66

b) Daten von 21: <sup>1</sup>H-NMR (τ-Werte, 100 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 2.0 m (2 H<sub>a</sub>), 2.3 m (2 H<sub>b</sub>), 2.8 m (4 H<sub>m</sub> + 2 H<sub>p</sub>), 4.37 d (2- + 6-H), 4.61 dd (3- + 5-H), 6.02 d (2'- + 6'-H), 6.36 t (4-H), 6.91 t (3'- + 5'-H), 7.81 dt (4'-H<sub>endo</sub>), 8.78 d (4'-H<sub>exo</sub>); J<sub>2,3</sub> = 9.4, J<sub>3,4</sub> = 5.7, J<sub>2,4</sub> = 1.1, J<sub>2',3'</sub> = 8.7, J<sub>3',4'endo</sub> = 6.0, J<sub>3',4'exo</sub> = 1.9, J<sub>4'endo,4'exo</sub> = 13.4 Hz. – MS (70 eV, ab 15% I<sub>rel.</sub>): m/e = 366 (77%; M<sup>+</sup>), 365 (94; -H), 288 (94; -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), 286 (100; 288 -H<sub>2</sub>), 153 (23; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>BC<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>), 151 (21; 153 -H<sub>2</sub>), 144 (19; Co(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>B)(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>BC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sup>2+</sup>), 135 (16; CoC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>B<sup>+</sup>), 127 (20; 153 -C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>). – IR(C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>): ν(C-H<sub>exo</sub>) = 2815 cm<sup>-1</sup> w br.

C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>B<sub>2</sub>Co (366.0) Ber. C 72.20 H 5.78 Gef. C 72.17 H 5.67

14. Hydrid-Addition an (Pentamethylcyclopentadienyl)(1-phenylborinato)rhodium-hexafluorophosphat (3 · PF<sub>6</sub>): 450 mg (0.84 mmol) 3 · PF<sub>6</sub> in 5 ml Acetonitril werden bei 0°C mit 0.1 g (2.6 mmol) NaBH<sub>4</sub><sup>18)</sup> 2 h gerührt. Danach zieht man das Lösungsmittel ab, nimmt in Pentan auf, filtriert durch eine 1-cm-Schicht von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (neutral, 6% H<sub>2</sub>O) und erhält durch Abziehen des Pentans 267 mg (0.68 mmol, 81%) Hydrid-Addukt-Gemisch, dessen Mischungsverhältnis nach <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum 23:24:25 = 20: <1:60 beträgt. Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (neutral, 6% H<sub>2</sub>O; Säule: 20 mm lichte Weite, 450 mm lang, auf 0°C gekühlt) mit Pentan ergibt:

Zone 1: orangegelb. Abziehen des Solvens, zuletzt bei 10<sup>-3</sup> Torr, liefert in sehr geringer Menge orangegelbe Kristalle von (Pentamethylcyclopentadienyl)(1-phenyl-1-bora-2,4-cyclohexadien)-rhodium (24), ausreichend für eine <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Identifizierung.

Zone 2: orangegelb. Abziehen des Solvens, Sublimation bei 70°C/10<sup>-3</sup> Torr und Ausfrieren aus Pentan bei -80°C ergibt (Pentamethylcyclopentadienyl)(1-phenyl-1-bora-2,5-cyclohexadien)-rhodium (23) als orangegelbe Nadelchen. Schmp. 131.5–132.5°C (Zers.). In festem Zustand kaum luftempfindlich, in Lösung luftempfindlich.

Zone 3: gelb. Abziehen des Solvens, Sublimation bei 70°C/10<sup>-3</sup> Torr und Ausfrieren aus Pentan bei -80°C liefert (1,2,3,4,5-endo-Pentamethylcyclopentadienyl)(1-phenylborinato)rhodium (25) als tiefgelbe, derbe Nadeln. Schmp. 121–122°C (Zers.). In festem Zustand luftbeständig, in Lösung etwas luftempfindlich.



a) Daten von **24**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\tau$ -Werte, 270 MHz,  $\text{C}_2\text{Cl}_4/\text{C}_6\text{D}_6$ ): 2.38 d ( $2\text{H}_o$ ), 2.63 m ( $2\text{H}_m + \text{H}_p$ ), 4.41 dd (3-H), 5.65 t (4-H), 6.15 d (2-H), 7.10 t (5-H). 8.30 s (5  $\text{CH}_3$ ); 6- $\text{H}_{\text{endo}}$  und 6- $\text{H}_{\text{exo}}$  nicht beobachtet, verdeckt durch Fett- und Solvensreste;  $J_{2,3} = 7.0$ ,  $J_{3,4} = 4.7$ ,  $J_{4,5} \approx J_{3,4}$ ,  $J_{o,m} = 7.2$  Hz.

b) Daten von **23**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\tau$ -Werte, 270 MHz,  $\text{C}_2\text{Cl}_4$ ): 2.17 d ( $2\text{H}_o$ ), 2.67 t ( $2\text{H}_m$ ), 2.88 t ( $1\text{H}_p$ ), 6.02 d (2- + 6-H), 6.83 t (3- + 5-H), 7.09 d (4- $\text{H}_{\text{exo}}$ ), 7.22 m (5 Linien aus dt) (4- $\text{H}_{\text{endo}}$ ), 8.21 s (5  $\text{CH}_3$ );  $J_{2,3} = 8.3$ ,  $J_{3,4\text{endo}} = 6.9$ ,  $J_{4\text{endo},4\text{exo}} = 12.5$ ,  $J_{o,m} = J_{m,p} = 6.9$  Hz. — Änderungen beim Übergang zu [4- $\text{exo-D}$ ]-**23**: 7.22 t (4- $\text{H}_{\text{endo}}$ ), Signal bei 7.09 gelöscht. — MS (70 eV; ab 9%  $I_{\text{rel}}$ ):  $m/e = 392$  (31%;  $\text{M}^+$ ), 391 (37; -H), 377 (100; - $\text{CH}_3$ ), 314 (9; - $\text{C}_6\text{H}_6$ ), 238 (22;  $\text{RhC}_5(\text{CH}_3)_2^+$ ), 157 (21;  $\text{M}^{2+} - \text{C}_6\text{H}_6$ ), 134 (56;  $\text{C}_5\text{H}_{14}^+$ ). — IR (KBr):  $\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{exo}}) = 2800 \text{ cm}^{-1}$  s.

$\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{BRh}$  (392.2) Ber. C 64.32 H 6.68 Gef. C 64.11 H 6.92

c) Daten von **25**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\tau$ -Werte, 270 MHz,  $\text{C}_2\text{Cl}_4/\text{C}_6\text{D}_6$ ): 2.11 d ( $2\text{H}_o$ ), 2.64 t ( $2\text{H}_m$ ), 2.73 t ( $1\text{H}_p$ ), 4.08 dd (3- + 5-H), 4.26 dd (2- + 6-H), 5.08 tt (4-H), 7.34 qt (5'- $\text{H}_{\text{exo}}$ ), 8.05 s (2'- + 3'- $\text{CH}_3$ ), 8.78 d (1'- + 4'- $\text{CH}_3$ ), 9.08 d (5'- $\text{endo-CH}_3$ );  $J_{2,3} = 9.3$ ,  $J_{3,4} = 5.9$ ,  $J_{2,4} = 1.0$ ,  $J_{5'\text{exo},5'\text{endo-CH}_3} = 6.3$ ,  $J_{5'\text{exo},1'-\text{CH}_3} = 1.2$ ,  $J_{o,m} = 8.1$ ,  $J_{m,p} = 7.1$  Hz. — Änderungen beim Übergang zu [5'- $\text{exo-D}$ ]-**25**: 8.78 s (1'- + 4'- $\text{CH}_3$ ), 9.08 s (5'- $\text{endo-CH}_3$ ), Signal bei 7.34 gelöscht. — MS (70 eV; ab 6%  $I_{\text{rel}}$ ):  $m/e = 392$  (88%;  $\text{M}^+$ ), 391 (100; -H), 377 (99; - $\text{CH}_3$ ), 314 (26; - $\text{C}_6\text{H}_6$ ), 196 (21;  $\text{M}^{2+}$ ), 188.5 (6;  $\text{M}^{2+} - \text{CH}_3$ ), 157 (84;  $\text{M}^{2+} - \text{C}_6\text{H}_6$ ). — IR (KBr):  $\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{exo}}) = 2770 \text{ cm}^{-1}$  s.

$\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{BRh}$  (392.2) Ber. C 64.32 H 6.68 Gef. C 64.48 H 6.78

## Literatur

- <sup>1)</sup> XII. Mitteil.: G. E. Herberich, H. J. Becker und C. Engelke, J. Organomet. Chem. **153**, 265 (1978).
- <sup>2)</sup> <sup>2a)</sup> Komplexe von Rh, Ir und Ru aus C. Engelke, Dissertation, Techn. Hochschule Aachen 1977. — <sup>2b)</sup> Komplexe von Co aus W. Pahlmann, Dissertation, Techn. Hochschule Aachen 1977.
- <sup>3)</sup> G. E. Herberich, G. Greiß und H. F. Heil, Angew. Chem. **82**, 838 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 805 (1970).
- <sup>4)</sup> G. E. Herberich und G. Greiß, Chem. Ber. **105**, 3413 (1972).
- <sup>5)</sup> G. E. Herberich und W. Pahlmann, J. Organomet. Chem. **97**, C 51 (1975).
- <sup>6)</sup> G. E. Herberich und K. Carsten, J. Organomet. Chem. **144**, C 1 (1978).
- <sup>7)</sup> D. N. Hendrickson, Y. S. Sohn und H. B. Gray, Inorg. Chem. **10**, 1559 (1971).
- <sup>8)</sup> G. E. Herberich, H. J. Becker, K. Carsten, C. Engelke und W. Koch, Chem. Ber. **109**, 2382 (1976).
- <sup>9)</sup> A. McKillop und E. C. Taylor, Adv. Organomet. Chem. **11**, 147 (1973), und dort zitierte Literatur.
- <sup>10)</sup> J. W. Kang, K. Moseley und P. M. Maitlis, J. Am. Chem. Soc. **91**, 5970 (1969).
- <sup>11)</sup> M. A. Bennett und A. K. Smith, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1974**, 233, und dort zitierte Literatur.
- <sup>12)</sup> M. L. H. Green, L. Pratt und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. **1959**, 3753.
- <sup>13)</sup> I. U. Khand, P. L. Pauson und W. E. Watts, J. Chem. Soc. C **1969**, 2024, und dort zitierte Literatur.
- <sup>14)</sup> Für den Fall der Amine sind die Gln. (5) und (6) sinngemäß abzuwandeln.
- <sup>15)</sup> Experimentalbefunde in Lit.<sup>12)</sup> mit Berücksichtigung von Lit.<sup>13)</sup> zur Stereochemie.
- <sup>16)</sup> K. Moseley, J. W. Kang und P. M. Maitlis, J. Chem. Soc. A **1970**, 2875.
- <sup>17)</sup> Dabei treten Isomere von 14 auf, in denen die CN-Gruppe an C-Atome gebunden ist. Siehe Angaben im Experimentellen Teil.
- <sup>18)</sup> Gereinigt durch Umkristallisieren aus Bis(2-methoxyethyl)ether nach H. C. Brown, E. J. Mead und B. G. Subba Rao, J. Am. Chem. Soc. **77**, 620 (1955). Verunreinigung durch NaOH führt zur Bildung von Nebenprodukten, z. B. bei 1<sup>+</sup> zur Bildung von  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_5\text{B}-\text{C}_6\text{H}_5)$  (1) und  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_5)$  (7); NaOH bewirkt dabei eine Ringkontraktion gemäß Gl. (6).
- <sup>19)</sup> Präparative Ausbeuten.
- <sup>20)</sup> Als Nebenprodukt wird  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{B}-\text{C}_6\text{H}_5)_2$  (2; 21%) gefunden, möglicherweise durch Zersetzung der Primärprodukte entstanden.
- <sup>21)</sup> Präparative Gesamtausbeute 80%; Isomerenverteilung  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmt.
- <sup>22)</sup> G. E. Herberich und H. Müller, Angew. Chem. **83**, 1020 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 937 (1971).
- <sup>23)</sup> G. E. Herberich, E. Bauer, J. Hengesbach, U. Kölle, G. Huttner und H. Lorenz, Chem. Ber. **110**, 760 (1977).

- <sup>24)</sup> U. Kölle, W.-D. H. Beiersdorf und G. E. Herberich, *J. Organomet. Chem.* **152**, 7 (1978).
- <sup>25)</sup> Derartige Produkte, darunter **19** und **22**, werden auch bei der Reaktion von  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  mit  $\text{CH}_3\text{BBr}_2$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$  in Spuren beobachtet; G. Greiß, Dissertation, Technische Universität München 1971; in Lit.<sup>4)</sup> ohne Charakterisierung als violettrote Nebenprodukte erwähnt.
- <sup>26)</sup> Vergleichsmaterial: H. Nöth und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **99**, 1049 (1966).
- <sup>27)</sup> Vergleichsmaterial für Typ A: Lit.<sup>8)</sup> und dort zitierte Literatur; für Typ C: Lit.<sup>23, 24)</sup>.
- <sup>28)</sup> Vergleichsmaterial: M. L. Maddox, S. L. Stafford und H. D. Kaesz, *Adv. Organomet. Chem.* **3**, 114 (1965); Lit.<sup>13)</sup>; G. E. Herberich, G. Greiß und H. F. Heil, *J. Organomet. Chem.* **22**, 723 (1970).
- <sup>29)</sup>  $2168\text{ cm}^{-1}$  bei  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{BCN}]^-$ : S. J. Lippard und P. S. Welcher, *Inorg. Chem.* **11**, 6 (1972).
- <sup>30)</sup> Vergleichsmaterial: Lit.<sup>22-24)</sup>.
- <sup>31)</sup> Vergleichsmaterial: Lit.<sup>13)</sup>.
- <sup>32)</sup> C. F. Cordes, *Chem. Ber.* **95**, 3084 (1962).
- <sup>33)</sup> W. Gerrard, M. Howarth, E. F. Mooney und D. E. Pratt, *J. Chem. Soc.* **1963**, 1582.
- <sup>34)</sup> E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 2597 (1959).
- <sup>35)</sup> D. M. Aubrey, M. L. Lappert und H. Pyszora, *J. Chem. Soc.* **1961**, 1931.
- <sup>36)</sup> G. F. Hennion, P. A. McCusker, E. C. Ashby und R. J. Rutkowski, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 5194 (1957).
- <sup>37)</sup> J. A. Dean und C. Thompson, *Anal. Chem.* **27**, 42 (1955).
- <sup>38)</sup> Vergleichsmaterial: M. F. Amr El Sayed und R. K. Sheline, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **6**, 187 (1958).

[169/78]