

Synthese und Komplexierung des 4,5-Cycloocta-2,3-dihydro-1,2,3-trimethyl-1,3-diborols

Synthesis and Complexation of 4,5-Cycloocta-2,3-dihydro-1,2,3-trimethyl-1,3-diborole

Ulrich Fenner, Hans Pritzkow, Walter Siebert*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, Im Neuenheimer Feld 270,
D-69120 Heidelberg

Herrn Prof. Dr. Carl Krüger zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **49b**, 315–320 (1994); eingegangen am 15. Oktober 1993

4,5-Cycloocta-2,3-dihydro-1,2,3-trimethyl-1,3-diborole, Cyclopentadienylcobalt,
Cyclooctadienenickel, Cyclopentadienylnickel, Tricarbonylcobalt Complexes

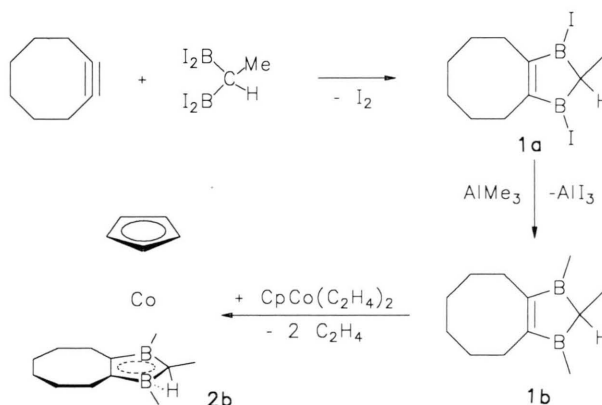
Redox reactions of cyclooctyne and 1,1-bis(diiodoboryl)ethane lead to 4,5-cycloocta-2,3-dihydro-1,3-diiodo-2-methyl-1,3-diborole (**1a**), which is methylated with AlMe_3 to give 4,5-cycloocta-2,3-dihydro-1,2,3-trimethyl-1,3-diborole (**1b**). Complexation of **1b** with the complex fragments $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}$, $(\text{C}_8\text{H}_{12})\text{Ni}$, $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ni}$, and $(\text{OC})_3\text{Co}$ leads to the corresponding metal complexes **2b**, **3b**, **4b**, and **5b**. Their constitutions are derived from spectroscopic data and confirmed for **2b** and **4b** by X-ray structure analyses. **2b** contains a C–H–B 3 c/2 e bond, its hydrogen atom could be located. $[(\text{C}_8\text{H}_{12})\text{Ni}(\text{1b})]$ (**3b**) is the first example for a $(\text{C}_8\text{H}_{12})\text{Ni}$ complex having a C–H–B interaction.

2,3-Dihydro-1,3-diborole sind aufgrund ihrer Lewis-Acidität sowie des Donorcharakters der C=C-Doppelbindung hervorragend als Komplexliganden geeignet [1]. Dabei fungiert der Heterocyclus als Vier- und nach Abspaltung des Wasserstoffatoms an C2 als Drei-Elektronen-Donor. Eine bifaciale Koordination des 1,3-Diboroly-Liganden führt zu Zwei- und Mehrkernkomplexen [2, 3] mit Stapelanordnung [4]. Zur Herstellung von 2,3-Dihydro-1,3-diborol-Derivaten haben wir mehrere Synthesewege entwickelt, wobei Redox-Reaktionen zwischen Alkinen und 1,1-Bis(diiodoboryl)alkanen die zentrale Rolle bei der Entwicklung dieser Heterocyclen-Chemie spielten. Es zeigte sich, daß der erste Schritt in einer Iodoborierung des Alkins unter Bildung von *cis*- und *trans*-Addition verläuft. Nur das *cis*-Produkt ist für die Redox-Reaktion unter Eliminierung von Iod und Bildung einer Bor-Kohlenstoff-Bindung geeignet. Bei Verwendung von Cycloalkinen wie Cyclooctin ist ausschließlich die Bildung von *cis*-1-Iod-2-boryl-cycloocten zu erwarten, deshalb sollte die Bildung des Diborols günstig verlaufen. Wir berichten hier über die Synthese des neuen bicyclischen 1,3-Diborols **1b** und dessen Ligandeneigenschaften.

Ergebnisse

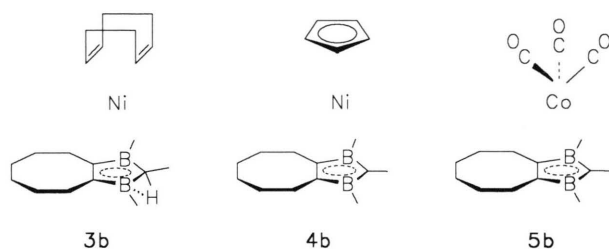
Darstellung und Komplexierung von **1b**

Die Redox-Reaktion von 1,1-Bis(diiodoboryl)ethan [5] mit Cyclooctin in Hexan ergibt **1a**, das nach Abtrennung von Iod mit AlMe_3 methyliert wird. Durch Destillation erhält man 4,5-Cycloocta-2,3-dihydro-1,2,3-trimethyl-1,3-diborol (**1b**) als farblose, luftempfindliche Flüssigkeit in 71% Ausbeute. Die Umsetzung von **1b** mit $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ führt zum roten Sandwichkomplex **2b**, der wie analoge Verbindungen [6] im ^1H -NMR-Spektrum ein Hochfeldsignal (Quartett) bei $\delta = -8,47$ zeigt, das dem axialen H-Atom an C2 zugeordnet wird. Im ^{11}B -NMR-Spektrum wird ein Signal bei $\delta = 25,6$ gefunden.



* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. Siebert.

Analog reagiert das aus Bis(cyclooctadien)nickel entstehende 14-VE-Fragment $[(C_8H_{12})Ni]$ mit **1b** zum gelben **3b**. Dieser Komplex ist das erste Beispiel für diese neue Verbindungsklasse; frühere Komplexierungsversuche mit den verfügbaren 1,3-Diborol-Derivaten hatten keinen Erfolg [7]. Als 1H -NMR-Hochfeldsignal wird bei $\delta = -1,56$ das axiale Proton am C2-Atom als Quartett-Signal beobachtet. Die geringere Hochfeldverschiebung im Vergleich zum Co-Komplex **2b** gibt einen Hinweis, daß in **3b** die Wechselwirkung des Metalls mit dem Liganden geringer ist. Ebenso zeigt das ^{11}B -NMR-Signal bei $\delta = 41,5$ eine schwächere Beeinflussung der ^{11}B -Kerne durch das $[(C_8H_{12})Ni]$ -Fragment an.



Der Cyclopentadienylnickel-diborolyl-Komplex **4b** wird durch Umsetzung von **1b** mit $[(C_5H_5)NiCO]_2$ in siedendem Toluol erhalten. Hier fungiert der Ligand nach H-Abspaltung als 3-Elektronen-Donor. Aus Pentan kristallisiert orange-rotes **4b**, dessen NMR-Spektren die Sandwichkonstitution beweisen. Die Reaktion von Dicobaltoctacarbonyl mit **1b** in Toluol führt in 60-proz. Ausbeute zu dem Tricarbonylcobalt-diborolyl-Komplex **5b**, wobei das H-Atom am C2-Kohlenstoffatom eliminiert wird. Analoge Umsetzungen mit bekannten 1,3-Diborol-Derivaten ergaben nur in max. 6% Ausbeute die entsprechenden Komplexe [8]. Eine mögliche Erklärung für dieses gute Ergebnis ist die verminderte Reaktivität von **1b** im Vergleich zu Methyl- bzw. Ethyl-substituierten Diborol-Liganden im Hinblick auf Folgereaktionen.

Strukturanalysen von **2b** und **4b**

Die Elementarzelle von **2b** (wie auch von **4b**) enthält zwei unabhängige Moleküle, die beide im Cyclooctenring eine Fehlordnung der äußeren Atome C8 und C9 aufweisen (Abb. 1).

In den bis jetzt bekannten Strukturen von Diborolkomplexen war die Lage des Wasser-

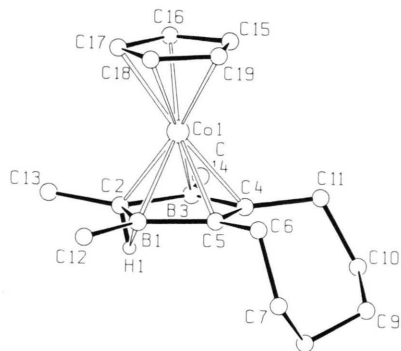


Abb. 1. Molekülstruktur von **2b** [18].

stoffatoms an C2 nicht eindeutig zu bestimmen: in $(\eta^5-C_5H_5)Co[\eta^5-(EtC)_2(EtB)_2CHMe]$ besitzt das Molekül eine kristallographisch bedingte Spiegelebene durch den C_3B_2 -Ring [6a]. Im $(\eta^6-C_7H_8)Fe[\eta^5-(EtC)_2(EtB)_2CHMe]$ beobachtet man eine Aufspaltung des Wasserstoffatoms [6b], in den übrigen Fällen war die Genauigkeit nicht ausreichend. In der vorliegenden Struktur von **2b** wurde für beide Moleküle das Wasserstoffatom in einer asymmetrischen Lage zu den beiden Boratomen lokalisiert, wobei die Unterschiede der B–H-Abstände im Molekül B nur sehr gering sind. Im Molekül A (s. Abb. 2) bildet sich eine Wasserstoffbrücke zwischen B1 und C2, die sich als 3-Zentren-2-Elektronen-Bindung bzw. unter Einbeziehung des Co-Atoms als 4-Zentren-4-Elektronen-Bindung beschreiben läßt. Dies führt zu einer deutlichen Aufweitung des Abstands B1–C2 verglichen mit B3–C2 und einer geringfügigen Abnahme des Abstands B1–Co1 im Vergleich zu B3–Co1. Diese Unterschiede finden sich auch in etwas geringerem Maße im Molekül B und in der Struktur des $(\eta^6-C_7H_8)Fe[\eta^5-(EtC)_2(EtB)_2CHMe]$, in dem zwei unterschiedlich besetzte Lagen (im

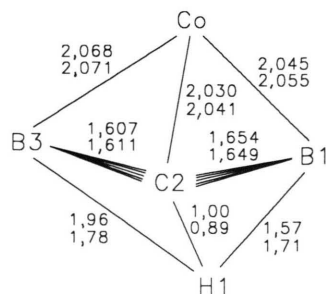
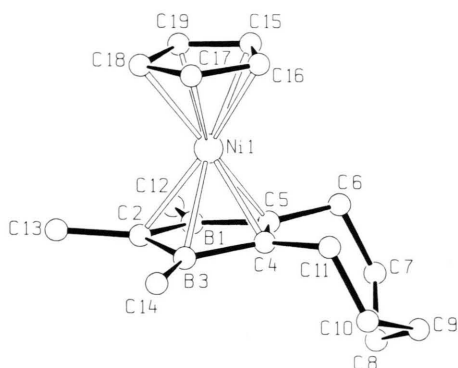


Abb. 2. Strukturausschnitt von **2b** (Abstände [Å] obere Zeile Molekül A, untere Zeile Molekül B).

Abb. 3. Molekülstruktur von **4b** [18].

Verhältnis von 2:1 auf beiden Seiten des Atoms C2) gefunden wurden [6b].

Im Ni-Sandwich **4b** (Abb. 3) liegt der Heterocyclus als Diborolyring ohne H-Atom an C2 vor und fungiert als 3-Elektronendonor. Die Abstände C2–B sind wie in allen anderen Diborolyrkomen kürzer als in Diborolkomplexen (wie z. B. **2b**). Der Diborolyring in **4b** ist entlang der Linie B1–B3 um 12,2 bzw. 12,3° so gewinkelt, daß sich die C-Atome dem Nickelatom nähern. Dies wurde auch in $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ni}[\eta^5\text{-(EtC)}_2\text{(EtB)}_2\text{CMe}]$ [9a] und in $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}[\eta^5\text{-(MeC)}_2\text{(MeB)}_2\text{CH}]$ [9b] beobachtet.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter nachgereinigtem Argon durchgeführt, die Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet. Die Messung der NMR-Spektren erfolgte an den Geräten Jeol-FX-90 Q (^1H bei 90 MHz, ^{11}B bei 28,74 MHz), Bruker AC 200 (^1H bei 200,1 MHz, ^{13}C bei 50,3 MHz) und Bruker AC 300 (^1H bei 300,1 MHz, ^{13}C bei 75,5 MHz). Die Massenspektren wurden am Gerät Finnigan MAT 8200 plus Spektro-System SS 300 aufgenommen. Die IR-Spektren wurden mit einem Bruker IFS 66 gemessen. CH-Analysen: Organisch-Chemisches Institut, Universität Heidelberg.

Die Edukte 1,1-Bis(diiodboryl)ethan [5], Cyclooctin [10], $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ [11], $(\text{C}_8\text{H}_{12})_2\text{Ni}$ [12], $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{NiCO}]_2$ [13] und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ [14] wurden nach Literaturvorschrift hergestellt.

4,5-Cycloocta-2,3-dihydro-1,3-diiod-2-methyl-1,3-diborol (**1a**)

3,3 g (30,5 mmol) Cyclooctin in 20 ml Hexan werden bei -30°C zu 17,0 g (30,5 mmol) 1,1-Bis(diiodboryl)ethan in 40 ml Hexan getropft. Nach Erwär-

men auf 20°C wird Hexan i. Vak. entfernt und entstandenes Iod im HV aus dem Reaktionskolben sublimiert. **1a** wird bei $86^\circ\text{C}/0,01$ Torr destilliert: 10,6 g (25,7 mmol, 84%). $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1,16$ (p, 4 H), 1,37 (d, 3 H), 1,53 (m, 3 H), 1,69 (m, 2 H), 2,43 (ddd, 2 H), 2,57 (ddd, 2 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 15,2$, 26,1, 29,0, 29,3, 45 (br), 179 (br). $^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 66,7$. EI-MS: m/z (%) = 412 (20) [M^+], 285 (100) [$\text{M}^+ - \text{I}$], 157 (26) [$\text{M}^+ - 2\text{I} - \text{H}$].

4,5-Cycloocta-2,3-dihydro-1,2,3-trimethyl-1,3-diborol (**1b**)

(Benennung nach den Empfehlungen der IUPAC-Kommission: 9,10,11-Trimethyl-9,11-diborabicyclo-[6.3.0]undeca-l(8)-en). 1,23 g (17,1 mmol) AlMe_3 in 20 ml Hexan werden bei -40°C zu 10,59 g (25,7 mmol) **1a** in 40 ml Hexan getropft. Nach Erwärmen auf 20°C und zweistündigem Rühren wird von ausgefallenem AlI_3 abfiltriert. Hexan wird i. Vak. entfernt und **1b** bei $35^\circ\text{C}/0,01$ Torr als farblose, luftempfindliche Flüssigkeit destilliert: 3,41 g (18,1 mmol, 71%). $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0,77$ (s, 6 H), 1,26 (d, 3 H), 1,32 (p, 4 H), 1,4–1,6 (m, 5 H), 2,39 (ddd, 2 H), 2,51 (ddd, 2 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 4$ (br), 10,4, 26,5, 27,8, 29,1, 42 (br), 177 (br). $^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 70,1$. EI-MS: m/z (%) = 188 (34) [M^+].

$(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})\text{-cobalt-}(\eta^5\text{-4,5-cycloocta-2,3-dihydro-1,2,3-trimethyl-1,3-diborol})$ (**2b**)

0,38 g (2,0 mmol) **1b** und 0,35 (1,9 mmol) $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ werden in 30 ml Hexan 18 h bei 20°C gerührt. Nach Abziehen des Hexans i. Vak. wird der Rückstand in wenig Hexan aufgenommen und an Al_2O_3 chromatographiert. Man erhält 0,4 g (65%) rotbraunes **2b**, das bei 64°C schmilzt. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -8,47$ (q, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 4,5$ Hz), 0,90 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 4,5$ Hz), 1,05 (s, 6 H), 1,2–1,65 (m, 8 H), 1,75 (m, 2 H), 2,54 (m, 2 H), 4,05 (s, 5 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -3$ (br), 13,1, 26,8, 28,5, 31,4, 42 (br), 82,1, 98 (br). $^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 25,6$. EI-MS: m/z (%) = 312 (100) [M^+], 296 (42) [$\text{M}^+ - \text{CH}_4$], 124 (18) [$\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}^+$].

$\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{B}_2\text{Co}$ (312,0)

Ber. C 65,45 H 8,73%,

Gef. C 64,99 H 8,76%.

$(\eta^4\text{-Cyclooctadien})\text{-nickel-}(\eta^5\text{-4,5-cycloocta-2,3-dihydro-1,2,3-trimethyl-1,3-diborol})$ (**3b**)

0,20 g (0,73 mmol) $(\text{C}_8\text{H}_{12})_2\text{Ni}$ in 5 ml THF werden bei -20°C zu 0,14 g (0,74 mmol) **1b** in 25 ml Hexan gegeben. Nach Erwärmen auf 20°C wird

15 h gerührt. Hexan und THF werden i. Vak. entfernt, der Rückstand in wenig Hexan aufgenommen und an Al_2O_3 chromatographiert: 0,19 g (0,53 mmol, 73%) **3b** als oranges Öl. – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -1,56$ (q, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 6,2$ Hz), 0,49 (s, 6 H), 1,36 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6,2$ Hz), 1,49 (m, 8 H), 1,69 (m, 4 H), 1,70–1,95 (m, 4 H), 2,06 (m, 2 H), 2,29 (m, 2 H), 4,15 (s, 2 H), 4,34 (s, 2 H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -2$ (br), 9,3, 27,1, 27,3, 29,9, 30,4, 30,8, 93,8, 93,9, 125 (br). – $^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 41,5$. – EI-MS: m/z (%) = 354 (17) [M^+], 166 (100) [$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Ni}^+$].

(η^5 -Cyclopentadienyl)-nickel-(η^5 -4,5-cycloocta-2,3-dihydro-1,2,3-trimethyl-1,3-diborolyl) (**4b**)

0,27 g (0,89 mmol) [$(\text{C}_5\text{H}_5)\text{NiCO}$] $_2$ und 0,34 g (1,80 mmol) **1b** werden in 40 ml Toluol 3 h am Rückfluß erhitzt. Toluol wird i. Vak. entfernt, der Rückstand in wenig Hexan aufgenommen und an Al_2O_3 chromatographiert: 0,26 g (0,84 mmol, 47%) orange-rotes **4b**, das bei 56 °C schmilzt. – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0,79$ (s, 6 H), 1,29 (m, 4 H), 1,44 (s, 3 H), 1,50 (m, 2 H), 1,66 (m, 2 H), 1,79 (td, 2 H), 2,45 (dt, 2 H), 4,59 (s, 5 H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -4$ (br), 19,5, 26,6, 28,5, 30,3, 91,9, 127 (br). – $^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 35,4$. – EI-MS: m/z (%) = 310 (100) [M^+], 123 (25) [$\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}^+$].

$\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{B}_2\text{Ni}$ (310,7)

Ber. C 65,71 H 8,43%,
Gef. C 65,87 H 8,66%.

Tricarbonyl-cobalt-(η^5 -4,5-cycloocta-2,3-dihydro-1,2,3-trimethyl-1,3-diborolyl) (**5b**)

In 10 ml Toluol werden **1b** und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 3 d bei 20 °C gerührt. Nach Entfernen des Toluol i. Vak. wird der Rückstand in wenig Hexan aufgenommen und an Al_2O_3 chromatographiert. Man erhält 0,23 g (0,7 mmol, 60%) **5b** als oranges Öl. – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0,67$ (s, 6 H), 1,20 (m, 4 H), 1,37 (s, 3 H), 1,25–1,5 (m, 2 H), 1,56 (m, 2 H), 1,82 (td, 2 H), 2,19 (dt, 2 H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -5$ (br), 17,3, 26,4, 27,5, 30,5, 114 (br), 202,1. – $^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 31,7$. – EI-MS: m/z (%) = 330 (6) [M^+], 302 (21) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 274 (100) [$\text{M}^+ - 2\text{CO}$], 246 (44) [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$]. – IR (cm^{-1}): $\nu = 2076$ (s), 2028 (s), 2024 (s).

$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{B}_2\text{CoO}_3$ (329,9)

Ber. C 54,61 H 6,42%,
Gef. C 55,13 H 6,86%.

Röntgenstrukturanalysen [15]

Die Daten zu den Röntgenstrukturbestimmungen sind in Tab. I, die Atomparameter in den Tab. II und III zusammengefaßt. Die Intensitäts-

Tab. I. Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen.

| | 2b | 4b |
|--|---|---|
| Formel | $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{B}_2\text{Co}$ | $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{B}_2\text{Ni}$ |
| Molmasse | 311,9 | 310,7 |
| Kristallsystem | triklin | triklin |
| Raumgruppe | P1 | P1 |
| <i>a</i> [Å] | 10,240(7) | 10,219(5) |
| <i>b</i> [Å] | 13,462(9) | 13,591(7) |
| <i>c</i> [Å] | 13,409(9) | 13,811(7) |
| α [°] | 86,40(6) | 79,15(4) |
| β [°] | 72,08(5) | 68,43(4) |
| γ [°] | 68,55(5) | 72,85(4) |
| Zellvolumen [Å ³] | 1634 | 1698 |
| <i>Z</i> | 4 | 4 |
| <i>d</i> [g cm ⁻³] | 1,27 | 1,22 |
| μ [cm ⁻¹] | 10,4 | 11,3 |
| Kristallgröße [mm] | 0,4 × 0,5 × 0,7 | 0,5 × 0,7 × 0,7 |
| Transmissionsber. | 0,80–0,97 | 0,55–0,64 |
| $2\theta_{\text{max}}$ [°] | 56 | 50 |
| Reflexe | | |
| gemessen | 7900 | 6215 |
| beobachtet ($I > 2\sigma$) | 6866 | 4846 |
| <i>hkl</i> -Bereich | 13, ± 17, ± 17 | ± 12, ± 16, 16 |
| Verfeinerung | | |
| anisotrop | Co, C, B | Ni, C, B |
| isotrop | H | H |
| Zahl der Parameter | 518 | 418 |
| <i>R</i> | 0,051*, 0,058 | 0,038*, 0,053 |
| <i>R_w</i> | 0,144 | 0,112 |
| Restelektronendichte [eÅ ⁻³] | –1,42 + 0,78 | –0,26 + 0,38 |

* Nur für beobachtete Reflexe.

daten wurden mit einem Vierkreisdiffraktometer (MoK α -Strahlung, ω -scan) für **2b** bei –60 °C, für **4b** bei 22 °C gemessen. Eine empirische Absorptionskorrektur wurde durchgeführt. Die Strukturbestimmungen erfolgten mit Direkten Methoden [16]. Die Strukturen wurden gegen F^2 mit allen Reflexen verfeinert [17] mit anisotropen Auslenkungsparametern für die Nichtwasserstoffatome. Die Atome C8 und C9 im Cyclooctenring sind fehlgeordnet und wurden in jeweils zwei Lagen verfeinert (Besetzungsdichte 0,83/0,17 und 0,73/0,27 in **2b**, 0,67/0,33 und 0,66/0,34 in **4b**). In **2b** wurden die H-Atome an C2 und am Cyclooctenring (bis auf die an den fehlgeordneten Atomen C8 und C9) in gefundenen Lagen isotrop verfeinert, die restlichen H-Atome in **2b** wurden wie alle in **4b** in berechneten Lagen oder als Teil einer starren Gruppe mit gruppenweise gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren eingegeben.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247), dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG für die Förderung dieser Untersuchungen.

Tab. II. Atomparameter von **2b**.

| Atom | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | \bar{U}^* |
|-------|------------|-------------|------------|-------------|
| Co 1 | 0,07874(3) | 0,13545(2) | 0,19332(2) | 0,03068(11) |
| B 1 | 0,0138(3) | 0,0845(2) | 0,3409(2) | 0,0330(5) |
| C 2 | 0,0215(2) | 0,0078(2) | 0,2460(2) | 0,0345(4) |
| B 3 | 0,1848(3) | −0,0281(2) | 0,1640(2) | 0,0349(5) |
| C 4 | 0,2657(2) | 0,0218(2) | 0,2135(2) | 0,0304(4) |
| C 5 | 0,1723(2) | 0,0833(2) | 0,3097(2) | 0,0293(4) |
| C 6 | 0,2236(3) | 0,1455(2) | 0,3678(2) | 0,0359(4) |
| C 7 | 0,2902(3) | 0,0758(2) | 0,4486(2) | 0,0523(7) |
| C 8 | 0,4021(3) | −0,0345(3) | 0,4074(3) | 0,0454(9) |
| C 9 | 0,5332(3) | −0,0307(3) | 0,3173(3) | 0,0517(11) |
| C 9 X | 0,4900(18) | −0,0837(14) | 0,3171(12) | 0,053(6) |
| C 8 X | 0,4696(14) | 0,0196(15) | 0,3756(15) | 0,056(6) |
| C 10 | 0,5348(3) | −0,0627(3) | 0,2053(3) | 0,0541(7) |
| C 11 | 0,4196(3) | 0,0188(2) | 0,1620(2) | 0,0407(5) |
| C 12 | −0,1228(3) | 0,1376(2) | 0,4399(2) | 0,0484(6) |
| C 13 | −0,1100(3) | −0,0076(2) | 0,2311(3) | 0,0510(6) |
| C 14 | 0,2423(4) | −0,0994(2) | 0,0596(2) | 0,0534(7) |
| C 16 | −0,0845(4) | 0,2317(3) | 0,1365(3) | 0,0651(9) |
| C 15 | 0,0460(5) | 0,1882(3) | 0,0533(3) | 0,0640(9) |
| C 17 | −0,0566(4) | 0,2923(2) | 0,2057(3) | 0,0674(10) |
| C 18 | 0,0906(4) | 0,2823(2) | 0,1633(3) | 0,0615(9) |
| C 19 | 0,1512(4) | 0,2191(3) | 0,0701(3) | 0,0608(8) |
| Co 2 | 0,62392(3) | 0,45089(2) | 0,71771(2) | 0,03112(11) |
| B 1 B | 0,6423(3) | 0,5787(2) | 0,7830(2) | 0,0341(5) |

Tab. II. (Fortsetzung).

| Atom | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | \bar{U}^* |
|--------|------------|-----------|-----------|-------------|
| C 2 B | 0,6637(3) | 0,5841(2) | 0,6589(2) | 0,0352(4) |
| B 3 B | 0,7949(3) | 0,4718(2) | 0,6007(2) | 0,0327(5) |
| C 4 B | 0,8443(2) | 0,4126(2) | 0,6921(2) | 0,0283(4) |
| C 5 B | 0,7610(2) | 0,4708(2) | 0,7918(2) | 0,0295(4) |
| C 6 B | 0,7830(3) | 0,4245(2) | 0,8930(2) | 0,0354(4) |
| C 7 B | 0,9032(3) | 0,4503(2) | 0,9196(2) | 0,0439(5) |
| C 8 B | 1,0439(3) | 0,4348(3) | 0,8311(3) | 0,0385(9) |
| C 9 B | 1,1263(4) | 0,3195(3) | 0,7849(3) | 0,0407(10) |
| C 8 BX | 1,0667(11) | 0,3604(9) | 0,8538(8) | 0,048(3) |
| C 9 BX | 1,1169(10) | 0,3837(8) | 0,7375(7) | 0,045(3) |
| C 10 B | 1,1089(3) | 0,2993(2) | 0,6753(2) | 0,0448(6) |
| C 11 B | 0,9565(2) | 0,3010(2) | 0,6816(2) | 0,0346(4) |
| C 12 B | 0,5279(3) | 0,6675(2) | 0,8703(2) | 0,0484(6) |
| C 13 B | 0,5657(3) | 0,6681(2) | 0,6064(2) | 0,0501(6) |
| C 14 B | 0,8565(3) | 0,4414(2) | 0,4794(2) | 0,0428(5) |
| C 15 B | 0,5948(4) | 0,3090(3) | 0,7306(4) | 0,0665(10) |
| C 16 B | 0,5583(3) | 0,3567(3) | 0,6443(3) | 0,0622(9) |
| C 17 B | 0,4455(3) | 0,4560(3) | 0,6778(3) | 0,0607(8) |
| C 18 B | 0,4075(3) | 0,4683(3) | 0,7880(3) | 0,0608(8) |
| C 19 B | 0,4995(4) | 0,3780(3) | 0,8203(3) | 0,0674(10) |

* \bar{U} ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten Tensors U.

Tab. III. Atomparameter von **4b**.

| Atom | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | \bar{U}^* |
|-------|------------|------------|------------|-------------|
| Ni 1 | 0,05927(4) | 0,22244(3) | 0,05984(3) | 0,05299(13) |
| B 1 | 0,2222(4) | 0,2800(3) | −0,0750(3) | 0,0564(7) |
| C 2 | 0,2307(3) | 0,1647(2) | −0,0718(2) | 0,0592(7) |
| B 3 | 0,2671(4) | 0,1070(2) | 0,0252(3) | 0,0557(7) |
| C 4 | 0,2474(3) | 0,1942(2) | 0,0921(2) | 0,0493(6) |
| C 5 | 0,2218(3) | 0,2928(2) | 0,0351(2) | 0,0484(6) |
| C 6 | 0,2004(3) | 0,3922(2) | 0,0785(2) | 0,0579(7) |
| C 7 | 0,3452(4) | 0,4186(2) | 0,0542(3) | 0,0712(8) |
| C 8 | 0,4695(6) | 0,3345(5) | 0,0692(5) | 0,069(2) |
| C 9 | 0,4387(6) | 0,2883(5) | 0,1822(4) | 0,068(2) |
| C 8 A | 0,4241(14) | 0,3507(9) | 0,1398(13) | 0,077(4) |
| C 9 A | 0,4948(10) | 0,2345(7) | 0,1205(10) | 0,073(4) |
| C 10 | 0,4040(4) | 0,1750(3) | 0,2025(3) | 0,0771(9) |
| C 11 | 0,2538(3) | 0,1801(2) | 0,2012(2) | 0,0584(7) |
| C 12 | 0,2024(4) | 0,3693(3) | −0,1639(3) | 0,0805(10) |
| C 13 | 0,2131(5) | 0,1154(3) | −0,1543(3) | 0,0876(12) |
| C 14 | 0,3007(4) | −0,0141(2) | 0,0595(3) | 0,0774(10) |
| C 15 | −0,1421(4) | 0,3206(3) | 0,1326(4) | 0,0953(13) |
| C 16 | −0,1143(4) | 0,2321(4) | 0,2011(3) | 0,0950(13) |
| C 17 | −0,1023(4) | 0,1480(3) | 0,1541(4) | 0,0891(12) |
| C 18 | −0,1170(4) | 0,1827(4) | 0,0555(4) | 0,0913(12) |
| C 19 | −0,1441(4) | 0,2904(4) | 0,0445(4) | 0,0916(12) |
| Ni 2 | 0,22045(4) | 0,69188(3) | 0,35779(3) | 0,05523(14) |
| B 21 | 0,0948(4) | 0,8385(3) | 0,4235(3) | 0,0592(8) |

Tab. III. (Fortsetzung).

| Atom | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | \bar{U}^* |
|--------|------------|------------|------------|-------------|
| C 22 | 0,0388(3) | 0,7438(3) | 0,4845(2) | 0,0636(7) |
| B 23 | 0,1545(4) | 0,6697(3) | 0,5278(3) | 0,0609(8) |
| C 24 | 0,2924(3) | 0,7106(2) | 0,4714(2) | 0,0515(6) |
| C 25 | 0,2587(3) | 0,8068(2) | 0,4120(2) | 0,0500(6) |
| C 26 | 0,3704(4) | 0,8662(2) | 0,3496(2) | 0,0663(8) |
| C 27 | 0,3793(6) | 0,9400(3) | 0,4173(3) | 0,1023(14) |
| C 28 | 0,3718(6) | 0,9001(5) | 0,5294(4) | 0,076(2) |
| C 29 | 0,5068(8) | 0,8114(7) | 0,5255(8) | 0,087(3) |
| C 28 A | 0,5123(17) | 0,8671(12) | 0,4649(14) | 0,109(6) |
| C 29 A | 0,4252(23) | 0,8146(11) | 0,5684(12) | 0,104(6) |
| C 30 | 0,4773(4) | 0,6996(3) | 0,5574(3) | 0,0907(12) |
| C 31 | 0,4427(4) | 0,6601(2) | 0,4749(3) | 0,0720(9) |
| C 32 | 0,1423(5) | 0,5670(3) | 0,6031(3) | 0,0946(13) |
| C 33 | −0,1089(4) | 0,7286(4) | 0,5012(3) | 0,0989(14) |
| C 34 | 0,0140(4) | 0,9405(3) | 0,3708(3) | 0,0912(12) |
| C 35 | 0,3690(7) | 0,6647(5) | 0,2091(4) | 0,115(2) |
| C 36 | 0,3712(6) | 0,5726(4) | 0,2685(4) | 0,1068(14) |
| C 37 | 0,2382(7) | 0,5558(4) | 0,3025(3) | 0,106(2) |
| C 38 | 0,1458(5) | 0,6385(5) | 0,2643(4) | 0,115(2) |
| C 39 | 0,2339(9) | 0,7064(4) | 0,2028(3) | 0,188(2) |

* \bar{U} ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten Tensors U.

Tab. IV. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] für **2b**.

| | | | | | |
|----------|----------|-------------|----------|-------------|----------|
| Co1–C2 | 2,030(3) | C2–B3 | 1,607(4) | Co2–B1B | 2,071(3) |
| Co1–C5 | 2,034(2) | C2–H2 | 1,00(4) | B1B–C5B | 1,542(3) |
| Co1–B1 | 2,045(3) | B3–C4 | 1,543(3) | B1B–C2B | 1,611(4) |
| Co1–C4 | 2,051(3) | C4–C5 | 1,435(3) | C2B–B3B | 1,649(4) |
| Co1–B3 | 2,068(3) | Co2–C2B | 2,041(3) | C2B–H2B | 0,89(5) |
| B1–C5 | 1,540(3) | Co2–C4B | 2,042(3) | B3B–C4B | 1,536(3) |
| B1–C2 | 1,654(4) | Co2–C5B | 2,048(2) | C4B–C5B | 1,438(3) |
| B1–H2 | 1,56(4) | Co2–B3B | 2,055(3) | | |
| C5–B1–C2 | 102,6(2) | C4–B3–C2 | 103,8(2) | B3B–C2B–H2B | 78,5(27) |
| C5–B1–H2 | 97,3(14) | C5–C4–B3 | 112,8(2) | C4B–B3B–C2B | 102,9(2) |
| C2–B1–H2 | 36,0(14) | C4–C5–B1 | 113,0(2) | C5B–C4B–B3B | 112,8(2) |
| B3–C2–B1 | 107,8(2) | C5B–B1B–C2B | 103,5(2) | C4B–C5B–B1B | 112,9(2) |
| B3–C2–H2 | 94,4(22) | B1B–C2B–B3B | 107,8(2) | | |
| B1–C2–H2 | 67,1(21) | B1B–C2B–H2B | 85,4(27) | | |

Tab. V. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] für **4b**.

| | | | | | |
|----------|----------|-------------|----------|-------------|----------|
| Ni1–C4 | 2,042(3) | C2–B3 | 1,532(5) | Ni2–B21 | 2,181(4) |
| Ni1–C5 | 2,047(3) | B3–C4 | 1,560(4) | B21–C22 | 1,538(5) |
| Ni1–C2 | 2,092(3) | C4–C5 | 1,426(4) | B21–C25 | 1,555(4) |
| Ni1–B3 | 2,184(4) | Ni2–C25 | 2,041(3) | C22–B23 | 1,537(5) |
| Ni1–B1 | 2,189(3) | Ni2–C24 | 2,043(3) | B23–C24 | 1,546(4) |
| B1–C2 | 1,537(5) | Ni2–C22 | 2,076(3) | C24–C25 | 1,429(4) |
| B1–C5 | 1,561(4) | Ni2–B23 | 2,179(3) | | |
| C2–B1–C5 | 104,4(2) | C4–C5–B1 | 110,1(2) | C25–C24–B23 | 110,2(2) |
| B3–C2–B1 | 109,2(2) | C22–B21–C25 | 104,0(3) | C24–C25–B21 | 110,5(2) |
| C2–B3–C4 | 104,6(2) | B23–C22–B21 | 109,2(3) | | |
| C5–C4–B3 | 110,2(2) | C22–B23–C24 | 104,6(3) | | |

- [1] W. Siebert, *Angew. Chem.* **97**, 924 (1985); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **24**, 943 (1985).
- [2] W. Siebert, *Pure Appl. Chem.* **59**, 947 (1987); **60**, 1345 (1988).
- [3] W. Siebert, *Adv. Organomet. Chem.* **35**, 187 (1993).
- [4] W. Siebert, in R. M. Laine (Herausg.): *Transformation of Organometallics into Common and Exotic Materials: Design and Activation*, S. 76–85, Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht, Boston, Lancaster (1988).
- [5] G. Knörzer, W. Siebert, *Z. Naturforsch.* **45b**, 15 (1990).
- [6] a) J. Edwin, C. Böhm, N. Chester, D. M. Hoffman, R. Hoffmann, H. Pritzkow, W. Siebert, K. Stumpf, H. Wadepohl, *Organometallics* **2**, 1666 (1983).
b) D. Büchner, Dissertation, Universität Heidelberg (1986).
- [7] H. Römic, Dissertation, Universität Heidelberg (1987).
- [8] M. Bochmann, K. Geilich, W. Siebert, *Chem. Ber.* **118**, 401 (1985).
- [9] a) W. Siebert, M. Bochmann, J. Edwin, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Z. Naturforsch.* **33b**, 1410 (1978).
b) U. Ender, Dissertation, Universität Heidelberg (1984).
- [10] G. Wittig, A. Krebs, *Chem. Ber.* **94**, 3260 (1961); G. Wittig, R. Pohlke, *Chem. Ber.* **94**, 3276 (1961). Cyclooctin wurde dankenswerter Weise vom Arbeitskreis Prof. R. Gleiter, Heidelberg, zur Verfügung gestellt.
- [11] K. Jonas, C. Krüger, *Angew. Chem.* **92**, 513 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 529 (1980).
- [12] G. Bogdanovic, M. Körner, G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.* **699**, 1 (1966).
- [13] E. O. Fischer, C. Palm, *Chem. Ber.* **91**, 1725 (1958).
- [14] J. C. Hileman, *Prep. Inorg. Reactions* **1**, 77 (1964).
- [15] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD 400569 (**2b**), 400570 (**4b**), der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [16] G. M. Sheldrick, *SHELXS86*, Univ. Göttingen (1986).
- [17] G. M. Sheldrick, *SHELXL93*, Univ. Göttingen (1993).
- [18] E. Keller, *SCHAKAL88*, Universität Freiburg (1988).