

Synthese, Reaktivität und Ligandeigenschaften von 1,4-Dihydro-1,4-diboranaphthalin- und 2,3-Benzo-1,4-dihydro-1,4-diborafulven-Derivaten

Achim Feßenbecker, Hartmut Schulz, Hans Pritzkow und Walter Siebert*

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

Eingegangen am 2. Mai 1990

Key Words: 1,4-Diboranaphthalenes, 1,4-dihydro- / 2,3-Benzo-1,4-diborafulvenes, 1,4-dihydro- / Iron complexes

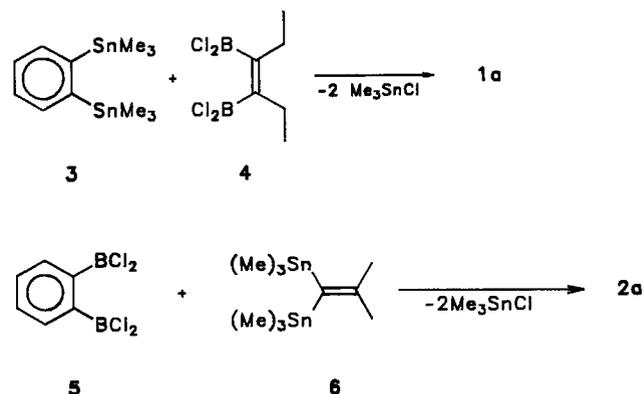
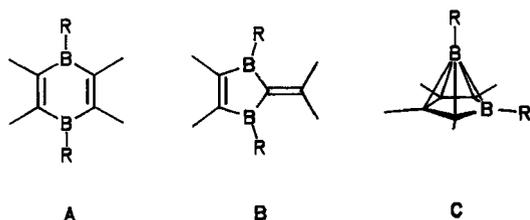
Synthesis, Reactivity, and Ligand Properties of 1,4-Dihydro-1,4-diboranaphthalene and 2,3-Benzo-1,4-dihydro-1,4-diborafulvene Derivatives

The chlorine derivative **1a** of 1,4-dihydro-1,4-diboranaphthalene and **2a** of 2,3-benzo-1,4-dihydro-1,4-diborafulvene are obtained by treating 1,2-bis(trimethylstannyl)benzene (**3**) with (EtC₂BCl₂)₂ (**4**) and 1,2-bis(dichloroboryl)benzene (**5**) with 1,1-bis(trimethylstannyl)-2-methyl-1-propene (**6**), respectively.

The dimethyl derivatives **1b** and **2b** react with the Fe(CO)₅ complex fragment to yield the iron complexes **7b** and **8b**, in which the iron is bound to the heterocycle of **1b** and **2b**, respectively. The X-ray structure analyses of **7b**, **8b**, and **2b** are described.

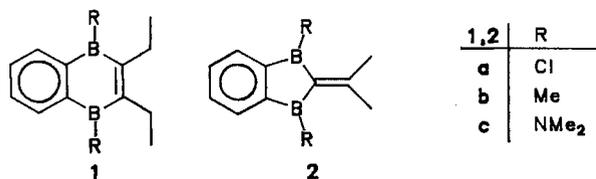
1,4-Diboracyclohexadiene **A** sind für R = F¹⁾, Ferrocenyl, OMe²⁾ sowie für R = Me in (R-B)₂(Bu-C)₄³⁾ bekannt, während bei R = Me, H Umlagerung zum Carboran **C** erfolgt⁴⁾. Eine Stabilisierung des methylsubstituierten Heterocyclus **A** (R = Me) gelingt jedoch im Komplex^{5,6)}. Das zu **A** isomere 1,4-Dihydro-1,4-diborafulven **B** (R = Me)⁷⁾ ist hingegen als freier Ligand isolierbar und zeigt eine wesentlich geringere Umlagerungstendenz, da hierbei eine C-C-Bindungsspaltung erfolgen muß.

unter Abspaltung von Me₃SnCl mit 79% Ausbeute zu **1a**. Bei der Umsetzung von *o*-Bis(dichloroboryl)benzol (**5**)¹⁰⁾ mit 2-Methyl-1,1-bis(trimethylstannyl)-1-propen (**6**)¹¹⁾ entsteht **2a** (80% Ausbeute).



Wir berichten hier über die Darstellung, Reaktivität und Ligandeigenschaften der 1,4-Dihydro-1,4-diboranaphthaline **1a-c** und der 2,3-Benzo-1,4-dihydro-1,4-diborafulvene **2a-c**. Durch Umsetzung von 14-VE-Metallkomplexfragmenten mit **1b** und **2b** entstehen Komplexe, in denen das Metall am heterocyclischen Ring koordiniert ist.

Die Methylderivate **1b** und **2b** lassen sich durch Umsetzung von **1a**, **2a** mit AlMe₃ mit ca. 70% Ausbeute herstellen. Gelbes **1b** wird destillativ gereinigt, **2b** wird sublimiert und aus Pentan umkristallisiert. Im Gegensatz zu den Monocyclen **A** und **B** lagern sich **1b** und **2b** nicht in das entsprechende Benzocarboran um, da die Reorganisation mit der Aufhebung des aromatischen 6- π -Systems des Benzorings verbunden wäre. Die Umsetzungen von **1a** und **2a** mit Me₃SiNMe₂ ergeben die Dimethylaminoderivate **1c** und **2c**. Die spektroskopischen Daten von **1a-c** und **2a-c** sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt.



Ergebnisse

Darstellung und Eigenschaften

Die Ringschlußreaktion zwischen *o*-Bis(trimethylstannyl)benzol (**3**)⁸⁾ und (Z)-3,4-Bis(dichloroboryl)-3-hexen (**4**)⁹⁾ führt

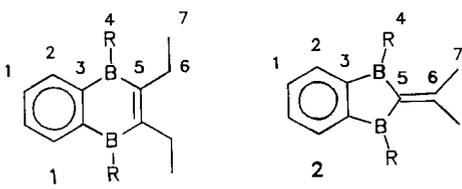
Durch den -I/+M-Effekt der Boratome in den Heterocyclen verschieben sich sowohl die ¹H- als auch die ¹³C-NMR-Signale des Benzorings zu niedrigerem Feld gegenüber Benzol. Insbesondere erfahren die Signale der *ipso*-C-Atome in **1a,b** und **2a,b** aufgrund der Lewis-Acidität der Boratome bei den Substituenten R = Me, Cl eine Tieffeld-

Tab. 1. ¹H- und ¹¹B-NMR-Daten^{a)} von **1a–c**, **2a–c** und **7b**, **8b**

| | H/H' Aryl | B-R | Et CMe ₂ | δ ¹¹ B |
|-----------|---------------|----------|------------------------|-------------------|
| 1a | 7.97–7.94 (m) | – | 2.45 (q) | 62 |
| | 7.12–7.09 (m) | | 0.93 (t) | |
| 1b | 7.81–7.76 (m) | 1.10 (s) | 2.44 (q) | 69.5 |
| | 7.29–7.25 (m) | | 0.99 (t) | |
| 1c | 7.56–7.50 (m) | 2.76 (s) | 2.39 (q) | 41 |
| | 7.27–7.20 (m) | 2.67 (s) | 1.04 (t) | |
| 2a | 7.78–7.74 (m) | – | 2.24 (s) | 63 |
| | 7.26–7.22 (m) | | | |
| 2b | 7.84–7.80 (m) | 1.27 | 2.04 (s) | 70 |
| | 7.37–7.33 (m) | | | |
| 2c | 7.77–7.73 (m) | 2.87 (s) | 1.84 (s) | 40 |
| | 7.31–7.27 (m) | 2.82 (s) | | |
| 7b | 7.74–7.70 (m) | 1.29 (s) | 2.49–2.32 (m) | 27 |
| | 7.06–7.00 (m) | | 2.13–1.99 (m) | |
| 8b | | 1.07 (s) | 1.08 (t) | 28 |
| | | | 1.59 (s) | |

^{a)} δ gegen Me₄Si bzw. Et₂O–BF₃, Lösungsmittel C₆D₆.

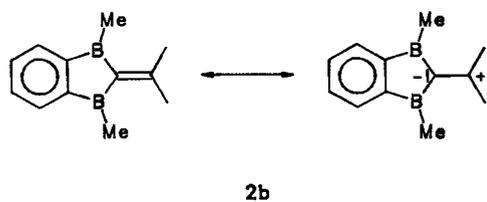
Tab. 2. ¹³C-NMR-Daten^{a)} von **1a–c** und **2a–c** sowie **7b** und **8b**



| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|-----------|-------|-------|----------|--------------|----------|-------|------|
| 1a | 133.3 | 135.3 | 141 (br) | | 164 (br) | 14.7 | 24.6 |
| 1b | 131.9 | 134.2 | 145 (br) | 7.8 (br) | 164 (br) | 15.0 | 24.5 |
| 1c | 125.9 | 129.9 | 148 (br) | 41.3 41.8 | 154 (br) | 14.4 | 24.4 |
| 2a | 131.1 | 133.9 | b) | – | b) | 172 | 27.9 |
| 2b | 132.6 | 135.8 | 150 (br) | 7.6 | 157 (br) | 172 | 27.7 |
| 2c | 127.9 | 130.5 | b) | 43.4 40.0 | 154 (br) | 137 | 27.3 |
| 7b | 131.6 | 134.3 | 117 (br) | –0.9 (br) | 119 (br) | 16.2 | 24.7 |
| | 211.1 | (CO) | | | | | |
| 8b | 131.7 | 129.3 | 128 (br) | –2 (br) | 115 (br) | 231.7 | 33.8 |
| | 215.1 | (CO) | | | | | |

^{a)} δ gegen Me₄Si, Lösungsmittel C₆D₆. – ^{b)} Nicht beobachtet, br = breit.

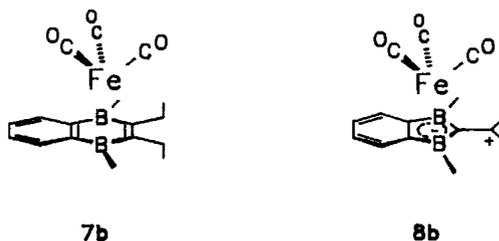
verschiebung um 15 ppm. Die beiden Methylgruppen der Dimethylaminoderivate **1c** und **2c** ergeben im ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum zwei Signale, was auf den partiellen Doppelbindungscharakter der B–N-Bindung und die damit eingeschränkte freie Drehbarkeit zurückzuführen ist. Auffällig ist die starke Entschirmung des C6-Atoms im ¹³C-NMR-Spektrum von **2a,b** (δ = 172). Daher kann für **2a,b** die



dipolare Grenzstruktur analog zum 1,4-Dihydro-1,4-diborafulven **B**⁷⁾ formuliert werden.

Komplexierung

Durch die gleichzeitige Anwesenheit von Donor- und Akzeptorfunktionen in den Methylderivaten eignen sich **1b** und **2b** als Liganden in Metallkomplexen. Die Umsetzungen mit (CO)₃Fe(C₈H₁₄)₂¹²⁾ in Hexan liefern die (CO)₃Fe-Komplexe **7b** und **8b**, in denen das Metallkomplexfragment jeweils über dem Heterocyclus sitzt. Analog zu der Komplexchemie von **A**^{5,6)} und **B**⁷⁾ fungieren **1b** und **2b** als 4e-Donoren. Die Tabellen 1 und 2 enthalten die NMR-spektroskopischen Daten von **7b** und **8b**. In den ¹¹B-NMR-Spektren wird eine Hochfeldverschiebung für die Komplexe um 40 ppm gegenüber den unkomplexierten Liganden (**1b**, **2b**) gefunden, hervorgerufen durch die Wechselwirkung besetzter d-Orbitale mit π-Orbitalen des Heterocyclus. Die Signale der an der Komplexierung beteiligten C-Atome sind im ¹³C-NMR-Spektrum ebenfalls zu höherem Feld verschoben, während das C6-Atom in **8b** (δ = 232) gegenüber dem freien Liganden (δ = 172) durch einen größeren Anteil der dipolaren Grenzstruktur stark entschirmt ist. Die aus den spektroskopischen Daten abgeleiteten Konstitutionen für **7b**, **8b** und **2b** werden durch Röntgenstrukturanalysen bestätigt.



Röntgenstrukturanalysen von **7b**, **8b** und **2b**

In **7b** (Abb. 1) ist das Eisenatom wie im (Toluol)eisen-(1,4-diboracyclohexadien)-Komplex (η⁶-C₇H₅)Fe(η⁶-C₄B₂Et₂Me₂H₂)¹³⁾ an den Heterocyclus η⁶-gebunden, sitzt aber nicht über dem Mittelpunkt des Rings, sondern ist um 0.1 Å in Richtung auf die Atome C2 und C3 verschoben. Dadurch werden die Abstände von Fe zu C2 und C3 erheblich kürzer

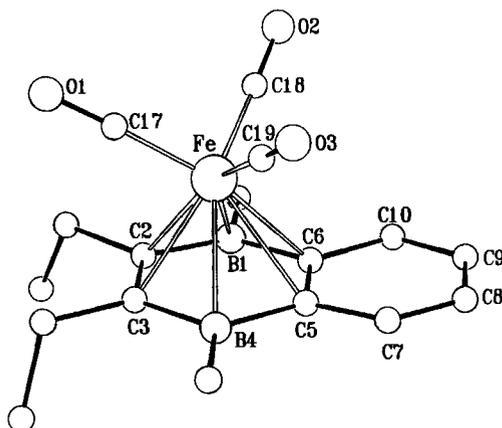


Abb. 1. Molekülstruktur von **7b**

als zu C5 und C6. Alle Fe–C-Abstände sind länger als in vergleichbaren Verbindungen, und der Abstand vom Eisenatom zur Ringebene ist in **7b** deutlich länger als im Toluolkomplex (1.70 vs. 1.59 Å). Die Boratome weichen nicht so stark von der Ringebene ab wie im Toluolkomplex oder wie in (Cyclopentadienyl)cobalt(1,4-diboracyclohexadien)-Komplexen¹⁴.

Für **8b** (Abb. 2) läßt sich nicht eindeutig sagen, ob das Eisenatom an das 1,4-Dihydro-1,4-diborafulven η^5 - oder η^6 -gebunden ist. Das vergleichbare Tetracarbonyl(1,4-dihydro-1,4-diborafulven)molybdän⁷ haben wir als η^6 -gebundenen Komplex beschrieben. In **8b** ist der Abstand Fe–C6 trotz des geringeren Atomradius' des Eisens länger als der Mo–C6-Abstand (2.71 Å). Die Winkelung des Rings entlang B1–B3 und an C2 (9.9 bzw. 12.4°) ist kleiner als im Mo-Komplex (20.1 bzw. 17.3°), sie läßt sich nur mit einer Bindung zwischen dem Eisen und der exocyclischen Doppelbindung erklären. Die Stärke dieser Wechselwirkung dürfte aber geringer sein als im Mo-Komplex.

In beiden Strukturen liegen die Abstände im Heterocyclus im erwarteten Bereich. Zwei der CO-Gruppen sind *trans*-ständig zu B–C-Bindungen, die dritte *trans*-ständig zu einer C=C-Bindung (C4–C5 in **7b**, C2–C6 in **8b**) angeordnet.

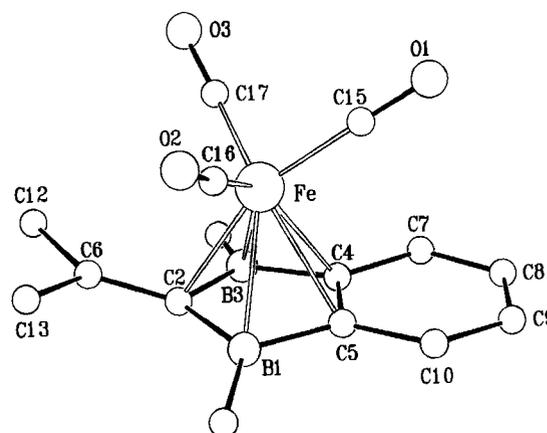


Abb. 2. Molekülstruktur von **8b**

Das Molekül **2b** (Abb. 3) hat eine kristallographisch bedingte zweizählige Achse durch C2 und C4. Das Ringsystem ist nahezu planar (maximale Abweichung 0.017 Å für das Boratom). Die Abstände liegen im erwarteten Bereich. Ein Vergleich mit dem komplexierten Molekül zeigt geringfügige Bindungsaufweitungen im Fünfring und für die exocyclische

Tab. 3. Daten zur Röntgenstrukturanalyse von **2b**, **7b** und **8b**

| | 2b | 7b | 8b |
|---|--|---|---|
| Formel | C ₁₂ H ₁₆ B ₂ | C ₁₇ H ₂₀ B ₂ FeO ₃ | C ₁₅ H ₁₆ B ₂ FeO ₃ |
| M | 181.88 | 349.81 | 321.76 |
| Kristallsystem | monoklin | monoklin | monoklin |
| Raumgruppe | C2/c | P2 ₁ /c | P2 ₁ /a |
| a [Å] | 14.260(12) | 11.948(5) | 8.235(3) |
| b [Å] | 11.195(10) | 9.076(4) | 22.941(8) |
| c [Å] | 7.785(7) | 16.360(8) | 9.188(3) |
| β [Å] | 116.77(6) | 102.79 (4) | 114.79 (2) |
| V [Å ³] | 1110 | 1730 | 1576 |
| Z | 4 | 4 | 4 |
| d _{calc} [g cm ⁻³] | 1.09 | 1.34 | 1.36 |
| Kristallgröße [mm] | 0.5x0.6x0.8 | 0.7x0.8x0.8 | 0.3x0.3x0.5 |
| 2θ _{max} | 60° | 60° | 50° |
| hkl-Bereich | ±20 15 10 | 17 13 ±24 | ±10 20 11 |
| gemessene Reflexe | 1454 | 5598 | 2793 |
| beobachtete Reflexe (I>2σ _I) | 1051 | 3681 | 1723 |
| μ(MoKα) [cm ⁻¹] | 0.28 | 8.24 | 9.02 |
| Transmission | | 0.21 - 0.25 | - |
| Verfeinerung | C,B anisotrop H isotrop | C,B,O,Fe anisotrop H isotrop | C,B,O,Fe anisotrop * |
| Zahl der Variablen | 97 | 288 | 207 |
| R, R _w | 0.059, 0.065 | 0.046, 0.054 | 0.053, 0.057 |
| Restelektronendichte [e Å ⁻³] | 0.2 | 0.5 | 0.4 |

* H-Atome in berechneten Lagen. CH₃-Gruppen als starre Gruppen; gemeinsame isotrope Temperaturfaktoren für H.

Doppelbindung, die aber teilweise im Bereich der Standardabweichungen liegen. Im Sechsring des freien Liganden sind die Abstände (abgesehen von der C3–C3'-Bindung, die durch die Wechselwirkung mit den Boratomen geschwächt ist) ungefähr gleich lang. In **8b** bilden die nicht an der Komplexierung beteiligten Atome (C7–C10) ein Diensystem, das man auch in **7b** und anderen Komplexen mit Benzoliganden, z. B. im Fe(CO)₃-Komplex des 1,3-Dihydro-1,3-dimethylbenzo[c][1,2,5]thiadiborols¹⁵, findet.

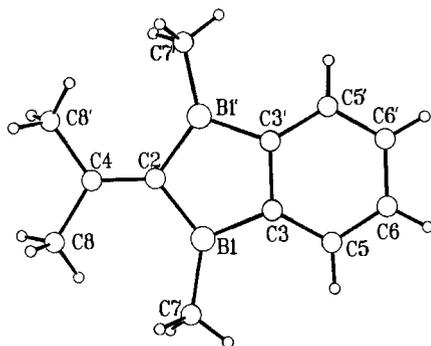


Abb. 3. Molekülstruktur von **2b**

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (SFB 247), dem *Land Baden-Württemberg*, dem *Fonds der Chemischen Industrie*, der *BASF AG* und der *Degussa AG* für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter nachgereinigtem Stickstoff durchgeführt. NMR: Geräte Bruker AC-200 und Jeol FX-90. – C,H-Analyse: Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg. Die Ausgangsverbindungen **3**⁸, **4**⁹, **5**¹⁰ und **6**¹¹ wurden nach Literaturvorschriften dargestellt.

1,4-Dichlor-2,3-diethyl-1,4-dihydro-1,4-diboranaphthalin (1a): Lösungen von 3.6 g (9.0 mmol) 1,2-Bis(trimethylstannyl)benzol (**3**)⁸ und 2.2 g (9.0 mmol) 3,4-Bis(dichlorboryl)-3-hexen (**4**)⁹ in jeweils 40 ml Toluol werden gleichzeitig innerhalb von 2 h zu 100 ml Toluol bei –20°C getropft. Danach wird die gelbe Lösung auf Raumtemp. erwärmt, Toluol und SnMe₃Cl werden i. Vak. entfernt, und der Rückstand wird aus Pentan umkristallisiert. Das Produkt fällt mit wenig Me₃SnCl aus, das i. Vak. (3 h) absublimiert. Ausb. 1.78 g (7.1 mmol, 79%) **1a**, Schmp. 30–32°C.

2,3-Diethyl-1,4-dihydro-1,4-dimethyl-1,4-diboranaphthalin (1b): Zu 1.95 g (7.8 mmol) **1a** in 30 ml Pentan wird innerhalb von 2 h bei –40°C eine Lösung von 0.37 g (5.2 mmol) AlMe₃ in 50 ml Pentan getropft. Nachdem sich die Reaktionsmischung auf Raumtemp. erwärmt hat, wird Pentan bei ca. 10 Torr entfernt. Der Rückstand wird nochmals in 40 ml Pentan aufgenommen und das AlCl₃ abfiltriert. Pentan wird erneut entfernt und das gelbe, ölige Rohprodukt bei 60°C/10^{–2} Torr destilliert. Ausb. 1.12 g (5.3 mmol, 69%) **1b**. (Wegen extremer Sauerstoff-Empfindlichkeit keine korrekte Analyse).

1,4-Bis(dimethylamino)-2,3-diethyl-1,4-dihydro-1,4-diboranaphthalin (1c): Eine Lösung von 1.1 g (9.4 mmol) Me₃SiNMe₂ in 30 ml Pentan wird bei 0°C langsam zu 0.85 g (3.4 mmol) **1a** in 40 ml Pentan getropft. Danach wird 2 h unter Rückfluß erhitzt, Pentan und entstandenes Me₃SiCl werden i. Vak. entfernt, und das Roh-

produkt wird aus CH₂Cl₂ umkristallisiert. Ausb. 0.60 g (2.2 mmol, 65%), Schmp. 88°C.

C₁₆H₂₆B₂N₂ (268.0) Ber. C 71.70 H 9.78 Gef. C 71.32 H 9.71

2,3-Benzo-1,4-dichlor-1,4-dihydro-6,6-dimethyl-1,4-diborafulven (2a): Zu 2.0 g (8.3 mmol) 1,2-Bis(dichlorboryl)benzol (**5**)¹⁰ in 200 ml Toluol wird bei –20°C eine Lösung von 3.2 g (8.3 mmol) 2-Methyl-1,1-bis(trimethylstannyl)-1-propen (**6**)¹¹ in 40 ml Toluol innerhalb von 2 h getropft. Man rührt bei Raumtemp. weitere 2 h, entfernt Toluol sowie entstandenes Me₃SnCl i. Vak. und sublimiert das schwachgelbe Produkt bei 70°C/0.01 Torr. Ausb. 1.9 g (6.6 mmol, 80%), Schmp. 118°C. – MS-FD: m/z (%) = 222 (100) [M⁺].

C₁₀H₁₀B₂Cl₂ (222.6) Ber. C 53.95 H 4.53 Gef. C 54.35 H 4.75

2,3-Benzo-1,4-dihydro-1,4,6,6-tetramethyl-1,4-diborafulven (2b): Eine Lösung von 2.9 g (13 mmol) **2a** in 60 ml Pentan wird auf

Tab. 4. Atomparameter für **2b**

| ATOM | X | Y | Z | \bar{U} *) |
|------|-------------|--------------|------------|--------------|
| B1 | 0.40965(14) | -0.04223(17) | 0.2392(3) | 0.039 |
| C2 | 0.500 | 0.04309(19) | 0.250 | 0.043 |
| C3 | 0.55140(12) | -0.17285(13) | 0.2581(2) | 0.044 |
| C4 | 0.500 | 0.1644(2) | 0.250 | 0.056 |
| C5 | 0.60100(16) | -0.28182(17) | 0.2659(3) | 0.055 |
| C6 | 0.55016(18) | -0.38785(18) | 0.2582(3) | 0.081 |
| C7 | 0.29977(16) | -0.0156(2) | 0.2302(4) | 0.048 |
| C8 | 0.5923(2) | 0.2392(2) | 0.2737(4) | 0.077 |
| H1 | 0.3300(18) | -0.2852(19) | 0.221(3) | 0.073 |
| H2 | 0.4173(18) | -0.463(2) | 0.234(3) | 0.090 |
| H3 | 0.250(2) | 0.025(3) | 0.112(4) | 0.108 |
| H4 | 0.305(2) | 0.041(3) | 0.330(4) | 0.101 |
| H5 | 0.268(3) | -0.083(3) | 0.263(5) | 0.138 |
| H6 | 0.600(2) | 0.303(3) | 0.354(5) | 0.129 |
| H7 | 0.578(3) | 0.278(3) | 0.160(6) | 0.149 |
| H8 | 0.663(3) | 0.198(3) | 0.356(5) | 0.138 |

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

Tab. 5. Atomparameter für **7b**

| ATOM | X | Y | Z | \bar{U} *) |
|------|--------------|-------------|-------------|--------------|
| Fe | 0.18894(3) | 0.02343(3) | 0.35147(2) | 0.043 |
| B1 | 0.3574(2) | -0.0963(3) | 0.34559(15) | 0.050 |
| C2 | 0.26140(19) | -0.1982(2) | 0.36090(12) | 0.046 |
| C3 | 0.20897(18) | -0.1760(2) | 0.43040(12) | 0.045 |
| B4 | 0.2407(2) | -0.0451(3) | 0.49009(15) | 0.047 |
| C5 | 0.33148(19) | 0.0650(2) | 0.47126(13) | 0.045 |
| C6 | 0.38562(19) | 0.0406(2) | 0.40250(14) | 0.048 |
| C7 | 0.3613(2) | 0.1966(3) | 0.51966(16) | 0.062 |
| C8 | 0.4412(3) | 0.2922(3) | 0.50391(19) | 0.075 |
| C9 | 0.4931(2) | 0.2685(3) | 0.4367(2) | 0.077 |
| C10 | 0.4653(2) | 0.1499(3) | 0.38752(17) | 0.066 |
| C11 | 0.4229(3) | -0.1256(4) | 0.27227(18) | 0.081 |
| C12 | 0.2222(2) | -0.3228(3) | 0.29899(15) | 0.064 |
| C13 | 0.2948(3) | -0.4605(3) | 0.3225(2) | 0.077 |
| C14 | 0.1183(2) | -0.2827(3) | 0.44778(16) | 0.063 |
| C15 | 0.1701(3) | -0.3889(3) | 0.5175(2) | 0.079 |
| C16 | 0.1834(3) | -0.0167(3) | 0.56749(17) | 0.074 |
| C17 | 0.0563(2) | -0.0542(3) | 0.30303(17) | 0.062 |
| O1 | -0.02842(18) | -0.1092(3) | 0.27209(15) | 0.093 |
| C18 | 0.2156(3) | 0.1017(3) | 0.25659(15) | 0.066 |
| O2 | 0.2283(2) | 0.1529(3) | 0.19594(13) | 0.104 |
| C19 | 0.1213(2) | 0.1766(3) | 0.39072(15) | 0.056 |
| O3 | 0.07753(19) | 0.2740(2) | 0.41385(14) | 0.084 |

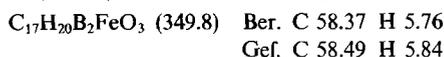
*) Siehe Tab. 4.

1,4-Diboranaphthalin- und 2,3-Benzo-1,4-diborafulven-Derivate

–40°C abgekühlt. Während 1 h wird die Lösung von 0.63 g (8.7 mmol) AlMe₃ in 20 ml Pentan zugetropft. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird noch 0.5 h gerührt, bevor Pentan abdestilliert und aus dem Rückstand bei 55°C/0.01 Torr (Ölbadtemp.) **2b** sublimiert wird. Ausb. 1.7 g (9.4 mmol, 72%), Schmp. 82°C (gelbliche Nadeln, aus Pentan). (Wegen extremer Sauerstoff-Empfindlichkeit keine korrekte Analyse.)

2,3-Benzo-1,4-bis(dimethylamino)-1,4-dihydro-6,6-dimethyl-1,4-diborafulven (2c): Eine Lösung von 0.40 g (1.7 mmol) **2a** und 0.41 g (3.5 mmol) Me₃SiNMe₂ in 30 ml Hexan wird 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile i. Vak. bei Raumtemp. wird **2c** bei 60°C/0.01 Torr Ölbadtemp. destilliert. Ausb. 0.35 g (1.4 mmol, 81%). – MS-EI: *m/z* (%) = 240 (86) [M⁺]; 225 (26) [M⁺ – CH₃].

Tricarbonyl(η⁶-2,3-diethyl-1,4-dihydro-1,4-dimethyl-1,4-diboranaphthalin)eisen (7b): Zu einer Lösung von 0.41 g (1.15 mmol) (CO)₃Fe(C₈H₁₄)₂¹² und 2.5 ml Cycloocten in 20 ml Pentan werden bei Raumtemp. 0.26 g (1.25 mmol) **1b** gegeben, wobei die Lösung sich sofort rot färbt. Es wird noch 3 h gerührt, dann werden Pentan und Cycloocten i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird in ca. 2 ml Hexan gelöst und an SiO₂/Hexan chromatographiert. Man erhält eine rote Fraktion, aus der sich oktaedrische Kristalle abscheiden. Ausb. 0.30 g (0.86 mmol, 69%), Schmp. 75°C. – MS-EI: *m/z* (%) = 350 (17) [M⁺], 322 (26) [M⁺ – CO], 266 (100) [M⁺ – 3 CO]. – IR (Hexan): ν_{CO} = 2053 cm⁻¹ (s), 2001 (s), 1993 (s).



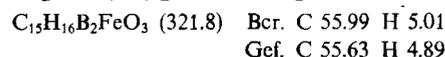
(η⁵-2,3-Benzo-1,4-dihydro-1,4,6,6-tetramethyl-1,4-diborafulven)-tricarbonyleisen (8b): 0.25 g (1.1 mmol) **2b** werden in 20 ml Hexan und 2.5 ml Cycloocten gelöst. Bei Raumtemp. werden 0.40 g (1.1 mmol) (CO)₃Fe(C₈H₁₄)₂¹² in Substanz zugegeben, wobei ein sofortiger Farbumschlag von schwachgelb nach orangerot beobachtet wird. Man rührt 2 h bei Raumtemp., entfernt alle flüchtigen Bestandteile i. Vak. und nimmt den bräunlichen Rückstand in Hexan auf. Chromatographie an SiO₂/Hexan ergibt eine rote Fraktion, aus der sich Kristalle abscheiden. Ausb. 0.20 g (0.6 mmol, 56%), Schmp. 81°C. – IR (Hexan): ν_{CO} = 2033 cm⁻¹ (s), 1976 (s), 1960 (s). –

Tab. 6. Atomparameter für **8b**

| ATOM | X | Y | Z | U [*] |
|------|------------|------------|------------|----------------|
| Fe1 | 0.07421(9) | 0.08928(3) | 0.28022(8) | 0.047 |
| B1 | 0.0312(9) | 0.1793(3) | 0.1707(8) | 0.065 |
| C2 | -0.1437(6) | 0.1436(2) | 0.1396(6) | 0.056 |
| B3 | -0.1558(8) | 0.1362(3) | 0.3080(8) | 0.061 |
| C4 | 0.0249(7) | 0.1580(2) | 0.4289(6) | 0.053 |
| C5 | 0.1305(7) | 0.1824(2) | 0.3541(6) | 0.057 |
| C6 | -0.2415(7) | 0.1120(3) | 0.0041(7) | 0.070 |
| C7 | 0.0973(8) | 0.1580(3) | 0.6015(7) | 0.067 |
| C8 | 0.2566(9) | 0.1837(3) | 0.6889(7) | 0.080 |
| C9 | 0.3598(9) | 0.2085(3) | 0.6144(8) | 0.086 |
| C10 | 0.2997(8) | 0.2070(3) | 0.4532(8) | 0.074 |
| C11 | 0.0968(11) | 0.2131(4) | 0.0526(9) | 0.109 |
| C12 | -0.3972(8) | 0.0741(3) | -0.0164(8) | 0.098 |
| C13 | -0.2123(9) | 0.1143(4) | -0.1472(7) | 0.111 |
| C14 | -0.3165(9) | 0.1161(4) | 0.3514(9) | 0.105 |
| C15 | 0.2721(8) | 0.0676(3) | 0.4416(7) | 0.060 |
| O1 | 0.4030(6) | 0.0538(2) | 0.5469(5) | 0.091 |
| C16 | 0.1633(7) | 0.0762(3) | 0.1381(7) | 0.068 |
| O2 | 0.2201(6) | 0.0642(3) | 0.0478(5) | 0.116 |
| C17 | -0.0432(7) | 0.0268(3) | 0.2974(6) | 0.062 |
| O3 | -0.1146(6) | -0.0162(2) | 0.3028(5) | 0.095 |

* Siche Tab. 4.

MS-EI: *m/z* (%) = 322 (11) [M⁺], 294 (17) [M⁺ – CO], 266 (48) [M⁺ – 2 CO], 238 (110) [M⁺ – 3 CO].



Röntgenstrukturanalysen von 2b, 7b und 8b: Einzelheiten sind in Tab. 3 zusammengefaßt. Die Intensitäten wurden mit einem Vierkreisdiffraktometer (Mo-K_α-Strahlung, Graphitmonochromator, ω-Scan) gemessen. Tab. 4–6 enthalten die Atomparameter, Tab. 7–9 ausgewählte Abstände und Winkel. Alle Rechnungen wurden mit den Programmen SHELX 76 und SHELXS 86¹⁶ durchgeführt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54753, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 7. Abstände [Å] und Winkel [°] für **2b**

| | | | | | |
|-----------|----------|-----------|----------|-----------|----------|
| B1–C2 | 1.575(2) | C3–C3' | 1.414(3) | C5–C6 | 1.378(3) |
| B1–C3 | 1.561(2) | C3–C5 | 1.398(2) | C6–C6' | 1.378(5) |
| C2–C4 | 1.358(3) | | | | |
| C3–B1–C2 | 106.8(1) | B1–C3–C3' | 110.5(2) | C6–C5–C3 | 120.3(1) |
| B1–C2–B1' | 105.4(1) | C5–C3–B1 | 130.3(3) | C5–C6–C6' | 120.5(2) |
| C4–C2–B1 | 127.3(1) | C5–C3–C3' | 119.2(3) | | |

Tab. 8. Abstände [Å] und Winkel [°] für **7b**

| | | | | | |
|------------|----------|-----------|----------|------------|----------|
| Fe1–B1 | 2.308(3) | Fe1–C19 | 1.797(3) | C6–C10 | 1.433(4) |
| Fe1–C2 | 2.182(2) | B1–C2 | 1.537(4) | C7–C8 | 1.356(4) |
| Fe1–C3 | 2.206(2) | B1–C6 | 1.544(3) | C8–C9 | 1.393(5) |
| Fe1–B4 | 2.300(2) | C2–C3 | 1.429(3) | C9–C10 | 1.341(4) |
| Fe1–C5 | 2.325(2) | C3–B4 | 1.531(3) | C17–O1 | 1.142(3) |
| Fe1–C6 | 2.318(2) | B4–C5 | 1.555(4) | C18–O2 | 1.135(4) |
| Fe1–C17 | 1.755(3) | C5–C6 | 1.434(3) | C19–O3 | 1.133(3) |
| Fe1–C18 | 1.799(3) | C5–C7 | 1.434(3) | | |
| C17–Fe1–C5 | 149.9(1) | C3–C2–B1 | 121.3(1) | C8–C7–C5 | 121.8(2) |
| C17–Fe1–C6 | 158.7(1) | B4–C3–C2 | 121.8(2) | C9–C8–C7 | 120.4(2) |
| C18–Fe1–C3 | 144.3(1) | C5–B4–C3 | 117.2(2) | C1–C9–C8 | 120.2(2) |
| C18–Fe1–B4 | 153.8(1) | C6–C5–B4 | 120.8(1) | C9–C10–C6 | 122.6(2) |
| C19–Fe1–B1 | 147.6(1) | C7–C5–C6 | 117.5(2) | O1–C17–Fe1 | 177.8(2) |
| C19–Fe1–C2 | 153.0(1) | C5–C6–B1 | 121.4(2) | O2–C18–Fe1 | 177.4(2) |
| C6–B1–C2 | 117.2(2) | C10–C6–C5 | 117.4(2) | O3–C19–Fe1 | 178.6(2) |

Tab. 9. Abstände [Å] und Winkel [°] für **8b**

| | | | | | |
|------------|----------|----------|----------|------------|----------|
| Fe1–B1 | 2.260(6) | Fe1–C17 | 1.772(6) | C5–C10 | 1.423(7) |
| Fe1–C2 | 2.121(5) | B1–C2 | 1.575(8) | C7–C8 | 1.352(7) |
| Fe1–B3 | 2.284(6) | B1–C5 | 1.536(8) | C8–C9 | 1.415(8) |
| Fe1–C4 | 2.232(5) | C2–B3 | 1.600(7) | C9–C10 | 1.350(8) |
| Fe1–C5 | 2.231(5) | C2–C6 | 1.373(7) | C15–O1 | 1.150(6) |
| Fe1–C6 | 2.817(5) | B3–C4 | 1.521(8) | C16–O2 | 1.144(6) |
| Fe1–C15 | 1.754(6) | C4–C5 | 1.430(6) | C17–O3 | 1.160(6) |
| Fe1–C16 | 1.771(5) | C4–C7 | 1.441(7) | | |
| C15–Fe1–C2 | 158.5(2) | C6–C2–B1 | 125.7(4) | C9–C8–C7 | 121.2(5) |
| C15–Fe1–C6 | 173.4(2) | C6–C2–B3 | 124.7(4) | C10–C9–C8 | 120.1(5) |
| C16–Fe1–B3 | 141.4(2) | C4–B3–C2 | 103.5(4) | C9–C10–C5 | 121.4(5) |
| C16–Fe1–C4 | 144.0(2) | C5–C4–B3 | 112.6(4) | O1–C15–Fe1 | 179.2(5) |
| C17–Fe1–B1 | 142.1(2) | C7–C4–C5 | 118.3(4) | O2–C16–Fe1 | 175.8(5) |
| C17–Fe1–C5 | 143.0(2) | C4–C5–B1 | 111.0(4) | O3–C17–Fe1 | 175.2(5) |
| C5–B1–C2 | 104.4(4) | C1–C5–C4 | 118.5(5) | | |
| B3–C2–B1 | 107.7(4) | C8–C7–C4 | 120.3(5) | | |

CAS-Registry-Nummern

1a: 128113-33-7 / 1b: 128113-34-8 / 1c: 128113-35-9 / 2a: 128113-36-0 / 2b: 128113-37-1 / 2c: 128134-42-9 / 3: 14275-62-8 / 4: 128113-38-2 / 5: 107134-81-6 / 6: 103670-41-3 / 7b: 128134-43-0 / 8b: 128113-39-3 / AlMe₃: 75-24-1 / Me₃SiNMe₂: 2083-91-2 / (CO)₃Fe(C₈H₁₄)₂: 88657-71-0

- ¹⁾ P. L. Timms, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 4085.
- ²⁾ G. E. Herberich, B. Hessner, *J. Organomet. Chem.* **1** (1978) 36.
- ³⁾ S. M. van der Kerk, A. L. M. van Eekeren, G. J. M. van der Kerk, *J. Organomet. Chem.* **190** (1980) C8; S. M. van der Kerk, P. H. M. Budzelaar, A. L. M. Eekeren, G. J. M. van der Kerk, *Polyhedron* **3** (1984) 271.
- ⁴⁾ P. Binger, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 2675.
- ⁵⁾ G. E. Herberich, B. Hessner, S. Beswetherik, J. A. K. Howard, P. Woodward, *J. Organomet. Chem.* **192** (1980) 421; G. E. Herberich in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Bd. 1, S. 399f., Pergamon Press, Oxford 1982.
- ⁶⁾ K.-F. Wörner, W. Siebert, *Z. Naturforsch., Teil B*, **44** (1989) 1211.
- ⁷⁾ V. Schäfer, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.* **122** (1989) 401.
- ⁸⁾ H. G. Kuivila, K. R. Wursthorn, *J. Organomet. Chem.* **105** (1976) C6.
- ⁹⁾ W. Siebert, M. Hildenbrand, P. Hornbach, G. Karger, H. Pritzkow, *Z. Naturforsch., Teil B*, **44** (1989) 1179.
- ¹⁰⁾ D. Kaufmann, *Chem. Ber.* **120** (1987) 901.
- ¹¹⁾ T. N. Mitchell, W. Reimann, *Organometallics* **5** (1986) 1991.
- ¹²⁾ H. Fleckner, F.-W. Grevels, D. Hess, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 2027.
- ¹³⁾ J.-K. Uhm, *Dissertation*, Universität Heidelberg, 1987; K.-F. Wörner, J.-K. Uhm, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.* **123** (1990) 1239.
- ¹⁴⁾ J.-K. Uhm, D. Hu, U. Zenneck, H. Pritzkow, W. Siebert, *J. Korean Chem. Soc.*, Manuskript eingereicht.
- ¹⁵⁾ W. Siebert, G. Augustin, R. Full, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.* **87** (1975) 286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 262.
- ¹⁶⁾ G. M. Sheldrick, SHELX 76, *A Program for Crystal Structure Determination*, Cambridge 1976; SHELXS 86, Univ. Göttingen 1986.

[153/90]