

Chem. Ber. 119, 971–979 (1986)

Reaktive  $\pi$ -Übergangsmetallkomplexe der 8. Nebengruppe, I<sup>1)</sup>**( $\eta^6$ -Aren)( $\eta^5$ -2,5-dihydro-1,2,5-thiadiborol)eisen:  
Synthesen aus Bis(aren)eisen und Aren-bis(ethen)eisen**

Ulrich Zenneck\*, Lorenza Suber\*), Hans Pritzkow und Walter Siebert

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

Eingegangen am 30. Juli 1985

Bis(aren)eisen **1a–e** (Aren = *p*-Xylol, Toluol, Benzol, Benzotrifluorid, 1,4-Difluorbenzol) reagieren im Temperaturbereich von  $-100$  bis  $-60^\circ\text{C}$  mit 3,4-Diethyl-2,5-dihydro-2,5-dimethyl-1,2,5-thiadiborol (Thiadiborolen, **2**) zu reaktiven Zwischenverbindungen, die durch Zersetzung bei  $-30^\circ\text{C}$  ( $\eta^6$ -Aren)( $\eta^5$ -thiadiborolen)eisen **3a–e** ergeben. Alternativ gelingt die Synthese über Aren-bis(ethen)eisen **4a,c** (Aren = *p*-Xylol, Benzol), welche bei tiefen Temperaturen aus **1a,c** und Ethen darstellbar sind. Reaktionen, spektroskopische Daten und die Kristallstruktur von ( $\eta^6$ -Benzol)( $\eta^5$ -thiadiborolen)eisen (**3c**) werden mitgeteilt.

**Reactive  $\pi$ -Complexes of the Group VIII Transition Metals, I<sup>1)</sup>****( $\eta^6$ -Arene)( $\eta^5$ -2,5-dihydro-1,2,5-thiadiborol)iron:  
Syntheses from Bis(arene)iron and Arene-bis(ethene)iron**

Bis(arene)iron **1a–e**, (arene = *p*-xylene, benzene, benzotrifluoride, 1,4-difluorobenzene) react in the temperature range of  $-100$  to  $-60^\circ\text{C}$  with 3,4-diethyl-2,5-dihydro-2,5-dimethyl-1,2,5-thiadiborole (thiadiborolene, **2**) to form reactive intermediates which decompose at  $-30^\circ\text{C}$  and ( $\eta^6$ -arene)( $\eta^5$ -thiadiborolene)iron **3a–e** are obtained. Alternatively, the synthesis is achieved via arene-bis(ethene)iron **4a,c** (arene = *p*-xylene, benzene), which is formed from **1a,c** and ethene at low temperature. Reactions, spectroscopic data, and the crystal structure of ( $\eta^6$ -benzene)( $\eta^5$ -thiadiborolene)iron (**3c**) are reported.

Die Cokondensation von Metallatomen mit potentiellen Liganden kennt man seit 1969<sup>2,3)</sup>. In vielen Fällen erhält man als Reaktionsprodukte sehr instabile Teilchen, die über Abfangreaktionen präparativ nutzbar gemacht werden können<sup>3–8)</sup>. Informationen über diese Teilchen sind meist nur über Matrixspektroskopie bei tiefen Temperaturen erhältlich<sup>3,9)</sup>.

Wir wählen als Reaktionspartner von instabilen Cokondensationsprodukten insbesondere solche Teilchen aus, die wiederum reaktive, jedoch leicht handhabbare Substanzen erzeugen. Das System Eisen/Aren liefert ein Gemisch aus zwei thermolabilen Komplexen: Bis( $\eta^6$ -aren)eisen und ( $\eta^6$ -Aren)( $\eta^4$ -aren)eisen<sup>9)</sup>. Für beide Isomere gibt es stabile Vergleichsverbindungen aus der Eisen- bzw. Rutheniumchemie<sup>10,11)</sup>. Im folgenden Text wird das Isomerengemisch als Bis(aren)-

\*) Neue Adresse: CNR Area della Ricerca di Roma, 00016 Monte rotondo Stazione, Italia.

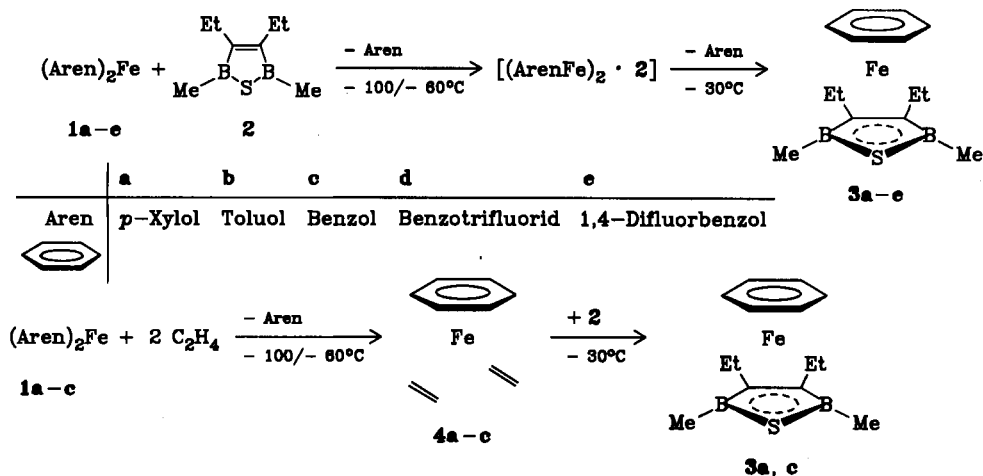
eisen **1** bezeichnet. Die Zersetzungstemperaturen von **1** liegen bei  $-50$  bis  $-70^\circ\text{C}$ <sup>2,3</sup>. Bis(benzol)eisen zerfällt unter Umständen explosiv<sup>2</sup>. Die Addition von Liganden zu Lösungen von **1** führt zu Produkten des Typs  $(\eta^6\text{-Aren})\text{FeL}_2$ <sup>4-8</sup>. Wir haben **1** mit 3,4-Diethyl-2,5-dihydro-2,5-dimethyl-1,2,5-thiadiborol (Thiadiborolen, **2**) und Ethen umgesetzt. Es entstehen neue reaktive Komplexe, die bei  $-30^\circ\text{C}$  zu Sandwichkomplexen  $(\eta^6\text{-Aren})(\eta^5\text{-thiadiborolen})\text{eisen}$  **3** abreagieren können.

Die Komplexe des Typs **3** interessieren uns als potentielle Edukte zur Synthese von  $\pi$ -Oligodecker-Sandwichkomplexen<sup>12</sup>, einer Substanzgruppe, an der wir aus bindungstheoretischen Gründen arbeiten<sup>13</sup> und die als Modelle für Polydecker-Sandwichkomplexe<sup>14</sup> geeignet sind.

## Ergebnisse

### Synthesen

Die Ausgangsverbindungen **1a-e** werden im Metallatomverdampfer<sup>2,3</sup> in situ bei  $-196^\circ\text{C}$  erzeugt, wobei Toluol rein eingesetzt wird und die anderen Aromaten mit Methylcyclohexan gemischt werden, so daß die Schmelzpunkte unter  $-100^\circ\text{C}$  liegen. Nach der Cokondensation von Eisenatomen mit den Aromaten kann entweder der Ligand **2** bei  $-196^\circ\text{C}$  aufkondensiert, oder gelöst in Methylcyclohexan, bei  $-100^\circ\text{C}$  langsam zugegeben werden. Im Temperaturbereich von  $-100$  bis  $-60^\circ\text{C}$  läßt man die Temperatur langsam ansteigen.



Der Abschluß der Reaktion zeigt sich in einem Farbwechsel von tief Dunkelbraun (**1a-e**) nach Grün bei ca.  $-60^\circ\text{C}$ . Bei  $-30^\circ\text{C}$  tritt ein zweiter Farbwechsel nach Rot auf, wobei ein Eisenspiegel und die Endprodukte **3a-e** gebildet werden.

**1a-c** reagieren bei  $-60^\circ\text{C}$  mit Ethen zu den orangefarbenen Komplexen **4a-c**. **4b** kann bei  $-78^\circ\text{C}$  in Pentan teilweise auskristallisiert werden, während **4a** und **4c** nur in Lösung erhalten wurden. Die Lösungen zerfallen ab  $-30^\circ\text{C}$ , Kristalle sind bis  $0^\circ\text{C}$  haltbar. Der Zerfall setzt Ethen und das Aren frei, ein Eisenspiegel entsteht. Mit **2** reagieren **4a** und **4c** unter Bildung von **3a** und **3c**.

## Spektroskopische Eigenschaften

$^1\text{H}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR bestätigen die Sandwichstruktur der Komplexe **3a–e** (Tab.1). Die Koordinationsverschiebungen der Arenprotonen und der Borkerne nach hohem Feld liegen in den typischen Bereichen für  $\pi$ -komplexierte Liganden. Das gilt sowohl im Vergleich zu den isoelektronischen Eisentricarbonyl- und Cyclopentadienylcobalt-Komplexen von Thiadiborolenen für  $^{11}\text{B}^{1,15,16}$ , als auch für die Arenprotonen im Vergleich zu anderen neutralen  $\pi$ -Arenkomplexen mit 18 Valenzelektronen<sup>6,17</sup>. Die Ethylgruppen bilden  $\text{ABX}_3$ -Spinsysteme. Die Massenspektren (EI) zeigen ausnahmslos die Molekülonen sowie die beiden möglichen Halbsandwichanordnungen, d. h. Aren oder **2** werden abgelöst.

Tab. 1. Darstellung und spektroskopische Daten von  $(\eta^6\text{-Aren})(\eta^5\text{-thiadiborolen})\text{eisen}$ 

Komplex	Aren	Synthese <sup>a)</sup>	% Ausb. <sup>b)</sup>
<b>3a</b>	<i>p</i> -Xylol	A	6
<b>3b</b>	Toluol	A	45
<b>3c</b>	Benzol	A	7
<b>3d</b>	Benzotrifluorid	A	3
<b>3e</b>	1,4-Difluorbenzol	A	1
<b>3a</b>	<i>p</i> -Xylol	B	1
<b>3c</b>	Benzol	B	7

Komplex	Massenspektrometrie <sup>c)</sup>		
	Molekülon $\text{M}^{+\text{c)}$ %	$[\text{M} - \text{Aren}]^+$ %	$[\text{M} - \text{2}]^+$ %
<b>3a</b>	43.9	3.1	27.3
<b>3b</b>	100	4.4	39.4
<b>3c</b>	100	20	23
<b>3d</b>	33.5	8.2	0.8
<b>3e</b>	62.3	68.5	0.2

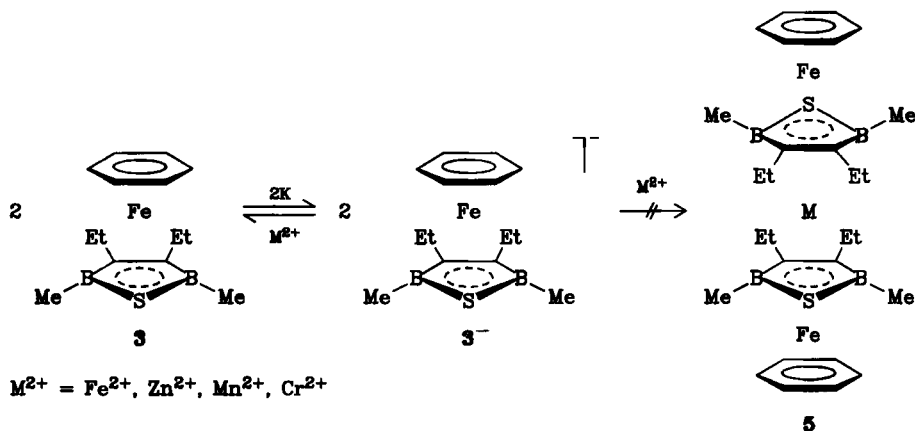
Komplex	Kernresonanzspektroskopie <sup>d)</sup>			
	$\delta(^1\text{H}_{\text{ar}})^{\text{e,f)}$	$\Delta(^1\text{H}_{\text{ar}})^{\text{g)}$	$\delta(^{11}\text{B})^{\text{h)}$	$\Delta(^{11}\text{B})^{\text{g)}$
<b>3a</b>	4.42 (s)	2.45	23.1	42.9
<b>3b</b>	4.16–4.66 (m)	2.88–2.48	23.8	42.2
<b>3c</b>	4.54 (s)	2.68	23.8	42.2
<b>3d</b>	5.00 (m) 4.28 (m)	2.70–3.02	25.8	40.2
<b>3e</b>	4.70 (m)	2.25	25.9	40.1

<sup>a)</sup> Vgl. Text. — <sup>b)</sup> Bezogen auf eingesetztes **2**. — <sup>c)</sup> Elektronenstoßionisation, 70 eV; die Isotopenverteilungen entsprechen den Erwartungswerten, relative Intensitäten. — <sup>d)</sup> Alle Spektren in  $\text{C}_6\text{D}_6$ . — <sup>e)</sup> Arensignal. — <sup>f)</sup> Gegen TMS intern. — <sup>g)</sup>  $\Delta = \delta(\text{freier Ligand}) - \delta(\text{Komplex})$ ;  $\delta(^{11}\text{B})$  für **2**: 66.0 in  $\text{CCl}_4$  (Ref.<sup>16)</sup>. — <sup>h)</sup> Gegen  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  extern.

## Reaktionen

**3a–e** werden durch Oxidationsmittel wie Luftsauerstoff und  $\text{AgBF}_4$  schnell und irreversibel oxidiert. Unter Inertgas können die Substanzen ohne Verluste gehandhabt werden. Mit Kalium oder elektrochemisch lassen sich in allen Fällen

die paramagnetischen 19-Valenzelektronen-Komplexanionen  $3^-$  darstellen<sup>18)</sup>. Versuche, diese als Ausgangssubstanzen zur Synthese von Tetradeckerkomplexen **5** zu benutzen, wie dies mit anderen Sandwichanionen möglich ist<sup>19,20)</sup>, waren nicht erfolgreich. Die eingesetzten Metallhalogenide wurden reduziert, die neutralen Sandwichkomplexe zurückgebildet.



Die Komplexanionen sind also starke Reduktionsmittel. Chromatome reagieren mit **3b** in Methylcyclohexan bei  $-100^\circ C$  zu einer grünen Substanz. Diese zerfällt bei  $-30^\circ C$  wieder zu **3b** und metallischem Chrom.

Ligandenaustauschexperimente mit Arenen und Kohlenmonoxid waren nicht erfolgreich, mit  $Fe_2(CO)_9$  bildet sich der bekannte Eisentricarbonylkomplex von **2**<sup>15,16)</sup>

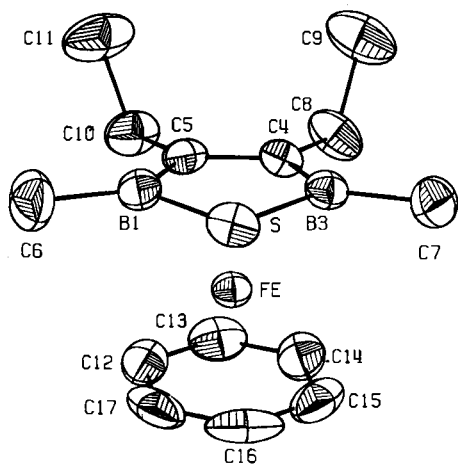


Abb. 1. Molekülstruktur von  $(\eta^6\text{-Benzol})(\eta^5\text{-thiadiborolen})\text{eisen}$  (**3c**) (ORTEP-Darstellung). Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit

Tab. 2. Atomparameter für  $(\eta^6\text{-Benzol})(\eta^5\text{-3,4-diethyl-2,5-dihydro-2,5-dimethyl-1,2,5-thiadiborolen})\text{eisen}$  (**3c**)

Atom	x	y	z	U
Fe	0.34326 (6)	0.40762 (5)	0.35894 (4)	0.039
S	0.45145 (14)	0.23549 (9)	0.39404 (8)	0.051
B1	0.5626 (6)	0.3287 (4)	0.3191 (4)	0.050
B3	0.2750 (6)	0.2333 (4)	0.3239 (4)	0.044
C4	0.3041 (5)	0.3084 (3)	0.2473 (3)	0.044
C5	0.4580 (5)	0.3575 (3)	0.2438 (3)	0.046
C6	0.7361 (5)	0.3687 (5)	0.3395 (5)	0.087
C7	0.1240 (5)	0.1640 (4)	0.3519 (4)	0.072
C8	0.1760 (7)	0.3331 (4)	0.1807 (3)	0.071
C9	0.1762 (10)	0.2463 (5)	0.1074 (4)	0.103
C10	0.5071 (7)	0.4416 (4)	0.1741 (3)	0.073
C11	0.6054 (9)	0.3853 (5)	0.1029 (4)	0.112
C12	0.4069 (7)	0.5758 (4)	0.3689 (5)	0.078
C13	0.2679 (7)	0.5669 (4)	0.3237 (4)	0.070
C14	0.1433 (6)	0.5061 (4)	0.3567 (4)	0.070
C15	0.1530 (8)	0.4552 (4)	0.4361 (4)	0.075
C16	0.2915 (11)	0.4619 (5)	0.4826 (4)	0.091
C17	0.4192 (8)	0.5228 (5)	0.4499 (5)	0.082

## Kristallstruktur von 3c

Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_12_1$  mit den Zellparametern  $a = 8.54(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 11.83(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 15.40(2) \text{ \AA}$ ,  $V = 1555.8 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $d_{\text{calc}} = 1.27 \text{ g cm}^{-3}$ . Die Strukturparameter sind in Tab. 2, Abstände und Winkel in Tab. 3 aufgeführt.

Die Struktur ist aus isolierten  $(\eta^6\text{-Benzol})(\eta^5\text{-thiadiborolen})\text{eisen-Sandwicheinheiten}$  aufgebaut (Abb. 1). Das Eisenatom liegt über bzw. unter dem Mittelpunkt der beiden nahezu ebenen zueinander parallelen Ringen (maximale Abweichung von der besten Ebene für  $\text{C}_6\text{H}_6$   $0.01 \text{ \AA}$ , für  $\text{SB}_2\text{C}_2$   $0.02 \text{ \AA}$ , Winkel zwischen den Ebenen  $3.5^\circ$ ). Die Abstände und Winkel in den beiden Ringen stimmen mit den Werten in vergleichbaren Verbindungen überein<sup>8,15,21,22</sup>. Der Abstand des Eisenatoms beträgt  $1.69 \text{ \AA}$  zum Thiadiborolenring und  $1.53 \text{ \AA}$  zum Benzolring.

Tab. 3. Abstände ( $\text{\AA}$ ) und Winkel ( $^\circ$ ) von 3c

FE - B1	2.181( 5)	FE - C17	2.059( 5)	C8 - C9	1.526( 7)
FE - S	2.301( 1)	B1 - S	1.857( 6)	C10 - C11	1.533( 7)
FE - B3	2.210( 5)	B1 - C5	1.503( 7)	C12 - C13	1.380( 8)
FE - C4	2.108( 4)	B1 - C6	1.587( 7)	C12 - C17	1.400( 9)
FE - C5	2.110( 4)	S - B3	1.854( 5)	C13 - C14	1.381( 7)
FE - C12	2.068( 5)	B3 - C4	1.497( 6)	C14 - C15	1.366( 8)
FE - C13	2.064( 5)	B3 - C7	1.588( 7)	C15 - C16	1.384( 9)
FE - C14	2.067( 5)	C4 - C5	1.438( 6)	C16 - C17	1.402( 9)
FE - C15	2.090( 5)	C4 - C8	1.529( 6)		
FE - C16	2.058( 6)	C5 - C10	1.523( 6)		
C5 - B1 - S	108.1( 3)	C5 - C4 - B3	114.9( 3)	C11 - C10 - C5	111.8( 4)
C6 - B1 - S	122.1( 4)	C8 - C4 - B3	121.6( 3)	C17 - C12 - C13	118.7( 5)
C6 - B1 - C5	129.8( 5)	C8 - C4 - C5	123.5( 4)	C14 - C13 - C12	121.1( 5)
B3 - S - B1	93.5( 2)	C4 - C5 - B1	115.0( 4)	C15 - C14 - C13	120.9( 5)
C4 - B3 - S	108.4( 3)	C10 - C5 - B1	121.9( 4)	C16 - C15 - C14	119.3( 5)
C7 - B3 - S	120.6( 3)	C10 - C5 - C4	122.8( 4)	C17 - C16 - C15	120.5( 5)
C7 - B3 - C4	130.9( 4)	C9 - C8 - C4	111.5( 4)	C16 - C17 - C12	119.5( 5)

## Diskussion

Die Ausbeuten zeigen ein ausgeprägtes Maximum für Toluol als Liganden (Tab.1). Als Ursache dafür kommt insbesondere die gute Löslichkeit von **1b** in Toluol in Frage, die es erlaubt, Reaktionen mit Liganden homogen durchzuführen. In den anderen Fällen liegen heterogene Phasen vor, die bei den Zersetzungstemperaturen von **1a–e** ( $-50$  bis  $-70^\circ\text{C}$ )<sup>2,3</sup> stets nur einen kleinen Teil des Eduktes zur Reaktion befähigen. Die Synthesen über die Ethenkomplexe **4a** und **4c** sind mit der gleichen Problematik behaftet. Im Gegensatz zu **1a–e** lassen sich **4a–c** problemlos auf Trockeneis lagern. Es ist deshalb möglich und sinnvoll, große Ansätze dieser reaktiven Zwischenverbindung herzustellen und für Folgereaktionen aufzuteilen.

Die Ethenkomplexe **4a–c** konnten noch nicht vollständig charakterisiert werden. Eine Kristallstruktur von **4b** befindet sich in Arbeit<sup>23</sup>. Die Freisetzung von metallischem Eisen

bei der Probenpräparation führt zur starken Verbreiterung von NMR-Signalen. Qualitativ lassen sich Ethen, Toluol und Eisen als Zersetzungsprodukte von **4b** nachweisen. Die Farbe entspricht den analogen Diolfinkomplexen<sup>6)</sup>.

Bei der Bildung von **3a–e** aus **1a–e** werden thermolabile Zwischenstufen beobachtet, die unter Eisenfreisetzung abreagieren. Wir vermuten in diesen Zwischenstufen die Tripel-deckerkomplexe Bis( $\eta^6$ -areisen)- $\mu$ , $\eta^5$ -thiadiborolen.

Bisherige Erfahrungen an Tripeldeckerkomplexen mit **2** als Brückenliganden zeigen thermische Stabilität nur bei 30 Valenzelektronen<sup>12,24)</sup>. **5** weist 32 Valenzelektronen auf. Bei der Synthese aus **4** wird die Zwischenstufe nicht beobachtet, da die Bildung von **3** erst bei  $-30^\circ\text{C}$  erfolgt. Prinzipiell sind auch andere Mehrkernkomplexstrukturen für die Zwischenstufe denkbar, in denen beispielsweise der Schwefel von **2** als  $\alpha$ -Donor auftritt. Die vorliegenden Ergebnisse mit **2** als Komplexliganden sprechen jedoch eher gegen solche Annahmen<sup>12,19,24)</sup>.

Die Bildung eines thermolabilen Chromkomplexes aus **3b** und Chromatomen sowie die Reduktion von Übergangsmetalldikationen durch **3b**<sup>-</sup> zeigen, daß die gewünschten Tetradeckerkomplexe so nicht zugänglich sind. Ein Kontrollexperiment mit dem isoelektronischen ( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)( $\eta^5$ -thiadiborolen)cobalt<sup>1)</sup> und Vanadinatomen bei  $-100^\circ\text{C}$  lieferte ebenfalls nur thermolabile Produkte. Auch das Anion des Cobaltkomplexes reagiert mit Metallhalogeniden in gleicher Weise wie **3b**<sup>-25)</sup>.

Vergleicht man diese Befunde mit den bislang erfolgreichen Versuchen zur Darstellung von Tetradeckerkomplexen mit **2** in Brückenstellung<sup>12,18)</sup>, so scheinen die 17-Valenzelektronen-Einheiten wie ( $\eta^5$ -Thiadiborolen)mangantricarbonyl, ( $\eta^5$ -Thiadiborolen)( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)eisen und Bis( $\eta^5$ -thiadiborolen)cobalt besonders geeignet zu sein, während die 18-Valenzelektronen-Bausteine, die hier beschrieben werden, thermolabile Produkte bilden. Der Grund dafür liegt eventuell im Energieinhalt der Zerfallsprodukte. Während bei den hypothetischen Tetradeckern mit den 18-Valenzelektronen-Bausteinen nur stabile Verbindungen freigesetzt werden (Metall plus zwei Sandwichkomplexe), müßten bei den bereits bekannten Tetradeckern zwei energiereiche 17-Valenzelektronen-Sandwichkomplexe abgespalten werden.

Die Variation der Arenliganden zeigt nur geringe Auswirkungen auf die Eigenschaften der Komplexe **3a–e**. Das gilt gleichermaßen für die thermischen Stabilitäten wie für die Oxidationsempfindlichkeit oder die chemische Reduktion zu den Anionen. Die Reduktionspotentiale variieren ebenfalls nur wenig<sup>18)</sup>.

Die Unterschiede lassen sich auf die Elektronegativität der Substituenten des Arens zurückführen. So nimmt beispielsweise die Koordinationsverschiebung  $\Delta^{11}\text{B}$  mit der Verminderung der Methylgruppenzahl beziehungsweise der Einführung von Fluor ab (Tab.1). Die d-Elektronen des Eisens werden in dieser Serie zunehmend zum Aromaten hin verlagert, so daß die Wechselwirkung zwischen den d-Elektronen des Metalls und den Lewis-aciden Boratomen des Liganden **2** abgeschwächt wird. Der Eisentricarbonylkomplex von **2** fügt sich gut in dieses Bild ( $\delta^{11}\text{B} = 27.8$ ,  $\Delta^{11}\text{B} = 38.2$ )<sup>16)</sup>. Die Akzeptorqualität der Carbonylliganden führt zu einer deutlichen Verringerung der Rückbindung Eisen – Bor.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *BASF Aktiengesellschaft* für die Förderung der Arbeit. Lorenza Suber dankt dem *Deutschen Akademischen Austauschdienst* für ein Stipendium.

## Experimenteller Teil

Metallatomsynthesen wurden mit selbst konstruierten Reaktoren durchgeführt. Es handelt sich um Weiterentwicklungen des bekannten Prinzips der widerstandsbeheizten Metallverdampfung<sup>2,3,26</sup>. Für Folgereaktionen im Temperaturbereich von  $-100^{\circ}\text{C}$  bis  $0^{\circ}\text{C}$  wurden sie mit einem Kryomaten gekoppelt und mit einem Magnetrührer versehen. Alle Arbeiten wurden unter Inertgas ausgeführt, Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren getrocknet und mit Stickstoff gesättigt. NMR-Messungen: Varian EM 360, Varian XL 100 und Bruker WP 300. Massenspektren: MAT-CH7. C,H,S-Analysen wurden im Haus durchgeführt.

*3,4-Diethyl-2,5-dihydro-2,5-dimethyl-1,2,5-thiadiborol* (Thiadiborolen, **2**) wurde nach Literaturvorschrift dargestellt<sup>27</sup>, alle anderen Chemikalien in Synthesequalität gekauft und nach Trocknung eingesetzt.

### $(\eta^6\text{-Toluol})(\eta^5\text{-thiadiborolen})\text{eisen}$ (**3b**)

(Beispiel für Reaktionen des Typs  $1 + 2 \rightarrow 3$ , Variante A, vgl. Tab.1): 3.0 g (53 mmol) Fe werden bei  $10^{-2}$  Pa mit 173.4 g (1.88 mol) Toluol in 100 min bei  $-196^{\circ}\text{C}$  kokondensiert. Das dunkelbraune Kokondensat wird bei  $-100^{\circ}\text{C}$  mit einer Lösung von 2.0 g (12 mmol) **2** in 50 ml Toluol versetzt. Die Temp. wird langsam auf  $-60^{\circ}\text{C}$  angehoben und das Gemisch 1 h bei dieser Temp. gerührt. Es entsteht eine grüne Lösung. Bei  $-30^{\circ}\text{C}$  tritt ein Farbwechsel nach Rot auf, während ein Eisenspiegel gebildet wird. Danach wärmt man auf  $20^{\circ}\text{C}$  an, filtriert und zieht das Lösungsmittel i.Vak. ab. Das Produkt wird mit Petrolether aufgenommen, über Florisil chromatographiert und aus Petrolether ( $40/60^{\circ}\text{C}$ ) umkristallisiert (rote Nadeln). Ausb. 1.7 g (5.4 mmol, 45%, bezogen auf **2**). Schmp.  $43^{\circ}\text{C}$  (Zers.). – MS:  $m/z = 314$  (100%,  $\text{M}^+$ ); 222 (4.4%,  $[\text{M} - \text{Toluol}]^+$ ), 148 (39.4%,  $[\text{M} - 2]^+$ ).

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{B}_2\text{FeS}$  (313.9) Ber. C 57.40 H 7.71 S 10.21 Gef. C 57.21 H 7.89 S 9.96

$(\eta^6\text{-Benzol})\text{bis}(\eta^2\text{-ethen})\text{eisen}$  (**4c**): 80 g (1.02 mol) Benzol in 600 g Methylcyclohexan werden mit 4.6 g (82 mmol) Fe bei  $10^{-2}$  Pa und  $-196^{\circ}\text{C}$  in 120 min kokondensiert. Der Reaktor wird mit ca. 1 mol Ethen belüftet und langsam unter Rühren angewärmt. Das zunächst braune, danach orangefarbene Reaktionsgemisch wird bei  $-30^{\circ}\text{C}$  dem Reaktor entnommen. Einzelne orangefarbene Kristalle bleiben an den Wänden haften. Diese Lösung wird unter Ethen bei  $-78^{\circ}\text{C}$  gelagert und dient als Ausgangsmaterial.

*Darstellung von  $(\eta^6\text{-Benzol})(\eta^5\text{-thiadiborolen})\text{eisen}$  (**3c**)* (Variante B): 200 ml der obigen Lösung von **4c** werden bei  $-50^{\circ}\text{C}$  mit 500 mg (3 mmol) **2** versetzt und bei langsam steigender Temp. 2 h gerührt. Das Lösungsmittel wird bei  $20^{\circ}\text{C}$  i.Vak. entfernt, die Substanz bei  $70^{\circ}\text{C}/10^{-1}$  Pa sublimiert und aus Petrolether ( $40/60^{\circ}\text{C}$ ) umkristallisiert (rote Stäbchen). Ausb. 60 mg (0.2 mmol, 6.7%, bezogen auf **2**). Schmp.  $90^{\circ}\text{C}$  (Zers.). – MS:  $m/z = 300$  (100%,  $\text{M}^+$ ), 222 (20%,  $[\text{M} - \text{Benzol}]^+$ ), 134 (23%,  $[\text{M} - 2]^+$ ).

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{B}_2\text{FeS}$  (299.9) Ber. C 56.08 H 7.40 S 10.69 Gef. C 56.17 H 7.56 S 9.83

*Darstellung des Komplexanions **3b**<sup>-</sup>*: 70 mg (1.79 mmol) **K** werden i.Vak. erhitzt und als Spiegel in einem Kolben präpariert. 560 mg (1.79 mmol) **3b** in 20 ml THF werden bei  $20^{\circ}\text{C}$  zugegeben und gerührt. Das Kalium wird innerhalb von 24 h quantitativ verbraucht, die Farbe ändert sich von Rot über Grün nach tief Braunrot. Im ESR-Spektrum wird ein intensives Signal bei  $g = 2.030$  beobachtet, die Intensität bleibt über Wochen unverändert.

**Reaktion von  $3b^-$  mit  $MnBr_2 \cdot DME$ :** Eine Lösung von 230 mg (0,7 mmol)  $3b^-$  in 20 ml THF wird mit 135 mg (0,4 mmol)  $MnBr_2 \cdot DME$  in 30 ml THF tropfenweise versetzt und bei 20°C gerührt. Nach 16 h wird die rote Lösung abfiltriert. 180 mg  $3b$  (78%) werden isoliert. Der Niederschlag enthält metallisches Mangan und Kaliumbromid. Die Reaktionen von  $3b^-$  mit den THF-Addukten von  $ZnCl_2$ ,  $FeCl_2$  und  $CrCl_2$  verlaufen in der gleichen Art und Weise.

**Reaktion von  $3b$  mit Chromatomen:** 2,5 g (8 mmol)  $3b$  werden in 100 ml Methylcyclohexan vorgelegt. In diese Lösung wird in einem rotierenden Metallatomverdampfer bei  $-100^\circ C / 10^{-1}$  Pa 200 mg (3,8 mmol) Chrom einkondensiert. Die Farbe wechselt während der Reaktion von Rot nach Tiefgrün. Beim Anwärmen schlägt die Farbe bei  $-30^\circ C$  wieder nach Rot um und metallisches Chrom scheidet sich ab. 2,0 g (6,4 mmol, 80%)  $3b$  werden isoliert.

#### Kristallstruktur von $3c^*$

Die Kristalle von  $3c$  wurden unter Stickstoff-Atmosphäre in Lindemann-Kapillaren abgefüllt. Die Intensitätsmessungen wurden mit einem STOE-Weissenberg-Diffraktometer ( $\omega$ -scan, Mo- $K_2$ -Strahlung) im Bereich  $6^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$  durchgeführt. Die Meßgeschwindigkeit betrug  $1.2^\circ \text{ min}^{-1}$  mit einer variablen Scan-Breite, die sich nach der Formel  $\Delta\omega = A + B \sin \mu / \tan \theta'$  ergab ( $A = 1.8^\circ$ ,  $B = 0.7^\circ$ ). Die Rotationsachse fiel mit der  $a$ -Achse des Kristalls (Abmessungen  $0.7 \times 0.5 \times 0.1$  mm) zusammen. Eine Absorptionskorrektur der Intensitäten wurde vorgenommen ( $\mu = 10.8 \text{ cm}^{-1}$ ,  $0.6 \leq T \leq 0.9$ ). Von den 2320 unabhängigen gemessenen Reflexen wurden 412 als nicht beobachtet eingestuft ( $I \leq \sigma_I$ ). Die Lage des Eisenatoms ergab sich aus einer Patterson-Synthese, die übrigen Nichtwasserstoffatome ließen sich in einer Differenz-Fourier-Synthese lokalisieren. Wasserstoffatome wurden in den berechneten Lagen eingegeben, aber nicht verfeinert. Die Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome mit anisotropen Temperaturfaktoren ergab die  $R$ -Werte  $R = 0.051$ ,  $R_w = 0.039$  ( $W = \sigma_F^{-2}$ ).

\* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50993, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

<sup>1)</sup> Zugleich 16. Mitteil. über Diborylethenverbindungen als Liganden in Metallkomplexen. 15. Mitteil.: W. Siebert, M. El-Din M. El-Essawi, R. Full und J. Heck, Z. Naturforsch., Teil B **40**, 458 (1985).

<sup>2)</sup> P. L. Timms, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1969**, 1033.

<sup>3)</sup> K. J. Klabunde, "Chemistry of Free Atoms and Particles", Academic Press, New York 1980; J. R. Blackborrow und D. Young, "Metal Vapour Synthesis in Organometallic Chemistry", Springer Verlag, Heidelberg 1979; M. Moskovits und G. A. Ozin, "Cryochemistry", Wiley-Interscience, New York 1976; S. Craddock und A. J. Hinchcliffe, "Matrix Isolation", Cambridge University Press, London 1975.

<sup>4)</sup> D. L. William-Smith, L. R. Wolf und P. S. Skell, J. Am. Chem. Soc. **94**, 4042 (1972).

<sup>5)</sup> R. Middleton, J. R. Hull, S. R. Simpson, C. H. Tomlinson und P. L. Timms, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1973**, 120.

<sup>6)</sup> S. D. Ittel und C. A. Tolman, J. Organomet. Chem. **172**, C 47 (1979); S. D. Ittel und C. A. Tolman, Organometallics **1**, 1432 (1982).

<sup>7)</sup> L. K. Beard jr., M. P. Silvov und P. S. Skell, J. Organomet. Chem. **209**, 245 (1981).

<sup>8)</sup> L. J. Radonovich, M. W. Eyring, T. J. Groshens und K. J. Klabunde, J. Am. Chem. Soc. **104**, 2816 (1982).

<sup>9)</sup> S. F. Parker und C. H. F. Peden, J. Organometal. Chem. **272**, 411 (1984).

<sup>10)</sup> E. O. Fischer und F. Röhrscheid, Z. Naturforsch., Teil B **17**, 4 (1962).

<sup>11)</sup> E. O. Fischer und Ch. Elschenbroich, Chem. Ber. **103**, 162 (1970); G. Huttner und S. Lange, Acta Crystallogr. Sect. B, **28**, 2049 (1972).

<sup>12)</sup> W. Siebert, Adv. Organomet. Chem. **18**, 301 (1980); W. Siebert in „Transition Metal Chemistry“, A. Müller, E. Diemann, Eds. Verlag Chemie 157, Weinheim 1981.



- <sup>13</sup> *K. Wade*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 792; *K. Wade*, *Adv. Inorg. Radiochem.* **18**, 1 (1976).
- <sup>14</sup> *M. Böhm*, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **85**, 755 (1981); *M. C. Böhm*, *Z. Naturforsch., Teil A* **39**, 223 (1984).
- <sup>15</sup> *B. Asgarouladi*, *R. Full*, *K.-J. Schaper* und *W. Siebert*, *Chem. Ber.* **107**, 34 (1974); *W. Siebert*, *G. Augustin*, *R. Full*, *C. Krüger* und *Y.-H. Tsay*, *Angew. Chem.* **87**, 286 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 262 (1975).
- <sup>16</sup> *W. Siebert*, *R. Full*, *J. Edwin*, *K. Kinberger* und *C. Krüger*, *J. Organomet. Chem.* **131**, 1 (1977).
- <sup>17</sup> *Ch. Elschenbroich* und *F. Gerson*, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 3556 (1975).
- <sup>18</sup> *U. Zenneck*, *W. Richtering*, *L. Suber* und *W. Siebert*, in Vorbereitung.
- <sup>19</sup> *W. Siebert*, *C. Böhle* und *C. Krüger*, *Angew. Chem.* **92**, 758 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 746 (1980); *W. Siebert*, *W. Rothermel*, *C. Böhle*, *C. Krüger*, *Y.-H. Tsay* und *D. J. Brauer*, *Angew. Chem.* **91**, 1014 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 949 (1979); *W. Siebert*, *C. Böhle*, *C. Krüger* und *Y.-H. Tsay*, *Angew. Chem.* **90**, 558 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 527 (1978).
- <sup>20</sup> *W. Siebert*, *J. Edwin*, *H. Wadepohl* und *H. Pritzkow*, *Angew. Chem.* **94**, 148 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 149 (1982).
- <sup>21</sup> *M. P. Garcia*, *M. Green*, *F. G. A. Stone*, *R. G. Sommerville* und *A. J. Welch*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 871.
- <sup>22</sup> *R. P. Micciche* und *L. G. Sneddon*, *Organometallics* **2**, 674 (1983).
- <sup>23</sup> *U. Zenneck* und *W. Frank*, in Vorbereitung.
- <sup>24</sup> *W. Siebert* und *W. Rothermel*, *Angew. Chem.* **89**, 346 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 333 (1977); *W. Siebert*, *T. Renk*, *K. Kinberger*, *M. Bochmann* und *C. Krüger*, *Angew. Chem.* **88**, 850 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 779 (1976); *W. Siebert* und *K. Kinberger*, *Angew. Chem.* **88**, 451 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 434 (1976).
- <sup>25</sup> *M. El-Din M. El-Essawi*, Dissertation, Univ. Marburg 1978.
- <sup>26</sup> *P. L. Timms* und *T. W. Turney*, *Adv. Metallorg. Chem.* **15**, 53 (1977).
- <sup>27</sup> *W. Siebert*, *R. Full*, *J. Edwin* und *K. Kinberger*, *Chem. Ber.* **111**, 823 (1978).

[180/85]