

Cyclische Analoga von Divinylstannanen, Divinylboranen und *pentahapto*-Divinylboran-Komplexen¹⁾

Gerhard E. Herberich*, Erwin Bauer, Joachim Hengesbach, Ulrich Kölle, Gottfried Huttner und Hans Lorenz

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen, Prof.-Pirlet-Str. 1, D-5100 Aachen*, und Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München, Arcisstr. 21, D-8000 München 2

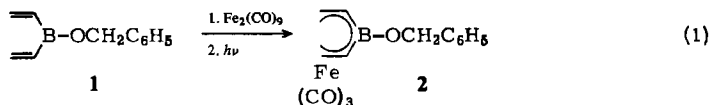
Eingegangen am 19. Mai 1976

Die Dialkine $X(\text{C}\equiv\text{CH})_2$ mit $X = (\text{CH}_3)_2\text{C}$, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ und $(\text{CH}_2)_2$ liefern bei der Hydrostannierung mit $(\text{CH}_3)_2\text{SnH}_2$ die Stannacyclodiene $X(\text{CH}=\text{CH})_2\text{Sn}(\text{CH}_3)_2$. Diese werden durch Umsetzung mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$ in die 1-Phenylboracyclodiene $X(\text{CH}=\text{CH})_2\text{BC}_6\text{H}_5$ übergeführt. Komplexierungsreaktionen ergeben die Übergangsmetall-Komplexe $[\text{X}(\text{CH}=\text{CH})_2\text{BC}_6\text{H}_5]\text{Fe}(\text{CO})_3$ und $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}[(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}=\text{CH})_2\text{BC}_6\text{H}_5]$, in denen die Boracyclodien-Liganden als *pentahapto*-Liganden fungieren. Die Struktur von Tricarbonyl(1,1-dimethyl-4-phenyl-1-sila-4-bora-2,5-cyclohexadien)isen (**6b**) wird röntgenographisch bestimmt.

Cyclic Analogues of Divinylstannanes, Divinylboranes, and *pentahapto*-Divinylborane Complexes¹⁾

The dialkynes $X(\text{C}\equiv\text{CH})_2$ with $X = (\text{CH}_3)_2\text{C}$, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$, and $(\text{CH}_2)_2$ afford the stannacyclodienes $X(\text{CH}=\text{CH})_2\text{Sn}(\text{CH}_3)_2$ on hydrostannation with $(\text{CH}_3)_2\text{SnH}_2$. These are transformed into the 1-phenylboracyclodienes $X(\text{CH}=\text{CH})_2\text{BC}_6\text{H}_5$ by treatment with $\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$. Complexation reactions yield the transition-metal complexes $[\text{X}(\text{CH}=\text{CH})_2\text{BC}_6\text{H}_5]\text{Fe}(\text{CO})_3$ and $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}[(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}=\text{CH})_2\text{BC}_6\text{H}_5]$ wherein the ligands act as *pentahapto*-ligands. The structure of tricarbonyl(1,1-dimethyl-4-phenyl-1-sila-4-bora-2,5-cyclohexadiene)iron (**6b**) is determined by X-ray methods.

Wir haben 1971 erstmals einen Übergangsmetall-Komplex mit einem Derivat des Divinylborans als Liganden dargestellt: Aus (Benzyloxy)divinylboran (**1**) war gemäß Gl. (1) das Tricarbonylisen-Derivat **2** erhalten worden²⁾. Aus den ¹H-NMR-spektroskopischen Daten von **2** war gefolgert worden, daß der Divinylboran-Ligand als *pentahapto*-Ligand, d. h. unter Ausbildung einer Bor-Eisen-Bindung an die Tricarbonylisen-Gruppe gebunden ist. Da **2** ein sehr empfindliches Öl ist, war der unmittelbare Nachweis der postulierten Bor-Eisen-Bindung durch eine Strukturbestimmung nicht möglich.

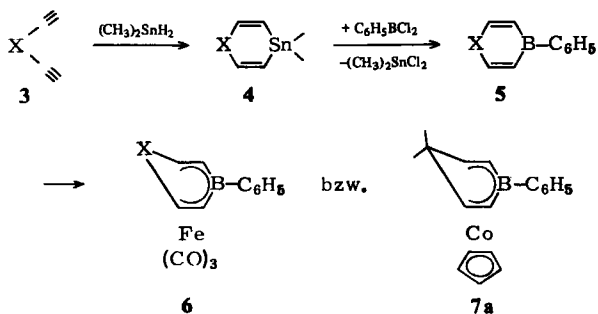


¹⁾ Vorgetragen: Marburg, 19. 1. 1976; Regensburg, 9. 2. 1976; Annual Congress of the Chemical Society 1976, Glasgow, 7. 4. 1976; Wuppertal, 29. 4. 1976; Würzburg, 14. 5. 1976.

²⁾ G. E. Herberich und H. Müller, Angew. Chem. **83**, 1020 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 937 (1971).

In der vorliegenden Arbeit haben wir nach dem Schema 1 ausgehend von Dialkinen **3** über Zinnheterocyclen **4** die cyclischen Analoga **5** des Divinylborans und deren kristalline und ziemlich beständige Komplexe **6** und **7a** dargestellt. Ferner legen wir das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von **6b** vor.

Schema 1



	X	Lit.
a	(CH ₃) ₂ C	—
b	(CH ₃) ₂ Si	3b ³⁾
c	(CH ₂) ₂	3c ⁴⁾ , 4c ⁵⁾ , 5c ^{6,7)}

I. Präparative Ergebnisse

Die Wahl der Liganden **5** ergab sich ausgehend von der Synthese gemäß Gl. (1). Das Divinylboran-Derivat **1** mußte so modifiziert werden, daß stabile und kristalline Komplexe erwartet werden konnten. Drei Modifizierungen boten sich an. Erstens sollte der Ersatz der Benzyloxy-Gruppe von **1** durch einen C-gebundenen Substituenten in **5** die Lewis-Säurestärke des Liganden erhöhen und damit stabilere Bor-Metall-Bindungen liefern. Zweitens ließ die starre Phenyl-Gruppe von **5** hoffen, daß die Komplexe **6** anders als **2** Feststoffe sein würden. Schließlich sollte die Verknüpfung der beiden Vinyl-Gruppen von **1** durch die Brücke X in **5** eine weitere Erhöhung der thermodynamischen und kinetischen Stabilität der Komplexe von **5** bewirken. Zur Darstellung der Boracyclen **5** bedienen wir uns eines allgemeinen Syntheseschemas⁸⁾, das bei der Synthese des bereits bekannten 1-Phenyl-4,5-dihydro-1*H*-borepins (**5c**) erstmals verwirklicht worden war^{6,7)}.

1. Die Stannacyclodiene **4**

Während die Addition von Organozinnhydriden an Alkene und Alkine sehr detailliert untersucht worden ist⁹⁾, beschreiben *Noltes* und *van der Kerk*⁵⁾ den spezielleren Fall der

³⁾ U. Krüerke, *J. Organomet. Chem.* **21**, 83 (1970).

⁴⁾ R. A. Raphael und F. Sondheimer, *J. Chem. Soc.* **1950**, 120.

⁵⁾ J. G. Noltes und G. J. M. van der Kerk, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **81**, 41 (1962).

⁶⁾ D. Sheehan, *Diss. Abstr.* **25**, 4417 (1965).

⁷⁾ A. J. Leusink, W. Drenth, J. G. Noltes und G. J. M. van der Kerk, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 1263.

⁸⁾ J. Y. Corey, *Adv. Organomet. Chem.* **13**, 139 (1975), und dort zitierte Literatur.

⁹⁾ W. P. Neumann, *Die organische Chemie des Zinns*, Enke-Verlag, Stuttgart 1967; R. C. Poller, *The Chemistry of Organotin Compounds*, Logos Press, London 1970.

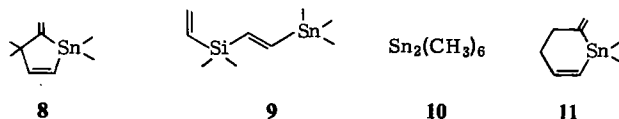
Addition von Diorganozinnhydriden an Dialkine entsprechend der ersten Stufe in Schema 1 nur kurz: Als Hauptprodukte werden hier Organozinnpolymere neben bescheidenen Mengen (12–28%) niedermolekularer, destillierbarer Flüssigkeiten genannt, denen Konstitutionen vom Typ 4 zugeschrieben werden. Daß jedoch noch andere niedermolekulare Spezies anwesend waren, läßt sich den angegebenen IR-Daten entnehmen. Bemerkenswerterweise hat jedoch *Sheehan*⁶⁾ mit Hilfe der gleichen Reaktion 1,1-Dibutyl-4,5-dihydro-1*H*-stannepin (vgl. 4c) in 80% Ausbeute erhalten.

Wir haben Dimethylstannan statt des leichter zu handhabenden $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{SnH}_2$ eingesetzt, um die Analyse und Auftrennung des Reaktionsgemischs zu erleichtern, und kommen zu folgenden Beobachtungen:

1. Die niedermolekularen Produkte entstehen zum Teil primär bei der Hydrostannierung neben den Organozinnpolymeren, zum Teil sekundär in den späteren Stadien der destillativen Aufarbeitung bei Badtemperaturen bis 280°C durch pyrolytische Depolymerisierung der Organozinnpolymeren. Dies läßt sich eindeutig nachweisen, indem das Reaktionsgemisch vor der Destillation durch Gelfiltration¹⁰⁾ aufgetrennt wird.

2. Bei der Synthese der Sechsringe 4a und 4b dominiert die primäre Fraktion, während bei der Darstellung von 4c die sekundäre Fraktion überwiegt¹¹⁾. Die Ausbeute an sekundärer Fraktion kann umso höher getrieben werden, je langsamer die Badtemperatur von 180°C bis 280°C gesteigert wird; in jedem Fall hinterbleibt ein nicht depolymerisierbarer Rest, der bei weiterer Steigerung der Badtemperatur unter Abscheidung von metallischem Zinn zerfällt. Im Fall von 4c haben wir 15% primäre Fraktion und bis zu 65% Gesamtausbeute erhalten. Offenbar wurde in Lit.⁵⁾ nur die primäre Fraktion (16% Ausbeute) gewonnen, während bei der Darstellung der Dibutyl-Verbindung in Lit.⁶⁾ pyrolytisch depolymerisiert wurde mit dem Ergebnis einer sehr guten Gesamtausbeute.

3. Die niedermolekularen Produkte enthalten neben den erwünschten Stannacyclodienen 4 andere Komponenten: so in der a-Reihe neben 90% 4a 9% des Isomeren 8 und 1% andere unbekannte Spezies, in der b-Reihe neben 4b vergleichbare Mengen von 9 und 10 und in der c-Reihe neben 94% 4c 5% eines nicht identifizierten Isomeren von 4c, wahrscheinlich 11, und 1% andere unbekannte Komponenten. Die Trennung konnte nur durch präparative Gaschromatographie erreicht werden und wurde für präparative Zwecke nicht durchgeführt. Die Bildung von Produkten des Typs 8 wurde jüngst an einigen 1,5-Pentadiin-Derivaten beschrieben¹²⁾. Sie ist auch nicht unerwartet, da kleine Mengen (2–6%) von Produkten nichtterminaler Addition von Triorganylstannanen an nichtfunktionelle Alkine schon vor geraumer Zeit nachgewiesen worden sind^{13,14)}.



¹⁰⁾ Trennung an Sephadex LH 20 in CH_2Cl_2 .

¹¹⁾ Hier scheint es sich um einen charakteristischen Unterschied zwischen den Synthesen sechs- und siebengliedriger Ringe zu handeln, der auch von *A. J. Ashe III* beobachtet worden ist; *A. J. Ashe III*, persönliche Mitteil.

¹²⁾ *A. J. Ashe III*, *Woon-Tung Chan* und *E. Perozzi*, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 1083.

¹³⁾ *D. Seyferth* und *L. G. Vaughan*, *J. Organomet. Chem.* **1**, 138 (1963).

¹⁴⁾ *A. J. Leusink*, *J. W. Marsman* und *H. A. Budding*, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **84**, 689 (1965).

2. Die Boracyclodiene 5

Der nächste Syntheseschritt folgt bekannten Analogbeispielen⁶⁻⁸). Dazu setzt man die Rohprodukte 4 mit $C_6H_5BCl_2$ in Hexan um und erhält in glatter, merklich exothermer Reaktion die Boracyclodiene 5. Das entstandene $(CH_3)_2SnCl_2$ läßt sich praktisch vollständig durch Ausfrieren abtrennen, so daß die anschließende Vakuumdestillation mit nur sehr geringen Verlusten verbunden ist. Die Produkte 5 wurden wegen ihrer Wasserempfindlichkeit nur spektroskopisch, nicht elementaranalytisch charakterisiert.

3. Die Übergangsmetall-Komplexe 6 und 7a

Die Liganden 5 lassen sich photochemisch mit $Fe(CO)_5$ bzw. $(C_5H_5)Co(CO)_2$ in die Komplexe 6 und 7a überführen. Die Ausbeute im Falle von 6c (58%) ist niedriger als bei 6a (80%) und 6b (85%), weil hier komplexe Nebenprodukte in beträchtlicher Menge gebildet werden, die jedoch nicht näher untersucht wurden. Die vier neuen Komplexe sind wasserbeständig, in festem Zustand luftbeständig und auch in Lösung nur mäßig empfindlich. Sie sind (neben 2) die ersten Komplexe von Liganden des Divinylboran-Typs. Als verwandte Verbindungsklasse sind hier lediglich die jüngst dargestellten Komplexe von 1,4-Difluor-2,3,5,6-tetramethyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadien zu nennen^{15,16}).

II. Spektren

Die Konstitution der neuen Verbindungen ergibt sich unschwer aus ihren spektroskopischen Daten. Wir diskutieren diese Daten hier nur soweit, wie sie unmittelbaren Einblick in die Bindungsverhältnisse der Komplexe 6 und 7a geben.

Die ¹H-NMR-Spektren (Tab. 1) der Liganden 5 und der Komplexe 6 und 7a zeigen für die Protonen der Doppelbindungen AB-Teilspektren. Deren Zuordnung kann bei den Verbindungen der c-Reihe (wie übrigens auch bei 1, 2²) und 1-Phenyl-1-bora-2,5-cyclohexadien¹⁷) aufgrund von zusätzlichen Kopplungen den Spektren entnommen werden, während die Zuordnung bei den Verbindungen der a- und b-Reihe nur durch Analogieschluß möglich ist. In den Liganden 5 erscheinen die Protonen in β -Stellung zum B-Atom bei tieferem Feld als die in α -Stellung, wie erwartet nach den Regeln der klassischen Resonanztheorie. Durch die Komplexierung werden diese Signale um durchschnittlich 3 ppm zu höherem Feld verschoben; bemerkenswerterweise sind jetzt aber die Protonen in β -Stellung stärker abgeschirmt als die in α -Stellung. Für die Protonen der Brücke beobachtet man bei den Komplexen zwei Signale bzw. Signalgruppen, die eine beträchtliche chemische Verschiebungsdifferenz aufweisen, und deren Zuordnung zu *endo*- und *exo*-Stellung sich im folgenden aus dem Zusammenhang ergibt.

An Cyclopentadien- und Cyclohexadienyl-Komplexen ist zuerst erkannt worden, daß die Rückbindung vom Metall in das tiefste unbesetzte Molekülorbital des Liganden zu einer Erhöhung der Ladungsdichte an den terminalen C-Atomen des Dien- bzw. Dienylsystems und zu einer Abknickung der Brücke (hier CH_2) vom Metall weg führt¹⁸). Im

¹⁵) P. S. Maddren, A. Modinos, P. L. Timms und P. Woodward, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1975**, 1272.

¹⁶) J. A. K. Howard, I. W. Kerr und P. Woodward, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1975**, 2466.

¹⁷) A. J. Ashe III und P. Shu, J. Am. Chem. Soc. **93**, 1804 (1971).

¹⁸) Siehe z. B. G. E. Coates, M. L. H. Green und K. Wade, Organometallic Compounds, Third Edition, Vol. II, S. 65-74, Methuen & Co., London 1968.

Tab. 1. ¹H-NMR-Spektren von 5, 6 und 7a^{a)}

Verb.	Phenylgruppe	α-H ^{b)}	β-H	J _{α,β} [Hz]	X	Gegenligand	Solvens	Frequenz [MHz]
5a	2.10 m (2H), 2.76 m (3H)	3.24 d (2H)	3.07 d (2H)	12.5	8.97 s (6H)		CCl ₄	100
5b	2.05 m (2H), 2.8 m ^{c)}	2.67 d ^{c)}	2.18 d ^{c)}	17.0 ^{c)}	9.81 s (6H)		CCl ₄	270
5c	2.04 m (2H), 2.58 m (3H)	3.20 d (2H)	2.80 dt (2H) ^{d)}	14.0	7.60 t (4H) ^{d)}		C ₂ Cl ₄	60
6a	2.20 m (2H), 2.74 m (3H)	5.70 d (2H)	6.50 d (2H)	8.3	<i>endo</i> : 8.55 s (3H), <i>exo</i> : 9.26 s (3H)		CCl ₄	60
6b	2.07 m (2H), 2.77 m (3H)	4.79 d (2H)	7.67 d (2H)	13.0	<i>endo</i> : 9.57 s (3H), <i>exo</i> : 10.32 s (3H)		C ₆ D ₆	100
6c	1.85 m (2H), 2.55 m (3H)	5.33 d (2H)	6.10 d (2H) ^{e)}	10.5	<i>endo</i> : 8.05 m (2H) ^{e)} , <i>exo</i> : 8.55 m (2H)		C ₆ D ₆	60
7a	1.87 m (2H), 2.65 m (3H)	6.14 d (2H)	6.90 d (2H)	9.0	<i>endo</i> : 8.56 s (3H), <i>exo</i> : 9.49 s (3H)	5.84 s (5H)	C ₆ D ₆	60

a) τ-Werte, gemessen gegen internes TMS.

b) α-H: Proton am C-Atom in α-Stellung zum Bor.

c) Die Signale von α-H und β-H fallen in den Bereich der Phenylgruppe; die Zuordnung ist unsicher. Vgl. 4a, b und c: Auch hier liegen bei 4b die Signale von α-H und β-H bei ungewöhnlich tiefem Feld.

d) J_{3,4} ≈ 2 Hz.

e) Zusätzliche Kopplung < 2 Hz zwischen β-H und H_{endo} erkennbar.

¹H-NMR-Spektrum findet man dann stets die terminalen Protonen bei höherem Feld als die inneren ^{19a)} und zugleich die Protonen der Brücke mit *exo*-Stellung bei beträchtlich höherem Feld als die mit *endo*-Stellung ^{19b)}. Offenbar finden sich diese beiden Effekte in den Komplexen **6** und **7a** wieder. Demnach sind die Liganden vom Divinylboran-Typ – **1** und **5** – als *pentahapto*-Liganden an das Metall gebunden; ihre Doppelbindungen sind unter Einbeziehung des B-Atoms miteinander konjugiert, m. a. W., die Liganden **5** sind Bora-Analoga von Cyclohexadienyl- und Cycloheptadienyl-Liganden.

Beim Übergang von den Liganden **5** zu den Komplexen **6** und **7a** beobachtet man im ¹¹B-NMR-Spektrum (Tab. 2) Hochfeldverschiebungen von 22–31 ppm, welche die Ausbildung einer Bor-Metall-Bindung in den Komplexen direkt anzeigen ²⁰⁾.



Tab. 2. ¹¹B-NMR-Spektren von **5**, **6** und **7a** ^{a)}

X	Ligand	Komplex
(CH ₃) ₂ C	5a + 53.7 (C ₆ D ₆) ^{b)}	6a + 26.4 (C ₆ D ₆)
		7a + 32.0 (C ₆ D ₆)
(CH ₃) ₂ Si	5b + 52.7 (C ₆ D ₆)	6b + 22.0 (C ₆ D ₆)
(CH ₂) ₂	5c + 54.6 (flüss.)	6c + 27.3 (Et ₂ O)

^{a)} δ-Werte, gemessen gegen externes BF₃ · OEt₂ (positives Vorzeichen bei tieferem Feld).

^{b)} Lösungsmittel.

Tab. 3. ν_{CO}-Frequenzen von **6**

Komplex	ν _{CO} [cm ⁻¹]	Komplex	ν _{CO} [cm ⁻¹]
6a ^{a)}	2044, 1987, 1985	 Fe(CO) ₃ ^{b)}	2053, 1985, 1975
6b ^{a)}	2052, 1995	 Fe(CO) ₃ ^{b)}	2035, 1976
6c ^{a)}	2051, 1994		

^{a)} Gemessen in n-Hexan; Gitterspektrometer 621 der Fa. Perkin-Elmer.

^{b)} Nach Lit. ²¹⁾.

Nach Aussage der ν_{CO}-Frequenzen von **6** (Tab. 3) dominiert in den Donator-Acceptor-Eigenschaften der Liganden **5** der Acceptor-Charakter stärker als bei konjugierten Dienen und sehr viel stärker als bei nichtkonjugierten Dienen. Das ist auch zu erwarten nach der üblichen Interpretation solcher Daten ^{18, 21)}. Mit der Einschiebung einer Borylen-Gruppe in ein Butadiensystem entsteht ein Divinylboran mit einem neuen, energetisch tiefliegenden, unbesetzten Ligandenorbital, so daß ein stark erhöhtes Acceptor-Vermögen resultiert. Gleichzeitig muß das Donator-Vermögen vermindert werden, und zwar umso stärker, je mehr die Konjugation zwischen den beiden Vinyl-Gruppen durch das B-Atom abgeschwächt wird; dieser Einfluß kann jedoch nach den ¹H-NMR-Spektren von **6** und **7a** kaum bedeutend sein.

¹⁹⁾ ^{19a)} M. L. Maddox, S. L. Stafford und H. D. Kaesz, Adv. Organomet. Chem. 3, 1 (1965). –

^{19b)} I. U. Khand, P. L. Pauson und W. E. Watts, J. Chem. Soc. C 1969, 2024.

²⁰⁾ G. Schmid, Angew. Chem. 82, 920 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 9, 819 (1970), und dort zitierte Lit.

²¹⁾ R. Pettit und G. F. Emerson, Adv. Organomet. Chem. 1, 1 (1964).

III. Die Struktur von 6b

Daß in den Komplexen **6** und **7a** die Liganden als konjugierte *pentahapto*-Liganden gebunden sind, kann anhand der Röntgenstrukturanalyse von **6b** direkt nachgewiesen werden.

Strukturbestimmung

$[(CH_3)_2Si(CH=CH)_2BC_6H_5]Fe(CO)_3$, **6b**, Mol.-Masse 338.02, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 1667.5$ (8), $b = 1187.0$ (6), $c = 1863.1$ (9) pm; $\beta = 153.55$ (8) $^\circ$; $Z = 4$, $d_{\text{rönt}} = 1.367$ (4), $d_{\text{gem}} = 1.3$ (1) g cm^{-3} (Flotation in wäßriger K_2HgI_4 -Lösung); Absorptionskoeffizient für Mo- K_α -Strahlung $\mu = 10.2 \text{ cm}^{-1}$.

Die Zellkonstanten wurden durch Ausgleichsrechnung aus 15 gemessenen 2θ -Werten ermittelt ($2\theta \geq 20^\circ$, Mo- K_α , Graphit-Monochromator, $\lambda = 71.069$ pm). Im Bereich $3 \leq 2\theta \leq 40^\circ$ wurden 934 unabhängige, von Null verschiedene Intensitäten gemessen (SYNTEX P 21, ω -Scan). Die Lösung der Struktur erfolgte mit konventionellen Methoden. Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate mit voller Matrix (SYNTEX-XTL) führte zu $R_1 = 0.055$. Alle Wasserstoffatome konnten durch Differenz-Fourier-Synthesen gefunden werden; ihre Parameter wurden jedoch nicht verfeinert. Die Restelektronendichte lag am Ende der Verfeinerung zwischen -400 und $+500 \text{ e nm}^{-3}$.

Tab. 4. Strukturparameter von **6b**^{a)}

Atom	x/a	y/b	z/c	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃	Atome	Winkel(°)
Fe	0.2072(2)	0.0737(1)	-0.1442(2)	3.81(7)	3.84(8)	3.58(6)	-0.74(6)	3.33(6)	-0.18(6)	C(1) - Fe - C(2)	98(1)
C(1)	0.242(2)	-0.073(1)	-0.120(1)	5.6(6)	3.9(7)	5.5(6)	-0.7(5)	5.0(6)	-0.2(5)	C(2) - Fe - C(3)	93(1)
C(1)	0.270(1)	-0.1683(8)	-0.101(1)	8.5(6)	4.6(5)	8.7(6)	0.5(4)	7.7(6)	1.0(4)	C(1) - Fe - C(3)	89(1)
C(2)	0.439(2)	0.117(1)	0.049(1)	4.4(6)	4.2(6)	4.3(6)	-0.7(4)	3.7(5)	-0.5(5)	C(1) - Fe - C(13)	166(1)
C(2)	0.588(1)	0.1398(8)	0.174(1)	4.8(4)	6.4(6)	4.9(4)	-1.2(3)	3.9(4)	-1.1(4)	C(3) - Fe - C(10)	165(1)
C(3)	0.156(2)	0.060(1)	-0.091(2)	5.0(6)	7.4(8)	5.7(6)	0.9(6)	4.6(6)	1.1(6)	C(2) - Fe - B	157(1)
C(3)	0.116(2)	0.054(1)	-0.066(2)	9.8(8)	14.4(9)	10.0(7)	2.3(7)	9.6(7)	2.7(7)	C(11)-C(10)-Si	119(2)
B	-0.071(2)	0.063(1)	-0.415(2)	4.5(6)	3.6(6)	4.1(6)	-0.4(4)	4.0(5)	0.2(5)	C(12)-C(13)-Si	118(2)
Si	0.1841(5)	0.2679(3)	-0.2569(5)	5.9(2)	3.3(2)	6.7(2)	-0.3(1)	5.9(2)	-0.3(1)	C(10)-C(11)-B	124(2)
Si(10)	0.221(2)	0.1174(9)	-0.249(1)	5.0(6)	3.4(6)	4.8(5)	0.2(4)	4.5(6)	0.1(4)	C(13)-C(12)-B	124(2)
C(11)	0.076(1)	0.0397(9)	-0.350(1)	4.6(5)	3.1(5)	4.4(5)	0.7(4)	4.2(5)	0.2(4)	C(10) - Si - C(13)	95(1)
Si(12)	-0.042(1)	0.1659(9)	-0.341(1)	4.9(6)	3.2(6)	5.1(6)	0.5(4)	4.5(6)	0.6(4)	C(21) - Si - C(22)	109(1)
C(13)	0.097(2)	0.246(1)	-0.239(2)	6.6(7)	3.5(6)	6.4(7)	0.0(5)	6.0(7)	-0.2(5)	C(10) - Si - C(22)	115(1)
Si(21)	0.024(2)	0.333(1)	-0.453(2)	10.3(9)	5.3(6)	9.1(9)	3.8(7)	9.2(9)	3.5(6)	C(10) - Si - C(21)	112(1)
C(22)	0.397(2)	0.353(1)	-0.689(2)	8.0(9)	5.3(8)	7.3(9)	-3.3(6)	6.8(6)	-2.1(6)	C(13) - Si - C(22)	113(1)
Si(31)	-0.234(1)	-0.0213(9)	-0.534(1)	4.0(5)	3.5(5)	3.5(5)	-0.4(4)	3.4(5)	-0.1(4)	C(13) - Si - C(21)	114(1)
Si(32)	-0.244(2)	-0.120(1)	-0.579(1)	4.8(6)	6.3(7)	4.7(6)	-7.0(5)	4.3(6)	-2.0(5)	C(11) - B - C(12)	116(2)
Si(33)	-0.368(2)	-0.195(1)	-0.687(2)	9.0(9)	6.0(8)	6.9(8)	-3.5(6)	7.2(8)	-3.0(6)	C(11) - B - C(31)	123(2)
Si(34)	-0.531(2)	-0.167(1)	-0.755(1)	5.1(7)	8.3(9)	3.7(5)	-2.3(6)	3.6(6)	-1.2(6)	C(12) - B - C(31)	131(2)
Si(35)	-0.523(2)	-0.070(1)	-0.712(2)	5.0(7)	9.3(9)	5.9(7)	-0.5(7)	4.7(7)	-0.1(7)		
C(36)	-0.375(2)	0.002(1)	-0.601(2)	4.2(6)	5.7(8)	5.5(7)	-0.1(5)	4.2(6)	0.3(5)		
Torsionswinkel (°)											
Si(10)	0.349	0.087	-0.169							B(1) - C(11) - C(10) - Si	-23.1
Si(11)	0.074	-0.040	-0.382							B(1) - C(12) - C(13) - Si	25.9
Si(12)	-0.134	0.177	-0.376							C(12) - C(13) - Si - C(10)	-45.1
Si(13)	0.149	0.294	-0.152	Fe - B	226(1)	Fe - Si	293.7(7)	Fe - C(12)	215(2)	C(11) - C(10) - Si - C(13)	47.0
Si(32)	-0.136	-0.141	-0.530	Fe - C(11)	216(2)	Fe - C(13)	221(1)	Fe - C(3)	181(4)	C(12) - B - C(11) - C(10)	-12.2
Si(33)	-0.390	-0.274	-0.718	Fe - C(10)	222(3)	Fe - C(1)	215(1)	Fe - C(3)	291(4)	Winkel zwischen Ebenen	
Si(34)	-0.646	-0.224	-0.841	Fe - C(1)	177(1)	Fe - O(2)	295(1)	Si - C(22)	185(2)	Ph-C(31) - C(36) - C(3) - C(1) - C(3)	
Si(35)	-0.631	-0.047	-0.764	Fe - O(1)	291(1)	Fe - O(2)	295(1)	Si - C(13)	184(4)	BC ₄ =B ₁ O(10) - O(13)	
Si(36)	-0.372	0.080	-0.567	Fe - C(2)	180(2)	Fe - O(2)	295(1)	Si - C(13)	184(4)	SiC ₂ =Si ₁ O(10), C(13)	
Si(211)	-0.015	0.407	-0.476	Si - C(21)	188(2)	Si - O(2)	185(2)	Si - C(13)	184(4)	BC ₂ =B ₁ O(11), C(12)	
Si(212)	0.042	0.333	-0.500	Si - C(10)	184(2)	Si - O(2)	185(2)	Si - C(13)	184(4)	BC ₄ /Si ₁ 7.9 $^\circ$ BC ₂ /C ₃ 5.8 $^\circ$	
Si(213)	-0.010	0.316	-0.536	C(10) - C(11)	145(3)	Si - O(2)	185(2)	Si - C(13)	184(4)	BC ₄ /Si ₂ 7.1 $^\circ$ BC ₄ /Si ₁ C ₂ 43.5 $^\circ$	
Si(221)	0.417	0.417	-0.125	B - C(11)	149(5)	Si - O(2)	185(2)	Si - C(13)	184(4)		
Si(222)	0.500	0.333	0.021	B - C(31)	158(3)	Si - O(2)	185(2)	Si - C(13)	184(4)		
Si(223)	0.404	0.412	-0.130	C(11) - C(12)	259(4)	Si - O(2)	185(2)	Si - C(13)	184(4)		

[L228/76, Tab.4]

^{a)} Die Temperaturparameter B_{ij} sind wie folgt definiert: $T = \exp[-\frac{1}{2}(B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}k^2b^{*2} + B_{33}l^2c^{*2} + 2B_{12}hka^*b^* + 2B_{13}hla^*c^* + 2B_{23}kib^*c^*)]$; B_{ij} in 10^4 pm^2

Diskussion

Im Kristallgitter von **6b** liegen isolierte Moleküle vor. Das Gitter wird durch reine van der Waals-Kräfte zusammengehalten. Die Strukturparameter des Moleküls **6b** sind in Tab. 4 aufgeführt. Die Abb. zeigt eine Ansicht des Moleküls.

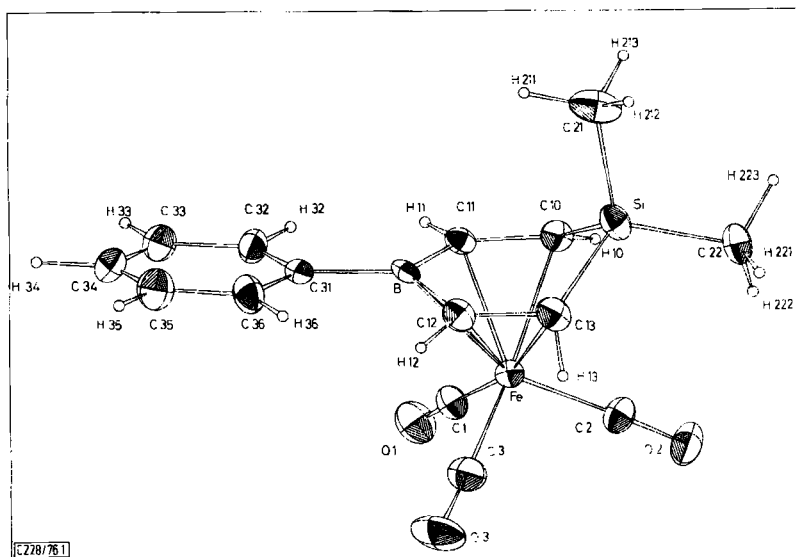


Abb.: Die Struktur von **6b**

Das Molekül **6b** enthält eine Tricarbonylisen-Gruppierung, die an das Divinylboran-Fragment des 1,1-Dimethyl-4-phenyl-1-sila-4-bora-2,5-cyclohexadien-Liganden gebunden ist (Abb.). Die Verbindung ist annähernd spiegelsymmetrisch gebaut; die Spiegelebene enthält die Atome Fe, B und Si.

Die Abstände innerhalb des Liganden zeigen, daß die Divinylboran-Einheit als konjugiertes π -System gebunden wird: Die CC-Abstände im konjugierten Teil des Liganden betragen im Mittel 143 pm; die BC-Abstände betragen im Mittel 152 pm.

Auch wenn die Fehlergrenzen im einzelnen beträchtlich sind, so stimmen diese Mittelwerte doch mit den in Borabenzolkomplexen²²⁾ beobachteten Abstandswerten gut überein. Die Abweichungen der Divinylborgruppierung von einem streng ebenen Bau sind klein und werden durch Torsionswinkel von 11° (Tab. 4) charakterisiert.

Die Dimethylsilylen-Gruppierung nimmt an der Konjugation im Liganden nicht teil: Die Ebene C(10)–Si–C(13) bildet mit der Ebene des konjugierten Teils des Liganden einen Winkel von 43.5° . Der von den Ringatomen am Silicium aufgespannte Valenzwinkel C(10)–Si–C(13) ist mit 95° sehr klein. Ähnlich niedrige Winkelwerte werden am Silicium sonst nur in gespannten Ringsystemen beobachtet²³⁾.

²²⁾ ^{22a)} G. Huttner, B. Krieg und W. Gartzke, Chem. Ber. **105**, 3424 (1972). – ^{22b)} G. Huttner und W. Gartzke, ebenda **107**, 3786 (1974).

²³⁾ G. Sawitzki und H. G. von Schnering, Z. Anorg. Allg. Chem. **399**, 257 (1973); J. P. Vidal und J. Falgueirettes, Acta Crystallogr., Sect. B **29**, 263 (1973).

Ursache für diesen kleinen Valenzwinkel dürfte die Verklammerung der beiden terminalen C-Atome des konjugierten Systems C(10) und C(13) durch die Komplexbindung mit dem Eisen sein. Der Abstand zwischen diesen beiden Atomen beträgt 271(4) pm und ist damit nur wenig größer als der Abstand zwischen den mittleren C-Atomen C(11) und C(12), der 259(4) pm beträgt. Der kleine Abstand zwischen den terminalen C-Atomen des konjugierten Systems bewirkt offenbar eine günstige Überlappung der Eisenorbitale mit den Orbitalen des Liganden. Ganz analoge Beobachtungen und Überlegungen wurden bereits für Tricarbonyl(cyclohexadienyl)mangan²⁴⁾ und für ein Derivat des (Azacyclohexadien)tricarbonylchroms²⁵⁾ gemacht.

Die Fixierung der terminalen C-Atome durch das Metall führt notwendig zu einem kleinen Valenzwinkel am Silicium. Die Reduktion des Winkels am nicht gebundenen Atom eines Cyclohexadienyl-analogen Sechsrings muß bei **6b** besonders stark auffallen, da die Silicium-Kohlenstoffbindungen mit 184 pm wesentlich länger sind als die C–C- oder C–N-Bindungen in den strukturhomologen Systemen Tricarbonyl(cyclohexadienyl)mangan²⁴⁾ und (Azacyclohexadien)tricarbonylchrom²⁵⁾.

Das Tricarbonyleisen-Dreibein ist so orientiert, daß die Carbonylgruppe C(2)O(2) mit der Dimethylsilylen-Gruppierung auf Deckung steht. Diese Rotationsstellung des Dreibeins wird durch drei Effekte gesteuert:

a) Sterische Einflüsse begünstigen die gefundene Anordnung, da eine Carbonylgruppe in die Lücke hineinragt, die durch die Abwinkelung der Silylengruppe aus der Ligandenebene entsteht.

b) Die terminalen Kohlenstoffatome des konjugierten Systems, C(10) und C(13), stehen als Zentren hoher Elektronendichte in idealisierter *trans*-Stellung zu zwei Carbonylgruppen (C(10)–Fe–C(3) 168°, C(13)–Fe–C(1) 166°). Die *trans*-Stellung von Carbonylgruppen und Atomen mit hoher Elektronendichte wirkt sich energetisch günstig aus^{22b)}.

c) Energetisch ungünstig muß die angenäherte *trans*-Stellung des elektronenarmen Boratoms zur Carbonylgruppe C(2)O(2) sein (B–Fe–C(2) 157°). In der gesamten Energiebilanz überwiegen offenbar die Effekte a) und b). In Tricarbonyl(1-phenylborinato)mangan^{22b)}, für das der Effekt a) nicht wirksam werden kann, bestimmt das elektronenarme Boratom die Rotationsstellung des Carbonyldreibeins: Das Boratom und eine Carbonylgruppe stehen miteinander auf Deckung.

Der an das Bor gebundene Phenylring ist annähernd koplanar mit der Ebene des konjugierten Ligandensystems (7.9°). Diese Rotationsstellung des Phenylrings ermöglicht eine Konjugation mit dem Ligandensystem, die sich vermutlich energetisch günstig auswirkt. Koplanarität eines Bor-gebundenen Phenylrings mit einem konjugierten Ligandensystem wurde bereits in Tricarbonyl(1-phenylborinato)mangan beobachtet^{22b)}.

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

²⁴⁾ M. R. Churchill und F. R. Scholer, *Inorg. Chem.* **8**, 1950 (1969).

²⁵⁾ G. Huttner und O. S. Mills, *Chem. Ber.* **105**, 3924 (1972).

Experimenteller Teil

Alle Versuche (außer 1a) und 1b) wurden unter Luftausschluß mit Stickstoff als Schutzgas ausgeführt. — NMR-Spektren alle bei Raumtemp., ¹H-NMR gegen internes TMS, ¹¹B-NMR bei 19 MHz gegen externes BF₃ · O(C₂H₅)₂. — Massenspektren: Einfach fokussierendes Atlas-CH 5-Massenspektrometer. — Präparative GC: Modell APG 402, Fa. Hupe und Busch.

1. 3,3-Dimethyl-1,4-pentadiin

a) 1,5-Dichlor-3,3-dimethylpentan²⁶⁾ wird unter Modifizierung einer Literaturvorschrift²⁷⁾ mit Chinaldin zu 3,3-Dimethyl-1,4-pentadien dehydrohalogeniert. Dazu wird der Seitenhals des Reaktionskolbens mit einem Claisenaufsatz versehen, in dessen gerades Stück man einen beweglichen Stempel zum Zurückstoßen des sich ansetzenden Chinaldin-hydrochlorids einbringt und dessen Bogenstück einen Dephlegmator von 90°C Arbeitstemperatur trägt, dem wiederum eine Destillationsbrücke mit kurzem Vigreuxteil aufgesetzt ist. Eine Redestillation liefert 74% Ausb. (Lit.²⁷⁾ 58%). Sdp. 70°C/750 Torr.

b) Addition von Br₂ an das Dien in CCl₄ liefert praktisch quantitativ 1,2,4,5-Tetrabrom-3,3-dimethylpentan als Gemisch von fester *d,l*-Form und flüssiger *meso*-Form im Verhältnis 4:1.

d,l-Form: Schmp. 137°C; ¹H-NMR (τ-Werte, 60 MHz, [D₆]Aceton): 5.43 dd (1-H_A), 5.75 dd (1-H_B), 6.30 dd (2-H_X) mit J_{AB} = 2.5, J_{AX} = 9.5, J_{BX} = 12.0 Hz; 8.73 s (6H).

meso-Form: Sdp. 115–125°C/0.05 Torr; ¹H-NMR (τ-Werte, 60 MHz, [D₆]Aceton): 5.45 dd (1-H_A), 5.80 dd (1-H_B), 6.28 dd (2-H_X) mit J_{AB} = 2.0, J_{AX} = 10.0, J_{BX} = 12.0 Hz; 8.67 s (3H), 8.75 s (3H).

c) Zur Dehydrobromierung löst man in einem 2-Liter-Zweihalskolben mit KPG-Rührer und seitlichem N₂-Hahn bei 100°C in 1.2 Liter Triglycol 280 g (5 mol) KOH. Man kühlt auf Raumtemp., gibt 208 g (0.50 mol) 1,2,4,5-Tetrabrom-3,3-dimethylpentan zu und setzt einen Dephlegmator von 90°C Arbeitstemperatur und darauf eine Destillationsbrücke mit kurzem Vigreuxteil auf. Die Reaktion liefert bei schwachem Rückfluß die besten Ausbeuten. Trocknung und Redestillation ergibt 25 g (54%) **3a**, welches durch wechselnde Mengen von 3,3-Dimethyl-1-penten-4-in verunreinigt ist. Sdp. 70°C/735 Torr.

¹H-NMR (τ-Werte, 60 MHz, CCl₄): 7.91 s (2H), 8.59 s (6H).

2. 1,1,4,4-Tetramethyl-1-stanna-2,5-cyclohexadien (**4a**): In einem 300-ml-Autoklaven werden 9.2 g (0.10 mol) **3a** und 15.1 g (0.10 mol) (CH₃)₂SnH₂²⁸⁾ in 200 ml Hexan gelöst und 25 h auf 110°C erhitzt. Entfernen des Lösungsmittels und Destillation i. Vak. (12 Torr, Badtemp. bis 250°C) liefert neben polymerem Rückstand 10.4 g (43%) rohes **4a**. Sdp. 66–68°C/12 Torr bei Redestillation. — Analytische GC an Silicongummi ergibt die Zusammensetzung: 90% **4a**, 9% **8** und 1% andere Komponenten. Trennung durch präparative GC (Silicongummi auf Chromosorb; Säule: 2 m lang, 40 mm weit; 125°C) liefert unter erheblichen Verlusten analysenreine Proben von **4a** und **8**.

4a: ¹H-NMR (τ-Werte, 60 MHz, CCl₄): 3.54 d (2H: 2- + 6-H)²⁹⁾, 3.98 d (2H: 3- + 5-H), J_{2,3} = 15.0 Hz, 8.88 s ((CH₃)₂C), 9.83 s ((CH₃)₂Sn), J_{Sn-CH₃} = 57.0 und 60.0 Hz³⁰⁾. — MS (50 eV): m/e = 245 (13%; M⁺ + H), 244 (3; M⁺), 229 (100; - CH₃), 135 (91; SnCH₃⁺), 121 (16; SnH⁺), 120 (14; Sn⁺); m* = 79.6 (229 → 135 + C₇H₁₀); MS (11 eV): m/e = 245 (12; M⁺ + H), 244 (18; M⁺), 229 (100; - CH₃).

C₉H₁₆Sn (242.9) Ber. C 44.50 H 6.64 Gef. C 44.63 H 6.71

²⁶⁾ L. Schmerling und J. P. West, J. Am. Chem. Soc. **74**, 2885 (1952).

²⁷⁾ R. Ciola und R. L. Burwell jr., J. Org. Chem. **23**, 1063 (1958).

²⁸⁾ (CH₃)₂SnCl₂ aus Sn(CH₃)₄ und SnCl₄: K. Koczeschkow, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **66**, 1661 (1933); (CH₃)₂SnH₂ aus (CH₃)₂SnCl₂ und LiAlH₄: A. E. Finholt und A. C. Bond, J. Am. Chem. Soc. **69**, 2692 (1947).

²⁹⁾ Zuordnung stützt sich auf Lit.¹⁴⁾.

³⁰⁾ Isotopensatelliten von ¹¹⁷Sn und ¹¹⁹Sn.

1,1,4,4-Tetramethyl-5-methylen-1-stanna-2-cyclopenten (8): $^1\text{H-NMR}$ (τ -Werte, 60 MHz, CCl_4): 3.28 d (2-H)²⁹⁾, 3.62 d (3-H), $J_{2,3} = 10.8$ Hz, 4.18 d (H_a)^{29,31)}, 4.60 d (H_b), $J_{a,s} = 2.0$ Hz, 8.88 s ($(\text{CH}_3)_2\text{C}$), 9.68 s ($(\text{CH}_3)_2\text{Sn}$), $J_{\text{Sn}-\text{CH}_3} = 56.5$ und 59.0 Hz³⁰⁾. – MS (50 eV): $m/e = 244$ (16%; M^+), 229 (100; $-\text{CH}_3$), 135 (74; SnCH_3^+), 121 (9; SnH^+), 120 (12; Sn^+), 79 (10; C_6H_7^+); $m^* = 214.9$ ($244 \rightarrow 229 + \text{CH}_3$), 180.0 ($229 \rightarrow 203 + \text{CH}_4$), 79.6 ($229 \rightarrow 135 + \text{C}_7\text{H}_{10}$).

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{Sn}$ (242.9) Ber. C 44.50 H 6.64 Gef. C 44.86 H 6.67

3. 1,1,4,4-Tetramethyl-1-sila-4-stanna-2,5-cyclohexadien (4b): In einem 300-ml-Autoklaven werden 17.0 g (157 mmol) **3b**³¹⁾ und 24.9 g (165 mmol) $(\text{CH}_3)_2\text{SnH}_2$ ²⁸⁾ in 200 ml Hexan gelöst und 25 h auf 115°C erhitzt. Entfernen des Solvens über eine Vigreuxbrücke i. Wasserstrahlvak. und Destillation (14 Torr, Dauer 80–90 h, Badtemp. bis 240°C) liefert neben polymerem Rückstand 18.7 g Destillat. Sdp. 72–79°C/14 Torr bei Redestillation. – Analytische GC an Silicongummi ergibt in grober Näherung die Zusammensetzung: 35% **4b**, 25% **9** und 40% **10**. Ausb. an **4b** im Destillat also 16%. Trennung durch präparative GC (Apiezon, Säule: 2 m lang, 40 mm weit; 100–110°C) liefert unter erheblichen Verlusten analysenreine Proben von **4b**, **9** und **10**.

4b: $^1\text{H-NMR}$ (τ -Werte, 100 MHz, CCl_4): 2.85 d (2H), 3.28 d (2H), $J_{2,3} = 18.0$ Hz; 9.76 s ($(\text{CH}_3)_2\text{Sn}$), 9.84 s ($(\text{CH}_3)_2\text{Si}$), $J_{\text{Sn}-\text{CH}_3} = 53.2$ und 55.5 Hz³⁰⁾. – MS (70 eV): $m/e = 260$ (14%; M^+), 245 (100; $-\text{CH}_3$), 219 (24; $-\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_2$), 193 (28; $-\text{CH}_3, -2\text{C}_2\text{H}_2$), 135 (80; SnCH_3^+), 120 (23; Sn^+), 83 (37; SiC_4H_7^+).

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{SiSn}$ (259.0) Ber. C 37.10 H 6.23 Gef. C 37.22 H 6.22

3,3,6,6-Tetramethyl-3-sila-6-stanna-1,4-heptadien (9): $^1\text{H-NMR}$ (τ -Werte, 100 MHz, CCl_4): 3.08 d (1H), 3.58 d (1H), $J_{1,2} = 22.5$ Hz; Vinyl-Gruppe: 4.04 d (H_a)³²⁾, 4.12 d (H_b), 4.48 dd (1-H), $J_{1,s} = J_{\text{trans}} = 17.5$, $J_{1,a} = J_{\text{cis}} = 7.0$, $J_{s,a} \approx 0$ Hz; 9.88 s ($(\text{CH}_3)_2\text{Si}$) + ($(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$), $J_{\text{Sn}-\text{CH}_3} = 49.9$ und 52.1 Hz³⁰⁾. – MS (70 eV): $m/e = 276$ (4%; M^+), 261 (100; $-\text{CH}_3$), 165 (63; $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3^+$), 151 (97; $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{H}^+$), 135 (95; SnCH_3^+), 120 (17; Sn^+), 83 (22; SiC_4H_7^+).

$\text{C}_9\text{H}_{20}\text{SiSn}$ (275.0) Ber. C 39.30 H 7.33 Gef. C 39.15 H 7.27

Hexamethyldistannan (10): Identifizierung durch $^1\text{H-NMR}$ und MS.

4. 1,1-Dimethyl-4,5-dihydro-1-H-stannepin (4c): In einem 350-ml-Autoklaven werden 9.65 g (124 mmol) **3c**⁴⁾ und 18.6 g (124 mmol) $(\text{CH}_3)_2\text{SnH}_2$ ²⁸⁾ in 300 ml Hexan gelöst und 18 h auf 120°C erhitzt. Entfernen des Solvens über eine kurze Vigreuxkolonne i. Wasserstrahlvak. und Destillation (0.07 Torr, Dauer ca. 30 h, Badtemp. bis 280°C, Vorlage auf -80°C gekühlt) liefert neben polymerem Rückstand 4.2 g (15%) rohes **4c** bei Badtemp. bis 120°C. Die Destillation kommt dann fast zum Erliegen und wird erst bei 220°C wieder lebhaft. Insgesamt erhält man 18.2 g (65%) rohes **4c**. – Analytische GC an Siliconöl auf Chromosorb ergibt die Zusammensetzung: 94% **4c**, 5% eines Isomeren (**11**?) und 1% andere Verunreinigungen. In der primären Fraktion ist die isomere Hauptverunreinigung mit 12% stärker vertreten.

4c: $^1\text{H-NMR}$ (τ -Werte, 60 MHz, C_2Cl_4): 3.11 dt (2H: 3- + 6-H), 3.87 d (2H: 2- + 7-H), 7.60 t (CH_2CH_2), $J_{2,3} = 14.0$, $J_{3,4} \approx 2$ Hz; 9.76 s ($(\text{CH}_3)_2\text{Sn}$), $J_{\text{Sn}-\text{CH}_3} = 56.0$ und 59.0 Hz³⁰⁾. – MS (70 eV): $m/e = 229$ (100%; $\text{M}^+ - \text{H}(!)$), 215 (48; $-\text{CH}_3$), 199 (57; SnC_6H_7^+), 165 (48; $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3^+$), 151 (45; $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{H}^+$), 150 (45; $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2^+$), 135 (66; SnCH_3^+), 121 (48; SnH^+), 120 (48; Sn^+), 79 (66; C_6H_7^+); $m^* = 98.3$ ($229 \rightarrow 150 + \text{C}_6\text{H}_7$), 84.8 ($215 \rightarrow 135 + \text{C}_6\text{H}_8$), 27.3 ($229 \rightarrow 79 + \text{Sn}(\text{CH}_3)_2$).

Hauptverunreinigung: MS (70 eV): $m/e = 229$ (17%; $\text{M}^+ - \text{H}$), 215 (100; $-\text{CH}_3$), 150 (62; $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2^+$) und leichtere Fragmente.

5. 4,4-Dimethyl-1-phenyl-1-bora-2,5-cyclohexadien (5a): In einem 100-ml-Schlenkkolben werden zu 40 ml Hexan bei -78°C 2.5 g rohes **4a** (bei 90% Gehalt 9.4 mmol **4a**) und dann 2.44 g (15 mmol)

³¹⁾ H_a und H_b : Protonen in *syn*- bzw. *anti*-Stellung zu Sn.

³²⁾ H_a und H_b : Protonen in *syn*- bzw. *anti*-Stellung zu Si.

Dichlorphenylboran³³) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 4 h bei Raumtemp. und 1 h bei 50°C gerührt, dann über Nacht bei -78°C aufbewahrt. Man filtriert die ausgefallenen Feststoffe bei -78°C ab. Destillative Aufarbeitung des Filtrats ergibt 1.51 g (89%) **5a** als farblose, extrem hydrolyseempfindliche Flüssigkeit. Sdp. 68-70°C/0.05 Torr.

MS (70 eV): $m/e = 182$ (73%; M^+), 167 (100; - CH_3), 113 (27; $C_8H_6B^+$), 103 (92; $C_7H_8B^+$), 89 (36; $C_6H_6B^+$).

6. *1,1-Dimethyl-4-phenyl-1-sila-4-bora-2,5-cyclohexadien (5b)*: In einem 100-ml-Schlenkcolben werden zu 50 ml Hexan bei -78°C 5.2 g rohes **4b** (bei 35% Gehalt 7.0 mmol **4b**) und dann 4.2 g (26 mmol) Dichlorphenylboran³³) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 3 h bei Raumtemp. und 4 h bei 50°C gerührt, dann über Nacht bei -20 bis -25°C aufbewahrt. Man filtriert die ausgefallenen Feststoffe bei -25°C ab und wäscht mit Hexan von -50°C nach. Destillative Aufarbeitung des Filtrats ergibt 1.13 g (82%) **5b** als farblose, extrem hydrolyseempfindliche Flüssigkeit. Sdp. 76°C/0.05 Torr.

MS(70 eV): $m/e = 198$ (73%; M^+), 183 (100; - CH_3), 167 (33; - CH_3 , - CH_4 (oder $C_{12}H_{12}B^+$)), 113 (42; $C_8H_6B^+$), 105 (41; - CH_3 , - C_6H_6); $m^* = 169.1$ (198 → 183 + CH_3).

7. *1-Phenyl-4,5-dihydro-1H-borepin (5c)*: In einem 100-ml-Schlenkcolben werden zu 50 ml Hexan bei -78°C 10.0 g rohes **4c** (bei 94% Gehalt 41.1 mmol **4c**) und 7.0 g (44 mmol) Dichlorphenylboran³³) gegeben. Man läßt die Temp. unter Rühren auf Raumtemp. steigen. Das Reaktionsgemisch wird noch 1 h bei Raumtemp. gerührt, dann über Nacht bei -78°C aufbewahrt. Man filtriert den ausgefallenen Feststoff bei -78°C ab. Destillative Aufarbeitung des Filtrats ergibt 5.32 g (77%) **5c** als farblose, extrem hydrolyseempfindliche Flüssigkeit. Sdp. 52-56°C/0.002 Torr.

MS (70 eV): $m/e = 169$ (78%; $M^+ + H$), 168 (10; M^+), 141 (25; 169 - C_2H_4), 127 (26; $C_9H_8B^+$), 114 (28; $C_8H_7B^+$), 103 (41; $C_8H_7^+$), 91 (100; - C_6H_5), 90 (63; $C_6H_7B^+$), 79 (100; $C_6H_7^+$).

8. *Tricarbonyl(4,4-dimethyl-1-phenyl-1-bora-2,5-cyclohexadien)eisen (6a)*: In einem Schlenkrohr werden 1.00 g (5.5 mmol) **5a** und 2.0 ml (2.92 g, 14.8 mmol) $Fe(CO)_5$ in 100 ml Diethylether gelöst und unter intensiver Wasserkühlung (12°C) mit einer Quecksilberdampfampe (TQ 150, Hanau) bestrahlt. Die Gasentwicklung wird volumetrisch verfolgt. Nach Ende der Reaktion wird alles Flüchtige i. Wasserstrahlvak. abgezogen, der Rückstand in Pentan aufgenommen, filtriert und an Al_2O_3 (luftfrei, mit 7% Wasser deaktiviert) mit Pentan chromatographiert. Die erste sehr blaß gelbliche Zone enthält Reste von unumgesetztem $Fe(CO)_5$. Aus der zweiten, intensiv gelben Zone erhält man durch Abziehen des Solvens, Sublimation bei 10^{-3} Torr und 60°C und Kristallisation aus Pentan bei -78°C 1.42 g (80%) **6a**. Goldgelbe, praktisch luftbeständige Kristalle. Schmp. 85.5°C, Zers. > 200°C.

MS (70 eV, ab 30% $I_{rel.}$): $m/e = 322$ (22%; M^+), 294 (76; - CO), 266 (79; - 2 CO), 238 (100; - 3 CO), 222 (74; - 3 CO , - CH_4), 160 (100; - 3 CO , - C_6H_6), 119 (30; $C_4H_4BFe^+$), 89 (32; $C_6H_6B^+$), 56 (72; Fe^+); $m^* = 268.4$ (322 → 294 + CO), 240.7 (294 → 266 + CO), 212.9 (266 → 238 + CO), 107.6 (238 → 160 + C_6H_6).

$C_{16}H_{15}BF_3O_3$ (322.0) Ber. C 59.69 H 4.69 Fe 17.34 Gef. C 59.84 H 4.71 Fe 17.29

9. *(Cyclopentadienyl)(4,4-dimethyl-1-phenyl-1-bora-2,5-cyclohexadien)kobalt (7a)*: Wie unter 8. werden 200 mg (1.1 mmol) **5a** und 270 mg (1.5 mmol) $(C_5H_5)Co(CO)_2$ in 30 ml Diethylether umgesetzt und aufgearbeitet. Während der Bestrahlung wird mehrfach mit Stickstoff gespült. Die erste, intensiv rotbraune Zone enthält unumgesetztes $(C_5H_5)Co(CO)_2$. Aus der zweiten, braunen Zone erhält man durch Abziehen des Eluens und Kristallisation aus Pentan bei -78°C 245 mg (73%) **7a**. Rubinrote, nicht ganz luftbeständige Kristalle. Schmp. 60°C.

³³) C_6H_5HgCl durch Mercurierung von Benzol in Anlehnung an H. C. Brown und C. W. McGary jr., J. Am. Chem. Soc. 77, 2300 (1955); $C_6H_5BCl_2$ aus C_6H_5HgCl und BCl_3 : W. Gerrard, H. Howarth, E. F. Mooney und D. E. Pratt, J. Chem. Soc. 1963, 1582; $C_6H_5BCl_2$ aus C_6H_6 und BCl_3 ; E. L. Muetterties, J. Am. Chem. Soc. 81, 2597 (1959).

MS (70 eV, ab 30% $I_{rel.}$): $m/e = 306$ (47%; M^+), 291 (100; $-CH_3$), 213 (38; $-CH_3, -C_6H_5 = (C_5H_5)Co(C_6H_6B)^+$), 187 (36; $(C_5H_5)Co(C_4H_4B)^+$), 161 (30; $(C_5H_5)Co(C_2H_2B)^+$), 135 (38; $Co(C_5H_5B)^+$), 124 (37; $Co(C_5H_5)^+$), 103 (31; $C_6H_5(CH_3)B^+$), 89 (37; $C_6H_6B^+$); $m^* = 276.7$ ($306 \rightarrow 291 + CH_3$), 164.2 ($213 \rightarrow 187 + C_2H_2$), 155.9 ($291 \rightarrow 213 + C_6H_6$).

$C_{18}H_{20}BCo$ (306.1) Ber. C 70.62 H 6.58 Co 19.25 Gef. C 70.52 H 6.56 Co 19.36

10. *Tricarbonyl(1,1-dimethyl-4-phenyl-1-sila-4-bora-2,5-cyclohexadien)eisen (6b)*: Wie unter 8. werden 550 mg (2.78 mmol) **5b** und 1.0 ml (1.46 g, 7.4 mmol) $Fe(CO)_5$ in 200 ml Diethylether umgesetzt und aufgearbeitet. Man erhält 800 mg (85%) **6b**. Tiefgelbe, praktisch luftbeständige Kristalle. Schmp. 99°C.

MS (70 eV, ab 14% $I_{rel.}$): $m/e = 338$ (26%; M^+), 310 (58; $-CO$), 282 (56; $-2CO$), 254 (100; $-3CO$), 224 (14; $-3CO, -2CH_3$), 170 (14; $Fe(C_6H_7B)^+$), 114 (18; $C_6H_7B^+$), 56 (19; Fe^+); $m^* = 228.8$ ($282 \rightarrow 254 + CO$), 224.9 ($254 \rightarrow 239 + CH_3$).

$C_{15}H_{15}BFeO_3Si$ (338.0) Ber. C 53.30 H 4.47 Fe 16.52 Gef. C 53.18 H 4.43 Fe 16.27

11. *Tricarbonyl(1-phenyl-4,5-dihydro-1H-borepin)eisen (6c)*: Wie unter 8. werden 2.25 g (13.35 mmol) **5c** und 2.1 ml (3.07 g, 15.5 mmol) $Fe(CO)_5$ in 250 ml Diethylether bestrahlt. Nach Ende der Reaktion – die Lösung ist jetzt tiefrot und eine kleine Menge $Fe_2(CO)_9$ hat sich abgeschieden – wird filtriert, alles Flüchtige i. Wasserstrahlvak. abgezogen und an Silica-Gel der Aktivität 2–3 mit Pentan chromatographiert. Die erste, intensiv gelbe Zone wird zu einem braungelben Öl eingeeengt. Filtrieren in wenig Pentan über eine mit einer 5-cm-Schicht von Silica-Gel belegte Fritte und Kristallisieren durch schrittweises Kühlen auf $-78^\circ C$ ergibt 2.36 g (58%) **6c**. Hellgelbe, wenig luftempfindliche Kristalle. Schmp. 64.5–65.5°C. (Weitere Zonen 2 (tiefrot, mit 2% Etherzusatz eluiert, 700 mg tiefrote Kristalle), 3 (schmutzigbraun, mit 10% Etherzusatz eluiert, 50 mg) und 4 (orangebraun, mit wenigstens 10% Etherzusatz eluiert, 200 mg) werden noch näher untersucht.)

MS (70 eV, ab 12% $I_{rel.}$): $m/e = 308$ (10%; M^+), 280 (41; $-CO$), 252 (56; $-2CO$), 224 (100; $-3CO$), 196 (17; $-3CO, -C_2H_4 = Fe(C_4H_4BC_6H_5)^+$), 146 (37; $Fe(C_6H_7B)^+$), 134 (16; $Fe(C_6H_6)^+$), 132 (12; $Fe(C_5H_5B)^+$), 56 (39; Fe^+); $m^* = 254.5$ ($308 \rightarrow 280 + CO$), 226.8 ($280 \rightarrow 252 + CO$), 199.1 ($252 \rightarrow 224 + CO$), 95.2 ($224 \rightarrow 146 + C_6H_6$).

$C_{15}H_{13}BFeO_3$ (307.9) Ber. C 58.51 H 4.25 Fe 18.14 Gef. C 58.48 H 4.32 Fe 18.01

[228/76]