

Darstellung und Reaktionen von 1,1,2,2-Tetraborylethan-Derivaten[☆]

Pascal Frankhauser, Frank Kuhlmann, Albrecht Krämer, Hans Pritzkow und Walter Siebert*

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

Eingegangen am 8. Oktober 1992

Key Words: Ethane, 1,1,2,2-tetraboryl- / 2,2'-Bis(2,3-dihydro-1,3-diborole) / 1,2,5-Phosphadiborolane / Iron complexes

Synthesis and Reactions of 1,1,2,2-Tetraborylethane Derivatives^{*}

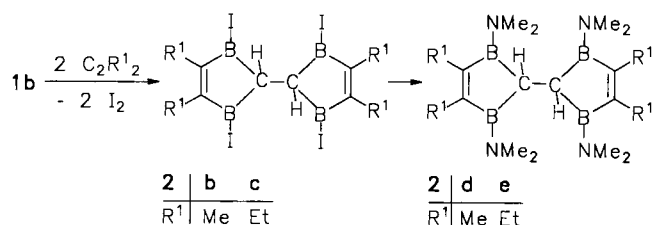
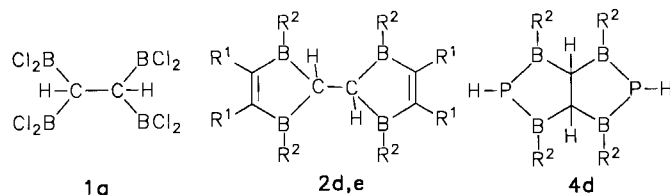
Reaction of (*Z*)-1,2-bis(dichloroboryl)ethene with B_2Cl_4 leads to 1,1,2,2-tetrakis(dichloroboryl)ethane (**1a**) in 90% yield. Substitution of the chlorine atoms in **1a** results in the formation of the iodo and amino derivatives **1b** and **1c, d**. Compound **1b** reacts with alkynes to give the 2,2'-linked 2,3-dihydro-1,3-diborole derivatives **2b, c** which are aminated to yield **2d, e**. Dehalogenation of **1d** leads to the organoboron C_2B_4 cage **3d**.

The heterobicyclic compound **4d** with two fused phosphadiborolane rings is obtained from **1d** and $LiPH_2$. Reaction of **4d** with $(CO)_3Fe(C_8H_{14})_2$ gives the unusual diiron complex **5d**. The constitutions of the new compounds are derived from spectroscopic data and are proven for **2e, 4d** and **5d** by X-ray structure analyses.

Die Bildung des 1,1,2,2-Tetraborylethans **1a** wurde erstmals bei der Addition von B_2Cl_4 an Acetylen^[1a,b] beobachtet, jedoch ließ die niedrige Ausbeute (5%) das interessante Synthesepotential von **1a** bisher nicht zum Zuge kommen. Wir berichten hier über eine mit guter Ausbeute verlaufende Herstellung und über die Derivatisierung von **1a**. Untersuchungen zur Reaktivität führen zu den Borheterocyclen **2d, e** und **4d** sowie zu dem C_2B_4 -Käfig **3d**. Ferner beschreiben wir die Komplexierung von **4d** mit Carbonylisen-Fragmenten.

pfindlicher Feststoff anfällt. Der Halogen-Austausch in **1a** mittels BI_3 führt zum zitronengelben, mikrokristallinen Tetrakis(diiodboryl)-Derivat **1b**, das sich bei Luftkontakt unter Iod-Bildung zersetzt. Partielle Aminierung von **1a** ergibt die farblosen, kristallinen Aminochlorboryl-substituierten Derivate **1c** und **1d**, die bei 153°C bzw. 213°C schmelzen.

Cyclische Organoborane sind aus Bis(diiodboryl)alkanen und Alkinen darstellbar^[2]. Analog dazu entstehen aus **1b** und 2-Butin bzw. 3-Hexin die 2,2'-verknüpften 2,3-Dihydro-1,3-diborol-Derivate **2b, c**. Durch Umsetzen mit $Me_3Si-NMe_2$ erhält man die farblosen, kristallinen Aminobor-Derivate **2d, e**, die kurzzeitig luftbeständig sind und unter Zersetzung schmelzen.



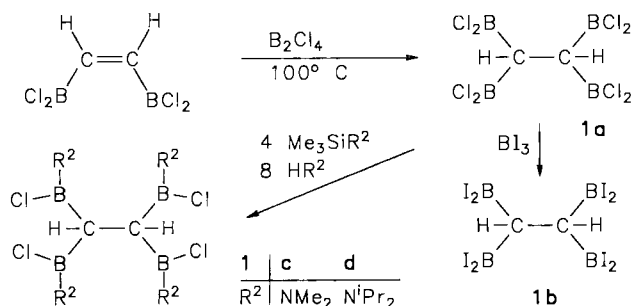
Ergebnisse und Diskussion

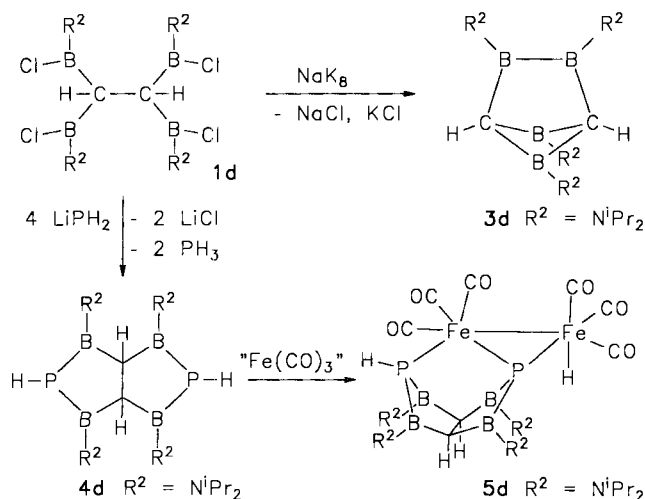
Darstellung und Eigenschaften der Tetraborylethane **1a–d**

Zur Synthese von **1a** wird (*Z*)-1,2-Bis(dichloroboryl)ethen mit einem kleinen Überschuß an B_2Cl_4 bei 100°C zur Reaktion gebracht. Die 1H -NMR-Kontrolle zeigt nach 72 h quantitative Umsetzung zu **1a** an, das nach destillativer Aufarbeitung mit 90% Ausbeute als farbloser, extrem luftem-

Wird das Chlororganoboran **1d** mittels Na/K-Legierung enthalogeniert, erhält man das farblose, kristalline **3d**^[3]. Der Grundkörper dieses Organoborans ist als Intermediat bei der Umlagerung des *closo*-Carborans 1,2- $C_2B_4H_6$ in das 1,6- $C_2B_4H_6$ -Isomer vorhergesagt worden^[4].

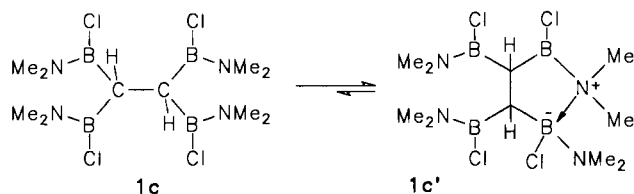
Die Reaktion von **1d** mit $LiPH_2$ im Molverhältnis 1:4 führt zum farblosen Perhydrophosphadiborolophosphadiborol **4d**, das bei kurzem Luftkontakt stabil ist und ein unerwartetes Komplexierungsverhalten zeigt. Die Umsetzung mit $Fe(CO)_3(C_8H_{14})_2$ im Molverhältnis 1:2 ergibt das lichtempfindliche, sich ab 100°C zersetzende **5d**. In **5d** liegen zwei unterschiedliche $Fe(CO)_3$ -Gruppen vor, von denen eine ein Wasserstoff-Atom trägt ($Fe-H$) (s. u.).





Spektren und Konstitution

¹H-NMR-Spektren: Die ¹H-NMR Spektren von **1a, b** zeigen für die Protonen des Tetraborylethan-Gerüsts ein verbreitertes Singulett im chemischen Verschiebungsbereich diborylierter Alkane^[5]. Die Tieffeldverschiebung des Resonanzsignals von **1b** ($\delta = 5.43$) im Vergleich zu dem von **1a** ($\delta = 3.60$) korreliert mit der höheren Lewis-Acidität der BCl_2 -Gruppe im Vergleich zum BCl_2 -Substituenten. Die Verbindung **1c** liegt bei Raumtemperatur in einem Gleichgewicht zwischen offenkettiger und verbrückter Form vor. ¹H-NMR-spektroskopisch kann der Anteil von **1c'** zu $>90\%$ bestimmt werden. Zwei Dubletts sind den Methinprotonen der verbrückten Form zuzuordnen, ein Singulett bei $\delta = 2.05$ mit geringer Intensität der offenkettigen Verbindung **1c**. Für die Methylprotonen der Dimethylamino-Gruppen findet man aufgrund der gehinderten Rotation um die B–N-Achse bei der heterocyclischen Form sieben Signale. Die beiden Methyl-Gruppen am Stickstoff-Atom des Rings sind magnetisch inäquivalent und ergeben zwei Singulets. Durch partiellen Doppelbindungscharakter der B–N-Bindung werden für die offenkettige Konfiguration **1c** insgesamt zwei Singulets erwartet, aber nur eines beobachtet ($\delta = 2.84$).



1d liefert drei Dublettsignale für die Methyl-Gruppen, wovon eines aus zwei zufallsentarteten Dubletts resultiert. Die Methinprotonen zeigen zwei Septett-Signale. Diese magnetische Inäquivalenz der beiden Isopropyl-Gruppen sowie der Methinprotonen der Diisopropylamino-Substituenten resultieren aus der gehinderten Rotation um die B–N-Bindungsachse. Die Protonen-Signale der Tetraborylethan-Einheit erscheinen als verbreitertes Singulett, dessen relative Hochfeldverschiebung verglichen mit **1a, b** auf die verminderte Lewis-Acidität des Bor-Atoms zurückzuführen ist. Aus

den NMR-Daten schließen wir, daß **1d** im Gegensatz zu **1c** nur in der offenkettigen Form vorliegt.

Das ¹H-NMR-Spektrum von **2d, e** weist zwei Singulets für die Methyl-Gruppen der Amino-Substituenten auf sowie ein Signal der HC–CH-Einheit. Die Methyl-Gruppen des Rings von **2d** ergeben ein Singulett. Die Ethyl-Substituenten von **2e** zeigen für die Methyl-Gruppen ein Triplett, die Methylenprotonen sind diastereotop, ihrem ABX_3 -Spinsystem entsprechen vier nicht vollständig aufgelöste Quartetts.

Das Protonenresonanzspektrum von **3d** ist temperaturabhängig: Bei 193 K liegen acht teilweise zufallsentartete Dubletts für die Methyl-Gruppen und vier Septetts für die Methinprotonen der *i*Pr₂N-Gruppe vor^[3]. Das Resonanzsignal der HC–CH-Einheit findet sich bei $\delta = 2.95$ als Singulett. Der Habitus des Spektrums bei tiefen Temperaturen entspricht der Molekülsymmetrie im Festzustand.

Im ¹H-NMR-Spektrum von **4d** erhält man für die insgesamt 16 Methyl-Gruppen der Diisopropylamino-Substituenten vier Dubletts, die entsprechenden Methinprotonen ergeben zwei Septetts. Die zwei Protonen der HC–CH-Einheit spalten aufgrund der ³J_{PH}- und der ⁴J_{HH}-Kopplungen zur P–H-Einheit zu einem Triplett von Triplets auf. Dementsprechend ergeben die P–H-Protonen ein Dublett von Triplets mit einer typisch hohen ¹J_{PH}-Kopplungskonstanten (¹J_{PH} = 214.9 Hz). Temperaturabhängige ¹H-NMR-Messungen (373–193 K/200 MHz) zeigen, daß die Koordinationsgeometrie an den Phosphor-Atomen in Lösung nicht der starren pyramidalen Konfiguration der Organophosphane^[6] entspricht. Die P-Inversion erfolgt so schnell, daß wie bei 1,2,5-Phosphadiborolanen^[7a,b] im Rahmen der NMR-Zeitskala eine planare Substituentenanordnung vorliegt.

Das prägnanteste Signal, ein Dublett von Dubletts im ¹H-NMR-Spektrum von **5d** liefert das direkt an das Eisen-Atom gebundene hydridische Wasserstoff-Atom, mit einer Hochfeldverschiebung von $\delta = -9.8$ und ²J_{PH}-, ³J_{PH}-Kopplungen. Die Anzahl der Signale für die Methyl-Gruppen zeigt, daß das Molekül im Rahmen der zeitlichen Auflösung im ¹H-NMR-Spektrum eine Spiegelebene durch die Eisen- und Phosphor-Atome hat. Dadurch werden die 16 Methyl-Gruppen der Diisopropylamino-Substituenten paarweise isochron, zwei Resonanzsignale sind zufallsentartet, so daß man insgesamt sieben Dubletts beobachtet. Die entsprechenden acht Methinprotonen ergeben aufgrund der Molekülsymmetrie zwei Septetts und zwei nicht vollständig aufgelöste Signale. Letztere sind sowohl von ihrer chemischen Verschiebung als auch von ihrer Signalintensität und Signalform als nicht aufgelöste Septetts der Methinprotonen zu erkennen. Das Resonanzsignal der HC–CH-Einheit wird nicht beobachtet, da es von Signalen der Methyl-Gruppen überlagert wird. Ein Dublett von Dubletts mit ¹J_{PH}- und ⁴J_{HH}-Kopplungen zeigt, daß ein Wasserstoff-Atom direkt an das Phosphor-Atom gebunden ist. Zusätzlich findet sich im ¹H-NMR-Spektrum das im Kristall im Verhältnis 1:1 eingebaute Toluol.

¹³C-NMR Spektren: **1c** zeigt im ¹³C(¹H)-NMR-Spektrum für die B-gebundenen C-Atome ein unstrukturiertes, relaxationsverbreitertes Signal mit einer Halbhöhenbreite von

180 Hz, dessen Schwerpunkt bei $\delta = 23.5$ liegt. Für die Methyl-C-Atome werden neun Quartetts in dem für Dimethylamino-Gruppen charakteristischen Verschiebungsbereich beobachtet. Das entsprechende Spektrum von **1d** bestätigt analog zum ^1H -NMR-Spektrum das Vorliegen der offenkettigen Konfiguration. So finden sich vier Quartetts für die Methyl-Gruppen und zwei Dubletts für die Methin-C-Atome der Diisopropylamino-Gruppen. Die *B*-gebundenen C-Atome führen zu einem relaxationsverbreiterten Signal bei $\delta = 29$.

Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **2d**, **e** zeigen zwei Singulets für die Aminomethyl-Gruppen im charakteristischen Verschiebungsbereich. Die bisborylierten C-Atome weisen ein stark relaxationsverbreitertes Signal im Alkyl-Bereich auf, während die monoborylierten Kohlenstoff-Atome ein verbreitertes Signal im olefinischen Bereich ergeben. Aus den direkt an den Heterocyclus gebundenen Methyl-Gruppen in **2d** resultiert ein Singulett im Alkyl-Bereich, aus den Ethyl-Gruppen in **2e** entsprechend zwei Singulets.

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **3d** bei Raumtemperatur erkennt man zwei verbreiterte sowie zwei scharfe Signale für die Methyl-Gruppen, für die Methin-C-Atome drei verbreiterte Singulets. Die Resonanz der *B*-gebundenen Kohlenstoff-Atome wird dem relaxationsverbreiterten Signal bei $\delta = 62$ zugeordnet und liegt somit im erwarteten chemischen Verschiebungsbereich^[8].

Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR von **4d** zeigt entsprechend der Molekülsymmetrie in Lösung vier Quartetts für die 16 Methyl-Gruppen der Diisopropylamino-Substituenten. Die Methin-C-Atome ergeben zwei Dubletts, wobei das Signal bei höherem Feld eine größere Linienbreite aufweist, ein Effekt, der auf einer nicht aufgelösten $^3J_{\text{PC}}$ -Kopplung beruht. Da keine Rotation um die B–N-Bindungsachse erfolgt, sind die Methin-C-Atome bezüglich ihrer Stellung zum P-Atom in *cis*- und *trans*-ständig zu unterscheiden. Geht man davon aus, daß das *trans*-C-Atom eine höhere P–C-Kopplung aufweist als das *cis*-ständige, ist das Hochfeldsignal dem zum Phosphor-Atom *trans*-ständigen Methin-C-Atom zuzuordnen. Das Resonanzsignal der borylierten Kohlenstoff-Atome der Ethan-Einheit erscheint als relaxationsverbreitertes Dublett.

Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR von **5d** zeigt, daß das Molekül im Rahmen der ^{13}C -NMR-Zeitskala (50 MHz) bei Raumtemperatur eine starre Gerüstkonformation ohne Symmetrie aufweist. Die 16 Methyl-C-Atome ergeben sechs Singulets, wobei die verschiedenen Intensitäten auf Zufallsentartungen hinweisen. Die dazugehörigen acht α -C-Atome zeigen acht Resonanzsignale, von denen zwei eine erhöhte Linienbreite aufweisen. Die Kohlenstoff-Atome der Ethan-Brücke liefern ein breites, unstrukturiertes Signal im Alkyl-Bereich von geringer Intensität, die Carbonyl-C-Atome ein Signal im typischen Tieffeldbereich.

^{11}B - und ^{31}P -NMR-Spektren: Die ^{11}B -NMR-Spektren von **1a**, **b**, **d** zeigen jeweils ein breites Signal im typischen Verschiebungsbereich der entsprechenden Substitutionsmuster^[9]. Dagegen liefert **1c'** (das ^1H -NMR-spektroskopisch zu >90% vorliegt) ein Signal [$\delta = 13.3$ (1 B)] mit geringer Halbhöhenbreite und zwei breite, sich überlagernde Signale

[$\delta = 38$ (1 B), 41 (2 B)]. Das Signal für **1c** (<10%) ist überlagert. Die Lage der Resonanzsignale von **2d**, **e** liegen im Bereich *B*-aminierter Diborole^[10]. Für **3d** findet sich ein breites Singulett, dessen chemische Verschiebung mit dem Vorliegen eines Diboron(4)-Derivates mit Alkyl- und Dialkylamino-Substituenten vereinbar ist. Die ^{11}B - und ^{31}P -NMR-Spektren von **4c** und **5c** entsprechen denen der 1,2,5-Phosphadiborol-Derivate^[11a,b].

Massenspektren: In den EI-Massenspektren von **1c**, **d**, **2d**, **e**, **3d**, **4d**, findet sich als höchster *m/z*-Wert der Molpeak, wobei berechnetes und gefundenes Isotopenmuster gut übereinstimmen. Typische Fragment-Ionen entstehen durch Alkyl- und Alkylamin-Abspaltungen; **2d**, **e** fragmentieren zusätzlich zu $\text{M}^+ / 2$. Der Molpeak von **5d** ist im EI-Massenspektren nicht zu beobachten, er tritt aber bei der FD-Aufnahmetechnik auf.

Kristallstrukturanalysen von **2e**, **4d** und **5d**

2e: Das Molekül ist angenähert zentrosymmetrisch mit dem Symmetriezentrum in der Mitte der C1–C6-Bindung. Die beiden Fünfringe nehmen die envelope-Konformation ein mit einem Faltungswinkel von 30° entlang der Linie B–B. Die Abstände und Winkel liegen in erwarteten Bereichen, nur die Bindung C1–C6 ist geringfügig aufgeweitet (1.60 Å) (Abb. 1).

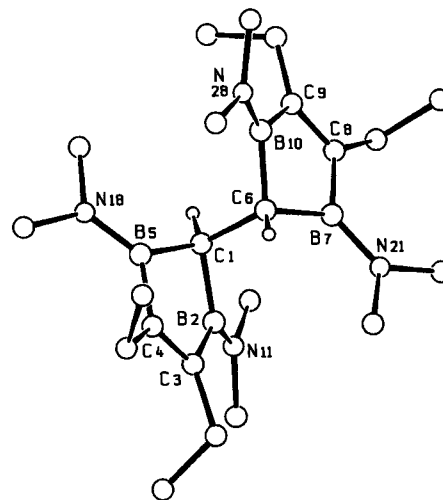


Abb. 1. Molekülstruktur von **2e**^[14]; ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: C1(6)–B 1.577–1.597(8), B–C= 1.571–1.585(8), C=C 1.347, 1.355(7), B–N 1.393–1.407(7); B–C–B 96.8, 97.1(4), C–B–C 106.8–107.8(4), C=C–B 108.8–109.2(4); B2–C1–C6–B10 166.9, B5–C1–C6–B7 166.1

4d: Das Modell besitzt eine kristallographisch bedingte zweizählige Achse durch den Mittelpunkt der C1–C1'-Bindung, über die die beiden Fünfringe miteinander verknüpft sind. Wie die Abstände von der „besten“ Ebene zeigen (P1 0.18, B1 –0.34, C1 0.36, C1' –0.16, B2 –0.04 Å), liegt der Fünfring selbst in der Halbsesselform vor, wobei die zweizählige Achse der Halbsesselform durch B2 und den Mittelpunkt der Bindung B1–C1 verläuft. Der Bicyclus als Ganzes bildet eine Wanne, wobei die Atome B1, C1, C1',

B1' ungefähr in einer Ebene liegen, die beiden Kanten P1–B2 und P1'–B2' nach oben geklappt sind und die Wasserstoff-Atome an C1 und C1' nach unten zeigen. Die Diisopropylamino-Gruppen am Bicyclus zeigen abwechselnd nach unten (an B1, B1') und nach oben (an B2, B2'). Die Abstände und Winkel liegen in dem Bereich, der auch für andere Phosphadiborol-Derivate gefunden wurde^[11]. Die C1–C1'-Bindung ist etwas aufgeweitet (1.59 Å) (Abb. 2).

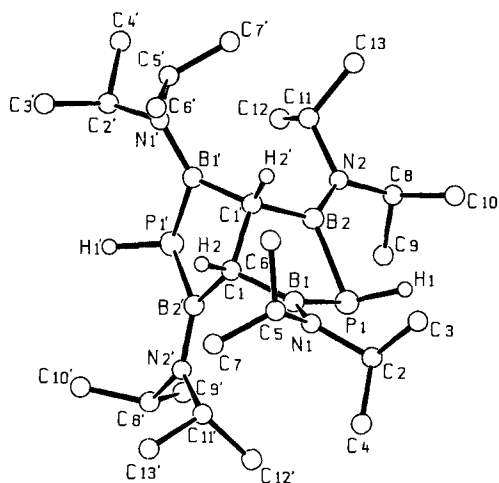


Abb. 2. Molekülstruktur von **4d**^[14]; ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: P1–B1 1.930(2), P1–B2 1.960(2), B1–C1 1.590(2), B2'–C1 1.624(2), C1–C1' 1.588(3), B1–N1 1.405(2), B2–N2 1.398(2), B1–P1–B2 88.8(1), P1–B1–C1 103.1(1), B1–C1–C1' 104.8(2), C1–C1'–B2 105.8(2), C1'–B2–P1 109.3(1); B1–C1–C1'–B1' 171.1, B2'–C1–C1'–B2 –78.9, H2–C1–C1'–H2' 52.8

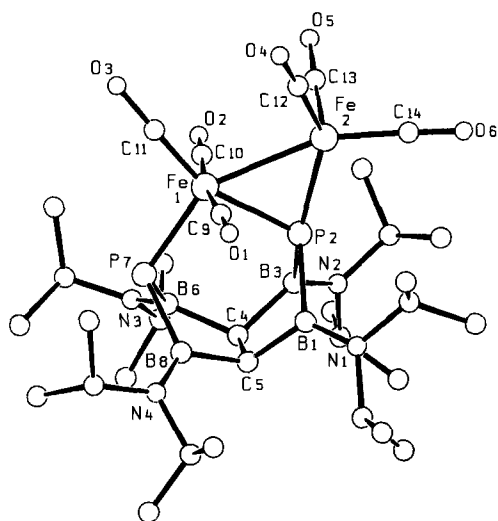


Abb. 3. Molekülstruktur von **5d**^[14]; ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Fe1–Fe2 2.692(1), Fe1–P2 2.289(1), Fe1–P7 2.262(1), Fe2–P2 2.240(1), P–B 1.918–1.968(7), B–C 1.584–1.619(9), C4–C5 1.633(8), B–N 1.389–1.395(9); Fe2–Fe1–P7 146.8(1), P2–Fe1–C11 158.7(4), C9–Fe1–C10 171.2(3), Fe1–Fe2–C14 161.0(2), P2–Fe2–C12 139.8(2), P2–Fe2–C13 105.5(2), B1–P2–B3 80.9(3), B6–P7–B8 90.0(3), P–B–C 104.0–106.8(4), B–C–C 106.4–111.1(4); B1–C5–C4–B3 3.6, B6–C4–C5–B8 3.9

5d: In dem Komplex bildet der Bicyclus die Form eines Korbes, der dreifach geknickt ist: entlang B1–B3 (51.6°),

C4–C5 (57.6°) und B6–B8 (43.3°). Dadurch wird es möglich, daß die beiden Phosphor-Atome P2 und P7 mit ihrem freien Elektronenpaar das Eisen-Atom Fe1 komplexieren können, das den Henkel bildet. Fe1 liegt ungefähr über der Mitte der vier Bor-Atome. Die verzerrt oktaedrische Koordinationssphäre von Fe1 wird durch drei Carbonyl-Gruppen und das Eisen-Atom Fe2 vervollständigt. Auch dieses ist verzerrt oktaedrisch koordiniert: neben der Fe→Fe-Donor-Akzeptor-Bindung, dem Phosphor-Atom P2 und drei Carbonyl-Gruppen ist ein hydridisches H-Atom an Fe2 gebunden, dessen Signal im ¹H-NMR-Spektrum gefunden wird. Es ging aus der Differenz-Fourier-Analyse nicht hervor, doch zeigt die Ligandenanordnung um Fe2 *trans*-ständig zu der Carbonyl-Gruppe C13–O5 eine Lücke, die für die Position dieses H-Atoms in Frage kommt. Dies erklärt auch die Stellung der beiden Carbonyl-Gruppen C12–O4 und C13–O5, die nicht genau auf Lücke zu den Carbonyl-Gruppen am Atom Fe1 stehen, sondern um 20 bzw. 25° (um die Achse Fe1–Fe2) verdreht sind. Der Vergleich mit dem unkomplexierten Bicyclus zeigt, daß sich die Winkel wie zu erwarten etwas ändern, die P–B- und B–C-Abstände aber kaum. Der C4–C5-Abstand ist jedoch auf 1.63 Å aufgeweitet, möglicherweise bedingt durch die ekliptische Stellung der Substituenten an C4 und C5 (Abb. 3).

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

NMR: Bruker AC-200 (¹H, ¹³C), Jeol-FX 90Q (¹H, ¹¹B, ³¹P); Standards: TMS (ext.), [Et₂O · BF₃] (ext.), 85% H₃PO₄ (ext.). – IR: Perkin-Elmer 983G. – MS: MAT CH7 und MAT 8230 70 eV. – Alle Versuche wurden unter N₂ durchgeführt. – Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

1,1,2,2-Tetrakis(dichloroboryl)ethan (1a): 7.57 g (40.0 mmol) (Z)-1,2-Bis(dichloroboryl)ethen und 7.32 g (45.0 mmol) B₂Cl₄^[12] werden in einem Schlenk-Gefäß mit Teflon-Ventil zusammengegeben und bei –196 °C dreimal entgast. Das Reaktionsgefäß wird im evakuierten Zustand geschlossen und 72 h auf 100 °C erhitzt. Anschließend werden während 2 h bei –20 °C/0.05 Torr alle flüchtigen Bestandteile entfernt und das Rohprodukt bei 25 °C/0.05 Torr in die gekühlte Vorlage destilliert; 12.8 g (90%) farblose Kristalle, Schmp. 29–30 °C. – ¹H-NMR (90 MHz, C₆D₆): δ = 3.60 (br. s, 2H, CH). – ¹¹B-NMR (C₆D₆): δ = 59.0 (s).

1,1,2,2-Tetrakis(diiodoboryl)ethan (1b): Zu einer Lösung von 5.04 g (14.3 mmol) **1a** in 15 ml *n*-Hexan werden bei Raumtemp. 16.6 g (42.4 mmol) BI₃ in 15 ml *n*-Hexan getropft. Es wird 2 h gerührt, danach wird die Lösung i. Vak. auf die Hälfte eingengt, das ausfallende Produkt mit einer G4-Fritte abfiltriert und mit *n*-Hexan gewaschen. Die Mutterlauge wird noch zweimal eingengt; 11.7 g (75%) gelber Feststoff, in Pentan und Hexan nur schlecht löslich, verunreinigt mit nicht vollständig iodiertem Produkt, Schmelzbereich 150–160 °C. – ¹H-NMR (90 MHz, C₆D₆): δ = 5.53 (br. s, 2H, CH). – ¹¹B-NMR (C₆D₆): δ = 46.7 (s, BI₂), 56.1 (s, BICl).

C₂H₂B₄I₈ (1084.5) Ber. C 2.22 H 0.19 Gef. C 2.67 H 0.24

1,1,2,2-Tetrakis[chlor(dimethylamino)boryl]ethan (1c): Zu einer Lösung von 8.30 g (23.7 mmol) **1a** in 35 ml Petrolether (Siedebereich 60–70 °C) werden 14.0 ml (104 mmol) Me₃SiNMe₂ getropft.

Es wird 1.5 h unter Rückfluß erhitzt, das ausgefallene Produkt mit einer G3-Fritte abfiltriert, mit Petrolether (Siedebereich 60–70°C) gewaschen und dann aus CH₂Cl₂ umkristallisiert; 7.10 g (78%) farblose Kristalle, Schmp. 153°C. — ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 1.41 (d, CH, 1H, 1c', ³J_{HH} = 10.8 Hz), 1.90 (d, CH, 1H, 1c', ³J_{HH} = 10.8 Hz), 2.05 (s, CH, 2H, 1c), 2.68 (s, CH₃), 2.73 (s, CH₃), 2.84 (s, CH₃, 12H, 1c), 2.85 (s, CH₃), 2.86 (s, CH₃), 2.88 (s, CH₃), 2.89 (s, CH₃), 2.98 (s, CH₃). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 23.5 (br. s, CB), 38.94 (q, CH₃), 39.77 (q, CH₃), 40.02 (q, CH₃), 40.15 (q, CH₃), 40.41 (q, CH₃), 40.50 (q, CH₃), 40.84 (q, CH), 41.44 (q, CH₃), 43.40 (q, CH₃). — ¹¹B-NMR (CDCl₃): δ = 13.3 (s, 1B), 38 (br. s, 1B), 41 (br. s, 2B). — EI-MS: m/z (%) = 386 (2) [M⁺], 342 (3) [M⁺ – N(CH₃)₂], 261 (72) [M⁺ – BCIN(CH₃)₂ – Cl], 246 (22) [M⁺ – BCIN(CH₃)₂ – Cl – CH₃], 171 (70) [M⁺ – 2 BCIN(CH₃)₂ – Cl], 99 (100) [B{N(CH₃)₂}₂⁺], 44 (27) [N(CH₃)₂⁺].

1,1,2,2-Tetrakis[chlor(diisopropylamino)boryl]ethan (1d): Zu einer Lösung von 5.00 g (14.1 mmol) **1a** in 100 ml Petrolether (Siedebereich 60–70°C) werden 15.9 ml (114 mmol) HNiPr₂ getropft. Es wird 2 h unter Rückfluß erhitzt, das ausgefallene HNiPr₂ · HCl mit einer G3-Fritte abfiltriert und mit Petrolether (Siedebereich 60–70°C) gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden i. Vak. vom Lösungsmittel befreit und das Rohprodukt aus *n*-Pentan umkristallisiert; 7.24 g (83%) farblose Kristalle, Schmp. 213°C. — ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 1.12 (d, 24H, CH₃, ³J_{HH} = 7.0 Hz), 1.34 (d, 12H, CH₃, ³J_{HH} = 6.6 Hz), 1.36 (d, 12H, CH₃, ³J_{HH} = 6.6 Hz), 1.92 (s, 2H, CH), 3.31 (sept, 4H, NCH, ³J_{HH} = 6.6 Hz), 4.13

(sept, 4H, NCH, ³J_{HH} = 6.6 Hz). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.83 (q, CH₃), 21.64 (q, CH₃), 23.20 (q, CH₃), 23.31 (q, CH₃), 29 (br. s, BC), 45.97 (d, NCH), 50.51 (d, NCH). — ¹¹B-NMR (CDCl₃): δ = 40 (s). — EI-MS: m/z (%) = 610 (1) [M⁺], 595 (23) [M⁺ – CH₃], 510 (5) [M⁺ – N(C₃H₇)₂], 429 (60) [M⁺ – BCIN(C₃H₇)₂ – Cl], 414 (23) [M⁺ – BCIN(C₃H₇)₂ – Cl – CH₃], 386 (100) [M⁺ – BCIN(C₃H₇)₂ – Cl – C₃H₇].

2,2'-Bis(2,3-dihydro-1,3-diod-4,5-dimethyl-1H-1,3-diborol) (2b): Zu einer Suspension von 4.68 g (4.30 mmol) **1b** in 30 ml *n*-Hexan werden bei –20°C innerhalb von 0.5 h 0.69 g (12.8 mmol) 2-Butin in 15 ml *n*-Hexan getropft. Lösungsmittel und Iod werden bei 80°C/0.01 Torr entfernt. Das Rohprodukt kann durch Destillation bei 130–140°C/0.01 Torr nur teilweise unter Zersetzung gereinigt werden; 2.59 g Rohprodukt (vor Destillation). Die nähere Charakterisierung erfolgt durch Derivatisierung zu **2d**.

2,2'-Bis(4,5-diethyl-2,3-dihydro-1,3-diod-1H-1,3-diborol) (2c): Zu einer Suspension von 6.00 g (5.50 mmol) **1b** in 20 ml *n*-Hexan werden bei Raumtemp. innerhalb von 0.5 h 1.44 g (17.6 mmol) 3-Hexin in 15 ml *n*-Hexan getropft. Es wird 15 min unter Rückfluß erhitzt, dann Lösungsmittel und Iod i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wird durch Destillation bei 130–140°C/0.05 Torr vorgereinigt; 3.35 g Destillat. Die nähere Charakterisierung erfolgt durch Derivatisierung zu **2e**.

2,2'-Bis(1,3-dimethylamino-2,3-dihydro-4,5-dimethyl-1H-1,3-diborol) (2d): Zu 2.59 g (ca. 3.80 mmol) destilliertem **2b** in 30 ml Toluol

Tab. 1. Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen

	2e	4d	5d
Formel	C ₂₂ H ₄₆ B ₄ N ₄	C ₂₆ H ₆₀ B ₄ N ₄ P ₂	C ₃₉ H ₆₈ B ₄ Fe ₂ N ₄ O ₆ P ₂
Molmasse	409.8	533.9	905.9
Kristallsystem	rhombisch	monoklin	monoklin
Raumgruppe	F2dd	P2/n	Cc
a [Å]	7.868 (2)	12.715 (9)	13.368 (14)
b [Å]	33.860 (13)	9.382 (7)	19.17 (2)
c [Å]	40.562 (10)	15.153 (11)	19.54 (2)
β [°]		109.00 (5)	92.50 (9)
Zellvolumen [Å ³]	10806	1709	5002
Z	16	2	4
d _{ber} [g cm ⁻³]	1.01	1.04	1.20
μ(Mo-Kα) [cm ⁻¹]	0.3	1.1	6.4
Kristallgröße [mm]	0.2·0.5·0.6	0.4·0.5·0.7	0.4·0.4·0.7
Transmissionsber.		0.94–1.00	0.91–1.00
2θ _{max} [°]	50.0	54.0	52.0
hkl-Bereich	9, 40, 48	±15, 11, 19	±15, 23, 24
Reflexe gemessen	2541	3998	5071
beobachtet	1802 (I>σ _I)	2543 (I>2σ _I)	3293 (I>2σ _I)
Verfeinerung			
anisotrop	C, B, N	P, N, C, B	Fe, P, O, N, C, B
isotrop	H	H	H
Zahl der Parameter	308	283	478
R	0.078	0.039	0.046
R _w	0.065	0.047	0.053
max. Restelektro-nendichte [e Å ⁻³]	0.2	0.3	0.3

werden bei Raumtemp. innerhalb von 0.5 h 3.66 g (31.2 mmol) $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$ in 20 ml Toluol getropft. Es wird 8 h unter Rückfluß erhitzt, danach das Toluol i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird unter Erwärmen in 10 ml *n*-Pentan umkristallisiert, die Kristalle werden viermal mit 0.5 ml kaltem *n*-Pentan gewaschen. Einengen der Mutterlauge führt zu weiterem Produkt; 0.20 g (ca. 15%) farblose Kristalle, Schmp. 126°C (Zers.). — $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.77$ (s, 2H, CCH), 1.80 (s, 12H, CCH_3), 2.76 (s, 12H, NCH_3), 2.82 (s, 12H, NCH_3). — $^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 44.1$ (s). — EI-MS: m/z (%) = 354 (77) [M^+], 339 (26) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 309 (32) [$\text{M}^+ - 3 \text{CH}_3$], 294 (13) [$\text{M}^+ - 4 \text{CH}_3$], 177 (12) [$\text{M}^+/2$].

$\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{B}_4\text{N}_4$ (353.7) Ber. C 61.11 H 10.38 N 15.84
Gef. C 61.06 H 10.85 N 15.87

2,2'-Bis{1,3-dimethylamino-4,5-diethyl-2,3-dihydro-1H-1,3-diborol} (2e): Zu 3.00 g (ca. 4.00 mmol) destilliertem 2e in 40 ml Toluol werden bei Raumtemp. innerhalb von 0.5 h 4.75 g (40.0 mmol) $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$ in 20 ml Toluol getropft. Es wird 16 h unter Rückfluß erhitzt, der entstandene weiße Niederschlag mit einer G4-Fritte abfiltriert, das Filtrat i. Vak. vom Toluol befreit, der Rückstand in 10 ml *n*-Pentan aufgenommen und von Ungelöstem erneut abfiltriert. Kristallisation (−25°C) ergibt farbloses Produkt, das viermal mit 0.5 ml kaltem *n*-Pentan gewaschen wird; 0.40 g (ca. 23%) farblose Kristalle, Schmp. 127–128°C. — $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.56$ (s, 2H, CCH), 0.99 (t, 12H, CH_2CH_3), 2.33 (m, 8H, CH_2CH_3), 2.72 (s, 12H, NCH_3), 2.83 (s, 12H, NCH_3). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 14.47$ (s, CH_2CH_3), 23.30 (s, CH_2CH_3), 27.7 (s, CCB), 39.99 (s, NCH_3), 42.37 (s, NCH_3), 168 (br. s, BCB). — $^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 43.8$ (s). — EI-MS: m/z (%) = 410 (100) [M^+],

Tab. 2. Atomparameter von 2e; \bar{U} ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten Tensors U

Atom	x	y	z	\bar{U}
C1	0.7232	0.38049(15)	0.03370(13)	0.043
B2	0.7257(10)	0.37843(19)	-0.00563(16)	0.039
C3	0.6941(11)	0.33419(16)	-0.01583(13)	0.042
C4	0.6236(10)	0.31469(16)	0.00994(14)	0.044
B5	0.5962(11)	0.34458(19)	0.03955(16)	0.040
N11	0.7358(10)	0.41157(14)	-0.02625(11)	0.051
C12	0.7132(13)	0.4114(2)	-0.06156(16)	0.087
C13	0.7606(12)	0.45161(17)	-0.01335(18)	0.074
C14	0.7403(10)	0.31436(19)	-0.04826(13)	0.055
C15	0.5897(13)	0.3073(2)	-0.07107(17)	0.086
C16	0.5871(11)	0.27044(15)	0.01011(14)	0.061
C17	0.6675(13)	0.25029(18)	0.04015(17)	0.071
N18	0.4726(9)	0.34273(14)	0.06407(11)	0.050
C19	0.4603(13)	0.3718(2)	0.09062(17)	0.073
C20	0.3375(11)	0.3135(2)	0.06641(17)	0.069
C6	0.9078(9)	0.37193(15)	0.04887(12)	0.038
B7	1.0481(11)	0.40163(19)	0.03638(16)	0.043
C8	1.0484(10)	0.43820(16)	0.06026(14)	0.046
C9	0.9686(11)	0.42811(17)	0.08841(15)	0.053
B10	0.9187(11)	0.3832(2)	0.08665(17)	0.044
N21	1.1548(9)	0.39470(14)	0.00917(12)	0.053
C22	1.1468(12)	0.3584(2)	-0.01046(17)	0.069
C23	1.2877(12)	0.4212(2)	-0.0023(2)	0.086
C24	1.1233(11)	0.47940(17)	0.05444(18)	0.073
C25	1.2993(12)	0.4843(2)	0.0699(2)	0.089
C26	0.9292(12)	0.4571(2)	0.11602(18)	0.075
C27	0.7484(14)	0.4660(3)	0.1192(3)	0.148
N28	0.9114(10)	0.35605(16)	0.11276(11)	0.058
C29	0.8670(13)	0.3149(2)	0.10821(17)	0.079
C30	0.9527(15)	0.3652(3)	0.14690(16)	0.107

NMR (CDCl_3): $\delta = 43.8$ (s). — EI-MS: m/z (%) = 410 (100) [M^+], 395 (15) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 380 (37) [$\text{M}^+ - 2 \text{CH}_3$], 265 (19) [$\text{M}^+ - 3 \text{CH}_3$], 205 (14) [$\text{M}^+/2$].

$\text{C}_{22}\text{H}_{46}\text{B}_4\text{N}_4$ (409.8) Ber. C 64.47 H 11.31 N 13.67
Gef. C 64.39 H 11.53 N 13.63

2,3,5,6-Tetrakis(diisopropylamino)-2,3,5,6-tetraborabicyclo-[2.1.1]hexan (3d): Zu einer Lösung von 2.30 g (3.70 mmol) 1d in 60 ml Benzol werden 0.64 g (17.2 mmol) NaK_8 gegeben. Es wird 24 h unter Rückfluß erhitzt, das ausgefallene NaCl/KCl mit einer G4-Fritte abfiltriert, i. Vak. Benzol entfernt und das Rohprodukt aus *n*-Pentan umkristallisiert; 1.29 g (73%) farblose Kristalle, Schmp. 136°C (Zers.). — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 193 K): $\delta = 1.00$ –1.25 [m (5 d), 30H, CH_3], 1.33 (d, 6H, CH_3), 1.42 (d, 6H, CH_3), 1.44 (d, 6H, CH_3), 2.90 (sept, 2H, NCH), 2.95 (s, 2H, BCH), 3.14 (sept, 2H, NCH), 3.93 (sept, 2H, NCH), 4.08 (sept, 2H, NCH). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$): $\delta = 22.95$ (s, NCCH_3), 23.91 (s, NCCH_3), 23.97 (s, NCCH_3), 25.70 (s, NCCH_3), 44.74 (s, NCCH_3), 48.87 (s, NCCH_3), 55.20 (s, NCCH_3), 62 (br. s, BC). — $^{11}\text{B-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$): $\delta = 46$ (br. s). — EI-MS: m/z (%) = 470 (81) [M^+], 455 (100) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 427 (93) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$], 369 (37) [$\text{M}^+ - \text{HN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$], 328 (22) [$\text{M}^+ \text{H} - \text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2 - 2 \text{C}_3\text{H}_7$], 228 (11) [$\text{M}^+ \text{H} - \text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2 - 2 \text{C}_3\text{H}_7$].

$\text{C}_{26}\text{H}_{58}\text{B}_4\text{N}_4$ (470.0) Ber. C 66.38 H 12.34 N 11.91
Gef. C 66.13 H 12.63 N 11.82

2,4,6,8-Tetrakis(diisopropylamino)-3,7-diphospha-2,4,6,8-tetraboraf[3.3.0]bicyclooctan (4d): 3.06 g (5.00 mmol) 1d und 2.60 g (20.0 mmol) $\text{LiPH}_2 \cdot \text{DME}^{(13)}$ werden in 150 ml Toluol zusammengegeben, danach 10 h unter Rückfluß erhitzt. Es wird filtriert, Toluol i. Vak. entfernt und aus *n*-Hexan umkristallisiert; 2.00 g (74%) farblose Kristalle, Schmp. 154°C. — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6 , 313 K): $\delta = 1.07$ (d, 12H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz), 1.19 (d, 12H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz), 1.31 (d, 12H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz), 1.41 (d, 12H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz), 1.50 (tt, 2H, BCH, $^3J_{\text{PH}} = 15.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.6$ Hz), 2.33 (dt, 2H, PH, $^1J_{\text{PH}} = 214.9$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.6$ Hz), 3.44 (sept, 4H, NCH, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz), 4.00 (sept, 4H, NCH, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 22.26$ (q, CH_3 , $^1J_{\text{CH}} = 124.5$ Hz), 23.06 (q, CH_3 , $^1J_{\text{CH}} = 127.1$ Hz), 23.20 (q, CH , $^1J_{\text{CH}} = 127.5$ Hz), 24.20 (q, CH_3 , $^1J_{\text{CH}} = 125.6$ Hz), 37 (d, NCH, $^1J_{\text{CH}} = 120$ Hz), 48.13 (d, BCH, $^1J_{\text{CH}} = 129.0$ Hz), 50.07 (d, NCH, $^1J_{\text{CH}} = 135$ Hz). — $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6):

Tab. 3. Atomparameter von 4d; \bar{U} ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten Tensors U

Atom	x	y	z	\bar{U}
P1	0.64764(4)	0.17144(5)	0.60826(3)	0.043
B1	0.73454(15)	0.3429(2)	0.61794(12)	0.033
C1	0.79787(12)	0.35589(17)	0.72698(11)	0.032
B2	0.61865(15)	0.2271(2)	0.72287(12)	0.033
N1	0.73555(11)	0.43211(15)	0.54372(9)	0.037
C2	0.67757(15)	0.3882(2)	0.44560(11)	0.045
C3	0.57739(19)	0.4804(2)	0.39731(14)	0.065
C4	0.7562(2)	0.3778(3)	0.38895(14)	0.073
C5	0.78363(16)	0.5781(2)	0.55371(11)	0.046
C6	0.72880(18)	0.6765(2)	0.60528(14)	0.059
C7	0.90961(17)	0.5811(2)	0.59462(14)	0.060
N2	0.53996(11)	0.16135(16)	0.75575(9)	0.040
C8	0.46777(16)	0.0384(2)	0.71127(13)	0.050
C9	0.5339(2)	-0.0913(2)	0.70017(18)	0.074
C10	0.37766(17)	0.0774(3)	0.62110(15)	0.066
C11	0.52616(17)	0.2045(2)	0.84527(13)	0.055
C12	0.5629(2)	0.0859(3)	0.91866(15)	0.088
C13	0.4093(2)	0.2571(3)	0.83366(18)	0.088

Tab. 4. Atomparameter von **5d**; \bar{U} ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten Tensors U

Atom	x	y	z	\bar{U}
Fe1	0.500	0.11821(4)	0.500	0.063
Fe2	0.36245(9)	0.14484(5)	0.39864(6)	0.063
B1	0.3430(6)	0.2430(4)	0.5679(4)	0.053
P2	0.40837(13)	0.21813(8)	0.48361(9)	0.047
B3	0.4824(5)	0.3043(3)	0.5066(4)	0.045
C4	0.5214(4)	0.2935(3)	0.5851(3)	0.049
C5	0.4294(4)	0.2570(3)	0.6243(3)	0.050
B6	0.6202(5)	0.2464(4)	0.5913(4)	0.052
P7	0.56964(15)	0.15220(9)	0.60224(11)	0.061
B8	0.4704(6)	0.1866(4)	0.6617(4)	0.057
C9	0.3927(7)	0.0787(4)	0.5395(4)	0.079
O1	0.3276(5)	0.0550(3)	0.5659(3)	0.113
C10	0.5917(6)	0.1599(5)	0.4507(4)	0.081
O2	0.6527(5)	0.1875(4)	0.4201(3)	0.116
C11	0.5466(10)	0.0392(8)	0.4836(7)	0.147
O3	0.5869(8)	-0.0162(6)	0.4675(6)	0.200
C12	0.3433(7)	0.0549(5)	0.3844(4)	0.085
O4	0.3299(6)	-0.0044(3)	0.3796(4)	0.132
C13	0.4522(7)	0.1571(5)	0.3342(4)	0.094
O5	0.5053(6)	0.1590(4)	0.2903(4)	0.150
C14	0.2617(8)	0.1837(5)	0.3517(4)	0.091
O6	0.1922(6)	0.2074(4)	0.3234(4)	0.139
N1	0.2414(4)	0.2561(3)	0.5729(3)	0.069
C15	0.2021(7)	0.2875(8)	0.6365(5)	0.128
C16	0.1051(9)	0.2520(10)	0.6601(7)	0.191
C17	0.1961(11)	0.3659(8)	0.6299(8)	0.189
C18	0.1695(5)	0.2429(5)	0.5134(4)	0.081
C19	0.1087(8)	0.1761(6)	0.5179(8)	0.157
C20	0.1054(7)	0.3040(6)	0.4933(5)	0.117
N2	0.4825(4)	0.3670(3)	0.4704(3)	0.060
C21	0.5147(8)	0.4346(3)	0.5017(5)	0.094
C22	0.5991(8)	0.4696(6)	0.4641(7)	0.154
C23	0.4268(10)	0.4823(5)	0.5115(7)	0.148
C24	0.4458(6)	0.3754(4)	0.3978(4)	0.077
C25	0.5099(8)	0.3356(5)	0.3495(5)	0.112
C26	0.3353(7)	0.3658(5)	0.3876(5)	0.101
N3	0.7193(4)	0.2679(3)	0.5896(3)	0.061
C27	0.7430(6)	0.3409(4)	0.5757(5)	0.080
C28	0.8020(8)	0.3487(7)	0.5112(6)	0.143
C29	0.7957(9)	0.3767(5)	0.6354(7)	0.130
C30	0.8082(5)	0.2236(4)	0.6036(4)	0.081
C31	0.8144(7)	0.1982(6)	0.6793(5)	0.107
C32	0.8189(6)	0.1632(5)	0.5532(5)	0.103
N4	0.4408(4)	0.1592(4)	0.7236(3)	0.076
C33	0.4815(6)	0.0957(5)	0.7585(4)	0.090
C34	0.5892(7)	0.1056(6)	0.7855(5)	0.103
C35	0.4701(9)	0.0312(5)	0.7148(5)	0.128
C36	0.3654(8)	0.1960(7)	0.7656(6)	0.136
C37	0.2713(9)	0.1506(10)	0.7671(9)	0.235
C38	0.4087(14)	0.2149(8)	0.8354(7)	0.191

$\delta = -180.2$ (d, $^1J_{\text{PH}} = 214.9$ Hz). — $^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 52.1$ (s). — EI-MS: m/z (%) = 534 (7) [M^+], 491 (6) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$], 311 (67) [$\text{M}^+ - \text{B}_2\{\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2 - \text{H}\}$], 212 (32) [$\text{HB}\{\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}^+$], 43 (100) [C_3H_7^+].

$\text{C}_{26}\text{H}_{60}\text{B}_4\text{N}_4\text{P}_2$ (533.9)

Ber. C 58.48 H 11.32 N 10.49 P 11.60

Gef. C 58.67 H 11.54 N 10.53 P 11.51

Bis(tricarbonylisen)-Komplex 5d: 0.71 g (1.30 mmol) **4d**, 0.93 g (2.60 mmol) $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_3$ und 0.10 g (9.20 mmol) C_8H_{14} werden bei -78°C in 100 ml *n*-Hexan zusammengegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird noch 12 h gerührt, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand in 25 ml Toluol aufgenommen und bei

-30°C kristallisiert; 0.150 g (42%) **5d** · C_7H_8 , braune Kristalle, Schmp. 100°C (Zers.). — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = -9.80$ (dd, 1H, FeH, $^2J_{\text{PH}} = 57.7$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 1.9$ Hz), 1.13 (d, 6H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz), 1.16 (d, 6H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 5.5$ Hz), 1.31 (d, 12H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz), 1.35 (d, 6H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz), 1.37 (d, 6H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 5.5$ Hz), 1.40 (d, 6H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz), 1.42 (d, 6H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz), 3.16 (m, 2H, NCH), 3.49 (dd, 1H, PH, $^4J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $^1J_{\text{PH}} = 328.1$ Hz), 3.99 (sept, 2H, NCH, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz), 4.17 (sept, 2H, NCH, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz), 4.75 (m, 2H, NCH). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = 22.40$ (s, CH_3), 22.45 (s, CH_3), 23.43 (s, CH_3), 24.69 (s, CH_3), 26.28 (s, CH_3), 26.83 (s, CH_3), 30.0 (br. s, BC), 47.36 (s, NC), 47.43 (s, NC), 49.5 (br. s, NC), 50.87 (s, NC), 50.98 (s, NC), 52.45 (s, NC), 52.60 (s, NC), 52.7 (br. s, NC), 216.09 (s, CO). — $^{31}\text{P-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = -123.9$ (d, $^1J_{\text{PH}} = 328.1$ Hz), 36.4 (s). — $^{11}\text{B-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = 49$ (br. s). — EI-MS: m/z (%) = 747 (5) [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_7$], 663 (12) [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_7 - 3\text{CO}$]. — IR (THF): $\tilde{\nu} = 2082\text{ cm}^{-1}$ (s), 2125 (m).

Röntgenstrukturanalysen von 2e, 4d und 5d^[15]: Tab. 1 enthält Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen, Tab. 2–4 die Atomparameter. Die Intensitäten wurden für **4d** und **5d** mit einem Vierkreisdiffraktometer (Mo- K_α -Strahlung, ω -Scan), für **2e** mit einem Zweikreisdiffraktometer (Mo- K_α -Strahlung, ω -Scan) gemessen. Eine empirische Absorptionskorrektur wurde für **4d** und **5d** durchgeführt. Wasserstoff-Atome wurden für **4d** in gefundenen Lagen isotrop verfeinert, für **2e** und **5d** in berechneten Lagen oder als Teil einer starren Gruppe (CH_3) eingegeben. **5d** kristallisiert mit einem Molekül Toluol, das fehlgeordnet ist und für das zwei starre Sechsringe eingegeben wurden (Besetzungsdichte 0.55 und 0.45). Alle Rechnungen wurden mit den Programmen SHELX76 und SHELXS86^[16] durchgeführt.

* Herrn Professor Heinrich Nöth zum 65. Geburtstag gewidmet.

[1] [1a] C. Chambers, A. K. Holliday, S. M. Walker, *Proc. Chem. Soc.* **1964**, 286. — [1b] C. Chambers, A. K. Holliday, *J. Chem. Soc.* **1965**, 3459.

[2] W. Siebert, U. Ender, W. Herter, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1985**, *40B*, 326.

[3] A. Krämer, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 333; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 292.

[4] R. N. Camp, D. S. Marynick, G. D. Graham, W. N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6781.

[5] G. Knörzer, W. Siebert, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1990**, *45*, 15.

[6] L. Quin, *The Heterocyclic Chemistry of Phosphorus*, Wiley, **1981**.

[7] [7a] M. Drieß, Dissertation, Universität Heidelberg, **1988**. — [7b] P. Frankhauser, Dissertation, Universität Heidelberg, **1991**.

[8] G. E. Herberich, H. Ohst, H. Mayer, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 975; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 969.

[9] H. Nöth, B. Wrackmeyer in *NMR Basic Principles and Progress: Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds* (Hrsg.: P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld), Bd. 14, Springer, Heidelberg, **1978**.

[10] M. Enders, Dissertation, Universität Heidelberg, **1992**.

[11] [11a] M. Drieß, P. Frankhauser, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1497. — [11b] P. Frankhauser, M. Drieß, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1341.

[12] P. L. Timms, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 830.

[13] H. Schäfer, G. Fritz, W. Hölderich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *428*, 222.

[14] E. Keller, *SCHAKAL 88*, Universität Freiburg, **1988**.

[15] 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-56942, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

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

[380/92]