

Synthese und Struktur Platin-haltiger Tripeldecker¹⁾- und Tetradedecker-Komplexe²⁾

*Hubert Wadebold, Hans Pritzkow und Walter Siebert **

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

Eingegangen am 6. Februar 1984

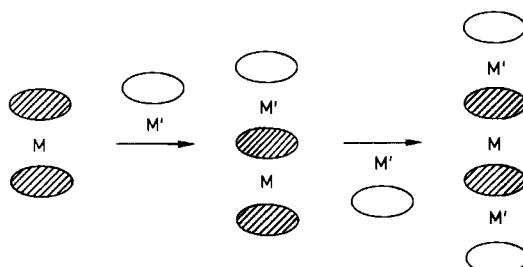
Aufstockung des Akzeptor-Sandwichs Bis(η^5 -2,3-dihydro-1H-1,3-diborolyl)platin **1** (\triangleleft ($C_2B_2C_2$)₂Pt) mit (C_5H_5)M-Fragmenten führt zu den unsymmetrischen Tripeldecker-Komplexen (η^5 - C_5H_5)M- μ -(η^5 - C_2B_2C)Pt(η^5 - C_2B_2C) **2** (M = Co) und **3** (M = Ni) sowie zu den symmetrischen Tetradedecker-Komplexen [$(\eta^5$ - $C_5H_5)$ M- μ -(η^5 - C_2B_2C)]₂Pt **4** (M = Fe) und **5** (M = Ni). Dabei ergibt die Reaktion von **1** mit (C_5H_5)Fe(C_8H_{12}) den Tetradedecker **4**, während mit (C_5H_5)Co(C_2H_4)₂ nur der Tripeldecker **2** entsteht. Mit [(C_5H_5) Ni(CO)]₂ werden der Tripeldecker **3** und der Tetradedecker **5** gebildet. NMR-Untersuchungen an den diamagnetischen Komplexen **2** (30 Valenzelektronen), **4** (42 VE) und **5** (46 VE) sprechen für hochsymmetrische Konformationen oder freie Rotation der Liganden. **2** und **3** kristallisieren isotyp; die Röntgenstrukturanalysen zeigen die Tripeldeckeranordnung mit antiperiplanarer Konformation der Heterocyclen. **3** ist im Vergleich zu **2** entlang der Molekülachse aufgeweitet. Die Tetradedecker **4** und **5** kristallisieren ebenfalls isotyp, es wird erstmals eine synclinale Konformation der Brückenzugliganden gefunden.

Synthesis and Structure of Platinum-Containing Triple-Decker¹⁾ and Tetra-Decker Complexes²⁾

Stacking of the acceptor sandwich bis(η^5 -2,3-dihydro-1H-1,3-diborolyl)platinum **1** (\triangleleft ($C_2B_2C_2$)₂Pt) with (C_5H_5)M fragments leads to the unsymmetrical triple-decker complexes (η^5 - C_5H_5)M- μ -(η^5 - C_2B_2C)Pt(η^5 - C_2B_2C) **2** (M = Co) and **3** (M = Ni) as well as to the symmetrical tetra-decker complexes [$(\eta^5$ - $C_5H_5)$ M- μ -(η^5 - C_2B_2C)]₂Pt **4** (M = Fe) and **5** (M = Ni). In these reactions **1** and (C_5H_5)Fe(C_8H_{12}) yield the tetra-decker **4**, whereas with (C_5H_5)Co(C_2H_4)₂ only the triple-decker **2** is formed. With [(C_5H_5) Ni(CO)]₂ both the triple-decker **3** and the tetra-decker **5** are obtained. NMR studies on the diamagnetic complexes **2** (30 valence electrons), **4** (42 VE), and **5** (46 VE) indicate high-symmetrical conformations, or free rotation of the ligands. **2** and **3** crystallize isotropic; the X-ray structure analyses exhibit the triple-decker arrangement with anti-periplanar conformation of the heterocycles. **3** in comparison with **2** is elongated along the molecular axis. The tetra-deckers **4** and **5** also crystallize isotropic; for the first time a synclinale conformation of the bridging ligands is found.

Sandwichkomplexe mit einem heterocyclischen Akzeptorliganden lassen sich mit $[CH]_n$ M-Fragmenten zu Tripeldecker-Sandwichkomplexen aufstocken^{1,3)}.

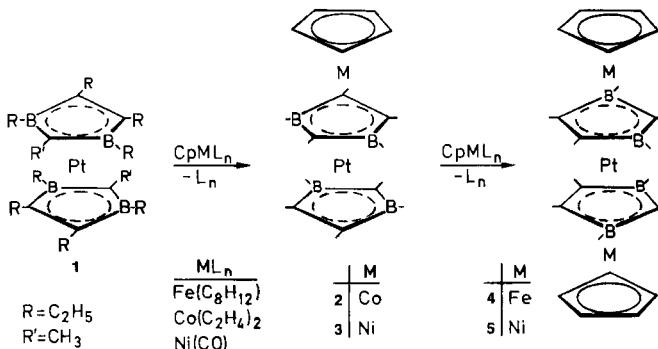
Eine Übertragung dieses Syntheseprinzips auf Komplexe mit zwei Akzeptorliganden sollte einen Zugang zu unsymmetrischen Tripeldecker- und zu symmetrischen Tetradedecker-Sandwichkomplexen ermöglichen. Voraussetzung für das Gelingen solcher Aufstockungsreaktionen ist zum einen eine hohe kinetische Stabilität der Heterocyclen im Edukt gegenüber einem Ligandenaustausch und zum anderen das Vorliegen einer günstigen Zahl von Valenzelektronen (VE) in den Oligodecker-Komplexen³⁾. Bei den



bisher untersuchten potentiellen Akzeptor-Sandwichkomplexen vom Typ $(C_2B_2S)_2M$ ($M = Fe^{4+}, Ni^{3+}$, $C_2B_2S \triangleq 3,4$ -Diethyl-2,5-dihydro-2,5-dimethyl-1,2,5-thiadiborol⁶⁾) beobachteten wir stets nur Austauschreaktionen. Hinweise auf die Bildung eines Zweikernkomplexes aus $(C_5H_5)Co(C_2B_2S)$ und dem $(Aren)Fe$ -Fragment konnten zwar bei $-50^{\circ}C$ erhalten werden, doch zerfiel der postulierte Tripeldecker-Sandwichkomplex schon bei $-30^{\circ}C$ ⁷⁾.

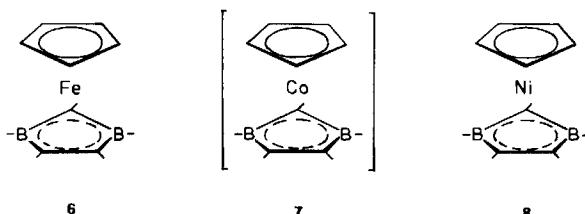
Präparative Ergebnisse

In dem 16-VE-Sandwichkomplex Bis(η^5 -2,3-dihydro-1*H*-1,3-diborolyl)platin⁸⁾ **1** ($(C_2B_2C)_2Pt$, $C_2B_2C \triangleq 1,3,4,5$ -Tetraethyl-2,3-dihydro-2-methyl-1*H*-1,3-diborolyl) haben wir eine geeignete Ausgangsverbindung gefunden, die durch Aufstockung mit $(C_5H_5)M$ -Fragmenten die Tripeldecker-Sandwichkomplexe **2** und **3** sowie die Tetradeker-Sandwichkomplexe **4** und **5** liefert⁹⁾.



Die Umsetzungen von **1** werden mit $(C_5H_5)Fe(C_8H_{12})$ ($C_8H_{12} = 1,5$ -Cyclooctadien)¹⁰⁾, $(C_5H_5)Co(C_2H_4)_2$ ¹¹⁾ und $[(C_5H_5)Ni(CO)]_2$ durchgeführt. In den beiden ersten Fällen verlaufen die Aufstockungen zu **2** und **4** unter milden Bedingungen ($40 - 60^{\circ}C$), bei $[(C_5H_5)Ni(CO)]_2$ sind höhere Temperaturen ($> 120^{\circ}C$) notwendig. Nach der säulenchromatographischen Aufarbeitung der Reaktionsprodukte erhält man orangefarbenes **2**, blauviolettes **3**, grünes **4** und rotviolettiges, in der Aufsicht grün schillerndes **5** aus Petrolether als kristalline Feststoffe. Während **2** und insbesondere **5** luftbeständig sind, werden **3** und **4** an der Luft langsam zerstört.

Die Aufstockungsreaktionen im Molverhältnis **1**: $(C_5H_5)ML_n \approx 1:2$ verlaufen jeweils unvollständig; es wird stets Edukt **1** zurückgewonnen. Folgende Produktverteilung wurde gefunden: mit $(C_5H_5)Fe(C_8H_{12})$: **4** (16%) + **1** (79%); mit $(C_5H_5)Co(C_2H_4)_2$: **2** (14%) + **1** (78%); mit $[(C_5H_5)Ni(CO)]_2$: **3** (24%) + **5** (47%) + **1** (14%). Auffallend ist, daß die unter milden Bedingungen durchgeführten Reaktionen mit $(C_5H_5)Fe(C_8H_{12})$ bzw. $(C_5H_5)Co(C_2H_4)_2$ jeweils als einzige Aufstockungsprodukte den FePtFe-Tripeldecker-Sandwich **4** bzw. den CoPt-Tripeldecker **2** ergeben. Offenbar ist das Primärprodukt, der Tripeldecker $(C_5H_5)Fe(C_2B_2C)Pt(C_2B_2C)$, mit 29 VE gegenüber $(C_5H_5)Fe$ -Fragmenten reaktiver als das 16-VE-Edukt **1**, so daß die Reaktion zum Tetradecker **4** abläuft. Dieser Komplex besitzt mit 42 VE eine günstige Elektronenkonfiguration, die mit den abgeschlossenen Schalen von 18 VE für Sandwich- und von 30 VE für Tripeldecker-Komplexe¹²⁾ vergleichbar ist.



Alternativ zur Konstruktion von **4** aus **1** (16 VE) und zwei 13-VE-Fragmenten $(C_5H_5)Fe$ kann der Dreikern-Komplex auch aus zwei 16-VE-Sandwich-Komplexen **6**^{1,9)} und d¹⁰-Pt aufgebaut betrachtet werden. Überraschend ist, daß der 30-VE-Tripeldecker **2** als einziges Reaktionsprodukt aus **1** und $(C_5H_5)Co(C_2H_4)_2$ entsteht. Eine weitere Aufstockung zum 44-VE-Tetradecker $[(C_5H_5)Co(C_2B_2C)]_2Pt$ hatten wir erwartet, da der analoge isovalenzelektronische Co₂Ni-Dreikernkomplex eine hohe Bildungstendenz aufweist¹³⁾. Offensichtlich führt eine Kombination von zwei labilen 17-VE-Molekülen **7** [formal entstanden aus (Cyclopentadienyl)cobalt(2,3-dihydro-1*H*-1,3-diborol)¹⁴⁾ durch Wasserstoffabspaltung] mit d¹⁰-Pt zu keiner stabilen Anordnung. Im Gegensatz dazu steht der Befund, daß **1** mit den 15-VE-Fragmenten $(C_5H_5)Ni$ zum 31-VE-Tripeldecker **3** und zum 46-VE-Tetradecker **5** reagiert. Hier zeigt sich die günstige Elektronenkonfiguration sowohl in der Kombination des 18-VE-Sandwichs **8**^{1,15)} mit dem 13-VE-Fragment $(C_2B_2C)Pt$ zum paramagnetischen **3** als auch von zwei Molekülen **8** mit d¹⁰-Pt zum diamagnetischen **5**. Mit der alternativen, in geringer Ausbeute verlaufenden Synthese von **5** aus **8** und Pt(C₂H₄)₃ wird die elektronische Betrachtung von **5** als Dreikernkomplex, bestehend aus zwei Sandwichkomplexen **8** (je 18 VE) und d¹⁰-Pt, gestützt.

Spektroskopische Untersuchungen

Tripeldecker-Sandwichkomplexe **2** und **3**

Das 300-MHz-¹H-NMR-Spektrum von **2** ist sehr komplex. Aus der Zahl der Linien und den Integralen kann auf zwei nicht äquivalente 2,3-Dihydro-1*H*-1,3-diborolyringe geschlossen werden, die wie in **1** in Lösung eine innerhalb der NMR-Zeitskala symmetrische Konformation einnehmen oder frei gegeneinander rotieren. Die in Tab. 1 ge-

troffene Zuordnung stützt sich auf $^1\text{H}\{^1\text{H}\}$ -Doppelresonanzexperimente; sie ist allerdings nur eine von mehreren möglichen. Das Spektrum weist keine ^{195}Pt -Satelliten auf. Dies wird möglicherweise durch eine schnelle Relaxation der ^{195}Pt -Kerne verursacht. Dieser Effekt ist für den FePtFe-Tetradeccker **4** nachgewiesen (s. unten).

Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ (300.0 MHz)-Daten^{a)} von **2**, **4** und **5**

2	4	5	Zuordnung
4.26 (s, 5)	3.65 (s, 10)	4.89 (s, 10)	C_5H_5
2.2 (mc) ^{b)} , 1.8 (mc) ^{b)}	2.27 (dq, 4)	1.8 (mc) ^{e)}	CCH_2
2.1 (mc) ^{c)} , 2.0 (mc) ^{c)}	1.95 (dq, 4)	1.5 (mc) ^{e)}	CCH_2
1.90 (s, 3), 1.52 (s, 3)	2.09 (s, 6) ^{d)}	1.85 (s)	B_2CCH_3
1.14 (t, 6) ^{b)} , 1.12 (t, 6) ^{c)}	1.72 (t, 12)	1.27 (t) ^{e)}	CCCH_3
1.5 (mc, 8) ^{b,c)}	1.5 (mc, 20)	1.62 (t, 12) ^{e)}	BCH_2CH_3
1.3 (mc, 12) ^{c)}		1.2 (mc) ^{e)}	

^{a)} In C_6D_6 ; δ in ppm gegen TMS; Multiplizität und Integral in Klammern. – ^{b)} Verbrückender Ligand. – ^{c)} Terminaler Ligand. – ^{d)} $J(\text{Pt}-\text{H}) = 35$ Hz. – ^{e)} Zuordnung unsicher.

Tab. 2. $^{11}\text{B-NMR}$ ^{a)} von **2**, **4**, **5** und $^{13}\text{C-NMR}$ ^{a)} von **4**, **5**

Komplex	(^{11}B)	(^{13}C) 4	5	Multipl.	Zuordnung
1 ⁸⁾	48	e)	107	s	BCB
2	38 ^{b)} (1.5 kHz) ^{c)}	65.1	88.2	d	C_5H_5
	15 ^{d)} (0.5 kHz) ^{c)}	21.7	20.3	t	CCH_2CH_3
		17.9	14.9	q	B_2CCH_3 ^{f)}
4	15	17.6	18.7	q	CCH_2CH_3 ^{f)}
5	13	14.0	14.1	q	BCH_2CH_3 ^{f)}
		6	5	t	BCH_2CH_3

^{a)} In C_6D_6 , δ in ppm, gegen $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ bzw. TMS. – ^{b)} Terminaler Ligand. – ^{c)} Halbhöhenbreite. – ^{d)} Brückenligand. – ^{e)} Signal nicht beobachtet. – ^{f)} Zuordnung unsicher.

Das $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum von **2** hat zwei Resonanzen mit unterschiedlichen Halbhöhenbreiten (s. Tab. 2). Das Signal bei $\delta = 15$ ordnen wir einem verbrückenden 2,3-Dihydro-1*H*-1,3-diborolylliganden zu; es ist gegenüber der Resonanz in der Sandwich-Verbindung **1**⁸⁾ um 33 ppm hochfeldverschoben. Die einseitige Aufstockung von **1** wirkt sich auf die ^{11}B -Kerne im anderen, terminalen 2,3-Dihydro-1*H*-1,3-diborolylliganden immer noch mit einer Hochfeldverschiebung von 10 ppm aus ($\delta = 38$).

Vom paramagnetischen NiPt-Tripeldecker **3** erhält man bei 100 K im Petrolether-Glas ein ESR-Spektrum (X-Band 9.241 GHz), das wir als das Signal eines Radikals mit den Komponenten $g_1 = 1.853$, $g_2 = 2.013$ und $g_3 = 2.224$ deuten. Die drei Signale zeigen einer Hyperfeinstruktur, die wir der Kopplung mit ^{195}Pt zuschreiben ($a_1 = 6.2$ mT, $a_2 = 7.0$ mT, $a_3 = 5.6$ mT). Gegenüber dem Sandwich-Anion $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{B}_2\text{C})_2]^{-} \cdot (1^{-})^8$ weist **3** eine erheblich größere *g*-Anisotropie auf. Durch die geringere Symmetrie und längliche Molekülgestalt des Tripeldeckers **3** ist dieser Befund gut verständlich.

Wie die symmetrischen Tripeldecker $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{C}_2\text{B}_2\text{C})\text{M}'(\text{C}_5\text{H}_5)$, $\text{M} = \text{M}' = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ^{1,9)}, fragmentieren **2** und **3** im Massenspektrometer nur in geringem Ausmaß. Die intensivsten Signale stammen von den Molekül-Ionen $m/z = 696$ (100%) für **2** und 696 (100%) für **3**; mit viel kleinerer Intensität treten die Signale der Bruchstücke $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{C}_2\text{B}_2\text{C})$ ($\text{M} = \text{Co}$, $m/z = 313$ (7%); $\text{M} = \text{Ni}$, $m/z = 312$ (19%)) auf.

Tetradecker-Sandwichkomplexe **4** und **5**

Die NMR-Spektren weisen sowohl den FePtFe-Tetradecker **4** (42 VE) als auch den NiPtNi-Komplex **5** (46 VE) als diamagnetisch aus. Dagegen ist der mit **4** isovalenzelektronische Tetradecker $[(C_5H_5)Co(C_2B_2C)]_2Fe^{13}$, der nur Metalle der 1. Übergangsmetallreihe enthält, paramagnetisch. Die 1H - und ^{13}C -NMR-Daten sind in Tab. 1 und 2 zusammengestellt. **4** und **5** zeigen jeweils nur eine ^{11}B -Resonanz, die im für verbrückende 2,3-Dihydro-1*H*-1,3-diborollyliganden typischen Bereich liegt. Die Protonenresonanzspektren unterscheiden sich beträchtlich; die Zuordnungen stützen sich auf Vergleiche mit **1**. Das Signal der Cyclopentadienylprotonen in **5** ($\delta = 4.89$) ist gegenüber **4** ($\delta = 3.65$) tieffeldverschoben.

Unter gewissen Annahmen (z. B. kleiner lokaler paramagnetischer Effekte) können solche Verschiebungen mit den Ladungsdichten in den betreffenden Ringen korreliert werden¹⁶⁾. Nimmt man die Ladungsdichte im C_5H_5 -Ring als Indikator der Elektronendichte in der Sandwicheinheit $(C_5H_5)M(C_2B_2C)$, so zeigt ein Vergleich mit den Sandwichkomplexen **6** ($\delta^{1}H(C_5H_5) = 4.37$)⁹⁾ und **8** ($\delta^{1}H(C_5H_5) = 4.63$)¹⁵⁾, daß der Baustein **6** (16 VE) im Tetradecker **4** eine Erhöhung, der Baustein **8** (18 VE) im Komplex **5** eine geringe Erniedrigung der Elektronendichte erfährt.

Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum (Tab. 2) sind die Signale der Cyclopentadienyliganden in **5** ($\delta = 88.2$) gegenüber **4** ($\delta = 65.1$) tieffeldverschoben. Die Resonanzen der Ring-Kohlenstoffatome der Heterocyclen können bis auf eine Ausnahme nicht beobachtet werden.

Das 300-MHz- 1H -NMR-Spektrum von **5** weist keine ^{195}Pt -Satelliten auf. Dagegen zeigt die Resonanz bei $\delta = 2.09$ im Spektrum von **4** breite ^{195}Pt -Satelliten im Abstand von ± 17.5 Hz von der Hauptlinie. Messungen bei 2.12, 7.05 und 9.40 T (90.0, 300.0 und 400.1 MHz) ergeben eine mit steigender Feldstärke zunehmende Verbreiterung dieser Satelliten. Die Hauptlinie wird nicht beeinflußt. Die bei 7.05 T aufgenommenen ^{13}C -NMR-Spektren von **4** und **5** sind vollständig ^{195}Pt -entkoppelt. Wir schreiben diese Effekte einer schnellen Relaxation der ^{195}Pt -Kerne zu. Die beobachtete Feldabhängigkeit deutet darauf hin, daß der Relaxationsmechanismus vom Beitrag der Anisotropie der chemischen Verschiebung der ^{195}Pt -Kerne dominiert wird.

Kristallstrukturuntersuchungen

Zur Absicherung der spektroskopisch ermittelten Konstitution und zur Bestimmung der Molekülgometrie haben wir von den vier neuen Komplexen Röntgenstrukturanalysen durchgeführt. Experimentelle Daten sind in Tab. 3 und 4 zusammengefaßt*). Tab. 5 und 6 enthalten Bindungsabstände und -winkel. Die Tripeldecker-Sandwichkomplexe **2** und **3** sowie die Tetradecker-Sandwichkomplexe **4** und **5** kristallisieren jeweils isotyp in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ bzw. der tetragonalen Raumgruppe $P4_22_12$. Wegen der relativ großen Fehler der Atomparameter beschränken wir die Diskussion auf die herausragenden Strukturmerkmale.

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50757, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 3. Daten zu den Kristallstrukturanalysen von **2** und **3**

Summenformel	$C_{29}H_{51}B_4CoPt$	$C_{29}H_{51}B_4NiPt$
Komplex	2	3
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/n$
a [pm]	951.3(5)	938.3(2)
b [pm]	1665.5(14)	1675.4(5)
c [pm]	1988.9(9)	1985.5(6)
β (°)	99.31(4)	97.44(2)
V [pm ³]	$3109.8(33) \cdot 10^6$	$3094.9(16) \cdot 10^6$
Z	4	4
M_r	697.00	696.76
d_c [g · cm ⁻³]	1.489	1.495
F_{000}	1852	1856
$\mu(Mo-K_\alpha)$ [cm ⁻¹]	50.88	49.39
$2\Theta_{\min}; 2\Theta_{\max}$	2°; 50°	2.5°; 60°
gemessene Reflexe	2505	7321
davon unabhängig	2312	6747
davon beobachtet	2162 [$F \geq 2\sigma(F)$]	5223 [$F \geq 4\sigma(F)$]
verfeinerte Parameter	316	350
R -Werte	$R = 0.059 R_w = 0.072$	$R = 0.043 R_w = 0.061$

Tab. 4. Daten zu den Kristallstrukturanalysen von **4** und **5**

Summenformel	$C_{34}H_{56}B_4Fe_2Pt$	$C_{34}H_{56}B_4Ni_2Pt$
Komplex	4	5
Raumgruppe	$P4_22_12$	$P4_22_2$
a [pm]	1669.7(2)	1684.7(2)
c [pm]	1320.4(2)	1342.7(2)
V [pm ³]	$3681.1 \cdot 10^6$	$3810.9 \cdot 10^6$
Z	4	4
M_r	814.85	820.58
d_c [g · cm ⁻³]	1.470	1.430
F_{000}	1640	1656
$\mu(Mo-K_\alpha)$ [cm ⁻¹]	45.2	44.75
$2\Theta_{\min}; 2\Theta_{\max}$	6.7°; 60°	6.7°; 60°
gemessene Reflexe	2460	5091
davon unabhängig	2460	3845
davon beobachtet	1930 [$F \geq 2\sigma(F)$]	2696 [$F \geq 4\sigma(F)$]
verfeinerte Parameter	201	204
R -Werte	$R = 0.061 R_w = 0.050$	$R = 0.055 R_w = 0.049$

Tripeldecker-Sandwichkomplexe **2** und **3**

Abb. 1 zeigt eine Ansicht der unsymmetrischen Tripeldeckerstruktur des Komplexes **3**, in dem die Cyclopentadienyl- und 2,3-Dihydro-1*H*-1,3-diborolylringe *pentahapto* an die Metallatome gebunden sind. Die Heterocyclen sind um 178° (in **2**) bzw. 180° (in **3**) gegeneinander verdreht (antiperiplanare Konformation). Die Bindungslängen vom Platin zu den 2,3-Dihydro-1*H*-1,3-diborolylringen unterscheiden sich in beiden Komplexen sowohl innerhalb desselben Moleküls als auch untereinander nur wenig. Der Abstand Pt · · · Ni (356.2 pm) ist gegenüber Pt · · · Co (346.8 pm) verlängert; als Folge der größeren Abstände Ni-(C₂B₂C) und Ni-(C₅H₅) sind die Moleküle von **3** gegenüber **2** entlang ihrer Achse aufgeweitet. Die Abstände zwischen den besten Ebenen durch die Ringatome sind in Abb. 2 schematisch dargestellt. Daraus ist auch ersichtlich, daß das Co- bzw. Ni-Atom näher beim Brückenliganden als beim Cyclopentadienylring liegt.

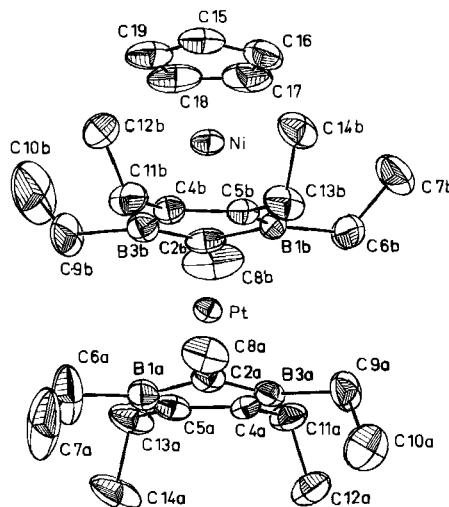


Abb. 1. Molekülstruktur des Tripeldeckers 3

Tab. 5. Bindungsabstände und -winkel in 2 und 3 (in pm und Grad, Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Stelle)

	<u>2</u> , M = Co	<u>3</u> , M = Ni		<u>2</u> , M = Co	<u>3</u> , M = Ni
Pt - M	346.8(3)	356.1(5)	B(1a)-C(2a)	153.8(35)	151.1(14)
Pt - B(1a)	232.6(22)	231.3(10)	B(1a)-C(5a)	156.8(34)	158.1(12)
Pt - C(2a)	219.1(16)	222.5(7)	C(2a)-B(3a)	150.0(35)	155.5(13)
Pt - B(3a)	228.8(25)	234.8(9)	B(3a)-C(4a)	148.2(35)	160.2(14)
Pt - C(4a)	214.6(19)	222.0(8)	C(4a)-C(5a)	149.4(32)	145.5(12)
Pt - C(5a)	219.4(22)	221.4(7)	B(1b)-C(2b)	157.7(40)	151.4(15)
Pt - B(1b)	230.4(24)	231.9(11)	B(1b)-C(5b)	157.9(36)	161.8(12)
Pt - C(2b)	229.7(18)	223.5(7)	C(2b)-B(3b)	152.3(42)	161.5(14)
Pt - B(3b)	229.7(27)	232.8(8)	B(3b)-C(4b)	159.1(39)	159.8(12)
Pt - C(4b)	225.3(24)	222.8(7)	C(4b)-C(5b)	147.2(35)	145.2(11)
Pt - C(5b)	222.5(25)	226.1(8)	C(5a)-B(1a)-C(2a)	99.5(17)	105.6(7)
M - C(15)	208.2(32)	213.4(10)	B(3a)-C(2a)-B(1a)	114.5(18)	110.9(7)
M - C(16)	207.2(27)	211.2(11)	C(4a)-B(3a)-C(2a)	104.6(21)	103.1(8)
M - C(17)	206.3(28)	215.1(10)	C(5a)-C(4a)-B(3a)	109.6(19)	110.1(7)
M - C(18)	205.7(28)	211.9(10)	C(4a)-C(5a)-B(1a)	110.9(18)	109.2(7)
M - C(19)	205.2(34)	212.9(9)	C(5b)-B(1b)-C(2b)	100.5(19)	105.2(7)
M - B(1b)	213.4(24)	214.7(9)	B(3b)-C(2b)-B(1b)	111.3(21)	111.7(7)
M - C(2b)	205.8(27)	214.6(8)	C(4b)-B(3b)-C(2b)	107.8(22)	101.3(7)
M - B(3b)	207.0(27)	216.0(10)	C(5b)-C(4b)-B(3b)	104.6(21)	112.7(6)
M - C(4b)	211.9(19)	218.5(7)	C(4b)-C(5b)-B(1b)	115.7(21)	108.8(7)
M - C(5b)	202.5(19)	219.1(7)			

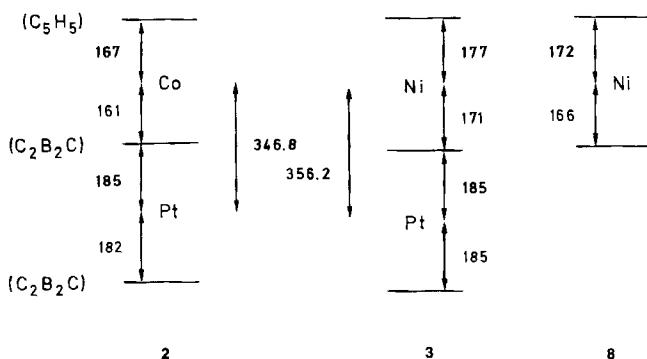


Abb. 2. Abstände Ring-Metall (pm) in 2, 3 und 8

Im Gegensatz zu den Cyclopentadienylliganden zeigen die Heterocyclen in beiden Komplexen geringe Abweichungen von der Planarität (maximale Abweichungen von der besten Ebene in 2 C(2a): 3.0 pm; C(2b): 4.0 pm, in 3 C(2a): 7.0 pm; C(2b): 4.0 pm). Während die α -Kohlenstoffatome der Ringsubstituenten etwas in Richtung auf das Platinatom hin ausgelenkt sind, weisen alle β -C-Atome vom Platinatom weg. Wegen des Platzbedarfs der Ethylgruppen ist der Cyclopentadienylligand aus einer Lage parallel zum Brückenliganden in Richtung auf C(2b) verkantet (Kippwinkel etwa 6° in 2 und 3). Begrenzt wird der Kippwinkel durch die sterische Wechselwirkung mit der Methylgruppe an C(2b), so daß wir die Verkippung des Cyclopentadienylrings als einen Gleichgewichtszustand ansehen, in dem alle nichtbindenden Wechselwirkungen minimiert werden.

Tetraeder-Sandwichkomplexe 4 und 5

In Abb. 3 ist ein Moleköl des Tetradeckers **5** gezeigt; die Anordnung der Moleküle im Kristall ist in Abb. 4 ersichtlich. Die Moleküle von **4** und **5** haben kristallographische C_2 -Symmetrie; das Platinatom liegt in der speziellen Punktlage ($x, x, 0$) auf der Symmetriearchse. Wie die Tripeldecker-Sandwichkomplexe **2** und **3** stimmen die Strukturen von **4** und **5** bis auf eine Streckung entlang der Molekölachse ($\text{Pt} \cdots \text{Fe}$ in **4**: 340.8 pm, $\text{Pt} \cdots \text{Ni}$ in **5**: 359.3 pm) praktisch überein.

Die koplanaren 2,3-Dihydro-1*H*-diborolyringe (Abweichungen von den besten Ebenen $\leq \pm 1.0$ pm, interplanare Winkel 0.5° in 4 bzw. 0.7° in 5) nehmen eine synclinale Konformation ein, wobei die Ringatome auf Lücke stehen, die Ringe aber nur um etwa 40° gegeneinander verdreht sind. Diese Konformation ist bisher für Mehrfachdecker-Sandwichkomplexe einmalig. Die NMR-Spektren zeigen allerdings, daß in Lösung eine innerhalb der NMR-Zeitskala höhersymmetrische Konformation oder freie Rotation vorliegt. Die Abstände der Metallatome von den Ringebenen sind schematisch in Abb. 5 dargestellt.

Gegenüber dem FePtFe-Tetraeder **4** ist der NiPtNi-Komplex **5** um 58 pm entlang der Molekülachse aufgeweitet. In dem mit **5** isovalenzelektronischen Tetraeder-Sandwichkomplex Bis[η^5 -cyclopentadienyl]nickel- μ -(η^5 -4,5-diethyl-2,3-dihydro-1H-1,3-diborolyl)]nickel **9** (s. Abb. 5) sind die Abstände im Baustein **8** verkürzt¹⁷⁾.

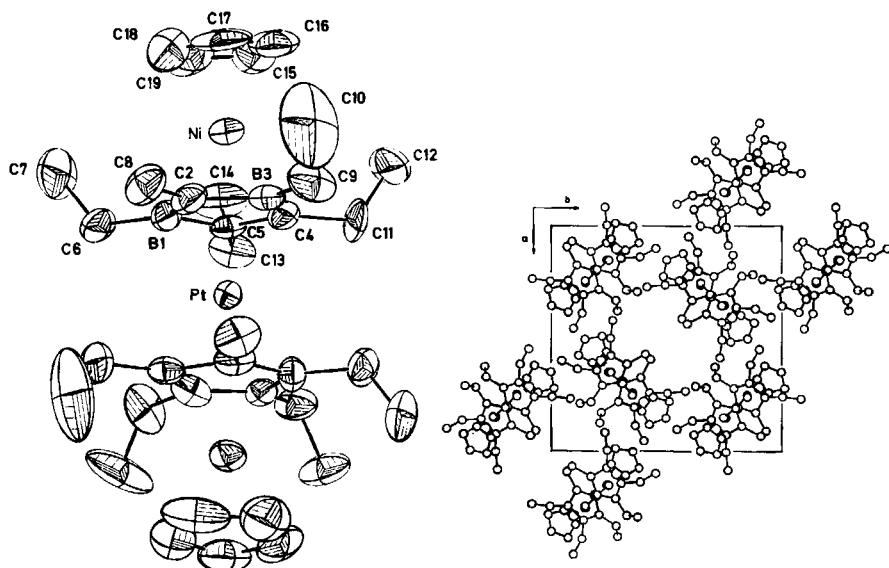


Abb. 3 (links). Molekülstruktur des Tetradeckers 5

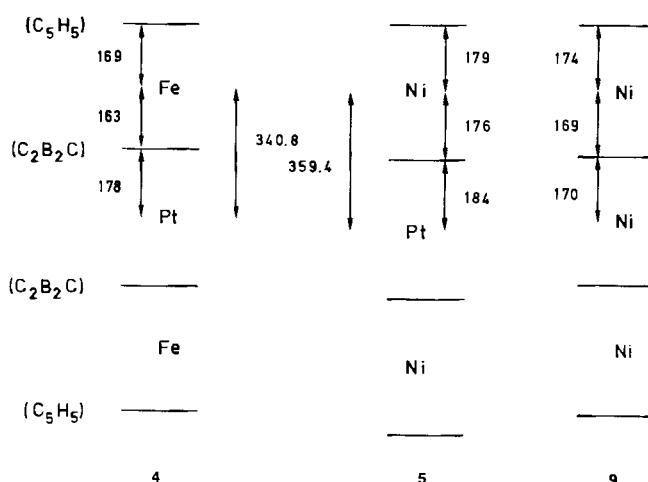
Abb. 4 (rechts). Anordnung der Moleküle von 5 im Kristall. Projektion auf die *ab*-Ebene

Abb. 5. Abstände Ring-Metall (pm) in 4, 5 und 9

Die Bindungen des Nickels zu den Ringatomen sind in 5 gegenüber denen des Eisens in 4 um etwa 10 pm verlängert und gut mit den entsprechenden Werten im NiPt-Tripeldecker 3 vergleichbar. Allerdings sind die Bindungen Ni–B in 5 um etwa 10 pm länger als in 3; das ist eine geometrische Folge der in 5 planaren Brückenliganden, während in

den Tripeldeckern **2** und **3** die Boratome in Richtung auf das Co- bzw. Ni-Atom verschoben sind. Deshalb liegt auch die beste Ebene durch den Heterocyclus in **3** etwas näher beim Ni-Atom als in **5**.

Tab. 6. Bindungsabstände und -winkel in **4** und **5** (in pm und Grad, Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Stelle)

$\frac{4}{5}$, M = Fe	$\frac{5}{5}$, M = Ni	$\frac{4}{5}$, M = Fe	$\frac{5}{5}$, M = Ni		
Pt - M	340.8(2)	359.3(2)	M - C(17)	208.3(19)	215.5(19)
Pt - B(1)	225.8(9)	231.6(11)	M - C(18)	205.2(23)	212.4(21)
Pt - C(2)	221.3(13)	224.1(12)	M - C(19)	203.9(26)	215.9(17)
Pt - B(3)	223.2(15)	229.1(16)	B(1) - C(2)	158.1(24)	153.3(19)
Pt - C(4)	219.5(15)	222.9(15)	B(1) - C(5)	162.7(26)	154.0(21)
Pt - C(5)	220.4(12)	226.3(11)	C(2) - B(3)	158.8(21)	163.9(20)
M - B(1)	216.9(22)	219.6(24)	B(3) - C(4)	154.7(22)	154.5(20)
M - C(2)	205.5(14)	217.0(13)	C(4) - C(5)	148.1(18)	147.2(17)
M - B(3)	211.0(16)	223.1(15)	C(5)-B(1)-C(2)	101.1(12)	104.9(13)
M - C(4)	208.3(13)	214.9(12)	B(3)-C(2)-B(1)	112.6(12)	111.6(12)
M - C(5)	210.4(13)	217.6(11)	C(4)-B(3)-C(2)	103.6(11)	99.6(12)
M - C(15)	203.6(24)	213.8(17)	C(5)-C(4)-B(3)	111.9(12)	114.1(12)
M - C(16)	207.4(18)	212.6(19)	C(4)-C(5)-B(1)	110.8(11)	109.8(11)

Die Konformation der Ringsubstituenten ist ähnlich wie in den Tripeldeckern **2** und **3**. Wiederum sind die Cyclopentadienyliganden gegen die Brückenliganden verkantet (interplanare Winkel 5° in **4**, 6° in **5**). Die Situation in **4** und **5** unterscheidet sich allerdings geringfügig von der in **2** und **3**. Während hier die C₅H₅-Ringe senkrecht auf dem M-Pt-Vektor stehen, sind sie in den Tetradeckern gegen denselben (in Richtung auf C(2)) geneigt. Die relative Lage der Ringsysteme ist jedoch in beiden Verbindungsklassen sehr ähnlich.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *BASF-AG* für die Unterstützung dieser Untersuchungen. Den Herren Dr. S. Berger, Universität Marburg, Dr. P. Kunzelmann, Universität Heidelberg, und Frau G. Rißmann, Universität Heidelberg, danken wir für NMR-Spektren, den Herren Dr. R. Nöthe und Dr. U. Zenneck, Universität Heidelberg, für ESR-Spektren und den Herren Dr. R. Geist, Universität Heidelberg, und Dr. K. Steinbach, Universität Marburg, für Massenspektren sowie Herrn R. Gänzler, Universität Heidelberg, für Elementaranalysen.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter gereinigtem Argon durchgeführt. – NMR: Varian XL 100, Bruker WH 300 und WH 400. – IR: Perkin-Elmer 283. – MS: Varian MAT CH7 und 711 (70 eV).

[(η^5 -Cyclopentadienyl)cobalt]- μ -[$(\eta^5$ -1,3,4,5-tetraethyl-2,3-dihydro-2-methyl-1*H*-1,3-diboroly)- $(\eta^5$ -1,3,4,5-tetraethyl-2,3-dihydro-2-methyl-1*H*-1,3-diboroly)platin (**2**): Eine Lösung von 170 mg (0.30 mmol) **1** und 107 mg (0.59 mmol) (C₅H₅)Co(C₂H₄)₂¹¹ in 15 ml Petrolether wird über Nacht

geführt. Dann wird 90 min auf 40–50 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 30 ml Petrolether zugegeben, es wird filtriert und an SiO₂ (20 × 2 cm) chromatographiert (Petrolether). Aus der ersten Fraktion erhält man 163 mg (0.24 mmol, 78%) 1; die zweite, orangefarbene Fraktion ergibt 24 mg (0.04 mmol, 14%) 2, orangefarbene Kristalle, Schmp. 157 °C (aus Petrolether, –80 °C). – FD-MS: *m/z* = 696 (100%, M⁺); EI-MS: *m/z* = 696 (100%, M⁺), 667 (8, [M – Et]⁺), 476 (6), 383 (4%), [M – (C₅H₅)Co(C₂B₂C)]⁺), 353 (14), 325 (6), 313 (7, [(C₅H₅)Co(C₂B₂C)]⁺), 285 (6, [(C₅H₅)Co(C₂B₂C) – C₂H₄]⁺). – IR (Nujol): 1330 (w), 1311 (s), 1300 (s), 1250 (w), 1235 (w), 1200 (m), 1177 (m), 1118 (w), 1075 (w), 1046 (m), 1015 (w), 1005 (m), 958 (m), 849 (w), 825 (vs), 733 (w), 480 (w), 412 (w) cm^{−1}.

C₂₉H₅₁B₄CoPt (697.0) Ber. C 49.98 H 7.38 Gef. C 50.22 H 7.56

Bis[η⁵-cyclopentadienyl]eisen-μ-(η⁵-1,3,4,5-tetraethyl-2,3-dihydro-2-methyl-1H-1,3-diborolyl)jplatin (4): Eine Lösung von 180 mg (0.31 mmol) 1 und 160 mg (C₅H₅)Fe(C₈H₁₂)¹⁰ (C₈H₁₂ = 1,5-Cyclooctadien) in 20 ml Petrolether wird über Nacht gerührt. Dann wird 105 min auf 60–65 °C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird an SiO₂ (25 × 2.5 cm) chromatographiert (Petrolether). Die erste Fraktion ergibt 141 mg (0.24 mmol, 79%) 1. Eine zweite, grüne Fraktion wird bis auf wenige ml eingeengt und bei 78 °C gelagert. Nach 48 h dekantiert man die Mutterlauge und chromatographiert die grünen Kristalle erneut (SiO₂, 20 × 2.5 cm, Petrolether). Aus der eingeengten grünen Fraktion erhält man bei –78 °C reines 4 (40 mg, 0.05 mmol, 16%), grüne Kristalle, Zers. ab 240 °C. – FD-MS: *m/z* = 814 (100%, M⁺).

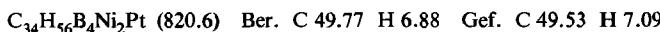
[(η⁵-Cyclopentadienyl)nickel]-μ-(η⁵-1,3,4,5-tetraethyl-2,3-dihydro-2-methyl-1H-1,3-diborolyl)-[(η⁵-1,3,4,5-tetraethyl-2,3-dihydro-2-methyl-1H-1,3-diborolyl)jplatin (3) und Bis[η⁵-cyclopentadienyl]nickel-μ-(η⁵-1,3,4,5-tetraethyl-2,3-dihydro-2-methyl-1H-1,3-diborolyl)]jplatin (5): Die Lösung von 450 mg (0.79 mmol) 1 und 270 mg (0.89 mmol) [(C₅H₅)Ni(CO)]₂ in 25 ml Mesitylen wird 30 min auf 160 °C erhitzt. Unter Gasentwicklung färbt sich die Lösung violett. Bei Raumtemp. wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen, der Rückstand mit Petrolether aufgenommen und chromatographiert (SiO₂, 20 × 2.5 cm, Petrolether). Als erste Fraktion erhält man 63 mg (14%) 1. Mit viel Petrolether wird langsam eine violette Fraktion eluiert, deren Farnton sich von anfangs blauviolett nach rotviolett ändert. Auf der Säule bleiben dunkle Zersetzungsprodukte. Die Hauptfraktion wird erneut an SiO₂ (20 × 2.5 cm, Toluol/Petrolether 1 : 5) gereinigt und dann an Florisil (20 × 2.5 cm) aufgetrennt. Mit Petrolether wird ausschließlich der Tripeldecker 3 (160 mg, 0.23 mmol, 29%) eluiert: glänzende, blauviolette Säulen, Schmp. 128 °C (aus Petrolether, –32 °C). Mit Ether erhält man eine violette Fraktion, welche nochmals an Florisil (30 × 2.5 cm, Ether) gereinigt wird. Aus dem eingeengten rotvioletten Eluat erhält man den Tetradecker 5 (305 mg, 0.37 mmol, 47%) als dunkle, in der Aufsicht grünmetallisch schillernde Kristalle (Schmp. 197–198 °C). 5 wird auch durch Umsetzung von 150 mg (0.54 mmol) Pt(C₂H₄)₃ mit 350 mg (1.12 mmol) 8 in 10 ml Petrolether bei –50 °C erhalten. Beim Erwärmen auf Raumtemp. färbt sich die Lösung schwarz. Nach 16 h Röhren wird wie oben aufgearbeitet: 15 mg (3%) 5 und 310 mg (89%) 8.

Komplex 3: FD-MS: *m/z* = 696 (100%, M⁺); EI-MS: *m/z* = 696 (100%, M⁺), 667 (4, [M – C₂H₅]⁺), 627 (6), 503 (7), 478 (10), 381 (32), 353 (44), 339 (12), 325 (12), 312 (19, [(C₅H₅)Ni(C₂B₂C)]⁺), 297 (6, [(C₅H₅)Ni(C₂B₂C) – CH₃]⁺), 285 (11), 272 (11). – IR (Nujol): 1310 (s), 1248 (w), 1222 (w), 1148 (s), 1072 (w), 1057 (w), 1045 (m), 1012 (m), 1005 (m), 956 (m), 893 (w), 842 (m), 794 (vs), 730 (w), 592 (w), 471 (m), 444 (w) cm^{−1}.

C₂₉H₅₁B₄NiPt (696.8) Ber. C 49.99 H 7.38 Gef. C 50.23 H 7.50

Komplex 5: FD-MS: *m/z* = 820 (100%, M⁺); EI-MS, *m/z* = 820 (90%, M⁺), 697 (3, [M – (C₅H₅)Ni]⁺), 505 (11), 475 (14), 449 (4, [(C₅H₅)Pt(C₂B₂C)]⁺), 434 (5), 410 (10), 312 (13,

$[(C_5H_5)Ni(C_2B_2C)]^+$, 123 (14, $[(C_5H_5)Ni]^+$). – IR (Nujol): 1306 (m), 1255 (w), 1240 (w), 1200 (w), 1170 (w), 1060 (w), 965 (w), 907 (s), 794 (vs) cm^{-1} .



Röntgenstrukturanalysen von 2–5: Die Messung der Reflexintensitäten erfolgte für die Komplexe 2 und 3 auf einem Syntex-R3-Diffraktometer ($Mo-K_\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator, $\Theta/2\Theta$ -scan für 2, ω -scan für 3), für die Komplexe 4 und 5 auf einem Stoe-Zweikreisdiffraktometer ($Mo-K_\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator, ω -scan).

Die Strukturen wurden nach der Schweratommethode gelöst und nach der Methode der kleinsten Quadrate mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Nichtwasserstoffatome verfeinert. Im Falle von 3, 4 und 5 wurden die Wasserstoffatome in berechneten Lagen eingegeben, aber nicht verfeinert. Alle Berechnungen wurden mit dem Programmsystem SHELX 76¹⁸⁾ durchgeführt.

- 1) Tripeldecker-Komplexe, 9; Teil 8: J. Edwin, M. Bochmann, M. C. Böhm, D. E. Brennan, W. E. Geiger, C. Krüger, J. Pebler, H. Pritzkow, W. Siebert, W. Swiridoff, H. Wadeppohl, J. Weiß und U. Zenneck, J. Am. Chem. Soc. **105**, 2582 (1983).
- 2) Tetradecker-Komplexe, 6; Teil 5: H. Wadeppohl, H. Pritzkow und W. Siebert, Organometallics **2**, 1899 (1983).
- 3) W. Siebert, Adv. Organomet. Chem. **18**, 301 (1980).
- 4) Ch. Böhle, Dissertation, Universität Marburg 1980.
- 5) W. Siebert, R. Full, C. Krüger und Y.-H. Tsay, Z. Naturforsch., Teil B **31**, 203 (1976).
- 6) W. Siebert, R. Full, J. Edwin und K. Kinberger, Chem. Ber. **111**, 823 (1978).
- 7) L. Suber, Teil der einzureichenden Dissertation, Universität Heidelberg 1984.
- 8) H. Wadeppohl und W. Siebert, Z. Naturforsch., Teil B **39**, 50 (1984).
- 9) H. Wadeppohl, Dissertation, Universität Marburg 1982.
- 10) K. Jonas und L. Schieferstein, Angew. Chem. **91**, 590 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 549 (1979).
- 11) K. Jonas und C. Krüger, Angew. Chem. **92**, 513 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 520 (1980); K. Jonas, Adv. Organomet. Chem. **19**, 97 (1981).
- 12) J. W. Lauher, M. Elian, R. H. Summerville und R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. **98**, 3219 (1976).
- 13) W. Siebert, J. Edwin, H. Wadeppohl und H. Pritzkow, Angew. Chem. **94**, 148 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 149 (1982).
- 14) J. Edwin, M. C. Böhm, N. Chester, D. M. Hoffman, R. Hoffmann, H. Pritzkow, W. Siebert, K. Stumpf und H. Wadeppohl, Organometallics **2**, 1666 (1983).
- 15) W. Siebert, M. Bochmann, J. Edwin, C. Krüger und Y.-H. Tsay, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 1410 (1978).
- 16) D. W. Clack und K. D. Warren, J. Organomet. Chem. **162**, 83 (1978).
- 17) W. Herter, Teil der einzureichenden Dissertation, Universität Heidelberg 1984.
- 18) G. M. Sheldrick, SHELX 76, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge 1976.

[46/84]