

Derivate des Borabenzols, V¹⁾

Eisen-Komplexe des 1-Phenyl- und 1-Methylborinat-Ions²⁾

Gerhard E. Herberich*, Hans J. Becker und Georg Greiß

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen*,
D-5100 Aachen, Templergraben 55, und
Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität München

Eingegangen am 31. Mai 1974

Durch Umsetzung von Bis(borinato)kobalt-Komplexen, $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{B}-\text{R})_2$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3$) mit Eisencarbonylen werden Bis(borinato)dieisentetracarbonyl-Komplexe, $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{B}-\text{B}-\text{R})]_2$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3$), erhalten, für die im festen Zustand eine doppelte CO-verbrückte *cis*-Struktur vorgeschlagen wird. Pyrolyse dieser Verbindungen bei 230°C ergibt die entsprechenden Bis(borinato)eisen-Derivate, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5\text{B}-\text{R})_2$.

Borabenzene Derivatives, V¹⁾

Iron Complexes of 1-Phenylborinate and 1-Methylborinate Ions²⁾

By reaction of bis(borinato)cobalt complexes, $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{B}-\text{R})_2$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3$), with iron carbonyles bis(borinato)diiron tetracarbonyl complexes, $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{B}-\text{B}-\text{R})]_2$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3$), are obtained for which in the solid state a doubly CO-bridged *cis*-structure is proposed. Pyrolysis of these compounds at 230°C yields the corresponding bis(borinato)iron derivatives, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5\text{B}-\text{R})_2$.

π -Komplexe des Kobalts mit Borinat-Ionen **1** als Liganden können durch Umsetzung von Dicyclopentadienylkobalt mit Bor-Halogen-Verbindungen dargestellt werden³⁾. Um Borinato-Komplexe anderer Metalle zugänglich zu machen, haben wir nach Ligandenübertragungsreaktionen gesucht. Die paramagnetischen Bis(borinato)kobalt-Komplexe **2** sind mit ihren „18 + 1“ Valenzelektronen Vertreter der seltenen Elektronenüberschuß-Komplexe, die aus theoretischen Erwägungen wie auch nach allgemeiner Erfahrung⁴⁾ labilisierte Ring-Metall-Bindungen besitzen sollten und daher als Ausgangsmaterial für Ligandenverdrängungs- und Ligandenübertragungsreaktionen bevorzugt geeignet sein sollten. Wie bereits kurz mitgeteilt, läßt sich das Phenyl-Derivat **2a** mit $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ in siedendem Toluol durch Ligandenübertragung in Tricarbonyl(1-phenylborinato)mangan überführen⁵⁾, während mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ unter den gleichen Bedingungen durch Ligandenverdrängung Dicarbonyl(1-phenylborinato)-

¹⁾ IV. Mittel.: G. E. Herberich und H. J. Becker, Z. Naturforsch. **29B**, 439 (1974).

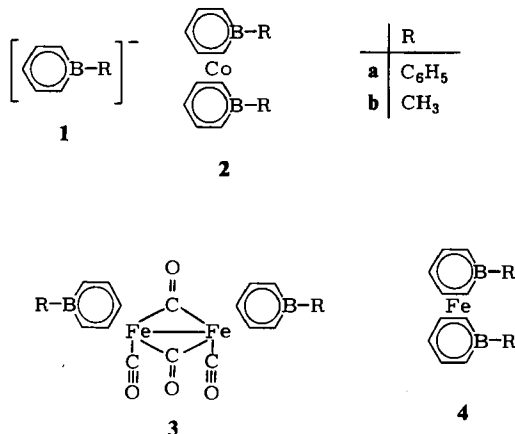
²⁾ Erstmals vorgetragen: Univ. Zürich, 13. 6. 1972; siehe G. E. Herberich, Chimia **26**, 475 (1972).

³⁾ G. E. Herberich und G. Greiß, Chem. Ber. **105**, 3413 (1972).

⁴⁾ Vgl. hierzu H. Werner, Fortschr. Chem. Forsch. **28**, 141 (1972).

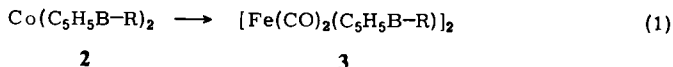
⁵⁾ G. E. Herberich und H. J. Becker, Angew. Chem. **85**, 817 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 764 (1973).

kobalt erhalten wird¹⁾. Wir berichten nun über die Synthese von Borinatoeisen-Komplexen **3** und **4** durch Umsetzung der Borinatokobalt-Komplexe **2** mit Eisen-carbonylen²⁾.



I. Präparative Ergebnisse

Die Bis(borinato)kobalt-Komplexe **2a** und **2b** reagieren mit Eisencarbonylen bei Temperaturen von 70–120°C unter Ligandenübertragung zu den zweikernigen violetten Bis(borinato)diisotetracarbonyl-Komplexen **3a** und **3b**. Gute Ausbeuten (**3a**: 81%, **3b**: 70%, bezogen auf Gl. (1)) werden erhalten, wenn ein großer Überschuß von Fe₂(CO)₉ (Molverhältnis Fe₂(CO)₉:**2** > 4:1) eingesetzt wird. Mit Fe(CO)₅ als Reaktionspartner und zugleich als Lösungsmittel werden trotz vollständigen Umsatzes von **2** nur mäßige Ausbeuten (**3a**: 38%, **3b**: 36%, bezogen auf Gl. (1)) erreicht. Bemerkenswerterweise reagiert Dicyclopentadienylkobalt – das Analogon von **2** in der Komplexchemie des Cyclopentadienyl-Anions – mit Fe(CO)₅ nicht unter Ligandenübertragung, sondern in einer Redoxreaktion zu [Co(C₅H₅)₂]₂[Fe₄(CO)₁₃]⁶⁾.

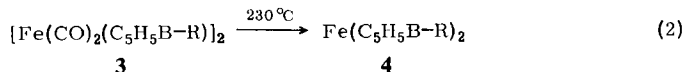


Die Bis(borinato)diisotetracarbonyl-Komplexe **3** erleiden beim Erhitzen Zersetzung und unter erneuter Ligandenübertragung entstehen nach Gl. (2) die sehr stabilen, orangefarbenen Bis(borinato)eisen-Komplexe **4a** und **b**⁷⁾. Ein einfacheres Eintopf-Verfahren, welches die Reaktionen (1) und (2) kombiniert, liefert besonders gute Ausbeuten (**4a**: 87%, bezogen auf **2a**; **4b**: 68%, bezogen auf **2b**). Die Thermolyse (2) hat ihr wohlbekanntes Analogon in der Chemie der Cyclopentadienyleisen-Komplexe, wo Ferrocen in Ausbeuten von 75–86% erhalten worden ist⁸⁾.

⁶⁾ G. A. Razuvaev, G. G. Petukhov, V. I. Ermolaev, V. P. Beketov, Zh. Obshch. Khim. **37**, 672 (1967) [C. A. **67**, 32768 f (1967)].

⁷⁾ **4a** und **b** können auch über die Lithiumborinate **1a** und **b** (mit Li⁺ als Gegenion) dargestellt werden: A. J. Ashe III, persönliche Mitteil. Für die Synthese von **1a** siehe A. J. Ashe III und P. Shu, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 1804 (1971).

⁸⁾ T. S. Piper, F. A. Cotton und G. Wilkinson, J. Inorg. Nucl. Chem. **1**, 165 (1955); B. F. Hallam und P. L. Pauson, J. Chem. Soc. **1956**, 3030.



II. Konstitution

Bei den bisher bekannten Borinato-Metall-Komplexen ist zuerst auf spektroskopischer Basis eine Hexahapto-Ring-Metall-Bindung postuliert⁹⁾ und dann durch Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen worden¹⁰⁾. Auf diesem Hintergrund zeigen die neuen Komplexe **4** die erwarteten spektroskopischen Eigenschaften. Ihre ¹H-NMR-Spektren (Tab.) bestehen aus den charakteristischen Signalgruppen der π -gebundenen 1-Phenyl- und 1-Methylborinat-Liganden. Die Protonensignale des Borabenzolteils und die ¹¹B-Signale sind im Vergleich zu den Kationen [Co(C₅H₅)(C₅H₅B-R)]⁺ (R = C₆H₅, CH₃)³⁾ erwartungsgemäß zu höherem Feld verschoben. Die Massenspektren ähneln sehr stark denen der entsprechenden Bis(borinato)-kobalt-Komplexe³⁾. Insgesamt sind also die Komplexe **4** als Ferrocenanaloga mit Sandwich-Struktur zu betrachten.

NMR-Spektren von **3a**, **4a** und **4b** in [D₆]Aceton a,b)

	R	3-H, 4-H	2-H ^{c)}	J _{2,3} [Hz]	¹¹ B
3a	2.1 m (4H)	4.2 m (6H)	5.09 d (4H)	9.0	-15.6 ● 0.5
	2.5 m (6H)				
4a	2.15 m (4H)	4.3 m (6H)	5.17 d (4H)	9.0	-17.9 ± 0.5
	2.6 m (6H)				
[Co(C ₅ H ₅)(C ₅ H ₅ B-C ₆ H ₅)] ⁺ 3)	2.0 m (2H)	3.1 m (3H)	3.83 d (2H)	9.0	-23.3 ⁹⁾
4b	9.33 s (6H)	4.5 m (6H)	5.65 m (4H)	? ^{c)}	-20.7 ± 0.5
	9.06 s (6H)	5.1 m (6H)	5.73 d (4H)	9.5	
[Co(C ₅ H ₅)(C ₅ H ₅ B-CH ₃)] ⁺ 3)	9.10 s (3H)	3.1 m (3H)	4.27 d (2H)	9.0	

a) ¹H-NMR-Spektrum (60 MHz, Raumtemperatur): τ -Werte, gemessen gegen internes TMS.

b) ¹¹B-NMR-Spektrum (100 MHz, Raumtemperatur): δ -Werte, gemessen gegen externes BF₃·O(C₂H₅)₂.

c) Neben der ausgeprägten Dublettstruktur ist eine kleinere Aufspaltung von etwa 2 Hz zu beobachten. Bei **4b** erscheint in [D₆]Aceton eine etwas abweichende Multipllettstruktur, während in [D₆]Benzol das gewöhnliche Dublett beobachtet wird.

Bei **3a** erkennt man wieder im ¹H-NMR-Spektrum (Tab.) den 1-Phenylborinat-Liganden. Im Massenspektrum findet man keine Ionen mit zwei Fe-Atomen, sondern einmal das Ion **4a**⁺, verursacht durch teilweise thermische Zersetzung bei der Probenverdampfung¹¹⁾, zum anderen das Ion [Fe(CO)₂(C₅H₅B-C₆H₅)]⁺ und Ionen, die sich sämtlich als dessen Fragment-Ionen verstehen lassen. Diese Tatsache in Verbindung mit der erstaunlich niedrigen Sublimationstemperatur von **3a** läßt das homolytische Dissoziationsgleichgewicht (3) vermuten. Solche Dissoziationsgleichgewichte sind auch bei anderen zweikernigen Komplexen wie beispielsweise [Cr(CO)₃(C₅H₅)₂]^{12,13)}, [Fe(CO)₂(C₅H₅)₂]¹³⁾ oder Co₂(CO)₈¹⁴⁾ bekannt und massenspektroskopisch und ESR-spektroskopisch nachgewiesen worden.

⁹⁾ G. E. Herberich, G. Greiß und H. F. Heil, *Angew. Chem.* **82**, 838 (1970); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **9**, 805 (1970).

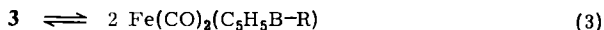
¹⁰⁾ G. Huttner, B. Krieg und W. Gartzke, *Chem. Ber.* **105**, 3424 (1972).

¹¹⁾ In den Massenspektren von Fe(CO)₂(C₅H₅)-Derivaten tritt in der Regel das Ion [Fe(C₅H₅)₂]⁺ auf; siehe hierzu R. B. King, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 1417 (1968).

¹²⁾ R. B. King, *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 2075 (1966).

¹³⁾ H. J. Keller, *Z. Naturforsch.* **23B**, 133 (1968).

¹⁴⁾ H. J. Keller und H. Waversik, *Z. Naturforsch.* **20B**, 938 (1965); D. R. Bidinosti und N. S. McIntyre, *Can. J. Chem.* **48**, 593 (1970).



Bei **3b**¹⁵⁾ sind im Massenspektrum das Molekül-Ion **3b**⁺ und eine sukzessive Abspaltung von vier CO-Gruppen schwach erkennbar, doch dominieren auch hier Ionen, die sich von **4b**⁺ oder von $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{B}-\text{CH}_3)]^+$ ableiten.

Die IR-Spektren von **3a** und **3b** im festen Zustand zeigen starke Absorptionen terminaler und verbrückter CO-Gruppen. Der $\text{Fe}_2(\text{CO})_4$ -Teil des Moleküls ist demnach eine Di- μ -carbonyl-dicarbonyldieisen-Gruppierung, die wie bei $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5)]_2$ ¹⁶⁾ entweder in *cis*-Anordnung mit C_{2v} -Symmetrie und vier IR-aktiven νCO -Banden oder in *trans*-Anordnung mit C_{2h} -Symmetrie und zwei IR-aktiven νCO -Banden vorliegen könnte. Im IR-Spektrum werden bei **3a** im festen Zustand vier, bei **3b** sicher wenigstens drei starke νCO -Absorptionen beobachtet, was als Hinweis auf die *cis*-Struktur gewertet werden kann. Zu diesem Punkt wird, wie die Komplexität der Isomerieerscheinungen bei $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5)]_2$ ¹⁶⁾ zeigt, eine Detailuntersuchung notwendig sein. Daß im festen Zustand tatsächlich die *cis*-Bis(borinato)-di- μ -carbonyl-dicarbonyldieisen-Struktur vorliegt, ist für **3b** röntgenographisch bewiesen worden¹⁷⁾.

III. Schlußbemerkung

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, daß zwischen der im Entstehen begriffenen Komplexchemie der Borinat-Ionen **1** und der bekannten Komplexchemie des Cyclopentadienyl-Anions eine enge Analogie besteht: Zu den bisher dargestellten Borinato-Komplexen des Kobalts^{1,3,18)}, Mangans⁵⁾ und nun des Eisens sind jeweils analoge Cyclopentadienyl-Verbindungen bekannt. Diese Analogie wird bei der weiteren Entwicklung der Chemie der Derivate des Borabenzols wegweisend sein.

Wir danken herzlich für die Überlassung von Forschungsmitteln und für freundliche Hilfe: den Herren Prof. Dr. Dr. h. c. E. O. Fischer und Doz. Dr. J. Müller, Technische Universität München, den Herren Prof. Dr. H. Nöth und Dipl.-Chem. H. Fußstetter, Universität München, ferner der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und den Farbwerken Hoechst AG.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Luftausschluß mit Stickstoff als Schutzgas ausgeführt. Die Massenspektren wurden mit einem einfachfokussierenden Atlas-CH4-Massenspektrometer unter Verwendung der Ionenquelle TO4 aufgenommen.

1. Di- μ -carbonyl-dicarbonylbis(1-phenylborinato)dieisen (**3a**): 180 mg (0.49 mmol) **2a** und 1.0 g (2.75 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in 10 ml Toluol werden 32 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem

¹⁵⁾ Von **3b** konnten wegen seiner geringen Löslichkeit keine guten NMR-Spektren erhalten werden.

¹⁶⁾ Zu den Isomerieverhältnissen bei $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5)]_2$ siehe R. F. Bryan und P. T. Greene, J. Chem. Soc. A **1970**, 3064; R. F. Bryan, P. T. Greene, M. J. Newlands und D. S. Field, ebenda **A 1970**, 3068; J. G. Bullit, F. A. Cotton und T. J. Marks, Inorg. Chem. **11**, 671 (1972); ferner jeweils dort zitierte Literatur.

¹⁷⁾ G. Huttner und W. Gartzke, Chem. Ber. **107**, 3786 (1974), nachstehend.

¹⁸⁾ G. E. Herberich und H. J. Becker, Z. Naturforsch. **28B**, 828 (1973).

Abkühlen wird das Toluol abgezogen und der Rückstand mit wenig Pentan auf eine G4-Fritte übergeführt und gewaschen. Das Produkt wird aus dem Filterkuchen mit Dichlormethan herausgelöst und nach dem Abziehen des CH_2Cl_2 bei 120°C Badtemp. i. Hochvak. an einen Kühlfinger sublimiert. Man löst mit wenig CH_2Cl_2 vom Kühlfinger ab in ein Schlenkrohr, überschichtet mit Pentan und läßt unter schrittweisem Abkühlen bis -78°C auskristallisieren. Ausb. 210 mg (81 %, bez. auf Gl. (1)) violette, blättrige, luftbeständige Kristalle, mäßig löslich in Dichlormethan, schwerlöslich in Benzol und besonders in Pentan, in Lösung etwas luftempfindlich; thermische Zers. ab 150°C .

MS (50 eV): *m/e* 362 (19%; FeL_2^+ mit $\text{L} = \text{C}_5\text{H}_5\text{B}-\text{C}_6\text{H}_5$), 265 (20%; $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}^+$), 237 (33%; $\text{Fe}(\text{CO})\text{L}^+$), 209 (100%; FeL^+), 207 (15%; $\text{FeL}^+ - \text{H}_2$), 183 (20%; $\text{FeL}^+ - \text{C}_2\text{H}_2$), 153 (24%; L^+), 151 (19%; $\text{L}^+ - \text{H}_2$), 127 (25%; $\text{L}^+ - \text{C}_2\text{H}_2$), 121 (15%; FeC_5H_5^+), 56 (25%; Fe^+); Banden metastabiler Ionen¹⁹⁾: $m^* = 211.9$ ($265 \rightarrow 237 + \text{CO}$), 184.3 ($237 \rightarrow 209 + \text{CO}$), 160.2 ($209 \rightarrow 183 + \text{C}_2\text{H}_2$). — IR (in KBr)²⁰⁾: 2013 vs, 1999 vs, 1782 vs, 1772 vs, 1515 w, 1486 m, 1414 s, 1234 w, 1220 m, 1178 w, 1151 w, 999 w, 989 w, 963 m, 911 w, 850 m, 835 w, 760 s, 696 cm^{-1} vs.

$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{B}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ (529.8) Ber. C 58.95 H 3.81 Fe 21.08 Gef. C 59.08 H 3.95 Fe 21.06

2. *Di- μ -carbonyl-dicarbonylbis(1-methylborinato)dieisen (3b)*: 230 mg (0.96 mmol) **2b** und 1.5 g (4.1 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in 15 ml Toluol werden wie unter 1. umgesetzt und aufgearbeitet. Die Sublimation erfolgt jedoch bei 80°C Badtemp. Ausb. 270 mg (70 %, bez. auf Gl. (1)) violette Blättchen; thermische Zers. ab 130°C ; übrige Eigenschaften ähnlich wie bei **3a**.

MS (50 eV): *m/e* 406 (2%; M^+), 378 (0.3%; $-\text{CO}$), 350 (1%; -2 CO), 322 (0.8%; -3 CO), 294 (8%; -4 CO), 238 (21%; FeL_2^+ mit $\text{L} = \text{C}_5\text{H}_5\text{B}-\text{CH}_3$), 203 (26%; $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}^+$), 175 (25%; $\text{Fe}(\text{CO})\text{L}^+$), 147 (100%; FeL^+), 145 (37%; $\text{FeL}^+ - \text{H}_2$), 132 (15%; $\text{FeC}_5\text{H}_5\text{B}^+$), 121 (21%; FeC_5H_5^+), 91 (17%; L^+), 56 (28%; Fe^+); Banden metastabiler Ionen¹⁹⁾: $m^* = 351.9$ ($406 \rightarrow 378 + \text{CO}$), 324.1 ($378 \rightarrow 350 + \text{CO}$), 268.4 ($322 \rightarrow 294 + \text{CO}$), 150.9 ($203 \rightarrow 175 + \text{CO}$), 123.5 ($175 \rightarrow 147 + \text{CO}$), 23.8 ($132 \rightarrow 56 + \text{C}_5\text{H}_5\text{B}$). — IR (in KBr)²⁰⁾: 1990 vs, ≈ 1780 sh vs, 1771 vs; 1511 m, 1479 m, 1416 s, 1303 m, 1155 w, 1134 w, 1109 m, 903 w, 868 cm^{-1} m.

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{B}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ (405.6) Ber. C 47.38 H 3.97 Fe 27.54 Gef. C 47.60 H 3.95 Fe 27.34

3. *Bis(1-phenylborinato)eisen (4a)*: 220 mg (0.60 mmol) **2a** und 1.27 g (3.5 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in 10 ml Toluol werden 24 h unter Rückfluß erwärmt. Nach dem Abziehen des Solvens wird 1 h unter Normaldruck auf 230°C erhitzt. Hochsublimiertes Material wird dann mit Dichlormethan zurückgespült und die Thermolyse wiederholt. Dann wird mit CH_2Cl_2 aufgenommen, durch eine G4-Fritte filtriert und nach dem Abziehen des CH_2Cl_2 bei 140°C i. Hochvak. gegen einen Kühlfinger sublimiert. Man löst mit wenig CH_2Cl_2 ab in ein Schlenkrohr, überschichtet mit Pentan und läßt bei -78°C kristallisieren. Ausb. 190 mg (87 %, bez. auf **2a**) orangefarbene, goldglitzernde, luftbeständige Kristalle, löslich in Dichlormethan wenig löslich in Pentan. Schmp. $160-160.5^\circ\text{C}$.

MS (50 eV): *m/e* 362 (100%; M^+), 296 (10%; $-\text{C}_5\text{H}_6$), 283 (10%; $-\text{H}_2$, $-\text{C}_6\text{H}_5$), 183 (11%; $\text{FeL}^+ - \text{C}_2\text{H}_2$ mit $\text{L} = \text{C}_5\text{H}_5\text{B}-\text{C}_6\text{H}_5$), 153 (21%; L^+), 151 (18%; $\text{L}^+ - \text{H}_2$), 127 (19%; $\text{L}^+ - \text{C}_2\text{H}_2$), 121 (18%; FeC_5H_5^+), 56 (18%; Fe^+); Banden metastabiler Ionen¹⁹⁾: $m^* = 242.0$ ($362 \rightarrow 296 + \text{C}_5\text{H}_6$), 222.5 ($360 \rightarrow 283 + \text{C}_6\text{H}_5(?)$), 160.2 ($209 \rightarrow 183 + \text{C}_2\text{H}_2$). — IR (in KBr): 1483 s, 1413 vs, 1220 s, 1179 w, 1152 w, 999 m, 961 m, 910 w, 848 s, 751 s, 697 cm^{-1} vs.

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{B}_2\text{Fe}$ (361.9) Ber. C 73.02 H 5.57 Fe 15.43 Gef. C 73.01 H 5.88 Fe 15.60

¹⁹⁾ Nur ausgewählte Beispiele werden angeführt.

²⁰⁾ Gemessen mit LiF-Optik im νCO -Bereich, mit NaCl-Optik im langwelligeren Bereich.

4. *Bis(1-methylborinato)eisen (4b)*: 240 mg (1.00 mmol) **2b** und 1.64 g (4.5 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in 10 ml Toluol werden 24 h unter Rückfluß erwärmt. Nach dem Abziehen des Solvens wird wie unter 3. thermolysiert. Die Thermolyse wird zweimal wiederholt. Man nimmt dann mit Pentan auf, filtriert durch eine G4-Fritte, zieht das Lösungsmittel ab und sublimiert i. Hochvak. bei Raumtemp. gegen einen auf -78°C gekühlten Finger. Das Sublimat wird mit möglichst wenig Pentan in ein Schlenkrohr abgelöst und bei -78°C auskristallisiert. Ausb. 160 mg (68%, bez. auf **2b**) orangefarbene, goldglitzernde, luftbeständige Kristalle, gut löslich in organischen Lösungsmitteln und selbst in Pentan. Schmp. $71.2-71.7^\circ\text{C}$.

MS (50 eV): *m/e* 238 (100%; M^+), 221 (8%; $-\text{H}_2$, $-\text{CH}_3$), 210 (4%; $-\text{C}_2\text{H}_4$), 198 (21%; $-\text{C}_2\text{H}_5\text{B}$), 170 (4%; $\text{FeC}_8\text{H}_7\text{B}^+$), 145 (7%; $\text{FeC}_6\text{H}_6\text{B}^+$), 132 (5%; $\text{FeC}_5\text{H}_5\text{B}^+$), 121 (10%; FeC_5H_5^+), 91 (5%; $\text{C}_5\text{H}_5\text{B}-\text{CH}_3^+$), 89 (5%; $\text{C}_6\text{H}_6\text{B}^+$), 56 (9%; Fe^+), Banden metastabiler Ionen: $m^* = 185.3$ ($238 \rightarrow 210 + \text{C}_2\text{H}_4$), 164.7 ($238 \rightarrow 198 + \text{C}_2\text{H}_5\text{B}$). — IR (in KBr): 1490 s, 1472 m, 1405 vs, 1299 s, 1205 w, 1182 m, 1152 w, 1133 m, 1104 s, 1049 w, 983 m, 933 w, 925 w, 909 m, 872 s, 837 w, 704 cm^{-1} w.

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{B}_2\text{Fe}$ (237.7) Ber. C 60.63 H 6.78 Fe 23.49 Gef. C 60.92 H 6.87 Fe 23.56

5. *Umsetzungen mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$* . Proben von 200 mg von **2a** bzw. **2b** werden in 15 ml $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 24 h unter Rückfluß erwärmt. Nach dem Erkalten zieht man das $\text{Fe}(\text{CO})_5$ vollständig ab.

a) Zur Gewinnung von **3a** bzw. **3b** wird mit CH_2Cl_2 aufgenommen, durch eine G4-Fritte filtriert, das Solvens abgezogen und i. Hochvak. gegen einen wassergekühlten Finger sublimiert. Bei 80°C Badtemp. erhält man zunächst wenig grünes $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, welches vom Kühlfinger abgespült wird. Sodann sublimiert **3a** ab 115°C bzw. **3b** ab 80°C Badtemp. Ausb. 38% **3a** bzw. 36% **3b**.

b) Zur Gewinnung von **4a** bzw. **4b** wird wie unter 3. bzw. 4. weitergearbeitet. Ausb. 34% **4a** bzw. 26% **4b**.

[214/74]