

Mono-, Di- und Trikomplexierung von 9,10-Dihydro-9,10-dimethyl-9,10-diboraanthracen mit $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplexfragmenten

Hartmut Schulz, Hans Pritzkow und Walter Siebert*

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

Eingegangen am 21. März 1991

Key Words: Iron, mono-, bis-, and tris(tricarbonyl) complexes / 9,10-Diboraanthracene, 9,10-dihydro-9,10-dimethyl-

Mono-, Di-, and Tricomplexation of 9,10-Dihydro-9,10-dimethyl-9,10-diboraanthracene with $\text{Fe}(\text{CO})_3$ Complex Fragments

Reaction of 9,10-dihydro-9,10-dimethyl-9,10-diboraanthracene (**1c**) with $(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2$ gives green $(\text{CO})_3\text{Fe}(\eta^6\text{-1c})$ (**2c**), red $[(\text{CO})_3\text{Fe}]_2(\eta^4, \eta^6\text{-1c})$ (**3c**), and orange $[(\text{CO})_3\text{Fe}]_3(\eta^4, \eta^4, \eta^6\text{-1c})$ (**4c**). The constitutions of **2c**, **3c**, **4c** are derived from NMR and MS data and confirmed by X-ray structure analyses. In **2c** the

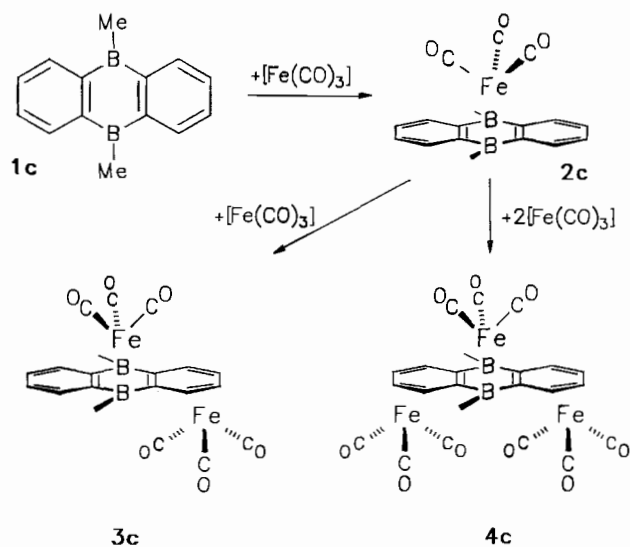
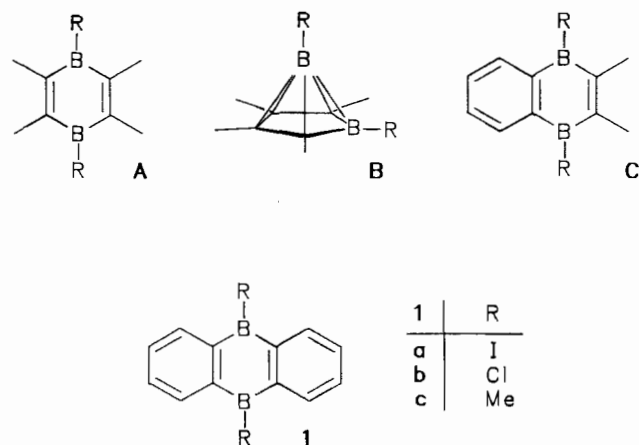
$\text{Fe}(\text{CO})_3$ group is η^6 -bonded to the heterocycle of planar **1c**. **3c** is formed from **2c** by complexation of the diene of the benzo ring in *anti* position. In **4c** both benzo rings of **2c** are η^4 -bonded to the $\text{Fe}(\text{CO})_3$ groups *anti* to the η^6 -bonded $\text{Fe}(\text{CO})_3$ group.

Alkylderivate des 1,4-Diboracyclohexadiens (**A**) sind mit $\text{R} = \text{Me}$, Et nicht stabil und lagern sich in das Carboran **B** um¹⁾, während die Bormethyl-derivate von 1,4-Dihydro-1,4-diboranaphthalin (**C**) und von 9,10-Dihydro-9,10-diboraanthracen (**1**) keine Tendenz zur Umlagerung zeigen. Diese einfach bzw. zweifach benzoanellierten 1,4-Diboracyclohexadiene verdanken ihre Stabilität dem aromatischen Charakter der Carbacyclen. **C** ($\text{R} = \text{Me}$) wird durch eine Ringschlußreaktion zwischen 1,2-Bis(trimethylstanny)benzol und (*Z*)-3,4-Bis(dichlorboryl)-3-hexen sowie anschließende Methylierung mit AlMe_3 dargestellt²⁾. Die Umsetzung von 1,2-Diiodbenzol mit BI_3 führt unter Abspaltung von vier Äquivalenten I_2 zu **1a**³⁾. Das Chlorderivat **1b** entsteht durch thermische Kondensation von 1,2-Bis(dichlorboryl)benzol unter Eliminierung von BCl_3 ⁴⁾. **1a** und **1b** reagieren mit MeLi zum Bormethyl-derivat **1c**, das auch durch Pyrolyse von 1-(Chlormethylboryl)-2-(dimethylboryl)benzol erhalten wird⁴⁾. Wir berichten hier über die Ligandeneigenschaften des 9,10-Dihydro-9,10-dimethyl-9,10-diboraanthracens (**1c**), dessen Umsetzungen mit 14-VE-Metallkomplexfragmenten zur sukzessiven Komplexierung des Borkohlenstoff-Heterocyclus und der Carbacyclen führt.

Ergebnisse und Diskussion

Darstellung und Eigenschaften von **2c**, **3c** und **4c**

9,10-Dihydro-9,10-dimethyl-9,10-diboraanthracen (**1c**) reagiert mit $(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2$ ⁵⁾ im Verhältnis 1:1 nicht nur zum Mono-eisenkomplex **2c**, sondern es entstehen auch die Zwei- und Dreikernkomplexe **3c** und **4c**. Die Verwendung eines Überschusses an $(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2$ führt selektiv zu **4c**. Wie bei **C**²⁾ wird auch bei **1c** der Borkohlenstoff-Heterocyclus auf Grund der Anwesenheit von Donor- und Akzeptorfunktionen bevorzugt komplexiert, so daß im 18-VE-Komplex **2c** zwei cisoide Butadiensysteme vorliegen. Die Carbacyclen in **2c** treten in Konkurrenz zur Komplexierung von freiem **1c**, und somit entsteht beim stöchiometrischen Verhältnis 1:1 stets ein Gemisch aus **2c**, **3c** und **4c**. Die Komplexierung des Borkohlenstoff-Heterocyclus äußert sich in einer deutlichen Hochfeldverschiebung der ¹¹B-NMR-Resonanz von $\delta = 70$ in **1c** nach $\delta = 30$ in **2c**. Durch die Komplexierung der Carbacyclen kommt es zu einer wei-



teren Hochfeldverschiebung der Borresonanz um jeweils ca. 5 ppm. In Tab. 1 sind die NMR-spektroskopischen Daten von **1c**, **2c**, **3c** und **4c** zusammengefaßt.

Während durch die Komplexierung des Heterocyclus die Resonanzen der carbacyclischen C- und H-Atome nur geringfügig beeinflusst werden, zeigen die Signale der quartären C-Atome eine deutliche Hochfeldverschiebung um mehr als 30 ppm. Die Komplexierung der Carbacyclen führt zu einer drastischen Hochfeldverschiebung der Resonanzen für die carbacyclischen C- und H-Atome. Die Signale bei $\delta = 90$ werden in Analogie zu den Eisenkomplexen des Naphthalins⁶⁾ und Butadiens⁷⁾ den zum Bor *meta*-ständigen, die Signale bei $\delta = 62-63$ den zum Bor *ortho*-ständigen C-Atomen zugeordnet. Im ¹H-NMR-Spektrum von **3c** und **4c** ist ebenfalls die Verschiebung der Signale der H-Atome vom aromatischen in den olefinischen Bereich zu beobachten.

Röntgenstrukturanalysen von **2c**, **3c** und **4c**

In **2c**, **3c** und **4c** ist das Eisenatom Fe1 wie in (CO)₃Fe(C) (R = Me)²⁾ an den Heterocyclus jeweils η^6 -koordiniert und hat einen Abstand zum Heterocyclus von 1.71–1.73 Å. Die Fe1–B-Abstände betragen 2.31–2.34 und die Fe1–C-Abstände 2.21–2.32 Å, wobei Fe–C11(C12) (Mittel 2.29 Å) länger ist als Fe–C5(C6) (Mittel 2.24 Å). Wir führen dies auf den Einfluß der zu C11–C12 *trans*-ständigen Carbonylgruppe zurück. Die nicht komplexierten Carbacyclen liegen mit dem Heterocyclus nahezu in einer Ebene.

In **3c** und **4c** haben die an die Carbacyclen koordinierten Eisenatome einen Abstand von 1.66–1.68 Å zur C₄-Ebene. Diese schließt mit der Ebene des Heterocyclus einen Winkel zwischen 30 und 38° ein. Der Abstand zwischen Eisen und den äußeren C-Atomen des formalen Butadiensystems beträgt 2.14–2.18 Å, zwischen Eisen und den inneren C-Atomen hingegen nur 2.05–2.06 Å. Der mittlere C–C-Abstand

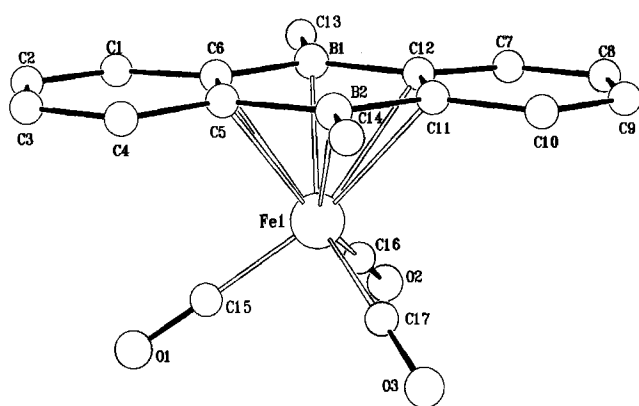


Abb. 1. Molekülstruktur von **2c**

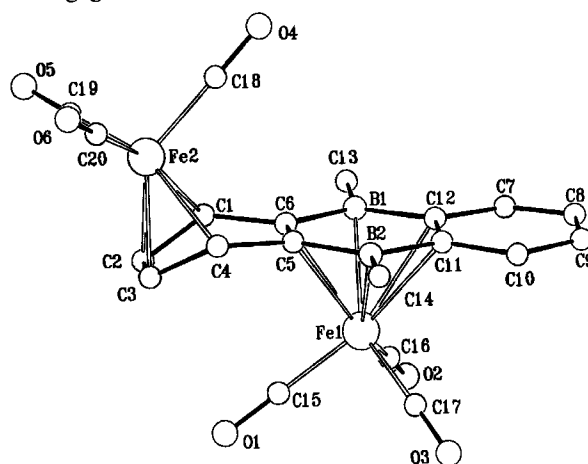


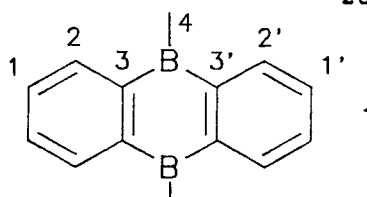
Abb. 2. Molekülstruktur von **3c**

Tab. 1. ¹H-, ¹¹B- und ¹³C-NMR-Daten^{a)} von **1c**, **2c**, **3c** und **4c** in C₆D₆

	1-H	2-H	2'-H	1'-H	4-H	¹¹ B
1c	7.97–7.94	7.32–7.29	=2-H	=1-H	1.27	70
2c	7.86–7.81	7.07–7.02	=2-H	=1-H	1.61	30
3c	5.63–5.59	3.36–3–32	6.95–6.90	7.59–7.54	1.13	24
4c	5.55–5.50	3.24–3.20	=2-H	=1-H	0.69	19

	C1	C2	C3 ^{b)}	C3' ^{b)}	C2'	C1'	C4 ^{b)}	CO
1c	135.82	132.56	146	=C3	=C2	=C1	6	–
2c	134.76	130.18	113	=C3	=C2	=C1	–1	211.30
3c	90.46	62.33	124	112	130.59	135.16	–2	209.00
4c	90.32	63.10	125	=C3	=C2	=C1	–3	211.11 209.00

- a) ¹H: 200.13 MHz, ¹¹B: 28.75 MHz;
¹³C: 50.32 MHz, jeweils in C₆D₆.
 b) Breites Signal.



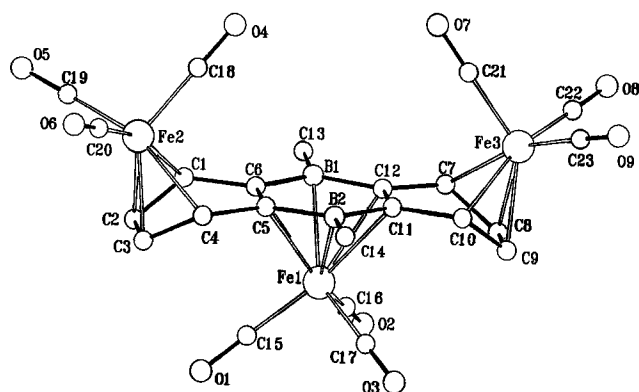


Abb. 3. Molekülstruktur von 4c/I

der Butadiengruppe (Mittel 1.39 Å) ist um durchschnittlich 0.03 Å kürzer als die äußeren Abstände (Mittel 1.42 Å). In den nicht komplexierten Carbocyclen hingegen ist der mittlere Abstand (1.395 Å) länger als die äußeren (1.355 Å). Dies wurde auch für viele Butadiensysteme gefunden⁷⁾.

2c, 3c und 4c besitzen angenähert eine Spiegelebene, die sowohl die Eisenatome, als auch eine CO-Gruppe einer jeden $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe enthält.

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

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter nachgereinigtem Stickstoff durchgeführt. — NMR: Bruker AC-200, Jeol FX-90. — C,H-Analyse: Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg. — Die Ausgangsverbindungen 1b⁹⁾ und $(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2$ ⁵⁾ wurden nach Literaturvorschriften hergestellt.

9,10-Dihydro-9,10-dimethyl-9,10-diboraanthracen (1c): 1.5 g (6.1 mmol) 9,10-Dichlor-9,10-dihydro-9,10-diboraanthracen (1b) werden in 30 ml THF suspendiert und bei -40°C mit 7.7 ml einer 1.6 M MeLi/Et₂O-Lösung versetzt. Man läßt auf Raumtemp. auftauen, wobei die Suspension aufklart. Die gelbe, klare Lösung wird i. Vak. eingengt und der feste Rückstand bei $120^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr sublimiert, Ausb. 0.75 g (3.7 mmol, 60%) 1c. — MS-EI: m/z (%) = 204 (100) [M^+], 189 (45) [$\text{M}^+ - \text{Me}$].

Umsetzung von 1c mit $(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2$ zu 2c, 3c und 4c: Zu 0.2 g (0.56 mmol) $(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2$ in 2 ml C_8H_{14} und 10 ml Pentan werden 0.12 g (0.59 mmol) 1c in 5 ml Pentan bei Raumtemp. gegeben. Die Suspension färbt sich über grün nach braunrot. Es wird 2 h gerührt, dann das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der feste Rückstand in 3 ml Pentan aufgenommen, von wenig unlöslichem Nie-

Tab. 2. Angaben zu den Kristallstrukturanalysen von 2c, 3c, 4c/I und 4c/II

	2c	3c	4c/I	4c/II
Formel	$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{B}_2\text{FeO}_3$	$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{B}_2\text{Fe}_2\text{O}_6$	$\text{C}_{23}\text{H}_{14}\text{B}_2\text{Fe}_3\text{O}_9$	$\text{C}_{23}\text{H}_{14}\text{B}_2\text{Fe}_3\text{O}_9$
Molmasse	343.77	483.65	623.53	623.53
Kristallsystem	triklin	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$\text{P}\bar{1}$	$\text{P}\bar{1}$	$\text{P}2_1/\text{c}$	$\text{P}2_1/\text{c}$
Zellparameter [Å] und [°]	a= 8.282(6) b= 9.408(7) c=11.404(8) $\alpha=71.69(5)$ $\beta=83.87(6)$ $\gamma=69.05(5)$	a= 8.332(6) b=10.878(7) c=12.140(9) $\alpha=64.68(5)$ $\beta=84.41(6)$ $\gamma=89.86(5)$	a= 8.912(10) b=19.964(22) c=14.287(17) $\beta=104.79(8)$	a=10.562(10) b=12.773(15) c=18.554(22) $\beta=98.02(9)$
Zellvolumen[Å ³]	788	989	2458	2479
Z	2	2	4	4
d_{ber} [g cm ⁻³]	1.45	1.62	1.68	1.67
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ [cm ⁻¹]	9.1	14.2	17.1	17.0
Kristallgröße[mm]	0.3·0.4·0.8	0.2·0.3·0.8	0.4·0.4·0.7	0.2·0.3·0.6
Transmissionsber.	0.79–1.00	0.57–0.74	0.56–0.64	0.66–0.74
$2\theta_{\text{max}}$ [°]	56.0	58.0	50.0	50.0
Reflexe gemessen	3797	5258	4475	3990
beobachtet	2974 ($I > 2\sigma_I$)	3372 ($I > 2\sigma_I$)	3040 ($I > 2\sigma_I$)	1903 ($I > 2\sigma_I$)
Verfeinerung				
anisotrop	Fe, O, C, B	Fe, O, C, B	Fe, O, C, B	Fe, O
isotrop	H	H	H	C, B, H
Zahl der Parameter	264	326	390	217
R	0.034	0.038	0.028	0.056
R _w	0.040	0.042	0.032	0.061
max. Restelektro- nendichte [e Å ⁻³]	0.2	0.5	0.3	0.7

Tab. 3. Atomparameter für 2c

Atom	x	y	z	\bar{U}^*
Fe1	0.57067(4)	0.16840(3)	0.17250(3)	0.039
C1	0.8137(3)	-0.0705(3)	0.4223(2)	0.055
C2	0.8712(4)	-0.2291(3)	0.4357(3)	0.066
C3	0.7697(4)	-0.2958(3)	0.3954(3)	0.067
C4	0.6127(4)	-0.2031(3)	0.3431(2)	0.057
C5	0.5404(3)	-0.0353(3)	0.33107(19)	0.045
C6	0.6458(3)	0.0337(3)	0.37185(18)	0.043
B1	0.5842(3)	0.2128(3)	0.3588(2)	0.048
B2	0.3594(3)	0.0677(3)	0.2734(2)	0.048
C7	0.3392(4)	0.4867(3)	0.2765(3)	0.070
C8	0.1831(4)	0.5794(4)	0.2255(3)	0.082
C9	0.0809(4)	0.5134(4)	0.1864(3)	0.079
C10	0.1369(3)	0.3551(4)	0.1999(3)	0.064
C11	0.2991(3)	0.2487(3)	0.2578(2)	0.049
C12	0.4044(3)	0.3165(3)	0.2984(2)	0.050
C13	0.6994(4)	0.2879(5)	0.4061(4)	0.068
C14	0.2398(5)	-0.0096(5)	0.2325(4)	0.072
C15	0.7592(3)	0.0321(3)	0.1298(2)	0.049
O1	0.8802(2)	-0.0575(2)	0.10373(18)	0.072
C16	0.6572(3)	0.3264(3)	0.1199(2)	0.056
O2	0.7127(3)	0.4270(3)	0.0827(2)	0.087
C17	0.4534(3)	0.1913(3)	0.0408(2)	0.051
O3	0.3833(3)	0.2082(2)	-0.04605(17)	0.075

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

Tab. 4. Atomparameter für 3c

Atom	x	y	z	\bar{U}^*
Fe1	0.14241(5)	0.30441(4)	0.29880(4)	0.034
Fe2	0.22163(5)	0.77605(4)	0.22139(4)	0.039
C1	0.1894(4)	0.5740(3)	0.3658(3)	0.040
C2	0.0418(4)	0.6398(3)	0.3358(3)	0.044
C3	0.0094(4)	0.6836(3)	0.2146(3)	0.047
C4	0.1285(4)	0.6551(3)	0.1375(3)	0.041
C5	0.2195(3)	0.5280(3)	0.1847(3)	0.035
C6	0.2552(3)	0.4851(3)	0.3078(3)	0.035
B1	0.3614(4)	0.3655(4)	0.3711(3)	0.038
B2	0.2714(4)	0.4512(4)	0.1081(3)	0.038
C7	0.5193(4)	0.1717(4)	0.3432(4)	0.050
C8	0.5738(5)	0.1035(4)	0.2766(4)	0.061
C9	0.5266(5)	0.1385(4)	0.1596(4)	0.063
C10	0.4275(4)	0.2434(4)	0.1108(3)	0.052
C11	0.3748(4)	0.3257(3)	0.1724(3)	0.040
C12	0.4203(3)	0.2872(3)	0.2941(3)	0.038
C13	0.4124(5)	0.3258(4)	0.5040(4)	0.050
C14	0.2300(5)	0.4972(5)	-0.0284(3)	0.051
C15	-0.0520(4)	0.3582(3)	0.3288(3)	0.042
O1	-0.1775(3)	0.3906(3)	0.3490(3)	0.065
C16	0.1379(4)	0.1635(3)	0.4492(3)	0.044
O2	0.1305(3)	0.0748(3)	0.5433(2)	0.065
C17	0.0615(4)	0.2177(3)	0.2177(3)	0.044
O3	0.0069(3)	0.1614(3)	0.1685(2)	0.066
C18	0.4339(4)	0.7537(3)	0.1958(3)	0.047
O4	0.5687(3)	0.7366(3)	0.1846(2)	0.071
C19	0.2288(4)	0.8602(3)	0.3202(3)	0.047
O5	0.2345(3)	0.9087(3)	0.3862(2)	0.068
C20	0.1993(4)	0.9332(3)	0.0901(3)	0.053
O6	0.1886(4)	1.0306(3)	0.0042(3)	0.079

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

derschlag abgetrennt und an SiO₂/Hexan chromatographiert. Es werden drei Fraktionen erhalten:

1. Grüne Fraktion: 57 mg (0.17 mmol, 29%) 2c, Schmp. 141°C. — IR: $\tilde{\nu}$ = 2052 (vs), 2001 (s), 1994 cm⁻¹ (s). — MS-EI: m/z (%) = 344 (6) [M⁺], 316 (11) [M⁺ - CO], 288 (41) [M⁺ - 2 CO], 260 (100) [M⁺ - 3 CO].

C₁₇H₁₄B₂FeO₃ (343.8) Ber. C 59.40 H 4.11
Gef. C 58.70 H 4.13

2. Rotbraune Fraktion: 29 mg (0.06 mmol, 21%) 3c, Schmp. 155°C. — IR: $\tilde{\nu}$ = 2059 (w), 2046 (vs), 2001 (s), 1998 (s), 1983 cm⁻¹ (s). — MS-EI: m/z (%) = 456 (37) [M⁺ - CO], 428 (58) [M⁺ - 2 CO], 400 (32) [M⁺ - 3 CO], 372 (100) [M⁺ - 4 CO], 344 (67) [M⁺ - 5 CO] und [M⁺ - Fe(CO)₃], 316 (87) [M⁺ - 6 CO] und [M⁺ - Fe(CO)₃ - CO], 288 (9) [M⁺ - Fe(CO)₃ - 2CO], 260 (71) [M⁺ - Fe(CO)₃ - 3 CO].

C₂₀H₁₄B₂Fe₂O₆ (483.65) Ber. C 49.67 H 2.92
Gef. C 48.07 H 2.78

3. Orangefarbene Fraktion: 50 mg (0.08 mmol, 43%) 4c, Schmp. 151°C. — IR: $\tilde{\nu}$ = 2062 (s), 2051 (s), 2040 (vs), 1993 (vs), 1984 (vs), 1981 cm⁻¹ (s). — MS-EI: m/z (%) = 596 (11) [M⁺ - CO], 568 (31) [M⁺ - 2 CO], 540 (31) [M⁺ - 3 CO], 512 (20) [M⁺ - 4 CO],

Tab. 5. Atomparameter für 4c/I

Atom	x	y	z	\bar{U}^*
Fe1	0.12963(5)	0.10887(2)	0.16393(3)	0.038
Fe2	0.48280(5)	0.25771(2)	0.37865(3)	0.044
Fe3	0.05887(5)	-0.08311(2)	0.35174(3)	0.044
C1	0.4780(4)	0.18258(18)	0.2670(2)	0.047
C2	0.4473(4)	0.24842(19)	0.2313(3)	0.055
C3	0.3215(4)	0.28056(18)	0.2531(3)	0.055
C4	0.2424(4)	0.24211(16)	0.3098(3)	0.047
C5	0.2234(3)	0.16840(14)	0.2979(2)	0.037
C6	0.3508(3)	0.13586(15)	0.2736(2)	0.038
B1	0.3560(4)	0.06054(18)	0.2576(3)	0.040
B2	0.0823(4)	0.13092(18)	0.3132(2)	0.040
C7	0.1843(4)	-0.05017(16)	0.2503(2)	0.045
C8	0.0332(4)	-0.07492(16)	0.2050(2)	0.049
C9	-0.0892(4)	-0.04253(17)	0.2309(2)	0.047
C10	-0.0446(4)	0.00998(16)	0.2996(2)	0.042
C11	0.0850(3)	0.05535(15)	0.2940(2)	0.036
C12	0.2096(3)	0.02304(15)	0.2678(2)	0.039
C13	0.4985(5)	0.0231(2)	0.2332(4)	0.060
C14	-0.0556(4)	0.1671(2)	0.3441(3)	0.050
C15	0.1499(4)	0.17928(17)	0.0921(2)	0.050
O1	0.1594(3)	0.22385(13)	0.04373(18)	0.075
C16	0.1647(4)	0.04977(18)	0.0776(2)	0.052
O2	0.1844(3)	0.01265(13)	0.02151(18)	0.075
C17	-0.0791(4)	0.11185(17)	0.1282(2)	0.050
O3	-0.2103(3)	0.11417(13)	0.10521(17)	0.068
C18	0.4966(4)	0.19500(18)	0.4720(3)	0.051
O4	0.5048(3)	0.15602(14)	0.53051(19)	0.076
C19	0.6800(4)	0.28528(16)	0.3985(2)	0.053
O5	0.8026(3)	0.30560(13)	0.4124(2)	0.073
C20	0.4440(4)	0.33013(19)	0.4418(3)	0.065
O6	0.4165(3)	0.37638(15)	0.4808(3)	0.105
C21	0.2051(4)	-0.05024(17)	0.4528(3)	0.057
O7	0.2978(3)	-0.03056(14)	0.5164(2)	0.087
C22	0.1200(4)	-0.16864(18)	0.3573(3)	0.058
O8	0.1602(3)	-0.22316(13)	0.3620(2)	0.088
C23	-0.0907(4)	-0.10153(17)	0.4112(3)	0.056
O9	-0.1875(3)	-0.11139(14)	0.4481(2)	0.081

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

Tab. 6. Atomparameter für **4c**/II (' isotrop verfeinert)

Atom	x	y	z	\bar{U}^*
Fe1	0.41247(12)	0.61678(11)	0.35130(6)	0.040
Fe2	0.73066(12)	0.85130(12)	0.46981(7)	0.046
Fe3	0.09967(12)	0.83098(13)	0.20576(7)	0.050
O1	0.6007(7)	0.4751(7)	0.4306(5)	0.097
O2	0.1959(7)	0.5245(6)	0.4118(4)	0.079
O3	0.4012(8)	0.4858(6)	0.2212(4)	0.087
O4	0.5498(7)	1.0213(6)	0.4236(4)	0.075
O5	0.8153(8)	0.9139(8)	0.6214(4)	0.116
O6	0.9622(7)	0.9353(8)	0.4227(4)	0.101
O7	0.2679(8)	1.0136(7)	0.2373(5)	0.103
O8	-0.1426(7)	0.9127(7)	0.2417(5)	0.104
O9	0.0305(7)	0.8698(8)	0.0500(4)	0.112
C1	0.5696(7)	0.7558(8)	0.4880(5)	0.044'
C2	0.6882(9)	0.7025(8)	0.4993(5)	0.057'
C3	0.7569(9)	0.6991(8)	0.4398(5)	0.054'
C4	0.6956(8)	0.7489(8)	0.3765(5)	0.048'
C5	0.5553(7)	0.7477(7)	0.3564(4)	0.037'
C6	0.4869(7)	0.7538(7)	0.4167(4)	0.037'
B1	0.3438(9)	0.7628(9)	0.4079(5)	0.042'
B2	0.4919(9)	0.7420(9)	0.2771(5)	0.041'
C7	0.1341(8)	0.7526(8)	0.3088(5)	0.048'
C8	0.0769(9)	0.6871(9)	0.2516(5)	0.060'
C9	0.1429(8)	0.6776(9)	0.1927(5)	0.057'
C10	0.2609(8)	0.7301(8)	0.1980(5)	0.048'
C11	0.3440(7)	0.7424(7)	0.2693(4)	0.038'
C12	0.2755(8)	0.7537(7)	0.3285(4)	0.041'
C13	0.2633(9)	0.7770(9)	0.4751(5)	0.058'
C14	0.5661(8)	0.7408(9)	0.2086(4)	0.049'
C15	0.5270(9)	0.5320(9)	0.4004(5)	0.057'
C16	0.2809(9)	0.5606(9)	0.3899(5)	0.054'
C17	0.4058(9)	0.5372(9)	0.2708(5)	0.056'
C18	0.6203(9)	0.9555(9)	0.4406(5)	0.050'
C19	0.7798(9)	0.8904(9)	0.5621(6)	0.060'
C20	0.8736(11)	0.9007(9)	0.4432(5)	0.062'
C21	0.2018(9)	0.9440(9)	0.2257(5)	0.056'
C22	-0.0517(10)	0.8799(9)	0.2245(5)	0.065'
C23	0.0547(9)	0.8516(9)	0.1108(6)	0.059'

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

484 (37) $[\text{M}^+ - 5 \text{CO}]$ und $[\text{M}^+ - \text{Fe}(\text{CO})_3]$, 456 (100) $[\text{M}^+ - 6 \text{CO}]$ und $[\text{M}^+ - \text{Fe}(\text{CO})_3 - \text{CO}]$, 428 (63) $[\text{M}^+ - 7 \text{CO}]$ und $[\text{M}^+ - \text{Fe}(\text{CO})_3 - 2 \text{CO}]$, 400 (27) $[\text{M}^+ - 8 \text{CO}]$ und $[\text{M}^+ -$

$\text{Fe}(\text{CO})_3 - 3 \text{CO}]$, 372 (55) $[\text{M}^+ - 9 \text{CO}]$ und $[\text{M}^+ - \text{Fe}(\text{CO})_3 - 4 \text{CO}]$, 344 (36) $[\text{M}^+ - \text{Fe}(\text{CO})_3 - 5 \text{CO}]$ und $[\text{M}^+ - 2 \text{Fe}(\text{CO})_3]$, 316 (48) $[\text{M}^+ - \text{Fe}(\text{CO})_3 - 6 \text{CO}]$ und $[\text{M}^+ - 2 \text{Fe}(\text{CO})_3 - \text{CO}]$, 288 (6) $[\text{M}^+ - 2 \text{Fe}(\text{CO})_3 - 2 \text{CO}]$, 260 (46) $[\text{M}^+ - 2 \text{Fe}(\text{CO})_3 - 3 \text{CO}]$, 204 (10) $[\text{M}^+ - 3 \text{Fe}(\text{CO})_3]$.

$\text{C}_{23}\text{H}_{14}\text{B}_2\text{Fe}_3\text{O}_9$ (623.5) Ber. C 44.31 H 2.26

Gef. C 43.73 H 2.28

Kristallstrukturanalysen von 2c, 3c und 4c: Komplex **4c** kristallisiert in zwei Modifikationen. Angaben zu den Strukturbestimmungen sind in Tab. 2 zusammengefasst. Die Atomparameter sind in Tab. 3–6 aufgeführt. Die Intensitäten wurden mit einem Vierkreisdiffraktometer (Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator, ω -Scan) gemessen. Alle Rechnungen wurden mit den Programmen SHELX76 und SHELXS86⁸⁾ durchgeführt.

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55439, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

CAS-Registry-Nummern

1b: 4978-77-2 / **1c:** 62025-67-6 / **2c:** 134286-01-4 / **3c:** 134332-59-5 / **4c:** 134286-00-3 / $(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2$: 88657-71-0

¹⁾ P. Binger, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 2675.

²⁾ A. Feßenbecker, H. Schulz, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.* **123** (1990) 2273.

³⁾ B. Asgarouladi, R. Full, K. J. Schaper, W. Siebert, *Chem. Ber.* **107** (1974) 34.

⁴⁾ W. Schacht, D. Kaufmann, *J. Organomet. Chem.* **331** (1987) 139.

⁵⁾ H. Fleckner, F. W. Grevels, D. Hess, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 2027.

⁶⁾ H. Schäufler, D. Hu, H. Pritzkow, U. Zenneck, *Organometallics* **8** (1989) 396.

⁷⁾ A. J. Deeming in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Bd. 4 (G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, Eds.), Pergamon Press, Oxford 1982.

⁸⁾ G. M. Sheldrick, SHELX76, *Program for Crystal Structure Determination*, Univ. of Cambridge 1976; SHELXS86, Univ. Göttingen 1986.