

# Synthese und Kristallstrukturen von Carbonyleisen- und Cyclopentadienyleisen-Zweikernkomplexen des 2,3-Diethyl-1,4-dihydro-1,4-dimethyl-1,4-diboranaphthalins<sup>☆</sup>

Hartmut Schulz, Hans Pritzkow und Walter Siebert\*

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

Eingegangen am 21. September 1991

**Key Words:** 1,4-Diboranaphthalenes / Iron complexes / Triple-decker complexes

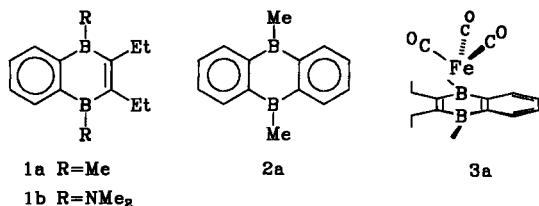
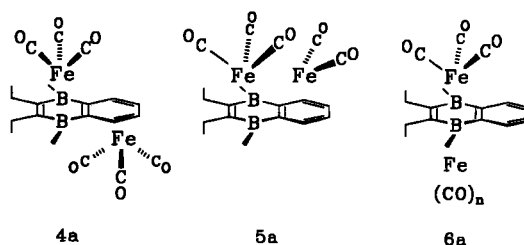
## Synthesis and Crystal Structures of Carbonyliron and Cyclopentadienyliron Dinuclear Complexes of 2,3-Diethyl-1,4-dihydro-1,4-dimethyl-1,4-diboranaphthalene<sup>\*</sup>

Reactions of the 1,4-Diboranaphthalene derivative **1a** with  $(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2$  lead to the orange *anti* dinuclear complex  $[(\text{CO})_3\text{Fe}(\eta^6, \eta^4\text{-1a})\text{Fe}(\text{CO})_3]$  (**4a**) and to the cherry-red *syn* complex  $[(\text{CO})_3\text{Fe}(\eta^4, \eta^6\text{-1a})\text{Fe}(\text{CO})_2]$  (**5a**). The X-ray structure of

**5a** reveals an Fe–Fe interaction (2.98 Å). **1a** reacts with  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{C}_8\text{H}_{12})]_2\text{Zn}$  to give the 30-VE triple-decker **7a**, in which the diene of the benzo ring can be complexed with a  $\text{Fe}(\text{CO})_3$  moiety to yield the trinuclear complex **9a**.

Die *B,B*-Dimethyl-Derivate von 1,4-Dihydro-1,4-diboranaphthalin<sup>[1]</sup> (**1a**) und 9,10-Dihydro-9,10-diboraanthracen<sup>[2]</sup> (**2a**) sind thermisch stabil; sie lagern sich im Gegensatz zu 1,4-Dimethyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadienen nicht in *nido*-Carborane mit einem  $\text{C}_4\text{B}_2$ -Gerüst um, da der Elektronenmangel im Bor-Heterocyclus durch die annelierten Benzoringe vermindert wird. Gegenüber Organometall-Fragmenten besitzen sie ausgeprägte Donor- und Akzeptoreigenschaften, wie die Umsetzungen von **1a** und **2a** mit  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Fragmenten unter Bildung der Komplexe **3a**<sup>[1]</sup> und **2a**  $[\text{Fe}(\text{CO})_3]_n$  ( $n = 1, 2, 3$ ) beweisen<sup>[2]</sup>. Wir berichten hier über die Darstellung und Strukturen von Zwei- und Dreikernkomplexen aus **1a** und  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ - sowie  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)$ -Komplexfragmenten.

hexahapto über dem Heterocyclus, während die andere in *anti*-Stellung tetrahapto an das Dien-System gebunden ist. Dies zeigt die Röntgenstrukturanalyse (siehe unten); die IR- und Massenspektren stehen hiermit im Einklang.



## Ergebnisse

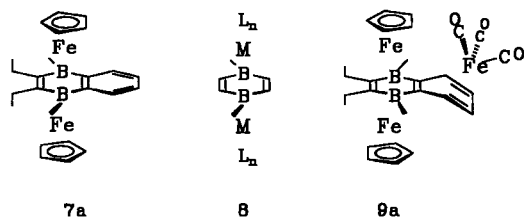
### Darstellung und Eigenschaften

Die Umsetzung von **1a** mit einem Überschuß an  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{C}_8\text{H}_{14})_2$ <sup>[3]</sup> führt zu orangefarbenem **4a** (43%) und kirschrotem **5a** (14%), die chromatographisch ( $\text{SiO}_2$ ; Hexan) getrennt werden. Ihre Konstitution folgt aus den spektroskopischen Daten. Verschiebungen der <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>11</sup>B-NMR-Signale zu hohem Feld weisen deutlich auf die Komplexierung beider Cyclen in **4a** und **5a** hin. Die Lagen der Signale von **4a** sind sehr ähnlich zu denen von Zwei- und Dreikernkomplexen des 9,10-Dihydro-9,10-dimethyl-9,10-diboraanthracens (**2a**)<sup>[2]</sup>. In **4a** sitzt eine  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe

Auch für **5a** belegen die spektroskopischen Daten die Komplexierung beider Ringe und schließen damit eine mögliche 30-VE-Tripeldecker-Anordnung  $[(\text{CO})_2\text{Fe}(\mu, \eta^6\text{-1a})\text{Fe}(\text{CO})_3]$  aus. Der Molpeak im Massenspektrum und die fünf intensiven Absorptionen im Carbonyl-Bereich des IR-Spektrums weisen auf die Anwesenheit von fünf endständigen Carbonyl-Gruppen hin. Somit liegt ein Komplex mit je einer  $\text{Fe}(\text{CO})_2$ - und  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe vor, deren cisoide Anordnung durch eine Röntgenstrukturanalyse geklärt wird. Diese Befunde zeigen, daß zwei Carbonyleisen-Gruppen wegen ihres hohen Elektronenbedarfs einer Bildung der bisher unbekanntem Tripeldecker-Anordnungen **6a** mit  $n = 2$  (30 VE, diamagnetisch) und  $n = 3$  (32 VE, paramagnetisch) ausweichen. In **4a** besitzen die getrennten Eisen-Zentren jeweils 18 VE, in **5a** hat Fe2 eine 18-VE-Schale, Fe1 formal 16 VE (siehe unten).

Wird **1a** in siedendem Mesitylen mit  $[(\text{CpFe}(\text{C}_8\text{H}_{12}))]_2\text{Zn}$ <sup>[4]</sup> als Quelle für  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)$ -Fragmente umgesetzt, dann entsteht der grüne, sehr stabile Tripeldecker-Sandwichkomplex **7a**. Die bifaciale Koordination des Heterocyclus bedingt eine starke Hochfeldverschiebung der <sup>11</sup>B-Resonanz von  $\delta = 70$  nach  $\delta = 3$ . Die Signale der Ethyl-Gruppen in **7a** erscheinen

im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum als  $\text{A}_2\text{X}_3$ -Spinsystem, die Signale der beiden Cp-Ringe sind im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum äquivalent, d. h. **7a** hat  $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie. **7a** ist ein weiteres Beispiel für Tripeldecker des Typs **8** mit einem 1,4-Dibora-2,5-cyclohexadien-Derivat<sup>[5,6]</sup> in Brückenstellung. **7a** besitzt mit 30 VE nach dem allgemeinen MO-Schema für Tripeldecker<sup>[7]</sup> eine abgeschlossene Elektronenschale. Das in **7a** vorliegende Dien-System des Carbacyclus kann mit einem  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Fragment komplexiert werden, wodurch der Dreikernkomplex **9a** entsteht. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **9a** sind die Signale der  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Ringe inäquivalent, und die Signale der Ethyl-Gruppen des Liganden erscheinen als  $\text{ABX}_3$ -Spinsysteme.



#### Röntgenstrukturanalysen von **1b**, **4a**, **5a** und **7a**

Die Konstitution des beschriebenen Amino-Derivats<sup>[1]</sup> **1b** (Abb. 1) wird hier durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt. Überraschenderweise ist der Heterocyclus entlang  $\text{B1-B4}$  um  $47^\circ$  abgewinkelt, während das im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum auftretende  $\text{A}_2\text{X}_3$ -Spinsystem für die Ethyl-Gruppen in 2,3-Stellung auf eine planare Anordnung von **1b** hinweist. Es liegen kurze  $\text{B1-N1}$ -,  $\text{B4-N2}$ - und  $\text{C2-C3}$ -Bindungen vor; der Carbacyclus ist annähernd planar.

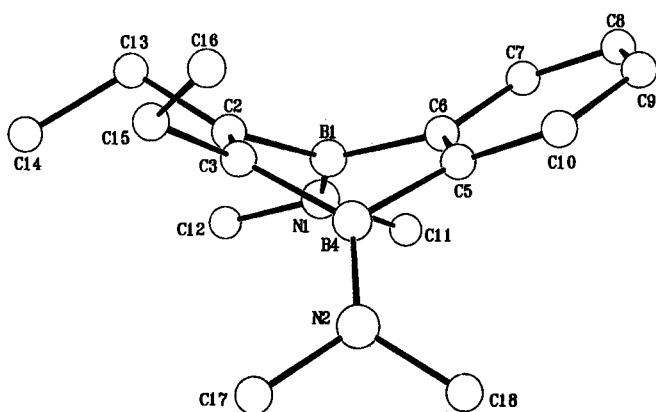


Abb. 1. Molekülstruktur von **1b**; ausgewählte Abstände [Å]:  $\text{B-C}$  1.576(5)–1.594(5),  $\text{B-N}$  1.389(4), 1.394(4),  $\text{C2-C3}$  1.348(4),  $\text{C5-C6}$  1.415(4),  $\text{C-C}$ (Carbacyclus) 1.375(5)–1.403(5); Winkel [°] im  $\text{B}_2\text{C}_4$ -Ring:  $\text{C-B-C}$  112.9(3),  $\text{B-C-C}$  113.9(2)–116.8(2); Faltung entlang  $\text{B1-B4}$ :  $47.5^\circ$

In **4a** (Abb. 2) hat das Eisen-Atom  $\text{Fe1}$  einen Abstand von 1.70 Å zu dem nahezu planaren Heterocyclus. Die Ebene  $\text{C3C3'C4C4'}$  schließt mit der Ebene des Heterocyclus einen Winkel von  $33.5^\circ$  ein und hat zum Eisen-Atom  $\text{Fe2}$  einen Abstand von 1.68 Å. Die äußeren Bindungen  $\text{C3-C4}$  ( $\text{C3'-C4'}$ ) sind mit 1.420(3) Å länger als die mittlere Bindung  $\text{C4-C4'}$  [1.386(5) Å]. Der Abstand von  $\text{Fe2}$  zu den

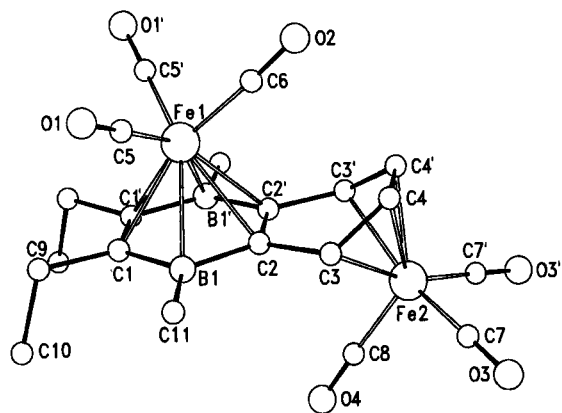


Abb. 2. Molekülstruktur von **4a**; ausgewählte Abstände [Å]:  $\text{Fe1-B1}$  2.310(3),  $\text{Fe1-C1}$  2.225(2),  $\text{Fe1-C2}$  2.269(1),  $\text{Fe2-C3}$  2.151(2),  $\text{Fe2-C4}$  2.054(2),  $\text{C1-C1'}$  1.419(4),  $\text{C2-C2'}$  1.414(4),  $\text{C3-C4}$  1.420(3),  $\text{C4-C4'}$  1.386(5),  $\text{B1-C1}$  1.548(3),  $\text{B1-C2}$  1.526(3)

äußeren C-Atomen beträgt 2.151(3) Å und ist damit größer als der Abstand zu den inneren C-Atomen [2.054(3) Å]. Die Bindungswinkel und -längen des komplexierten Dien-Systems stimmen somit gut mit den Zwei- und Dreikernkomplexen<sup>[2]</sup> des 9,10-Dihydro-9,10-diboraanthracens **2a** und mit den Eisen-Komplexen von Butadien, 1,3-Cyclohexadien und Naphthalin überein<sup>[8]</sup>. **4a** besitzt eine kristallographische Spiegelebene durch  $\text{Fe1}$ ,  $\text{Fe2}$ ,  $\text{O4}$ ,  $\text{C8}$ ,  $\text{O2}$ ,  $\text{C6}$  und die Mittelpunkte der Bindungen  $\text{C1-C1'}$ ,  $\text{C2-C2'}$  und  $\text{C4-C4'}$ .

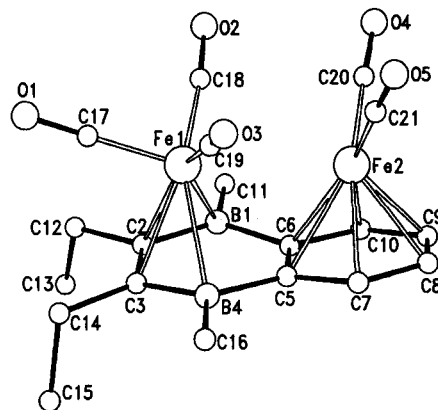


Abb. 3. Molekülstruktur von **5a**; ausgewählte Abstände [Å]:  $\text{Fe1-Fe2}$  2.980(1),  $\text{Fe1-B1}$  2.428(3),  $\text{Fe1-B4}$  2.338(3),  $\text{Fe1-C2}$  2.175(2),  $\text{Fe1-C3}$  2.190(2),  $\text{Fe2-C}$  2.122(3)–2.221(3),  $\text{B1-C2}$  1.535(5),  $\text{C2-C3}$  1.430(4),  $\text{C3-B4}$  1.529(5),  $\text{B4-C5}$  1.572(5),  $\text{B1-C6}$  1.564(5),  $\text{C-C}$  (im  $\text{C}_6$ -Ring) 1.396(5)–1.439(5)

Die Struktur von **5a** (Abb. 3) unterscheidet sich grundlegend von allen bisher dargestellten Mehrkernkomplexen der Liganden **1a** und **2a**. Die *syn*-Stellung der Eisen-Atome bewirkt einen nahezu planaren Liganden. Das  $\text{Fe2}$ -Atom sitzt 1.62 Å über der Mitte des Carbacyclus und ist hexahapto gebunden. Das  $\text{Fe1}$ -Atom hat zum Heterocyclus einen Abstand von 1.84 Å und ist lediglich tetrahapto koordiniert, die Abstände  $\text{Fe1-C5}$  (2.63 Å) und  $\text{Fe1-C6}$  (2.73 Å) sind deutlich länger als normale Bindungen. Der Eisen-Eisen-

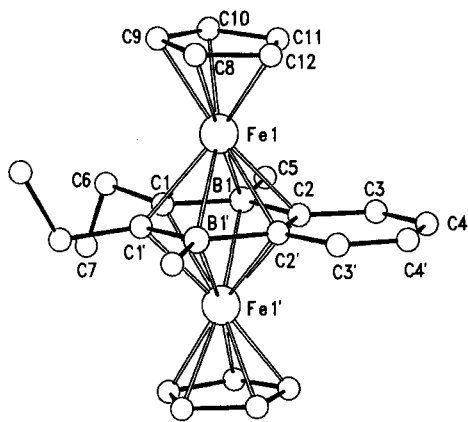


Abb. 4. Molekülstruktur von 7a; ausgewählte Abstände [Å]: Fe1–B1 2.213(6), 2.218(5), Fe1–C1 2.143(5), 2.194(4), Fe1–C2 2.171(5), 2.187(5), B1–C1 1.550(7), B1–C2 1.554(7), C1–C1' 1.430(9), C2–C2' 1.463(9)

Abstand (2.98 Å) ist wesentlich länger als in einem Ferrolisenhexacarbonyl-Komplex<sup>[9]</sup> (2.46 Å), in dem eine Fe→Fe-Donor-Akzeptor-Bindung und eine abgewinkelte Eisencarbonyl-Gruppe (Fe–C–O 162°) vorliegen. Während Fe2 durch die beiden Carbonyl-Gruppen und die sechs  $\pi$ -Elektronen des Carbacyclus insgesamt 18 VE aufweist, zählt man formal für Fe1 nur 16 VE. Eine Fe2→Fe1-Donor-Akzeptor-Wechselwirkung könnte an Fe1 die 18-VE-Schale komplettieren, wobei der Ladungsabfluß von Fe1 dann über

die Bor-Atome (anstelle einer „semibridging“ Carbonyl-Gruppe<sup>[10]</sup>) möglich wäre. Eine alternative Betrachtung geht davon aus, daß sich am Fe1 trans zur Carbonylgruppe C17O1 ein Akzeptororbital befindet, das an der Elektronendichte der Bindung Fe2–C5/C6 partizipiert. Das Fe1-Atom könnte somit seine 18-VE-Konfiguration durch diese 4z,2e-Wechselwirkung Fe1–C6–C5–Fe2 erhalten. Die Klärung der Bindungsverhältnisse soll durch MO-Rechnungen erfolgen<sup>[11]</sup>.

Die aus den spektroskopischen Daten folgende  $C_{2v}$ -Symmetrie von 7a (Abb. 4) wird durch die Röntgenstrukturanalyse bestätigt. Die beiden  $(C_5H_5)Fe$ -Fragmente sitzen zentral über bzw. unter dem Heterocyclus (Fe–Ringebene 1.58 Å). In dem nahezu planaren Carbacyclus liegt ein Dien-System vor, die Bindung C3–C4 ist mit 1.323(7) Å typisch für eine C–C-Doppelbindung, C4–C4' ist mit 1.437(7) Å deutlich länger.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247), dem Land Baden-Württemberg, 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 und Jeol FX-90. – MS: Varian MAT CH7 und Finnigan MAT 8230. – IR: Perkin-Elmer 983G. – C,H-Analyse: Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg. – Die Ausgangsverbindungen 1a<sup>[1]</sup>, 1b<sup>[1]</sup>, Fe-

Tab. 1. Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen

	1b	4a	5a	7a
Formel	$C_{16}H_{26}B_2N_2$	$C_{20}H_{20}B_2Fe_2O_6$	$C_{19}H_{20}B_2Fe_2O_5$	$C_{24}H_{30}B_2Fe_2$
Molmasse	268.0	489.7	461.7	451.8
Kristallsystem	triklin	rhombisch	monoklin	rhombisch
Raumgruppe	$\bar{P}1$	Pnma	$P2_1/n$	Pcan
Zellparameter [Å] und [°]	a= 9.341(11) b= 9.754(12) c=10.345(13) $\alpha=63.41(9)$ $\beta=78.09(10)$ $\gamma=89.60(10)$	a= 8.134(4) b=13.201(7) c=19.940(10) $\alpha=90.0$ $\beta=90.0$ $\gamma=90.0$	a= 9.851(6) b=13.650(7) c=14.956(7) $\alpha=90.0$ $\beta=99.26(4)$ $\gamma=90.0$	a=10.730(11) b=12.979(10) c=15.263(16) $\alpha=90.0$ $\beta=90.0$ $\gamma=90.0$
Zellvolumen[Å <sup>3</sup> ]	820.8	2141	1985	2126
Z	2	4	4	4
$d_{ber}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.08	1.52	1.55	1.41
$\mu(Mo-K\alpha)$ [cm <sup>-1</sup> ]	0.3	13.2	14.1	13.0
Kristallgröße[mm]	0.3·0.3·0.7	0.3·0.7·0.7	0.4·0.4·0.7	0.5·0.5·0.6
Transmissionsber.	0.94–0.99	0.45–0.64	0.81–0.96	0.92–0.94
$2\theta_{max}$ [°]	50.0	60.0	50.0	50.0
Reflexe gemessen	2891	2757	3815	2448
beobachtet	1565 ( $I>2\sigma_I$ )	1827 ( $I>2\sigma_I$ )	3105 ( $I>2\sigma_I$ )	1081 ( $I>2\sigma_I$ )
Verfeinerung				
anisotrop	C, B, N	Fe, O, C, B	Fe, O, C, B	Fe, C, B
isotrop	H	H	H	H
Zahl der Parameter	202	185	333	139
R	0.063	0.030	0.038	0.041
R <sub>w</sub>	0.058	0.038	0.052	0.049
max. Restelektro- nendichte [e Å <sup>-3</sup> ]	0.2	0.4	0.5	0.5

(CO)<sub>3</sub>(C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>)<sub>2</sub><sup>[3]</sup> und [CpFe(C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>)<sub>2</sub>Zn]<sup>[4]</sup> wurden nach Literaturvorschriften dargestellt.

*anti*-{[μ-(1,2,3,4,4a,8a-η:5,6,7,8-η)-2,3-Diethyl-1,4-dihydro-1,4-dimethyl-1,4-diboranaphthalin]bis(tricarbonyleisen)} (**4a**) und *syn*-{Pentacarbonyl[μ-(1,2,3,4-η:4a,5,6,7,8,8a-η)-2,3-diethyl-1,4-dihydro-1,4-dimethyl-1,4-diboranaphthalin]dieleisen(Fe-Fe)} (**5a**): Zu 0.6 g (1.67 mmol) Fe(CO)<sub>3</sub>(C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>)<sub>2</sub> in 2 ml C<sub>8</sub>H<sub>14</sub> und 15 ml Pentan werden 0.1 g (0.48 mmol) **1a** gegeben. Nach 15stdg. Rühren bei Raumtemp. werden die flüchtigen Anteile i. Vak. entfernt, und der dunkelbraune Rückstand wird an SiO<sub>2</sub> mit Hexan chromatographiert. Neben einer geringen ersten Fraktion des Einkernkomplexes **3a** erhält man orangefarbenes **4a**, gefolgt von kirschrotem **5a**. Beide Komplexe werden aus Pentan umkristallisiert.

**4a**: Ausb. 0.1 g (43%), Schmp. 135°C. — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 5.55 (m, 2H), 3.16 (m, 2H), 1.98 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.02 (t, 6H, CH<sub>3</sub>), 0.82 (s, 6H, BCH<sub>3</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 90.64, 61.92, 131 (br., BC), 130 (br., BC), 24.82 (CH<sub>2</sub>), 16.29 (CH<sub>3</sub>), -2 (br., BCH<sub>3</sub>), 211.11, 208.86 (CO). — <sup>11</sup>B-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 22. — IR [Hexan; ν(CO)]:  $\tilde{\nu}$  = 2059.0 cm<sup>-1</sup> (s), 2045.0 (s), 2000.5 (s), 1998.0 (s), 1988.5 (s), 1983.0 (s). — MS (EI): *m/z* (%) = 462 (23.3) [M<sup>+</sup> - CO], 434 (53.6) [M<sup>+</sup> - 2 CO], 406 (19.2) [M<sup>+</sup> - 3 CO], 378 (100) [M<sup>+</sup> - 4 CO], 350 (48.7) [M<sup>+</sup> - 5 CO, M<sup>+</sup> - Fe(CO)<sub>3</sub>], 322 (60.5) [M<sup>+</sup> - 6 CO, M<sup>+</sup> - Fe(CO)<sub>3</sub> - CO], 266 (7.5) [M<sup>+</sup> - Fe(CO)<sub>3</sub> - 3 CO].

C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>B<sub>2</sub>O<sub>6</sub>Fe<sub>2</sub> (489.7) Ber. C 49.06 H 4.12 Gef. C 49.52 H 4.28

**5a**: Ausb. 0.03 g (14%), Schmp. 153°C. — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 5.05 (m, 2H), 3.80 (m, 2H), 2.37 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.21 (t, 6H, CH<sub>3</sub>), 0.64 (s, 6H, BCH<sub>3</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 96.83, 83.28, 106 (br., BC), 116 (br., BC), 24.60 (CH<sub>2</sub>), 17.26 (CH<sub>3</sub>), -1 (br., BCH<sub>3</sub>), 211.34 (CO). — <sup>11</sup>B-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 21. — IR [Hexan; ν(CO)]:  $\tilde{\nu}$  = 2053.0 cm<sup>-1</sup> (w), 2041.0 (s), 2000.5 (s), 1997.0 (s), 1982.5 (s). — MS (EI): *m/z* (%) = 462 (5.0) [M<sup>+</sup>], 434 (11.2) [M<sup>+</sup> - CO], 406 (15.1) [M<sup>+</sup> - 2 CO], 378 (75.6) [M<sup>+</sup> - 3 CO], 350 (100) [M<sup>+</sup> - 4 CO, M<sup>+</sup> - Fe(CO)<sub>2</sub>], 322 (35.2) [M<sup>+</sup> - 5 CO, M<sup>+</sup> - Fe(CO)<sub>2</sub> - CO], 294 (23.5) [M<sup>+</sup> - Fe(CO)<sub>2</sub> - 2 CO], 266 (28.1) [M<sup>+</sup> - Fe(CO)<sub>2</sub> - 3 CO], 210 (5.0) [M<sup>+</sup> - Fe(CO)<sub>2</sub> - Fe(CO)<sub>3</sub>].

[μ-(1,2,3,4,4a,8a-η:1,2,3,4,4a,8a-η)-2,3-Diethyl-1,4-dihydro-1,4-dimethyl-1,4-diboranaphthalin]bis[η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl]eisen (**7a**): Eine Lösung von 1.3 g (2.48 mmol) [CpFe(C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>)<sub>2</sub>Zn] in 20 ml

Tab. 2. Atomparameter von **1b**;  $\bar{U}$  [Å<sup>2</sup>] ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten Tensors  $\bar{U}$

Atom	x	y	z	$\bar{U}$
B1	0.5467 (4)	0.3201 (4)	0.2649 (4)	0.041
C2	0.5141 (3)	0.1566 (4)	0.2715 (3)	0.042
C3	0.6316 (4)	0.0921 (4)	0.2307 (4)	0.047
B4	0.7865 (4)	0.1900 (4)	0.1732 (5)	0.045
C5	0.8134 (3)	0.2633 (3)	0.2756 (3)	0.043
C6	0.6912 (3)	0.3320 (3)	0.3194 (3)	0.042
C7	0.7014 (4)	0.3926 (4)	0.4176 (4)	0.052
C8	0.8247 (4)	0.3832 (4)	0.4742 (4)	0.061
C9	0.9423 (4)	0.3141 (4)	0.4335 (4)	0.060
C10	0.9372 (4)	0.2553 (4)	0.3343 (4)	0.054
N1	0.4628 (3)	0.4440 (3)	0.2129 (3)	0.046
C11	0.5012 (4)	0.5986 (4)	0.1929 (5)	0.063
C12	0.3299 (4)	0.4406 (4)	0.1598 (4)	0.064
C13	0.3592 (4)	0.0710 (4)	0.3348 (4)	0.054
C14	0.2931 (4)	0.0396 (5)	0.2256 (4)	0.068
C15	0.6239 (4)	-0.0732 (4)	0.2521 (4)	0.065
C16	0.7458 (5)	-0.1609 (4)	0.3194 (5)	0.079
N2	0.8836 (3)	0.2193 (3)	0.0404 (3)	0.049
C17	0.8509 (4)	0.1674 (5)	-0.0648 (4)	0.071
C18	1.0250 (4)	0.3122 (4)	-0.0191 (4)	0.066

Mesitylen wird auf 100°C erhitzt und mit 0.28 g (1.34 mmol) **1a** versetzt. Danach wird 3 h unter Rückfluß erhitzt, anschließend werden das Lösungsmittel und entstandenes Ferrocen im Vak. bei 40°C entfernt. Durch Chromatographie des dunklen Rückstandes an SiO<sub>2</sub> mit Hexan erhält man eine einzige grüne Fraktion. Der Komplex kristallisiert aus Pentan und sublimiert bei 120°C/10<sup>-2</sup> Torr. Ausb. 0.4 g (67%), Schmp. >255°C (Zers.). — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 8.33 (m, 2H), 6.87 (m, 2H), 2.86 (s, 10H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 2.62 (q, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.26 (s, 6H, BCH<sub>3</sub>), 1.42 (t, 6H, CH<sub>3</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 139.47, 125.26, 87 (br., BC), 72 (br., BC), 64.97, 27.42, 18.09, 2 (br., BCH<sub>3</sub>). — <sup>11</sup>B-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 3. — MS (EI): *m/z* (%) = 452 (100) [M<sup>+</sup>].

C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>B<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub> (451.8) Ber. C 63.80 H 6.69 Gef. C 64.33 H 6.91

Tab. 3. Atomparameter von **4a**;  $\bar{U}$  [Å<sup>2</sup>] ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten Tensors  $\bar{U}$

Atom	x	y	z	$\bar{U}$
Fe1	0.57611 (5)	0.250	0.57914 (2)	0.033
Fe2	0.71059 (6)	0.250	0.34206 (2)	0.039
C1	0.8286 (3)	0.30375 (18)	0.60301 (11)	0.038
B1	0.7686 (3)	0.3656 (2)	0.54180 (12)	0.036
C2	0.7002 (3)	0.30356 (16)	0.48361 (11)	0.033
C3	0.6324 (3)	0.34946 (18)	0.42134 (11)	0.042
C4	0.4999 (3)	0.3025 (2)	0.38695 (11)	0.049
C5	0.5171 (3)	0.35457 (19)	0.63107 (12)	0.045
O1	0.4781 (3)	0.42101 (16)	0.66396 (11)	0.066
C9	0.8865 (4)	0.1376 (3)	0.66438 (13)	0.054
C10	1.0657 (5)	0.1064 (5)	0.6574 (2)	0.092
C11	0.7690 (5)	0.4862 (2)	0.53874 (17)	0.057
C7	0.7135 (4)	0.3456 (2)	0.27892 (12)	0.054
O3	0.7164 (4)	0.40684 (17)	0.23852 (11)	0.090
C6	0.3835 (5)	0.250	0.53533 (17)	0.045
O2	0.2584 (3)	0.250	0.51041 (14)	0.066
C8	0.9249 (5)	0.250	0.36613 (19)	0.058
O4	1.0601 (4)	0.250	0.38046 (17)	0.099

Tab. 4. Atomparameter von **5a**;  $\bar{U}$  [Å<sup>2</sup>] ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten Tensors  $\bar{U}$

Atom	x	y	z	$\bar{U}$
Fe1	0.01327 (4)	0.26959 (3)	0.64979 (3)	0.027
Fe2	0.15077 (4)	0.21980 (3)	0.49217 (3)	0.029
B1	-0.1531 (3)	0.1760 (3)	0.5464 (2)	0.032
C2	-0.1642 (3)	0.1743 (2)	0.6476 (2)	0.030
C3	-0.0546 (3)	0.1380 (2)	0.71375 (19)	0.028
B4	0.0844 (3)	0.1095 (2)	0.6884 (2)	0.028
C5	0.0942 (3)	0.10476 (19)	0.58459 (19)	0.027
C6	-0.0214 (3)	0.1305 (2)	0.51704 (18)	0.028
C7	0.2209 (3)	0.0831 (2)	0.5545 (2)	0.036
C8	0.2363 (4)	0.0819 (2)	0.4630 (2)	0.042
C9	0.1219 (4)	0.1032 (2)	0.3972 (2)	0.044
C10	-0.0039 (4)	0.1257 (2)	0.4239 (2)	0.038
C11	-0.2719 (4)	0.2128 (3)	0.4697 (3)	0.048
C12	-0.2982 (3)	0.2109 (3)	0.6740 (3)	0.038
C13	-0.4118 (4)	0.1334 (3)	0.6570 (3)	0.047
C14	-0.0715 (4)	0.1284 (2)	0.8131 (2)	0.037
C15	-0.1090 (4)	0.0236 (3)	0.8348 (3)	0.047
C16	0.2105 (4)	0.0718 (3)	0.7595 (3)	0.042
C17	-0.0365 (3)	0.3337 (2)	0.7413 (2)	0.037
O1	-0.0662 (3)	0.37649 (19)	0.80107 (18)	0.055
C18	-0.0549 (4)	0.3647 (2)	0.5711 (2)	0.039
O2	-0.1051 (3)	0.42680 (18)	0.52644 (19)	0.057
C19	0.1904 (4)	0.2939 (2)	0.6901 (2)	0.038
O3	0.3031 (2)	0.3089 (2)	0.72230 (16)	0.050
C20	0.0903 (3)	0.3195 (3)	0.4198 (2)	0.037
O4	0.0550 (3)	0.3814 (2)	0.37054 (17)	0.054
C21	0.3070 (3)	0.2854 (2)	0.5242 (2)	0.036
O5	0.4076 (3)	0.3280 (2)	0.54012 (17)	0.054

Tab. 5. Atomparameter von **7a**;  $\bar{U}$  [ $\text{\AA}^2$ ] ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten Tensors  $U$ 

Atom	x	y	z	$\bar{U}$
Fe1	0.18297( 6)	0.08080( 5)	0.17282( 4)	0.036
B1	0.1834( 6)	0.0893( 4)	0.3179( 3)	0.042
C1	0.3047( 5)	-0.0429( 4)	0.2206( 3)	0.039
C2	0.0605( 5)	0.0415( 4)	0.2824( 3)	0.038
C3	-0.0599( 6)	0.0785( 5)	0.3122( 3)	0.053
C4	-0.1660( 6)	0.0399( 6)	0.2826( 4)	0.067
C5	0.1833( 8)	0.1840( 5)	0.3856( 4)	0.064
C6	0.4278( 5)	-0.0933( 5)	0.1942( 3)	0.055
C7	0.4809( 7)	-0.0557( 7)	0.1069( 4)	0.076
C8	0.1916( 6)	0.1009( 3)	0.0411( 2)	0.066
C9	0.2845( 6)	0.1591( 3)	0.0815( 2)	0.057
C10	0.2270( 6)	0.2282( 3)	0.1387( 2)	0.064
C11	0.0986( 6)	0.2127( 3)	0.1335( 2)	0.076
C12	0.0767( 6)	0.1340( 3)	0.0732( 2)	0.077

$[\mu-(1,2,3,4,4a,8a-\eta:1,2,3,4,4a,8a-\eta)\text{-}\{\text{Tricarbonyl}[(5,6,7,8-\eta)\text{-}2,3\text{-diethyl-1,4-dihydro-1,4-dimethyl-1,4-diboranaphthalin]eisen}\}\text{bis}[(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})eisen]]$  (**9a**): Zu 0.47 g (1.31 mmol)  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  in 2 ml  $\text{C}_8\text{H}_{14}$  und 15 ml Pentan wird eine Lösung von 0.17 g (0.38 mmol) **7a** in 5 ml Pentan gegeben und die Mischung 24 h bei Raumtemp. gerührt. Die flüchtigen Anteile werden i. Vak. entfernt, und das dunkle Rohprodukt wird an  $\text{SiO}_2$  mit Hexan chromatographiert. Die erste Fraktion besteht aus wenig Edukt **7a**, die zweite Fraktion enthält ein Gemisch aus **7a** und **9a**. **9a** kristallisiert aus Pentan in dünnen Nadeln, die sich nicht für eine Röntgenstrukturanalyse eignen. Ausb. 0.02 g (10%). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 4.97$  (m, 2H), 4.33 (m, 2H), 3.48 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 3.12 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 2.51 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.29 (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.82 (s, 6H,  $\text{BCH}_3$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 85.40$ , 72.81, 27.80, 17.18, 66.63 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 66.60 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 212.60 (CO); BC und  $\text{BCH}_3$  nicht beobachtet.

Kristallstrukturanalysen von **1b**, **4a**, **5a** und **7a**: Einzelheiten der Strukturbestimmungen sind in Tab. 1 zusammengefaßt, die Atomparameter in Tab. 2–5 aufgeführt. Die Intensitäten wurden mit

einem Vierkreisdiffraktometer (Mo- $K_\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator,  $\omega$ -Scan) für **1b**, **4a** und **7a** bei Raumtemp., für **5a** bei  $-60^\circ\text{C}$  gemessen. Die H-Atome in **4a** und **5a** wurden in einer Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert und isotrop verfeinert, in **1b** und **7a** in berechneten Lagen berücksichtigt bzw. als starre Gruppen ( $\text{CH}_3$  und  $\text{C}_5\text{H}_5$ ) verfeinert. Alle Rechnungen wurden mit den Programmen SHELX76 und SHELXS86<sup>[12]</sup> 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-56075, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

CAS-Registry-Nummern

**1a**: 128113-34-8 / **1b**: 128113-35-9 / **4a**: 139042-43-6 / **5a**: 139042-44-7 / **7a**: 139072-37-0 / **9a**: 139102-65-1

\* Herrn Professor Wolfgang Beck zum 60. Geburtstag gewidmet.

<sup>[1]</sup> A. Feßenbecker, H. Schulz, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2273.

<sup>[2]</sup> H. Schulz, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2203.

<sup>[3]</sup> H. Fleckner, F. W. Grevels, D. Hess, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2027.

<sup>[4]</sup> K. Jonas, L. Schieferstein, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 590; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 549.

<sup>[5]</sup> G. E. Herberich, B. Hessner, G. Huttner, L. Zsolnai, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 471; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 472.

<sup>[6]</sup> K.-F. Wörner, J.-K. Uhm, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1239.

<sup>[7]</sup> J. W. Lauher, M. Elian, R. H. Summerville, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3219.

<sup>[8]</sup> A. J. Deeming in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon Press, New York, **1982**, Bd. 4, S. 449 und zitierte Literatur.

<sup>[9]</sup> H. B. Chin, R. Bau, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5068.

<sup>[10]</sup> F. A. Cotton, *Prog. Inorg. Chem.* **1976**, *21*, 1.

<sup>[11]</sup> R. Gleiter, I. Hyla-Krypsin, Publikation in Vorbereitung.

<sup>[12]</sup> G. M. Sheldrick, *SHELX76, Program for Crystal Structure Determination*, Univ. of Cambridge, **1976**; *SHELXS86*, Univ. Göttingen, **1986**.

[361/91]