

Komplexierung von 1,3-Dihydro-1,3-diborapentafulven-Derivaten mit $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Fragmenten: Synthesen, Kristall- und Elektronenstruktur von μ -(η^4 : η^5 -1,3-Dihydro-1,3-diborapentafulven)-bis(tricarbonylisen)-Komplexen

Achim Feßenbecker^a, Markus Enders^a, Hans Pritzkow^a, Walter Siebert^{*a}, Isabella Hyla-Kryspin^b und Rolf Gleiter^{*b}

Anorganisch-Chemisches Institut^a und Organisch-Chemisches Institut^b der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg

Eingegangen am 2. Januar 1991

Key Words: 1,3-Diborapentafulvene / Iron tricarbonyl complexes / Slipped triple-decker / Calculations, ab initio, EH

Complexation of 1,3-Dihydro-1,3-diborapentafulvene Derivatives with $\text{Fe}(\text{CO})_3$ Fragments: Syntheses, Crystal and Electronic Structure of μ -(η^4 : η^5 -1,3-Dihydro-1,3-diborapentafulvene)-bis(tricarbonyliron) Complexes

Reactions of the 1,3-diborapentafulvene derivatives **1a–c** with $(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2$ lead to the violet dinuclear complexes **3a–c**, which possess a slipped triple-decker structure. The X-ray structure analyses of **3b,c** reveal that one $\text{Fe}(\text{CO})_3$ group is pentahapto-coordinated to the 1,3-diborole frame of $\text{C}_2\text{B}_2\text{C}=\text{C}$, whereas the other interacts with the Y-shaped

$\text{B}_2\text{C}=\text{C}$ unit. The latter resembles the interaction of $\text{Fe}(\text{CO})_3$ with trimethylenemethane. An MO calculation indicates that the formation of **3** occurs by distortion of **1** · $\text{Fe}(\text{CO})_3$; the slippage of $\text{Fe}(\text{CO})_3$ from η^5 to η^4 bonding is followed by η^5 coordination of the second $\text{Fe}(\text{CO})_3$ group.

Die 1,3-Dihydro-1,3-diborapentafulven-Derivate **1a**^{1,2)} **1b**³⁾ und **1c**⁴⁾ wirken mittels der endo- und exocyclischen Doppelbindung als 4-e-Donoren in Metallkomplexen. Durch Umsetzung von **1a,c** mit $(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2$ im Molverhältnis 1:1 entstehen die Tricarbonylisenkomplexe **2a**²⁾, **2c**⁴⁾, deren exocyclische C6-Atome der C=C-Doppelbindung stark entschirmt sind (¹³C-NMR **2a**: $\delta = 230.5$, **2c**:

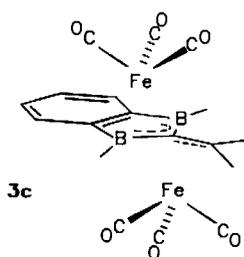
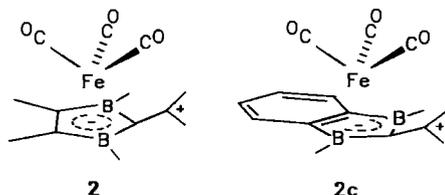
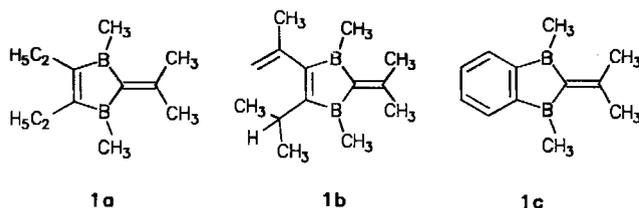
232). Zwischen dem Eisen- und dem C6-Atom tritt nur eine schwache Wechselwirkung auf. Dies zeigt sich in **2c** durch die im Vergleich mit dem Molybdän-Komplex $(\text{CO})_4\text{Mo} \cdot (\mathbf{1a})$ ¹⁾ (20.1 und 17.3°) geringere Faltung des 1,3-Diborapentafulven-Rings entlang B1–B3 (9.9°) und an C2 (12.4°) in Richtung auf das Fe-Atom. Trotz des größeren Radius des Mo-Atoms ist der Abstand Fe–C6 (2.82 Å) länger als der entsprechende Mo–C6 Abstand (2.71 Å). Dies hat eine stärkere Abschirmung des C6-Atoms im ¹³C-NMR-Spektrum ($\delta = 157.2$) zur Folge.

Da die Komplexe **2a,c** noch Donor- und Akzeptorfunktionen am Heterocyclus aufweisen bzw. bei **2c** mit dem Dien-System des Benzorings ein weiterer potentieller 4-e-Ligand vorliegt, haben wir die Bildung von Zweikernkomplexen mit **1a–c** untersucht. Im Falle von **1a** entsteht ein tiefvioletter Zweikernkomplex, für den wir aufgrund der spektroskopischen Daten die Konstitution $(\mathbf{2a}) \cdot \text{Fe}(\text{CO})_4$ mit Komplexierung der $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Gruppe an der exocyclischen Doppelbindung formuliert hatten²⁾. Weitere Untersuchungen zeigten, daß hier der Bis(tricarbonylisen)-Komplex **3a** vorliegt. Im folgenden berichten wir über die Bildung und Struktur der Zweikernkomplexe **3b** und **3c**.

Ergebnisse und Diskussion

Darstellung und Eigenschaften

Durch Umsetzung von **1a–c** mit $(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2$ im Überschuß entstehen die Komplexe **3a–c**. Die Bildung einer Zweikernverbindung mit antifacialer Koordination am Sechs- und am Fünfring von **1c** wird nicht beobachtet. Dies steht im Gegensatz zum Ergebnis der analogen Umsetzung mit dem zu **1c** isomeren 1,4-Diborabenzocyclohexadien, wobei der primär gebildete Einkernkomplex⁴⁾ zur antifacia-



len Bis(tricarbonylisen)-Verbindung mit komplexiertem 1,4-Diboracyclohexadien und Benzoring weiterreagiert⁹.

Die luftempfindlichen, in Lösung olivgrünen, als Feststoff dunkelvioletten Komplexe **3a–c** lassen sich durch Chromatographie an Silicagel reinigen und aus Hexan umkristallisieren. Die ¹H- und ¹³C-Kernresonanzdaten von **3c** weichen mit Ausnahme von C6 ($\delta = 78.9$) nur unwesentlich von denen des Komplexes **2c** ab; dies weist auf einen unkomplexierten Benzoring hin. Die Koordination der zweiten Fe(CO)₃-Einheit erfolgt somit unter Einbeziehung der exocyclischen Doppelbindung in die Komplexbindung.

Die ¹¹B-NMR-Werte liegen mit $\delta = 4.8$ (für **3a**¹¹) und **3c**) und $\delta = 8.0$ (**3b**) im typischen Bereich für antifacial koordinierte Borheterocyclen⁶. Die Massenspektren (70 eV) zeigen für **3c** den Molekülpeak, für **3a** und **3b** nur M⁺ – CO als höchste Masse sowie das für Carbonylkomplexe typische Fragmentierungsmuster mit sukzessivem Verlust von sechs bzw. fünf Carbonylgruppen. Im IR-Spektrum treten sechs bzw. fünf Absorptionsbanden im Carbonylbereich auf. Diese spektroskopischen Daten sind mit zwei inäquivalenten Fe(CO)₃-Gruppen eines diamagnetischen 32-Valenzelektronen-Zweikernkomplexes vereinbar.

Kristallstrukturanalysen von 3b und 3c

Die Röntgenstrukturanalysen zeigen das Vorliegen von antifacialen [Fe(CO)₃]₂-Komplexen mit einer „Slipped“-Tripeckecker-Struktur (Abb. 1,2). In **3b** und **3c** sitzt jeweils eine Fe(CO)₃-Gruppe pentahapto (η^5) über dem Fünfring, wobei die Eisen-Ringatom-Abstände fast mit denen von **2c**⁴) übereinstimmen, während die zweite Fe(CO)₃-Einheit η^4 -gebunden an das Y-Gerüst C=C-B₂ koordiniert ist. Dieses Strukturelement hat große Ähnlichkeit mit Tricarbonylisen-trimethylenmethan-Komplexen⁷. Die regenschirmartige Umspannung des Eisenatoms Fe2 in **3b** und **3c** wird durch den kurzen Fe2–C2-Abstand, 1.905; bzw. 1.918 Å, und durch die längeren Abstände Fe2–C6 [2.118 (**3b**); 2.103 Å (**3c**)] sowie Fe2–B1/B3 (2.436, 2.424; 2.375, 2.401 Å) deut-

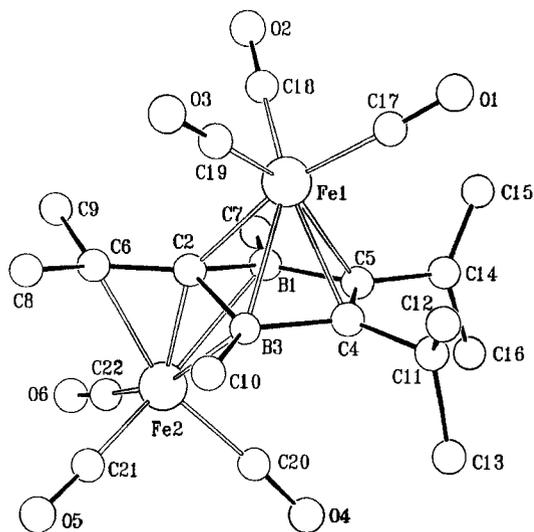


Abb. 1. Molekülstruktur von **3b**

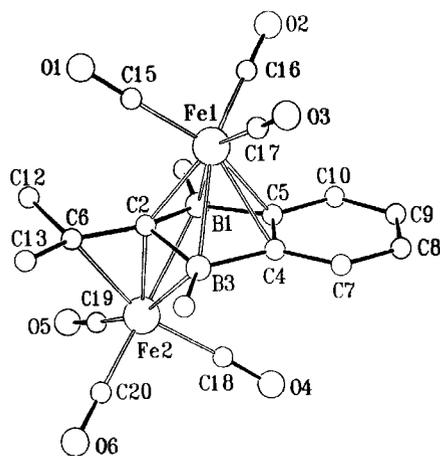


Abb. 2. Molekülstruktur von **3c**

lich. Die Unterschiede in den Abständen Fe1–C4,5 (2.139, 2.156 in **3b** und 2.236, 2.227 Å in **3c**) werden durch die schlechteren Donoreigenschaften der C4,5-Atome des Benzorings im Vergleich zu C=C in **3b** hervorgerufen. Die Faltung entlang B1–B3 vergrößert sich in **3c** im Vergleich zum Edukt **2c**⁴) um 6.4° auf 16.3°, der Winkel Fe1–C2–C6 nimmt um 33.7° durch die neu hinzukommende Fe(CO)₃-Gruppe zu.

Tab. 1. Kristalldaten für **3b** und **3c**

	3b	3c
Formel	C ₂₀ H ₂₄ B ₂ Fe ₂ O ₆	C ₁₈ H ₁₆ B ₂ Fe ₂ O ₆
Molmasse	493.7	461.6
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$
Zellparameter [Å] und [°]	a=9.224 (9) b=9.488 (9) c=14.594 (12) α =88.27 (7) β =86.18 (8) γ =64.13 (7)	a=8.136 (4) b=9.277 (5) c=14.500 (7) α =98.74 (4) β =95.19 (4) γ =113.26 (3)
Zellvolumen [Å ³]	1146.6	980.1
Z	2	2
d _{ber} [gcm ⁻³]	1.43	1.56
μ (Mo-K α) [cm ⁻¹]	12.3	14.3
Kristallgröße [mm]	0.2·0.6·0.9	0.2·0.3·0.7
Transmissionskoeff.	(0.71–1.00)	(0.35–0.53)
2 θ _{max} [°]	50°	56°
hkl-Bereich	$\pm 10, \pm 11, 17$	$\pm 10, \pm 12, 19$
Reflexe		
gemessen	4024	4737
beobachtet	3058 (I>2 σ _I)	2977 (I>2 σ _I)
Verfeinerung		
anisotrop	Fe, C, B, O	Fe, C, B, O
isotrop	H	H
starre Gruppen	Methyl an B1 und B3	
Zahl der Parameter	346	317
R-Werte	R=0.032, R _w =0.038	R=0.051, R _w =0.061
max. Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0.3	0.6

Elektronenstruktur von 3c

Mit Hilfe des Isolobalprinzips⁸) gelingt eine qualitative Beschreibung der Bindungsverhältnisse in **3c**. Da ein Fe(CO)₃-Fragment bei der Komplexbildung zwei Elektro-

Tab. 2. Atomparameter für 3b. \bar{U} ist 1/3 der Spur des orthogonalisierten Tensors U

Atom	x	y	z	\bar{U}
Fe1	0.20707(5)	0.29178(5)	0.27924(3)	0.040
Fe2	0.64650(5)	0.19177(5)	0.22219(3)	0.044
B1	0.3822(4)	0.2817(4)	0.1618(2)	0.059
C2	0.4502(3)	0.1778(3)	0.25641(19)	0.036
B3	0.4193(4)	0.3140(4)	0.3339(2)	0.043
C4	0.2943(4)	0.4669(3)	0.2920(2)	0.043
C5	0.2719(3)	0.4492(3)	0.1979(2)	0.041
C6	0.5679(3)	0.0173(3)	0.2586(2)	0.044
C7	0.3934(5)	0.2301(4)	0.0568(2)	0.059
C8	0.6204(6)	-0.0677(5)	0.3478(3)	0.066
C9	0.5787(6)	-0.0949(5)	0.1840(3)	0.064
C10	0.4748(5)	0.2980(5)	0.4357(2)	0.064
C11	0.2113(5)	0.6246(5)	0.3397(3)	0.072
C12	0.1296(7)	0.6354(7)	0.4293(4)	0.089
C13	0.3165(8)	0.7101(7)	0.3322(5)	0.091
C14	0.1664(4)	0.5806(4)	0.1379(3)	0.068
C15	0.0300(6)	0.5868(6)	0.1038(4)	0.086
C16	0.2531(8)	0.6648(7)	0.0890(4)	0.098
C17	0.0041(4)	0.4331(4)	0.3061(3)	0.063
O1	-0.1255(3)	0.5189(4)	0.3249(2)	0.103
C18	0.1495(4)	0.1852(5)	0.2016(3)	0.068
O2	0.1115(4)	0.1186(5)	0.1528(2)	0.116
C19	0.2112(4)	0.1759(4)	0.3786(2)	0.053
O3	0.2161(3)	0.0994(3)	0.44121(19)	0.080
C20	0.6387(4)	0.3823(4)	0.1920(3)	0.060
O4	0.6450(4)	0.4956(3)	0.1699(2)	0.094
C21	0.8079(4)	0.1274(5)	0.2964(3)	0.071
O5	0.9094(4)	0.0840(5)	0.3462(2)	0.116
C22	0.7780(4)	0.0810(4)	0.1286(3)	0.060
O6	0.8565(3)	0.0079(3)	0.0689(2)	0.089

Tab. 3. Atomparameter für 3c. \bar{U} siehe Tab. 2

Atom	x	y	z	\bar{U}
Fe1	0.14922(8)	0.38122(8)	0.29460(4)	0.036
Fe2	0.32356(8)	0.06670(8)	0.22936(4)	0.037
B1	0.1008(7)	0.1607(7)	0.1864(3)	0.038
C2	0.2139(5)	0.1921(5)	0.2945(3)	0.035
B3	0.4080(7)	0.3435(7)	0.2982(4)	0.038
C4	0.3759(6)	0.4178(6)	0.2115(3)	0.039
C5	0.2056(6)	0.3161(6)	0.1503(3)	0.039
C6	0.1899(6)	0.0675(6)	0.3469(3)	0.041
C7	0.4910(8)	0.5630(7)	0.1873(4)	0.056
C8	0.4435(9)	0.6024(8)	0.1049(5)	0.068
C9	0.2765(10)	0.5026(8)	0.0450(4)	0.065
C10	0.1595(8)	0.3663(7)	0.0676(3)	0.052
C11	-0.0907(8)	0.0309(8)	0.1315(5)	0.059
C12	0.0042(8)	-0.0668(7)	0.3420(5)	0.060
C13	0.3040(9)	0.1064(8)	0.4447(4)	0.057
C14	0.5825(8)	0.4334(8)	0.3771(4)	0.055
C15	0.0552(7)	0.3346(6)	0.3986(4)	0.051
O1	-0.0036(6)	0.3072(6)	0.4657(3)	0.076
C16	-0.0502(7)	0.3903(6)	0.2351(3)	0.049
O2	-0.1774(5)	0.3924(6)	0.1972(3)	0.075
C17	0.2660(7)	0.5930(6)	0.3462(3)	0.049
O3	0.3381(6)	0.7249(5)	0.3793(3)	0.078
C18	0.4158(7)	0.1217(6)	0.1237(4)	0.048
O4	0.4742(6)	0.1515(5)	0.0567(3)	0.069
C19	0.1966(7)	-0.1425(7)	0.1854(4)	0.052
O5	0.1054(6)	-0.2763(5)	0.1594(3)	0.078
C20	0.5128(7)	0.0437(7)	0.2872(4)	0.052
O6	0.6339(6)	0.0339(6)	0.3258(3)	0.087

nen zur Verfügung stellt, liegt das C=CB₂-Gerüst im Komplex 2c formal als Dianion vor, das isoelektronisch mit dem Trimethylenmethan-Diradikal ist und deshalb als 4-e-Donor eine zweite Fe(CO)₃-Einheit koordinieren kann.

Zur Klärung der Bildung von 3c aus 2c wurden EH- und ab-initio-MO-Rechnungen durchgeführt, um die Geometrieänderungen und den wahrscheinlichen Reaktionsablauf

verfolgen zu können. Zum Verständnis der Bindungsverhältnisse von 3c diskutieren wir zuerst die Elektronenstruktur von 2c in Form eines Wechselwirkungsdiagramms zwischen den Grenzorbitalen der Fragmente 1c und Fe(CO)₃. Entscheidend für die Stabilisierung von 2c ist die Wechselwirkung der MOs π_3 - π_6 (linke Seite von Abb. 3) des π -Systems mit dem halb besetzten e-Satz der Fe(CO)₃-Einheit⁹. es resultiert eine Stabilisierung der besetzten π -MOs π_3 und π_4 und eine Aufspaltung des ehemaligen e-Satzes in 17a'' und 26a'. Die Energiedifferenz zwischen HOMO (17a'') und LUMO (26a') wird zu 1.2 eV vorausgesagt, dies macht den Singulett-Grundzustand von 2c wahrscheinlich. Bewegt man die Fe(CO)₃-Einheit in 2c auf das Exomethylen-Kohlenstoffatom zu (2c' in Abb. 4), so daß eine η^4 -Koordination

Tab. 4. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] für 3b und 3c

3c		3b		3c		3b	
Fe1-B1	2.253(5)	2.257(3)	C5-B1-C2	104.2(3)	104.3(2)		
C2	2.020(4)	2.029(2)	B1-C2-B3	104.7(3)	103.1(2)		
B3	2.264(4)	2.249(3)	C2-B3-C4	104.6(3)	104.1(2)		
C4	2.236(4)	2.139(2)	B3-C4-C5	111.7(3)	112.0(2)		
C5	2.227(4)	2.156(2)	C4-C5-B1	112.2(3)	112.5(2)		
Fe2-B1	2.375(4)	2.436(3)	C6-C2-B1	123.5(3)	126.3(2)		
C2	1.918(4)	1.905(2)	C6-C2-B3	124.2(3)	125.4(2)		
B3	2.401(5)	2.424(3)					
C6	2.103(4)	2.118(2)					
B1-C2	1.666(6)	1.660(4)					
B1-C5	1.555(7)	1.546(4)					
C2-B3	1.636(6)	1.662(4)					
B3-C4	1.571(6)	1.550(4)					
C4-C5	1.445(6)	1.429(4)					
C2-C6	1.438(5)	1.433(3)					

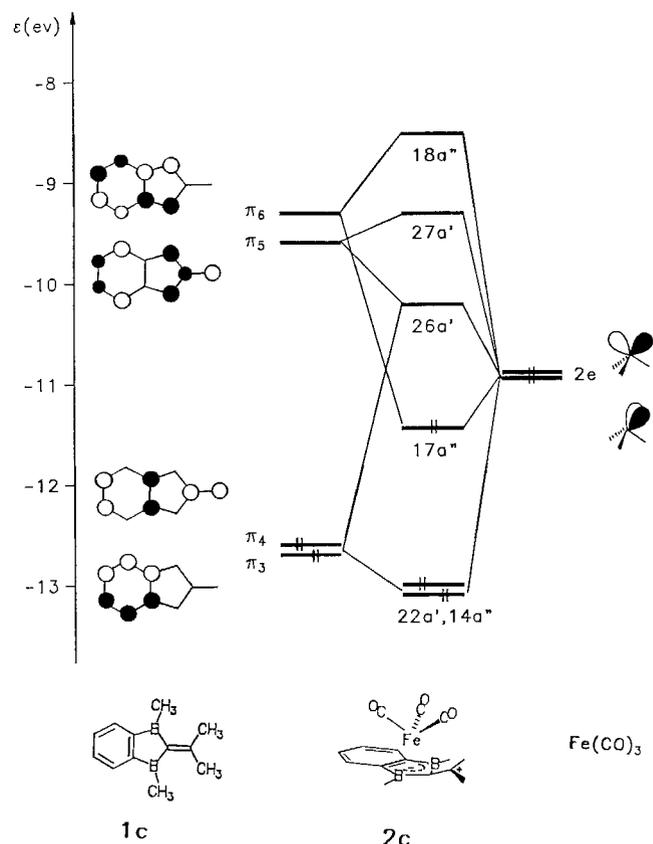


Abb. 3. MO-Diagramm von 2c

entsteht und das aromatische 6- π -System des Benzolrings nicht mehr gestört ist, dann wird der Abstand zwischen HOMO (17a') und LUMO (26a') stark verkleinert. Dies läßt für **2c'** einen Triplett-Grundzustand erwarten. Ein stabiler Singulett-Grundzustand wird dann erreicht, wenn eine zweite $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Einheit antifacial im Fünfring hinzukommt (**3c**). Der Ablauf $2c \rightarrow 2c'$ (links in Abb. 4) ist mit einer Energiebarriere von 13 kcal/mol verbunden.

Abb. 4 (rechts) beschreibt einen alternativen Reaktionsablauf, in dem zunächst das C6-Atom der exocyclischen Doppelbindung $\text{C}2=\text{C}6$ durch Drehung um C2 vom Fe1-Atom entfernt wird. Dabei bleibt die pentahapto-Anordnung des $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplexfragments erhalten. Auch bei dieser Strukturänderung wird der Abstand zwischen HOMO und LUMO von **2c'** verkleinert. Eine Stabilisierung des Singulettzustands erfolgt durch die Addition einer zweiten $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe an das Y-Gerüst $\text{C}=\text{CB}_2$. Die Änderungen $2c \rightarrow 2c'$ (rechts in Abb. 4) sind mit einer Energiebarriere von 32 kcal/mol verbunden. Auf der Basis dieser Rechnungen ist die Bildung von **3c** aus **2c** durch den in Abb. 4 (links) beschriebenen Ablauf um etwa 19 kcal/mol günstiger.

Die Bildung der Zweikernkomplexe **3b,c** mit einer „Slipped“-Tripeldeckeranordnung zeigt, daß eine symmetrische, bifaciale μ, η^5 -Koordination an den Fünfring unter starker

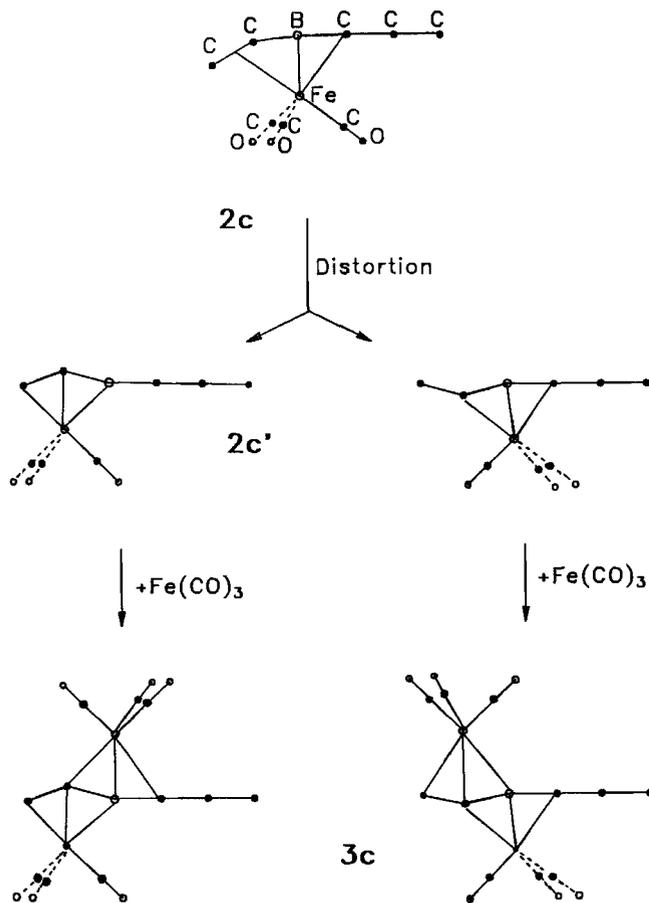


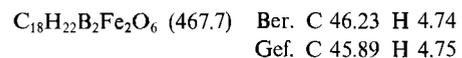
Abb. 4. Alternative Bildung von **3c** durch Komplexierung von **2c** mit $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Fragment

Polarisierung der exocyclischen Doppelbindung und Ausbildung eines paramagnetischen, 32-VE-Tripeldeckerkomplexes nicht realisiert wird. Im Falle der Komplexierung von **1a** mit zwei $(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Ni}$ -Fragmenten entsteht ein diamagnetischer Tripeldeckerkomplex¹⁰, der 30 VE¹¹ besitzt und aufgrund der NMR-Daten symmetrisch vorliegt. Kürzlich haben Herberich et al.¹² über die Synthese und Struktur eines „Slipped“-Dirhodiumtripeldecker-Komplexes (30 VE) mit einem 3,4-Diborafulven als Brückenliganden berichtet. Ein (COD)Rh-Fragment ist pentahapto an den C_3B_2 -Ring und das andere η^4 an das Trimethylenmethan-Gerüst gebunden, in Lösung (25°C) wird NMR-spektroskopisch Fluktuation beobachtet. Die Komplexe $(3,4\text{-C}=\text{CC}_2\text{B}_2)[\text{RhCOD}]_2$ und $(1,3\text{-C}=\text{CB}_2\text{C}_2)[\text{Fe}(\text{CO})_3]_2$ (**3b,c**) sind nahezu isostrukturell, unterscheiden sich aber in der Zahl der Valenzelektronen.

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

μ -(η^4 : η^5 -4,5-Diethyl-1,3-dihydro-1,3,6,6-tetramethyl-1,3-diborapentafulven)-bis(tricarbonylisen) (**3a**): 450 mg (1.25 mmol) $(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2$ und 100 mg (0.53 mmol) **1a** werden bei -20°C in 60 ml Petrolether (40–60°C) und 5 ml *cis*-Cycloocten gelöst. Das Kühlbad wird entfernt und die Mischung 1 h bei 20°C gerührt. Nach Chromatographie an Kieselgel (Baker, 0.63–2.0 μm) erhält man violettes **3a**, das bei $70^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr sublimiert, Ausb. 100 mg (40%), Schmp. 76°C (Zers.). – IR (C_6D_6): $\nu(\text{CO}) = 2075.5 \text{ cm}^{-1}$ (w), 2037.5 (s), 1999 (s), 1996 (s), 1985.5 (m), 1973.5 (m). – MS (EI): m/z (%) = 440 [$\text{M}^+ - \text{CO}$] (20.5), 412 [$\text{M}^+ - 2 \text{CO}$] (66.7), 384 [$\text{M}^+ - 3 \text{CO}$] (11.8), 356 [$\text{M}^+ - 4 \text{CO}$] (100), 328 [$\text{M}^+ - 5 \text{CO}$] (25.1), 300 [$\text{M}^+ - 6 \text{CO}$] (66.7), 169 (31.8).



μ -(η^4 : η^5 -1,3-Dihydro-4-isopropenyl-5-isopropyl-1,3,6,6-tetramethyl-1,3-diborapentafulven)-bis(tricarbonylisen) (**3b**)

1b: Eine Lösung von 1,3-Dihydro-octamethyl-1,3-diboraradiolen³ 0.50 g (2.34 mmol) in 20 ml Toluol werden 10 d unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Toluols i. Vak. wird **1b** bei $80^\circ\text{C}/0.5$ Torr destilliert, Ausb. 0.32 g (64%). – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.09$ (s, 3H, BCH_3), 1.17 (d, 6H, $^3J(\text{HH}) = 7.0$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)$), 1.19 (s, 3H, BCH_3), 1.80 (m, 3H, $\text{H}_2\text{C}=\text{CCH}_3$), 1.95 [s, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 3.03 [sept, 1H, $^3J(\text{HH}) = 7.0$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 4.56 (m, 1H, $\text{HHC}=\text{CCH}_3$), 5.01 (m, 1H, $\text{HHC}=\text{CCH}_3$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 7.4$ (BCH_3), 9.5 (BCH_3), 22.5 (CH_3), 24.1 (CH_3), 26.4 (CH_3), 31.4 [$\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 109.5 ($=\text{CH}_2$), 146.7/154.4 [$=\text{C}(\text{CH}_3)_2$, $=\text{CCH}_3$]. – $^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 71.8$. – EI-MS: m/z (%) = 214 [M^+] (53.1), 199 [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$] (27.5), 41 [C_3H_5^+] (100).

3b: Umsetzung und Aufarbeitung wie bei **3a**: Aus 60 mg (0.28 mmol) **1b** und 0.22 g (0.57 mmol) $(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2$ werden 80 mg (58%) **3b** erhalten, Schmp. $126\text{--}128^\circ\text{C}$, Subl. $60^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr. – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -0.19$ (s, 3H, BCH_3), -0.17 (s, 3H, BCH_3), 1.07 [d, 3H, $^3J(\text{HH}) = 6.9$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.43 [d, 3H, $^3J(\text{HH}) = 6.9$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 2.03 (m, 3H, $=\text{CCH}_3$), 2.16 [s, 3H, $=\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 2.25 [s, 3H, $=\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 2.94 [sept, 1H, $^3J(\text{HH}) = 6.9$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 4.66 (m, 1H, CH_2), 5.02 (m, 1H, CH_2). – $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 4$ (BCH_3), 23.0, 25.1, 25.3, 31.5, 32.2, 32.4 ($5 \times \text{CH}_3$, CH), 82.6 [$=\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 114.7 ($=\text{CH}_2$), 145.0 ($=\text{CMe}$), 184 (BC), 209.2 (CO), 210.8 (CO). – EI-MS: m/z (%) = 466 [$\text{M}^+ - \text{CO}$]

(19.2), 438 [M⁺ - 2 CO] (41.6), 410 [M⁺ - 3 CO] (5.5), 382 [M⁺ - 4 CO] (76.3), 354 [M⁺ - 5 CO] (30.3), 326 [M⁺ - 6 CO] (100). - IR (Pentan): ν(CO) = 2037.5 cm⁻¹ (vs), 2000.5 (m), 1995.5 (s), 1992.0 (m), 1983.5 (m).

C₂₀H₂₄B₂Fe₂O₆ (493.7) Ber. C 48.66 H 4.90
Gef. C 49.25 H 5.20

μ-(η⁴: η⁵-1,3-Dihydro-1,3,10,10-tetramethyl-1,3-dibora-4,5-benzopentafulven)-bis(tricarbonylisen) (3c): Zu 0.10 g (0.31 mmol) 2c in 1 ml C₈H₁₄ und 10 ml Petrolether (40–60°C) werden 0.20 g (0.55 mmol) (CO)₃Fe(C₈H₁₄)₂ gegeben. Es wird 12 h gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Anteile im Hochvak. wird der braune Rückstand in Petrolether (40–60°C) aufgenommen und an Kieselgel chromatographiert. Ausb. 90 mg (72%) 3c, Schmp. 121–123°C (aus Hexan). - ¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆): δ = 7.50 (m, 2H), 7.02 (m, 2H), 2.23 (s, 6, CCH₃), 0.12 (s, 6, BCH₃). - ¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 209.09 (CO), 209.01 (CO), 135.47 (CH), 130.73 (CH), 78.97 (CCH₃), 31.91 (CCH₃), CB nicht gefunden. - MS/EI: m/z (%) = 462 [M⁺] (6), 434 [M⁺ - CO] (18), 406 [M⁺ - 2 CO] (17), 378 [M⁺ - 3 CO] (6), 350 [M⁺ - 4 CO] (41), 322 [M⁺ - 5 CO] (20), 294 [M⁺ - 6 CO] (100). - IR (Hexan): ν(CO) = 2064 cm⁻¹ (m), 2037.5 (vs), 2007 (m), 2000.5 (m), 1989 (m), 1979 (m).

C₁₈H₁₆B₂Fe₂O₆ (461.6) Ber. C 46.83 H 3.49
Gef. C 47.37 H 4.01

Röntgenstrukturanalyse von 3b und 3c¹³⁾: Kristalldaten und Einzelheiten der Röntgenstrukturanalysen sind in Tab. 1, die Atomparameter in Tab. 2 und 3, ausgewählte Abstände und Winkel in Tab. 4 zusammengestellt. Alle Berechnungen wurden mit den Programmen SHELX-76 und SHELXS-86 durchgeführt¹⁴⁾. Die Messungen erfolgten mit einem Siemens-Stoe-Vierkreisdiffraktometer (Mo-K_α-Strahlung, ω-Scan).

CAS-Registry-Nummern

1a: 112375-18-5 / 1b: 131193-62-9 / 2c: 128113-39-3 / 3a: 132940-21-7 / 3b: 132940-22-8 / 3c: 132959-07-0 / (CO)₃Fe(C₈H₁₄)₂: 88657-71-0

- ¹⁾ V. Schäfer, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **100** (1988) 272; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 299; V. Schäfer, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.* **122** (1989) 401.
- ²⁾ G. Brodt, W. Siebert, *Chem. Ber.* **122** (1989) 633.
- ³⁾ M. Enders, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **103** (1991) 80; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **30** (1991) 84.
- ⁴⁾ A. Feßenbecker, H. Schulz, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.* **123** (1990) 2273.
- ⁵⁾ H. Schulz, W. Siebert, unveröffentlicht.
- ⁶⁾ W. Siebert, *Pure Appl. Chem.* **59** (1987) 947, und zitierte Literatur.
- ⁷⁾ A. J. Deeming, *Compr. Organomet. Chem.* **4** (1982) 447.
- ⁸⁾ R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **94** (1982) 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 711.
- ⁹⁾ T. A. Albright, J. K. Burdett, M.-H. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, J. Wiley & Sons, New York 1985.
- ¹⁰⁾ V. Schäfer, *Dissertation*, Universität Heidelberg 1988.
- ¹¹⁾ J. W. Lauher, M. Elian, R. H. Summerville, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 3219.
- ¹²⁾ G. E. Herberich, C. Ganter, L. Wesemann, R. Boese, *J. Organomet. Chem.* **394** (1990) C1–C5.
- ¹³⁾ Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55185, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- ¹⁴⁾ G. M. Sheldrick, SHELX-76, *Program for Crystal Structure Determinations*, Cambridge 1976; SHELXS-86, Göttingen 1986.

[13/91]