

# 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

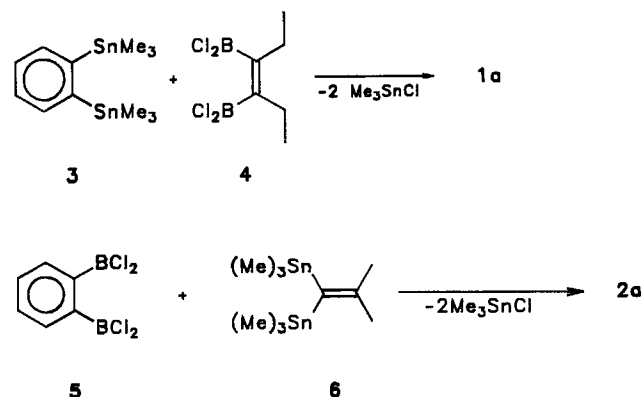
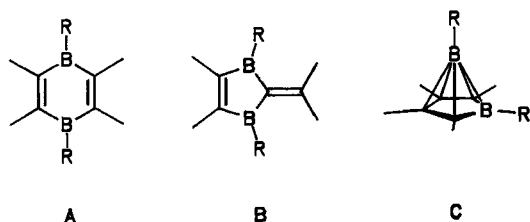
## Synthesis, Reactivity, and Ligand Properties of 1,4-Dihydro-1,4-diboranaphthalene and 2,3-Benzo-1,4-dihydro-1,4-diborafulvene Derivatives

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 (EtC<sub>2</sub>BCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (**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)<sub>5</sub> 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.

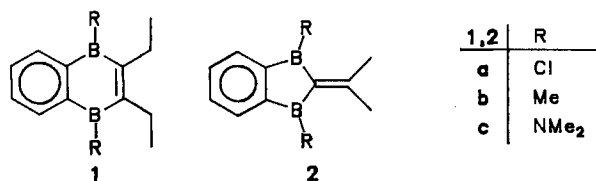
1,4-Diboracyclohexadiene **A** sind für R = F<sup>1)</sup>, Ferrocenyl, OMe<sup>2)</sup> sowie für R = Me in (R-B)<sub>2</sub>(Bu-C)<sub>4</sub><sup>3)</sup> bekannt, während bei R = Me, H Umlagerung zum Carboran **C** erfolgt<sup>4)</sup>. Eine Stabilisierung des methylsubstituierten Heterocyclus **A** (R = Me) gelingt jedoch im Komplex<sup>5,6)</sup>. Das zu **A** isomere 1,4-Dihydro-1,4-diborafulven **B** (R = Me)<sup>7)</sup> ist hingegen als freier Ligand isolierbar und zeigt eine wesentlich geringere Umlagerungstendenz, da hierbei eine C-C-Bindungsspaltung erfolgen muß.

unter Abspaltung von Me<sub>3</sub>SnCl mit 79% Ausbeute zu **1a**. Bei der Umsetzung von *o*-Bis(dichloroboryl)benzol (**5**)<sup>10)</sup> mit 2-Methyl-1,1-bis(trimethylstannyl)-1-propen (**6**)<sup>11)</sup> 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 AlMe<sub>3</sub> 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- $\pi$ -Systems des Benzorings verbunden wäre. Die Umsetzungen von **1a** und **2a** mit Me<sub>3</sub>SiNMe<sub>2</sub> 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**)<sup>8)</sup> und (*Z*)-3,4-Bis(dichloroboryl)-3-hexen (**4**)<sup>9)</sup> führt

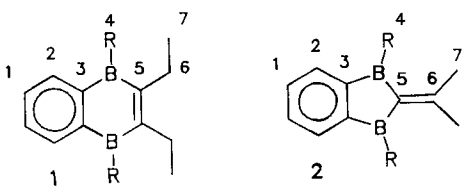
Durch den -I/+M-Effekt der Boratome in den Heterocyclen verschieben sich sowohl die <sup>1</sup>H- als auch die <sup>13</sup>C-NMR-Signale des Benzorings zu niedrigerem Feld gegenüber Benzol. Insbesondere erfahren die Signale der *ipso*-C-Atome in **1a,b** und **2a,b** aufgrund der Lewis-Acidität der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

Tab. 1. <sup>1</sup>H- und <sup>11</sup>B-NMR-Daten<sup>a)</sup> von **1a–c**, **2a–c** und **7b**, **8b**

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

<sup>a)</sup> δ gegen Me<sub>4</sub>Si bzw. Et<sub>2</sub>O–BF<sub>3</sub>, Lösungsmittel C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

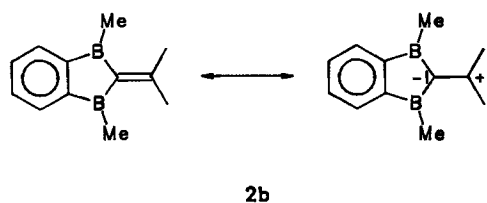
Tab. 2. <sup>13</sup>C-NMR-Daten<sup>a)</sup> von **1a–c** und **2a–c** sowie **7b** und **8b**



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

<sup>a)</sup> δ gegen Me<sub>4</sub>Si, Lösungsmittel C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>. – <sup>b)</sup> Nicht beobachtet, br = breit.

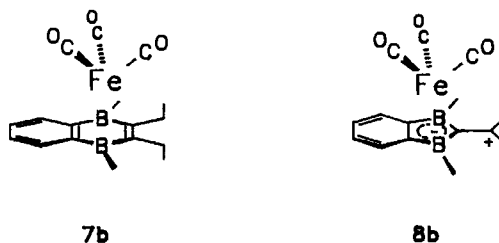
verschiebung um 15 ppm. Die beiden Methylgruppen der Dimethylaminoderivate **1c** und **2c** ergeben im <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zwei Signale, was auf den partiellen Doppelbindungscharakter der B–N-Bindung und die damit eingeschränkte freie Drehbarkeit zurückzuführen ist. Auffällig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



dipolare Grenzstruktur analog zum 1,4-Dihydro-1,4-diborafulven **B**<sup>7)</sup> 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)<sub>3</sub>Fe(C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>)<sub>2</sub><sup>12)</sup> in Hexan liefern die (CO)<sub>3</sub>Fe-Komplexe **7b** und **8b**, in denen das Metallkomplexfragment jeweils über dem Heterocyclus sitzt. Analog zu der Komplexchemie von **A**<sup>5,6)</sup> und **B**<sup>7)</sup> fungieren **1b** und **2b** als 4e-Donoren. Die Tabellen 1 und 2 enthalten die NMR-spektroskopischen Daten von **7b** und **8b**. In den <sup>11</sup>B-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 <sup>13</sup>C-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 (η<sup>6</sup>-C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>)Fe(η<sup>6</sup>-C<sub>4</sub>B<sub>2</sub>Et<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)<sup>13)</sup> an den Heterocyclus η<sup>6</sup>-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

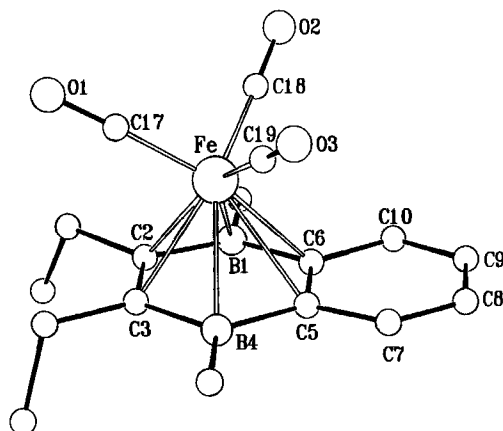
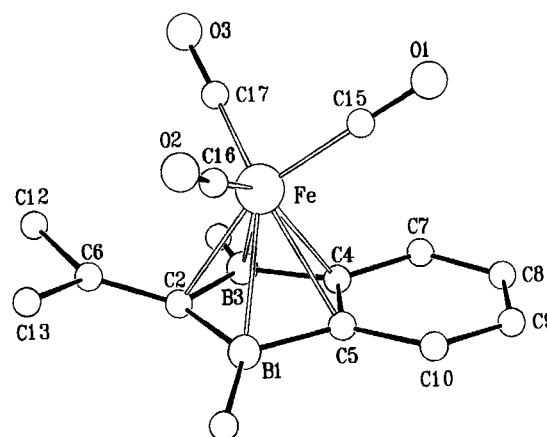


Abb. 1. Molekülstruktur von **7b**

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)-Komplexen<sup>14</sup>.

Für **8b** (Abb. 2) läßt sich nicht eindeutig sagen, ob das Eisenatom an das 1,4-Dihydro-1,4-diborafulven  $\eta^5$ - oder  $\eta^6$ -gebunden ist. Das vergleichbare Tetracarbonyl(1,4-dihydro-1,4-diborafulven)molybdän<sup>7</sup> haben wir als  $\eta^6$ -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**

	<b>2b</b>	<b>7b</b>	<b>8b</b>
Formel	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> B <sub>2</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> B <sub>2</sub> FeO <sub>3</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> B <sub>2</sub> FeO <sub>3</sub>
M	181.88	349.81	321.76
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	C2/c	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> /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 <sup>3</sup> ]	1110	1730	1576
Z	4	4	4
d <sub>calc</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	1.09	1.34	1.36
Kristallgröße [mm]	0.5x0.6x0.8	0.7x0.8x0.8	0.3x0.3x0.5
2θ <sub>max</sub>	60°	60°	50°
hkl-Bereich	±20 15 10	17 13 ±24	±10 20 11
gemessene Reflexe	1454	5598	2793
beobachtete Reflexe (I > 2σ <sub>I</sub> )	1051	3681	1723
μ(MoKα) [cm <sup>-1</sup> ]	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 <sub>w</sub>	0.059, 0.065	0.046, 0.054	0.053, 0.057
Restelektronendichte [e Å <sup>-3</sup> ]	0.2	0.5	0.4

\* H-Atome in berechneten Lagen. CH<sub>3</sub>-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)<sub>3</sub>-Komplex des 1,3-Dihydro-1,3-dimethylbenzo[c][1,2,5]thiadiborols<sup>15</sup>, findet.

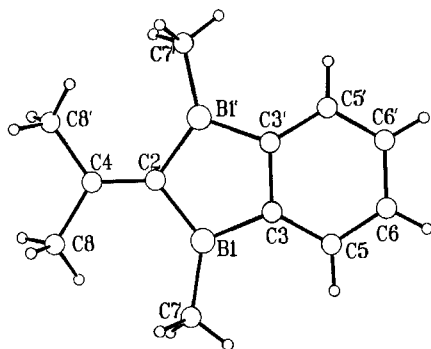


Abb. 3. Molekülstruktur von **2b**

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**<sup>8</sup>, **4**<sup>9</sup>, **5**<sup>10</sup> und **6**<sup>11</sup> 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**)<sup>8</sup> und 2.2 g (9.0 mmol) 3,4-Bis(dichlorboryl)-3-hexen (**4**)<sup>9</sup> 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 SnMe<sub>3</sub>Cl werden i. Vak. entfernt, und der Rückstand wird aus Pentan umkristallisiert. Das Produkt fällt mit wenig Me<sub>3</sub>SnCl 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) AlMe<sub>3</sub> 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 AlCl<sub>3</sub> abfiltriert. Pentan wird erneut entfernt und das gelbe, ölige Rohprodukt bei 60°C/10<sup>–2</sup> 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) Me<sub>3</sub>SiNMe<sub>2</sub> 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 Me<sub>3</sub>SiCl werden i. Vak. entfernt, und das Roh-

produkt wird aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> umkristallisiert. Ausb. 0.60 g (2.2 mmol, 65%), Schmp. 88°C.

C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (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**)<sup>10</sup> 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**)<sup>11</sup> in 40 ml Toluol innerhalb von 2 h getropft. Man rührt bei Raumtemp. weitere 2 h, entfernt Toluol sowie entstandenes Me<sub>3</sub>SnCl 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<sup>+</sup>].

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>B<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (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

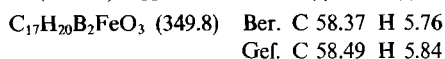
\*) Siehe Tab. 4.

## 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) AlMe<sub>3</sub> 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) Me<sub>3</sub>SiNMe<sub>2</sub> 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<sup>+</sup>]; 225 (26) [M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>].

**Tricarbonyl(η<sup>6</sup>-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)<sub>3</sub>Fe(C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>)<sub>2</sub><sup>12</sup> 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 SiO<sub>2</sub>/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<sup>+</sup>], 322 (26) [M<sup>+</sup> – CO], 266 (100) [M<sup>+</sup> – 3 CO]. – IR (Hexan): ν<sub>CO</sub> = 2053 cm<sup>-1</sup> (s), 2001 (s), 1993 (s).



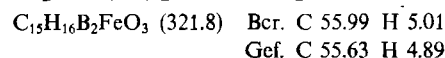
**(η<sup>5</sup>-2,3-Benzo-1,4-dihydro-1,4,6,6-tetramethyl-1,4-diborafulven)-tricarbonyleisen (8b)**: 0.25 g (1.1 mmol) **2b** werden in 20 ml Hexan und 2.5 ml Cycloocten gelöst. Bei Raumtemp. werden 0.40 g (1.1 mmol) (CO)<sub>3</sub>Fe(C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>)<sub>2</sub><sup>12</sup> in Substanz 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 SiO<sub>2</sub>/Hexan ergibt eine rote Fraktion, aus der sich Kristalle abscheiden. Ausb. 0.20 g (0.6 mmol, 56%), Schmp. 81°C. – IR (Hexan): ν<sub>CO</sub> = 2033 cm<sup>-1</sup> (s), 1976 (s), 1960 (s). –

Tab. 6. Atomparameter für **8b**

ATOM	X	Y	Z	U <sup>*</sup>
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<sup>+</sup>], 294 (17) [M<sup>+</sup> – CO], 266 (48) [M<sup>+</sup> – 2 CO], 238 (110) [M<sup>+</sup> – 3 CO].



**Röntgenstrukturanalysen von 2b, 7b und 8b**: Einzelheiten sind in Tab. 3 zusammengefaßt. Die Intensitäten wurden mit einem Vierkreisdiffraktometer (Mo-K<sub>α</sub>-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 86<sup>16</sup>) 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 / AlMe<sub>3</sub>: 75-24-1 / Me<sub>3</sub>SiNMe<sub>2</sub>: 2083-91-2 / (CO)<sub>3</sub>Fe(C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>)<sub>2</sub>: 88657-71-0

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

[153/90]