

# Synthese, Reaktivität und Komplexeigenschaften von *nido*-2,3,5-Tricarbahexaboranen<sup>☆</sup>

Achim Feßenbecker, Achim Hergel, Ralph Hettrich, Volker Schäfer, Walter Siebert\*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,  
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg

Eingegangen am 4. Mai 1993

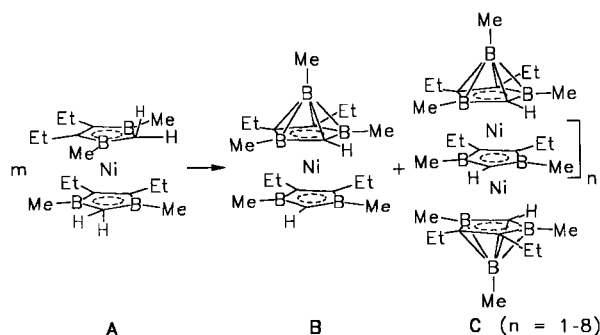
**Key Words:** 1,3-Dihydro-1,3-diborafulvenes / 4,5-Dimethylidene-1,3-diborolanes / Hydroboration / *nido*-2,3,5-Tricarbahexaboranes / Metal complexes

## Syntheses, Reactivity and Complexation Properties of *nido*-2,3,5-Tricarbahexaboranes\*

By double hydroboration of 1,3-dihydro-1,3-diborafulvenes **2** or 4,5-diisopropylidene-1,3-diborolanes **3** with  $(Et_2BH)_2$  and subsequent loss of triethylborane derivatives **1** of 2,3,5-tricarbahexaborane are formed under mild conditions. The stability of the *nido*-carboranes **1** depends on the substituents in the basal positions. After deprotonation, the tricarbahexaboranate

ion  $(1 - H)^-$  functions as a cyclopentadienyl analogue  $(C_5H_5)^-$ , and its reaction with allylnickel bromide dimer gives the allylnickel complexes **8a, b**. Reaction of octacarbonyl dicobalt with **1b** yields the dicarbonylcobalt complex **10b**. Treatment of **1e** with  $[(C_5H_5)Ni(CO)]_2$  results in the formation of the dinuclear carbonyl-bridged complex **12e**.

Von den Vertretern der *nido*-Carborane mit pentagonaler Basisfläche sind vor allem Derivate des  $C_2B_9H_{13}^{[1]}$  und des  $C_2B_4H_8^{[2]}$  zum Aufbau von *closo*-Metallacarboranen untersucht worden<sup>[3–5]</sup>. In der Reihe der *nido*-Cluster  $C_nB_{6-n}H_{10-n}$  fehlten bislang Derivate von 2,3,5-Tricarbahexaboran ( $n = 3$ ), während Beispiele für das 2,3,4-Isomer schon seit 1968 bekannt sind<sup>[6]</sup>. Wir haben 1984 erstmals die Bildung von (2,3,5-Tricarbahexaboranyl)nickel-Komplexen aus der Bis(2,3-dihydro-1,3-diborol)nickel-Verbindung **A** beobachtet<sup>[7]</sup>. Dabei entsteht durch Eliminierung von Wasserstoff aus **A** und Überdachung des postulierten Bis(2,3-dihydro-1,3-diborol)nickel-Sandwichs (16 VE) mit einer Methylborandiyl-Einheit  $[Me-B:]$  der 18-VE-Komplex **B**. Des weiteren bilden sich durch Stapelreaktionen die Oligodecker-Komplexe **C** ( $n = 1–8$ ). In **B** und **C** liegen Diborolyl- und 2,3,5-Tricarbahexaboranyl-Liganden vor, letzterer ist isolobal mit Cyclopentadienyl, was durch spektroskopische Vergleiche von **B** und **C** ( $n = 1$ ) mit den analogen (Cyclopentadienyl)(2,3-dihydro-1,3-diborol)nickel-Komplexen<sup>[8]</sup> belegt wird.



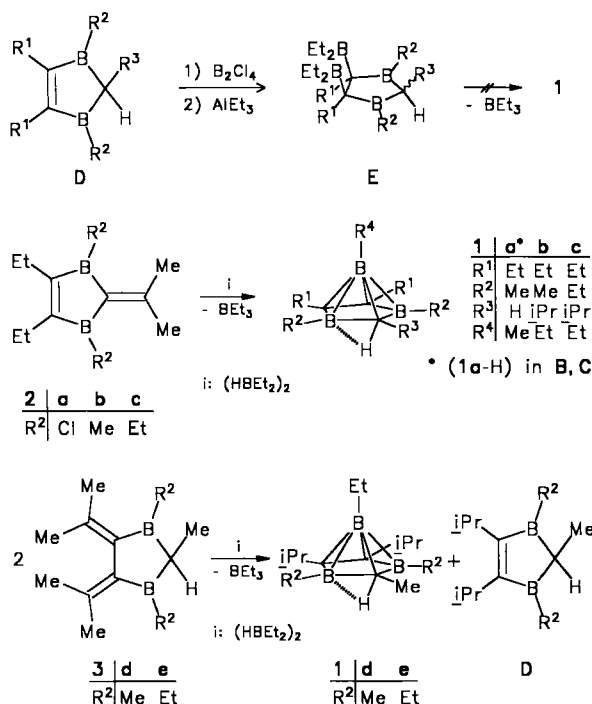
Wir berichten hier über Versuche zum Aufbau von  $[(CR^1)_2(BR^2)_2(CHR^3)(BR^4)]$ -Carboranen **1** aus 1,3-Dihydro-1,3-diborafulvenen **2** und 4,5-Diisopropyliden-1,3-diborolanes **3** sowie über Komplexierungsreaktionen.

## Ergebnisse und Diskussion

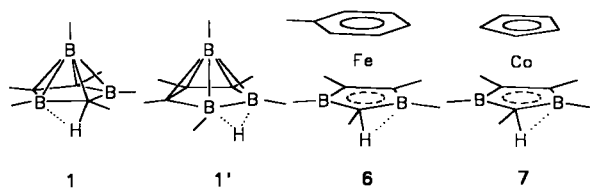
### Synthese von **1**

Die *cis*-Addition von  $B_2Cl_4$  an 2,3-Dihydro-1,3-diborol-Derivate **D** und Ethylierung der Produkte mittels  $AlEt_3$  führte zur Bildung von *cis*-4,5-Diborol-1,3-diborol-Derivaten **E**, aus denen aber keine  $BEt_3$ -Eliminierung und Bildung des Carborans **1** gelang. Durch Umsetzung der aus **2a** erhaltenen Alkyl-substituierten 1,3-Dihydro-1,3-diborapentafulvene **2b, c**<sup>[9]</sup> oder der 4,5-Diisopropyliden-1,3-diborolane **3d, e** mit Diethylboran entstehen unter Triethylboran-Abspaltung die Carboran-Derivate **1b–e**. Diese Reaktionen laufen unter milden Bedingungen ab, bei längeren Reaktionszeiten tritt allerdings ein durch  $(HBEt_2)_2$  katalysierter Alkyl-Austausch am Bor-Atom auf<sup>[10]</sup>. Das entstandene Gemisch unterschiedlich substituierter Carborane läßt sich nach Komplexierung mit Allylnickel zu **8** (s.u.) mittels GC-MS-Analyse nachweisen. Bei der Hydroborierung von **3d, e** unter Bildung von **1d, e** werden neben höher siedenden Organoborane auch die einer formalen Hydrierung der Edukte entsprechenden 2,3-Dihydro-1,3-diborole<sup>[11]</sup> **D** erhalten.

Die Aufarbeitung der Reaktionsgemische erfolgt im Falle der Derivate **1b, c** durch Entfernen aller flüchtigen Bestandteile bei  $20^\circ C/0.01$  Torr. Es bleiben schwachgelbe Öle zurück, die noch höher siedende Organoborane enthalten. Die *nido*-2,3,5-Tricarbahexaborane **1b, c** sind temperaturlabil, weshalb sie destillativ nicht gereinigt werden können. Im Gegensatz dazu zeigen die Derivate **1d, e**, wie die des 2,3,4-Isomers **1**<sup>[6]</sup>, eine gute thermische Beständigkeit. Sie lassen sich durch Destillation im Vakuum reinigen, wobei allerdings die vollständige Abtrennung der entstandenen Organoborane nicht gelingt.



Die isomeren *nido*-C<sub>3</sub>B<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-Cluster enthalten eine ungerade Zahl von H-Atomen<sup>[12]</sup>. Im Falle des 2,3,4-Isomers 1' befindet sich ein H-Atom in der verbrückenden Position zwischen den benachbarten Bor-Atomen. Aufgrund der Separierung der basalen Bor-Atome durch ein Kohlenstoff-Atom ist eine solche Anordnung in 1 nicht möglich: Das Wasserstoff-Atom ist an C-5 gebunden und an einer 3Z/2e-C-H-B-Wechselwirkung beteiligt. Für diese außergewöhnliche Bindungsart spricht die <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Verschiebung bei  $\delta = -1.34$  (bei 1b, c) bzw.  $-1.37$  (1d, e) als verbreitertes Signal. Hochfeldsignale des „axialen“ Wasserstoff-Atoms ( $\delta = -8$ ) werden auch für die Sandwichkomplexe 6 und 7 gefunden, die sich von 1 durch Substitution der apikalen RB-Einheit durch das isolobale Toluol-eisen- bzw. das Cyclopentadienylcobalt-Fragment ableiten und deshalb auch als *nido*-Metallacarborane zu beschreiben sind<sup>[13,14]</sup>. Wie die Neutronenbeugungsuntersuchungen von 6 zeigen<sup>[15]</sup>, besetzt das „axiale“ Wasserstoff-Atom die Brückenpositionen zwischen C-5/B-1 und C-5/B-4. Es wird auch nach der Protonierung der Anionen (6 - H)<sup>-</sup> bzw. (7 - H)<sup>-</sup> wieder in dieser Position gefunden<sup>[16]</sup>.



In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von 1d, e sind die Signale der Protonen der Isopropyl-Gruppen an den Positionen 2 und 3 des Clusters zuzuordnen. Die übrigen Resonanzen können nicht sicher von Verunreinigungen unterschieden werden. Bei den thermolabilen Verbindungen 1b, c sind keine Zuordnungen gelungen. Ihre Derivatisierung zu den Metallkom-

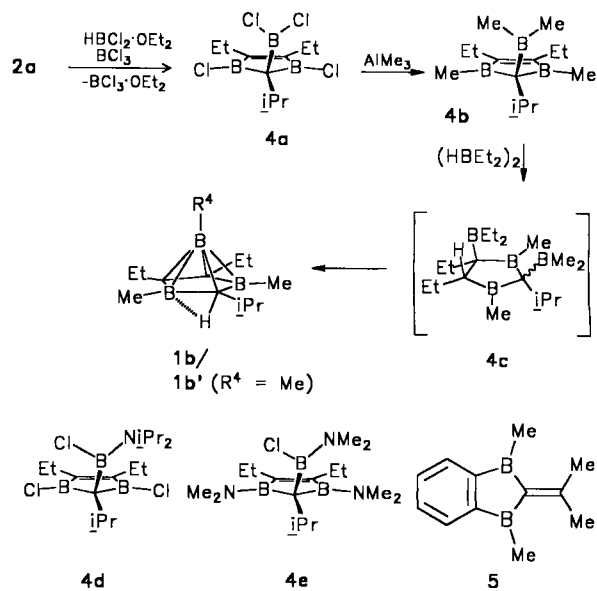
plexen 8a, b, 10b und 12e beweist das Vorliegen der Carborane. Die <sup>11</sup>B-NMR-Spektren von 1 liefern ein klares Bild. Neben wenig Verunreinigung im Organoboran-Bereich bei  $\delta = 80$  werden zwei Signale bei  $\delta = -36$  und 23 (1b, c) bzw.  $-36$  und 22 (1d, e) im Verhältnis 1:2 beobachtet, die dem apikalen Bor-Atom und den beiden basalen Bor-Atomen in 1 zugeordnet werden. Wiederum zeigt der Vergleich von 1 mit den Verbindungen 6 und 7, daß die <sup>11</sup>B-NMR-Signalverschiebungen der basalen Bor-Atome mit  $\delta = 23$  und 22 (1) bzw. 25 (6) und 24 (7) fast gleich sind.

Im EI-Massenspektrum von 1e wird der Molpeak mit 12.3% Intensität gefunden. Es werden Abspaltungen von Ethyl und Isopropyl beobachtet. Die Derivate 1b, c ergeben keine interpretierbaren Massenspektren.

Untersuchungen zur Bildung von 1

Zur Klärung der Carboran-Bildung aus dem 1,3-Dihydro-1,3-diborolene 2b über das postulierte Organoboran 4c als mögliches Zwischenprodukt wurden die Verbindungen 4a, b hergestellt. Im ersten Schritt erfolgt die Hydroborierung der polarisierten exocyclischen Doppelbindung von 2a mit HBCl<sub>2</sub> unter Bildung der Isopropyl-Gruppe. Der Austausch der Chlor-Atome des so gebildeten 4a durch Methyl-Gruppen mittels Trimethylaluminium liefert das peralkylierte Derivat 4b, das mit Diethylboran zum Carboran-Gemisch 1b, b' weiterreagiert. Sowohl 4a als auch 4b sind thermisch extrem empfindliche Verbindungen, die nicht destilliert werden können. Die Derivatisierung des 2-Dichloroboryl-2,3-dihydro-1,3-diborols 4a mit Diisopropylamin im Überschuß führt nur unter Austausch einer Chlor-Funktion zu 4d, während mit Me<sub>3</sub>SiNMe<sub>2</sub> drei Chlor-Atome durch Dimethylamino-Gruppen unter Bildung von 4e ersetzt werden.

Bei der analogen Umsetzung des 4,5-Benzo-1,3-diborolene 5<sup>[17]</sup>, in dem die Ringdoppelbindung in das aromatische 6 $\pi$ -System einbezogen und damit blockiert ist, mit (HBEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> werden keine Hinweise auf die Bildung des Benzannelierten Carborans erhalten.



Als Mechanismus für die Carboran-Bildung aus den 4,5-Diisopropyliden-1,3-diborolanen **3** schlagen wir eine *syn*-Hydroborierung der benachbarten exocyclischen Doppelbindungen mit anschließender intramolekularer Eliminierung von  $\text{BEt}_3$  vor, die in *trans*-Stellung zum „axialen“ Wasserstoff-Atom erfolgen sollte. Andernfalls müßte das Wasserstoff-Atom wandern, was auch im Falle der Carboran-Bildung aus 1,3-Dihydro-1,3-diborafulvenen erforderlich ist. Das aus **3** und  $(\text{HBEt}_2)_2$  gebildete, zu **4c** isomere Hydroborierungs-Intermediat wurde nicht isoliert.

#### Reaktivität von **1**

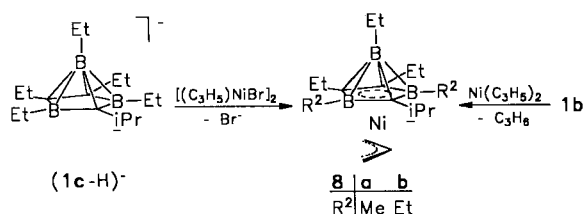
Aufgrund der Pentakoordination des Methylenkohlenstoff-Atoms in **1** ist das „axiale“ Wasserstoff-Atom acid und kann bei tiefen Temperaturen mittels *n*-Butyllithium, Methylolithium oder Natriumhydrid entfernt werden. Die schwachgelben, öligen Verbindungen  $\text{M}(\mathbf{1} - \text{H})$ , sind in Hexan löslich. Gegenüber der Neutralsubstanz **1** zeigen die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale von  $\text{M}(\mathbf{1} - \text{H})$  eine Hochfeldverschiebung (s. Tab. 1). Bemerkenswert ist die stärkere Abschirmung in den Natrium-Verbindungen  $\text{Na}(\mathbf{1d} - \text{H})$  und  $\text{Na}(\mathbf{1e} - \text{H})$ . In den wenig aussagekräftigen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wird als wichtigstes Merkmal das Fehlen des Resonanzsignals des „axialen“ C–H-Protons bei  $\delta = -1.34$  (**1b, c**) bzw.  $-1.37$  (**1d, e**) beobachtet.

Tab. 1.  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebungen der Carboran-Derivate **1b–e** und  $\text{M}(\mathbf{1} - \text{H})$

<b>1</b>	$\text{B}_{\text{ap}}$	$\text{B}_{\text{ba}}$	M	$\text{B}_{\text{ap}}$	$\text{B}_{\text{ba}}$
<b>b, c</b>	–36	23	Li	–37	18
<b>d, e</b>	–36	22	Li	–40	18
			Na	–43	17

Wie Berechnungen von v. R. Schleyer et al.<sup>[18]</sup> ergeben haben, sollte  $\text{Li}(\mathbf{1} - \text{H})$  eine Struktur bevorzugen, in der das Lithium-Ion die Fünfeckfläche überdacht und damit in den Cluster einbezogen wird. Die gute Löslichkeit von  $\text{Li}(\mathbf{1} - \text{H})$  in unpolaren Lösungsmitteln bestätigt dieses Bild. Trotz zahlreicher Versuche ist es bisher nicht gelungen,  $\text{Li}(\mathbf{1} - \text{H})$  kristallin zu erhalten.

Die Reaktion von  $\text{Li}(\mathbf{1} - \text{H})$  mit Allylnickelbromid-Dimer in THF bei  $-78^\circ\text{C}$  führt zur Bildung der roten Komplexe **8a, b**; letzterer wird auch aus Bis(allyl)nickel und **1b** in Hexan erhalten.



Die luftempfindlichen, öligen Substanzen siedeten bei  $50^\circ\text{C}/10^{-2}$  Torr. Ihre  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebungen sind vergleichbar mit denen der *nido*-2,3,5-Tricarbahexaboranyl-Nickel-Kom-

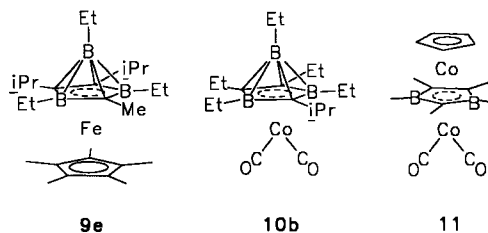
plexe **B** und **C**, die durch Überdachungs- und Stapelreaktionen der Bis(diborol)nickel-Sandwichkomplexe **A** erhalten wurden<sup>[7]</sup>.

Im Falle von **8a, b** werden die Signale der basalen Bor-Kerne bei  $\delta = 10$  und das Signal des apikalen Kerns bei  $\delta = -3$  gefunden. In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren lassen sich alle Signale zuordnen (Exp. Teil). Typisch für apikale *B*-Ethyl-Einheiten ist deren Signalgruppe aus einem verbreiterten Triplet bei  $\delta = 0.53$  und einem Multiplett bei  $\delta = 0.30$ . Die Feinaufspaltungen der Allyl- und Isopropyl-Protonen in **8a, b** deuten auf das Vorhandensein von Konformationsisomeren hin. Im zugeschmolzenen NMR-Röhrchen lassen sie sich durch Erhitzen auf  $70^\circ\text{C}$  nicht ineinander überführen. Im EI-Massenspektrum ist der Molpeak bei  $m/z = 328$  zugleich der Basis-Peak. Die Abspaltung des Carboranyl-Liganden (**1c** –  $\text{H}^+$ ), der bei  $m/z = 230$  beobachtet wird, stellt mit 18% Intensität das wichtigste Fragment dar. Wie von Köster et al.<sup>[10]</sup> gezeigt wurde, kann  $(\text{HBEt}_2)_2$  *B*-Alkyl-Austauschreaktionen bewirken. Dies wurde auch bei der Carboran-Synthese beobachtet und durch die Auftrennung eines Komplexgemisches von **8** mittels GC-MS-Analyse nachgewiesen, das Carboranyl-Liganden mit statistischen Verteilungen der Wasserstoff-, Methyl- und Ethyl-Substituenten enthält (s. Tab. 2).

Tab. 2. GC-MS von Allyl(carboranyl)nickel-Komplexen **8** in der Reihenfolge der Elution

$m/z$ ( $\text{M}^+$ )	Summenformel
300	$(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{B}_3)\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)$
314	$(\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{B}_3)\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)$
328	$(\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{B}_3)\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)$
328	$(\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{B}_3)\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)$
328	$(\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{B}_3)\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)$
342	$(\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{B}_3)\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)$
342	$(\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{B}_3)\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)$
356	$(\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{B}_3)\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)$

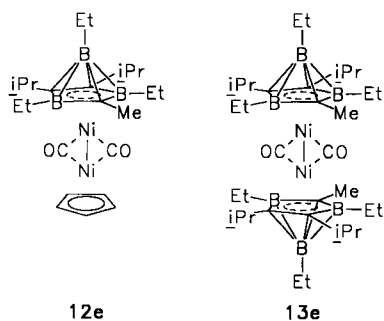
Über die Darstellung des Ferrocen-Analogons **9e** wird getrennt berichtet<sup>[11]</sup>.



Analog zur Reaktion von Cyclopentadien führt die Umsetzung von **1c** mit  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  in Hexan bei  $20^\circ\text{C}$  zum Dicarbonyl-Komplex **10b**. Der dunkelgelbe, luft- und lichtempfindliche Komplex wird chromatographisch ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Petrolether) gereinigt. Im EI-Massenspektrum tritt der Molpeak bei  $m/z = 372$  mit nur 2% Intensität auf, das intensivste Signal bei  $m/z = 257$  entspricht dem Pentaethylisopropyl-substituierten Carboranyl (**1c** –  $\text{H}$ ). Die beiden starken Absorptionsbanden im IR-Spektrum von **10b** bei

$\tilde{\nu} = 2025$  und  $1965 \text{ cm}^{-1}$  sind mit einem Dicarboxylcobalt-Komplex in Übereinstimmung. Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebung von **10b** zeigt mit  $\delta = 9$  den gleichen Wert wie der analoge Komplex **11**<sup>[19]</sup>, d.h. die Substitution des apikalen [EtB:] durch das isolobale CpCo-Fragment hat in diesem Fall keinen Einfluß auf  $\delta^{11}\text{B}$ . Die Daten der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (Exp. Teil) stützen den obigen Konstitutionsvorschlag.

Die Reaktion von **1e** mit Carbonyl(cyclopentadienyl)nickel-Dimer in siedendem Toluol sollte ein Nickelocen-Analogon, aus einem CpNi-Fragment und dem 2,3,5-Tricarbahexaboranyl gebildet, liefern. Es entsteht jedoch der Zweikernkomplex **12e**, der wie das Edukt zwei verbrückende Carbonyl-Gruppen enthält, die im IR-Spektrum zwei Banden bei  $\tilde{\nu} = 1853$  und  $1892 \text{ cm}^{-1}$  zeigen.



Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt die erwarteten Signale: zwei Dubletts und ein Septett für die Isopropyl-Gruppen, Multipletts für die Methylen-Protonen der *B*-Ethyl-Substituenten und ein Singulett für den Cp-Ring. Die Signalgruppen der Methyl-Protonen von *B*-Ethyl und der Methyl-Gruppe an C-5 überlagern sich im Alkyl-Bereich. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum weist die entsprechende Zahl von Signalen auf; es sind ferner verbreiterte Signale für die basalen Kohlenstoff-Atome C-2, C-3 und C-5 bei  $\delta = 100$  und  $103$  zu erkennen, die im Spektrum des freien Carborans nicht beobachtet werden, und das Carbonyl-Signal bei  $\delta = 225$ . Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebungen betragen  $\delta = -5.4$  und  $12.6$ . Im EI-Massenspektrum tritt der Molpeak mit der Intensität 10.8% auf. Zum Basispeak ( $m/z = 438$ ) ergibt sich eine Massendifferenz von 56, was der Abspaltung der beiden CO-Liganden oder einer Eliminierung zweier Ethen-Einheiten entspricht.

Die Bildung des Komplexes **12e** zeigt, daß der Ersatz von Cyclopentadienyl durch das isolobale Tricarbahexaboranyl möglich ist. Über den Mechanismus kann keine Aussage gemacht werden. Der Ersatz des zweiten Cp-Liganden in **12e** erweist sich dagegen als schwierig. Selbst unter drastischen Reaktionsbedingungen werden nur geringe Mengen des Zweikernkomplexes **13e** erhalten. Dieser ist durch Reaktion des 2,3,5-Tricarbahexaborans **1e** mit Tetracarbonylnickel bei  $40^\circ\text{C}$  in Toluol besser zugänglich. Bereits nach kurzer Zeit färbt sich die Lösung rotviolett, und die chromatographische Aufarbeitung ergibt **13e** als rotes Öl. Die Bildung von **13e** verläuft damit analog zu der des Vierkernkomplexes [(7-H)Ni(CO)]<sub>2</sub>, der aus Ni(CO)<sub>4</sub> und **7** erhalten wurde<sup>[15]</sup>. Der Nachweis von **13e** gelingt massen-

spektrometrisch: das EI-Massenspektrum zeigt den Molpeak mit 13.0% Intensität und das doppelt geladene Molekülion als intensivstes Signal. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum werden zwei Signale bei  $\delta = -3.8$  und  $15.0$  im Verhältnis 1:2 beobachtet, was mit der vorgeschlagenen Struktur von **13e** in Einklang steht.

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

## Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter gereinigtem N<sub>2</sub> oder Ar durchgeführt. — NMR: Bruker AC-200, Jeol FX-90. — C,H-Analysen: Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg. — Die Edukte HBCl<sub>2</sub> · Et<sub>2</sub>O<sup>[20]</sup>, [(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)NiBr]<sub>2</sub><sup>[21]</sup>, (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ni<sup>[22]</sup>, [(C<sub>5</sub>Me<sub>3</sub>)FeCl]<sub>x</sub><sup>[23]</sup>, [(C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>)Ni(CO)]<sub>2</sub><sup>[24]</sup>, Me<sub>2</sub>SiNMe<sub>2</sub><sup>[25]</sup>, **2b**, **c**<sup>[9]</sup>, **3d**<sup>[26]</sup>, Sn-Et<sub>4</sub><sup>[27]</sup>, (Me<sub>2</sub>CClLi)<sub>2</sub><sup>[28]</sup>, und **5**<sup>[17]</sup> wurden nach Literaturvorschriften hergestellt.

**2,3,6-Triethyl-5-isopropyl-1,4-dimethyl-2,3,5-tricarbahexaboran (1b)**: Zunächst werden 1.0 g (7.2 mmol) Diethylboran und 2.5 ml Triethylboran gemischt und 1 h gerührt. Bei  $0^\circ\text{C}$  wird dieses Gemisch zu einer Lösung von 0.8 g (4.3 mmol) **2b** in 15 ml Hexan gegeben und 12 h gerührt. Danach werden die flüchtigen Bestandteile bei  $20^\circ\text{C}/0.01$  Torr abkondensiert. —  $^1\text{H}$ -NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = -1.34$  (br.,  $h_{1/2} = 8$  Hz, C—H—B), 0.1–1.5 (m), 1.78–1.96 (m), 2.1–2.45 (m). —  $^{11}\text{B}$ -NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = -36$  (1B), 23 (2B). — Bei längeren Reaktionszeiten tritt *B*-Alkyl-Austausch auf, der zu unterschiedlich substituierten C<sub>3</sub>B<sub>3</sub>-Carboranen führt.

**1,2,3,4,6-Pentaethyl-5-isopropyl-2,3,5-tricarbahexaboran (1c)**: Die obengenannten Schwierigkeiten eines *B*-Alkyl-Austauschs lassen sich durch den Einsatz des Tetraethyl-substituierten Diborafulven **2c** vermeiden. Die Reaktionsführung ist analog zu **1b**. —  $^1\text{H}$ -NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = -1.34$  (br. s.,  $h_{1/2} = 8$  Hz, C—H—B), 0.1–1.5 (m), 1.78–1.96 (m), 2.1–2.45 (m). —  $^{11}\text{B}$ -NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = -36$  (s, 1B), 23 (s, 2B). —  $^{13}\text{C}$ -NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): Signale im erwarteten Bereich; Zuordnung wegen Verunreinigungen nicht möglich.

Anmerkung: Aufgrund der thermischen Empfindlichkeit der Carborane **1b**, **c** gelang die destillative Reinigung der Rohprodukte und deren spektroskopische Identifizierung nicht. Komplexbildungsreaktionen machen jedoch die Charakterisierung der entstandenen Carborane möglich (s.u.).

**6-Ethyl-2,3-diisopropyl-1,4,5-trimethyl-2,3,5-tricarbahexaboran (1d)**: Es werden 2.8 g (20 mmol) Diethylboran und 11.0 g (112 mmol) Triethylboran gemischt, 1 h gerührt und in 100 ml Petroether (Siedebereich  $40$ – $60^\circ\text{C}$ ) gelöst. Zu dieser Lösung werden bei  $-10^\circ\text{C}$  3.8 g (20 mmol) **3d** gegeben. Beim Auftauen entfärbt sich die gelbe Lösung völlig. Nach 30min. Rühren bei Raumtemp. werden BEt<sub>3</sub> und das Lösungsmittel bei ca. 50 Torr entfernt. Die anschließende Destillation bei  $10^{-3}$  Torr ergibt zunächst das entsprechende 1,3-Diborol-Derivat **D** und danach das Carboran **1d**. Die vollständige Trennung der beiden Verbindungen gelingt erst durch zweifache Destillation über eine Vigreux-Kolonne, **1d** ist aber noch mit höheren Organoboranen geringfügig verunreinigt, die denselben Siedebereich ( $50$ – $65^\circ\text{C}/10^{-3}$  Torr) zeigen; Ausb. 1.9 g (39%). —  $^1\text{H}$ -NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = -1.37$  (br. q, 1H, CHCH<sub>3</sub>), 0.6–1.4 (Überlagerung der Signale von BCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, BCH<sub>3</sub>, CHCH<sub>3</sub> und Organoboran-Verunreinigungen), 1.05 [d,  $J = 6$  Hz, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1.14 [d,  $J = 6$  Hz, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 2.83 [sept,  $J = 6$  Hz, 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. —  $^{13}\text{C}$ -NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): Signale im erwarteten Bereich; Zuordnung nicht eindeutig. —  $^{11}\text{B}$ -NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = -36.0$  (1B), 21.9 (2B). — EI-MS:  $m/z$  (%) = 258 (16) [C<sub>16</sub>H<sub>31</sub>B<sub>3</sub> = (M + 2 CH<sub>2</sub>)<sup>+</sup>], 244 (12)

$[\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{B}_3 = (\text{M} + \text{CH}_2)^+]$ , 215 (80)  $[\text{M}^+ - \text{CH}_3]$ , 41 (100)  $[\text{C}_2\text{H}_6\text{B}^+]$ . – Anmerkung: Es findet ein durch  $(\text{HBEt}_2)_2$  katalysierter B-Alkyl-Austausch statt, der zu unterschiedlich substituierten  $\text{C}_3\text{B}_3$ -Carboranen führt (s. Massenspektrum, der eigentliche Molpeak wird nicht beobachtet).

**1,4,6-Triethyl-2,3-diisopropyl-5-methyl-2,3,5-tricarbahexaboran (1e)**: Hydroborierung des 1,3-Diborolans **3e** (4.3 g, 20 mmol) mit 2.8 g (20 mmol)  $(\text{HBEt}_2)_2$  analog zu **1d** liefert bei  $65-70^\circ\text{C}/10^{-3}$  Torr **1e**; Ausb. 2.0 g (39%). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -1.37$  (br. q, 1H,  $\text{CHCH}_3$ ), 0.7–1.4 (Überlagerung der Signale von  $\text{BCH}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{CHCH}_3$  und Organoboran-Verunreinigungen), 1.10 [d,  $J = 6$  Hz, 6H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 1.16 [d,  $J = 6$  Hz, 6H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 2.83 [sept,  $J = 6$  Hz, 2H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ]. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.7, 8.2, 9.6$  ( $\text{BCH}_2\text{CH}_3$  apikal u. basal,  $\text{CHCH}_3$ ), 12.2 (br.,  $\text{BCH}_2\text{CH}_3$ ), 22.0, 23.1 [ $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 35.3 [ $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], Signale der Ring-C-Atome nicht beobachtet. –  $^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -36.0$  (1B), 22.1 (2B). – EI-MS:  $m/z = 258$  (10.0)  $[\text{M}^+]$ , 243 (2.9)  $[\text{M}^+ - \text{CH}_3]$ , 229 (47.6)  $[\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5]$ , 215 (62.4)  $[\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7]$ , 41 (100.0)  $[\text{C}_3\text{H}_5^+]$ .

**1,1-Bis(chlorethylboryl)ethan**: 26.6 g (113 mmol) Tetraethylzinn werden bei  $0^\circ\text{C}$  langsam zu 10.8 g (56.6 mmol) 1,1-Bis(dichlorboryl)ethan getropft; dabei findet eine leicht exotherme Reaktion statt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 30 min bei  $40^\circ\text{C}$  gerührt und die Mischung in 100 ml Pentan aufgenommen. Durch wiederholtes Kristallisieren bei  $-75^\circ\text{C}$  wird das  $\text{ClSnEt}_3$  abgetrennt, anschließend Pentan i. Vak. entfernt und das Produkt bei  $40^\circ\text{C}/3$  Torr destilliert; Ausb. 8.9 g (88%) farbl., leicht zersetzliche Flüssigkeit, mit ca. 3%  $\text{ClSnEt}_3$  verunreinigt. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.01$  (t, 6H,  $\text{BCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.24 (d, 3H,  $\text{H}_3\text{CCH}$ ), 1.42 (m, 4H,  $\text{BCH}_2\text{CH}_3$ ), 2.47 (br. q, 1H,  $\text{H}_3\text{CCH}$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.4$  ( $\text{BCH}_2\text{CH}_3$ ), 12.4 ( $\text{H}_3\text{CCH}$ ), 21.3 (br.,  $\text{BCH}_2\text{CH}_3$ ), 41.9 (br.,  $\text{H}_3\text{CCH}$ ). –  $^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 76.2$ . – EI-MS:  $m/z$  (%) = 178 (0.7)  $[\text{M}^+]$ , 149 (1.1)  $[\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5]$ , 143 (6.5)  $[\text{M}^+ - \text{Cl}]$ , 68 (100.0)  $[\text{C}_4\text{H}_9\text{B}^+]$ .

**1,3-Diethyl-4,5-diisopropyliden-2-methyl-1,3-diborolan (3e)**<sup>[29]</sup>: 8.9 g (50 mmol) 1,1-Bis(chlorethylboryl)ethan werden bei  $-30^\circ\text{C}$  in 500 ml Ether gelöst. Dazu wird bei  $-15^\circ\text{C}$  innerhalb von 2 h eine Lösung von 6.1 g (50 mmol)  $(\text{Me}_2\text{CCLi})_2$  in 200 ml Ether getropft. Es bildet sich ein farbloser Niederschlag von  $\text{LiCl}$ , die überstehende Lösung ist schwach gelb. Nach 1stdg. Rühren bei  $0^\circ\text{C}$  wird  $\text{Et}_2\text{O}$  entfernt, der Rückstand in Hexan aufgenommen und filtriert. Die Destillation liefert gelbes **3e** bei  $55^\circ\text{C}/10^{-3}$  Torr; Ausb. 4.6 g (43%). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.00$  (t, 6H,  $\text{BCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.20 (d, 3H,  $\text{CHCH}_3$ ), 1.56 (m, 4H,  $\text{BCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.63 (s, 3H,  $=\text{CCH}_3$ ), 1.91 (s, 3H,  $=\text{CCH}_3$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.9, 9.5$  ( $\text{CH}_3$ ), 15.8 (br.,  $\text{BCH}_2\text{CH}_3$ ), 19.8, 24.2 ( $\text{CH}_3$ ), 44.5 (br.,  $\text{CHCH}_3$ ), 132.6 ( $=\text{CCH}_3$ ), 145.5 (br., Ring-C). –  $^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 79.2$ . – EI-MS:  $m/z$  (%) = 216 (36.6)  $[\text{M}^+]$ , 187 (7.4)  $[\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5]$ , 68 (100.0)  $[\text{C}_4\text{H}_9\text{B}^+]$ .

**1,3-Dichlor-2-dichlorboryl-4,5-diethyl-2,3-dihydro-2-isopropyl-1,3-diborol (4a)**: Zu 1.1 g (6.5 mmol)  $\text{HBCl}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  in 30 ml Pentan werden bei  $-40^\circ\text{C}$  2.2 g (18 mmol, Überschuß)  $\text{BCl}_3$  hinzugefügt, um  $\text{HBCl}_2$  aus dem Ether-Addukt freizusetzen. Dazu wird nach 15 min. Rühren das in 10 ml Pentan gelöste **2a** getropft und 2 h bei Raumtemp. gerührt; danach werden die flüchtigen Bestandteile bei  $40^\circ\text{C}$  i. Vak. entfernt. **4a** bleibt als farbloses, extrem luftempfindliches Öl zurück, das mit Spuren von  $\text{BCl}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  verunreinigt ist. Destillationsversuche von **4a** führen zu Zersetzungsprodukten; C,H-Analysen von **4a** sind deshalb nicht korrekt; Ausb. 1.7 g (85%). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.02$  (t, 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.08 [d, 6H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 2.43 (q, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.90 [sept, 1H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ]. –  $^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 58$  (1B), 67 (2B). – EI-MS:  $m/z$  (%) = 312 (22)  $[\text{M}^+]$ , 283 (23)  $[\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5]$ , 269 (18)  $[\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7]$ , 43 (100)  $[\text{C}_3\text{H}_7^+]$ .

**2-Dimethylboryl-4,5-diethyl-2,3-dihydro-2-isopropyl-1,3-dimethyl-1,3-diborol (4b)**: Zu 600 mg (1.90 mmol) **4a** in 15 ml Hexan werden bei  $-40^\circ\text{C}$  185 mg (2.50 mmol)  $\text{AlMe}_3$  in 5 ml Hexan langsam getropft. Nach 2stdg. Rühren bei Raumtemp. werden die flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt. Der ölige Rückstand wird in Hexan aufgenommen und vom  $\text{AlCl}_3$  abgehebert. Nach Entfernen des Hexans i. Vak. bleibt eine farblose Flüssigkeit zurück, die an der Luft brennt. Wiederum tritt bei der Destillation Zersetzung ein, so daß zur Interpretation der Ergebnisse die Rohproduktspektren herangezogen werden müssen. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.65$  (br. s, 12H,  $\text{BCH}_3$ ), 0.9 (t, 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.1 [d, 6H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 2.3 (q, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.95 [sept, 1H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ]. –  $^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 68$  (2B), 78 (1B).

**1,3-Dichlor-2-(diisopropylaminochloroboryl)-4,5-diethyl-2,3-dihydro-2-isopropyl-1,3-diborol (4d)**: **4a** (0.74 g, 2.40 mmol) wird in 50 ml Hexan vorgelegt und das Amin (1.50 g, 14.6 mmol) zugegeben. Nach 3stdg. Erhitzen unter Rückfluß wird von ausgefallenem Diisopropylaminhydrochlorid abfiltriert. Das ölige Produkt **4d** siedet bei  $130^\circ\text{C}/10^{-3}$  Torr; Ausb. 0.75 g (78%). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.03$  (t, 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.08 [d, 6H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 1.15 [d, 6H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 1.29 [d, 6H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 2.3–2.6 [m, 5H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ]<sup>[a]</sup>, 3.26 [sept, 1H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 4.23 [sept, 1H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ]. –  $^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 36$  (1B), 63 (2B). – <sup>[a]</sup> Überlagerung von sept (1H) mit q (4H) abgesichert durch Entkoppelungsexperimente.

**1,3-Bis(dimethylamino)-2-(chlordimethylaminoboryl)-4,5-diethyl-2,3-dihydro-2-isopropyl-1,3-diborol (4e)**: In Hexan werden 0.5 g (1.6 mmol) **4a** und 0.57 g (4.90 mmol)  $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$  zusammengegeben, wobei ein farbloser Niederschlag ausfällt. Es wird 3 h unter Rückfluß erhitzt, das Lösungsmittel und entstandenes  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  werden abkondensiert, und das ölig-zähe Produkt **4e** wird bei  $120^\circ\text{C}/0.01$  Torr destilliert; Ausb. 0.41 g (76%). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.04$  (t, 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.17 [d, 6H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ]<sup>[a]</sup>, 2.28 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.58 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.72 (s, 6H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.75 (s, 6H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.84 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 14.6$  (q,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 23.8 (t,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 25.5 [q,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 33.4 [d,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 39.7 (q,  $\text{ClBNCH}_3$ ), 40.3 (q,  $\text{NCH}_3$ ), 44.1 (q,  $\text{NCH}_3$ ), 171 (br., CB),  $\text{B}_3\text{C}$ -Signal wurde nicht beobachtet. –  $^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 44$  (br.). –  $\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{B}_3\text{ClN}_3$  (337.0): ber. C 56.96, H 10.45; gef. C 56.86, H 10.38.

$(\eta^3\text{-Allyl})(\eta^5\text{-1,2,3-triethyl-4,6-dimethyl-5-isopropyl-2,3,5-tricarbahexaboranyl})\text{nickel}$  (**8a**): 200 mg (0.78 mmol) **1b** werden in Hexan gelöst und auf  $-30^\circ\text{C}$  gekühlt. Bei der Zugabe von 3.0 ml (1.5 mmol) Bisallylnickel in Diethylether ist spontane Rotfärbung zu beobachten. Nach 2 h bei Raumtemp. wird Hexan und überschüssiges Bisallylnickel abkondensiert und der rote Rückstand chromatographiert ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Petrolether}$ ) oder bei  $60^\circ\text{C}/0.01$  Torr destilliert; Ausb. 55 mg (20%). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.30$  (br. m, 2H,  $\text{BCH}_2\text{CH}_3$ ), 0.53 (br. t, 3H,  $\text{BCH}_2\text{CH}_3$ ), 0.88 (t, 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.18 (s, 6H,  $\text{BCH}_3$ ), 1.30 [d, 6H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 1.46 [m, 2H,  $\text{CH}(\text{CH}_2)_2$ ], 1.62 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.13 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.73 [m, 2H,  $\text{CH}(\text{CH}_2)_2$ ], 3.10 [sept, 1H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 4.94 [m, 1H,  $\text{CH}(\text{CH}_2)_2$ ]. –  $^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -5.7$  (1B), 10.3 (2B). – EI-MS:  $m/z$  (%) = 328 (100)  $[\text{M}^+]$ , 230 (18)  $[\text{C}_3\text{B}_3^+]$ .

$(\eta^3\text{-Allyl})(\eta^5\text{-1,2,3,4,6-pentaethyl-5-isopropyl-2,3,5-tricarbahexaboranyl})\text{nickel}$  (**8b**): 200 mg (0.78 mmol) **1c** werden in Hexan gelöst, auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt und 0.49 ml (0.78 mmol) Butyllithium in Hexan zugegeben. Nach 0.5stdg. Rühren wird bei dieser Temperatur eine Hexan-Lösung von 160 mg (0.80 mmol) Allylnickelbromid zuge-  
tropft und 12 h gerührt. Der Petrolether-lösliche Rückstand wird chromatographiert ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Petrolether}$ ) und **8b** als rote, viskose Flüssigkeit erhalten; Ausb. 56 mg (20%). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):

$\delta = 0.39$  (br. m, 2H,  $\text{BCH}_2\text{CH}_3$ ), 0.78 (br. t, 3H,  $\text{BCH}_2\text{CH}_3$ ), 0.87 (t, 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 0.9–1.35 (m)<sup>[a]</sup>, 1.40 [d, 1H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 1.51 [d, 1H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 1.69 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.23 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.80 [d, 2H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 3.04 [sept, 1H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 4.93 [m, 1H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ]. — <sup>13</sup>C-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 5$  (br.)<sup>[a]</sup>, 8.3<sup>[a]</sup>, 12.3<sup>[a]</sup>, 13.0<sup>[a]</sup>, 19.9<sup>[a]</sup>, 21.6<sup>[a]</sup>, 25.7<sup>[a]</sup>, 29.2<sup>[a]</sup>, 43.8 ( $\text{C}_{\text{Allyl}}$ ), 44.1 ( $\text{C}_{\text{Allyl}}$ ), 74 (br.,  $\text{B}_2\text{C}$ ), 92 (br.  $\text{B}_3\text{C}$ ), 94.8 ( $\text{C}_{\text{Allyl}}$ ). — <sup>[a]</sup> Überlagerung des Dubletts der Isopropyl-Gruppe mit den verbreiterten Signalen der basalen B-Ethyl-Gruppen abgesichert durch Entkopplungsexperimente. — <sup>11</sup>B-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -5.7$  (1B), 10.3 (2B). — EI-MS:  $m/z$  (%) = 356 (42) [ $\text{M}^+$ ], 257 (100) [ $\text{M}^+ - \text{Ni}\{\text{CH}(\text{CH}_3)_2\}$ ].

*Dicarbonyl*( $\eta^5$ -1,2,3,4,6-pentaethyl-5-isopropyl-2,3,5-tricarbahe-xaboranyl)cobalt (**10b**): 200 mg (0.78 mmol) **1c** und 160 mg (0.85 mmol) werden in 15 ml Hexan gelöst und 6 h bei Raumtemp. gerührt. Die anfänglich beobachtete Gasentwicklung läßt im Verlauf der Reaktion nach. Die gelb-braune Lösung wird auf 2 ml eingengt und chromatographiert ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Petrolether). Als gelbe Hauptfraktion wird öliges **10b** nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhalten; Ausb. 47 mg (16%). — <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.08$  (m, 2H,  $\text{BCH}_2\text{CH}_3$ ), 0.50 (br. t, 3H,  $\text{BCH}_2\text{CH}_3$ ), 0.91 (t, 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.0–1.35 (m, 16H)<sup>[a]</sup>, 1.68 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.19 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.61 [sept, 1H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ]. — <sup>[a]</sup> Überlagerung des Dubletts der Isopropyl-Gruppe mit den verbreiterten Signalen der basalen B-Ethyl-Gruppen abgesichert durch Entkopplungsexperimente. — <sup>13</sup>C-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 5$  (br.,  $\text{BCH}_2\text{CH}_3$ ), 10.0<sup>[a]</sup>, 12.0<sup>[a]</sup>, 12.4<sup>[a]</sup>, 14.7<sup>[a]</sup>, 21.5<sup>[a]</sup>, 26<sup>[a]</sup>, 77 (br.,  $\text{B}_2\text{C}$ ), 28<sup>[a]</sup>, 96 (br.,  $\text{B}_3\text{C}$ ), 204 (br., CO). — <sup>[a]</sup> Signale nicht zuzuordnen, Anzahl und Lagen entsprechen den zu erwartenden Peaks. — <sup>11</sup>B-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.5$  (1B), 12 (2B). — EI-MS:  $m/z$  (%) = 372 (2) [ $\text{M}^+$ ], 344 (13) [ $\text{M}^+ - \text{CO}$ ], 316 (28) [ $\text{M}^+ - 2 \text{CO}$ ], 257 (100) [ $\text{M}^+ - \text{Co}(\text{CO})_2$ ]. — IR (Petrolether):  $\tilde{\nu} = 2025 \text{ cm}^{-1}$  (s), 1965 (s).

*[1(\eta^5)-Cyclopentadienyl]di-μ-carbonyl[2(\eta^5)-1,4,6-triethyl-2,3-diisopropyl-5-methyl-2,3,5-tricarbahe-xaboran-5-yl]dinickel* (Ni–Ni) (**12e**): Eine Lösung aus 460 mg (1.50 mmol) Carbonyl(cyclopentadienyl)nickel-Dimer und 390 mg (1.50 mmol) **1e** in 10 ml Toluol wird 3 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand in 1 ml Petrolether aufgenommen und chromatographiert ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ /5%  $\text{H}_2\text{O}$ /25 × 3 cm/Petrolether). Als erste Fraktion werden 50 mg verunreinigtes Nickelocen erhalten (grün), dann **12e** als rotes, luftempfindliches Öl; Ausb. 170 mg (23%). — <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.30$  (m, 2H,  $\text{BCH}_2\text{CH}_3$  apikal), 1.0–1.5 (Überlagerung der Signale für  $\text{BCH}_2\text{CH}_3$  und  $\text{CCH}_3$ ), 0.75 (t, 3H,  $\text{BCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.17 [d, 6H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 1.35 [d, 6H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 2.30 (m, 4H,  $\text{BCH}_2\text{CH}_3$  basal), 2.61 [sept, 2H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 5.10 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ). — <sup>13</sup>C-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 11.2$  ( $\text{BCH}_2\text{CH}_3$ ), 20.3 [ $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 22.1 [ $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 30.2 [ $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 93.8 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 100 (br., basale C), 103 (br., basale C), 225.1 (CO). — <sup>11</sup>B-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -5.4$  (1B), 12.6 (2B). — EI-MS:  $m/z$  (%) = 494 (10.8) [ $\text{M}^+$ ], 438 (100) [ $\text{M}^+ - 2 \text{CO}$  od.  $2 \text{C}_2\text{H}_4$ ], 380 (36.7) [ $\text{M}^+ - \text{Ni}(\text{CO})_2$ ], 315 (7.3) [ $\text{M}^+ - \text{CpNi}(\text{CO})_2$ ], 123 (16.2) [ $\text{CpNi}^+$ ]. — CV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat): +/0: 0.77 V (irr); 0/–: –1.63 V (irr). — IR (Pentan):  $\tilde{\nu} = 1892 \text{ cm}^{-1}$  (m), 1853 (s). —  $\text{C}_{23}\text{H}_{37}\text{B}_3\text{O}_2\text{Ni}_2$  (495.4); ber. C 55.76, H 7.53; gef. C 56.40, H 7.84.

*Di-μ-carbonylbis*( $\eta^5$ -1,4,6-triethyl-2,3-diisopropyl-5-methyl-2,3,5-tricarbahe-xaboran-5-yl)nickel (Ni–Ni) (**13e**): 50.0 mg (0.10 mmol) **12e** und 70.0 mg (0.27 mmol) Carboran **1e** werden in einem Schlenk-Gefäß in 4 ml Toluol gelöst und 6 d bei 120°C gerührt. Die Lösung ist danach unverändert rot. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird in Hexan aufgenommen und chromatographiert ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ /5%  $\text{H}_2\text{O}$ /12 × 2 cm/Hexan). Neben dem Produkt **13e**, einem roten, luftempfindlichen Öl, werden 30 mg Edukt **12e** und wenige mg Nickelocen erhalten; Ausb. 25 mg (36%).

Zu einer Lösung von 300 mg (1.80 mmol) Tetracarbonylnickel in 3 ml Toluol werden in einem Schlenk-Gefäß 210 mg (0.80 mmol) Carboran **1e** gegeben. Die Mischung wird 20 h bei 40°C gerührt, dabei färbt sie sich rotviolett. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird chromatographiert ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ /5%  $\text{H}_2\text{O}$ /8 × 2 cm/Hexan); Ausb. 75 mg (14%). — <sup>11</sup>B-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -3.8$  (1B), 15.0 (2B). — EI-MS:  $m/z$  (%) = 686 (13.0) [ $\text{M}^+$ ], 658 (10.9) [ $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4/2 \text{CO}$ ], 343 (100.0) [ $\text{M}^{2+}$ ], 315 [ $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{B}_3\text{Ni}^+$ ]. — IR (Pentan):  $\tilde{\nu} = 1869 \text{ cm}^{-1}$  (m), 1844 (s).

\* Herrn Professor Hans Bock zum 65. Geburtstag gewidmet.

- [1] G. B. Dunks und M. F. Hawthorne in *Boron Hydride Chemistry* (Ed.: E. L. Muetterties), Academic Press, New York, 1975, S. 383–430.  
 [2] R. N. Grimes, *Coord. Chem. Rev.* 1979, 28, 47; R. N. Grimes, *Chem. Rev.* 1992, 92, 251.  
 [3] D. M. Schubert, W. S. Rees, Jr., C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Pure Appl. Chem.* 1987, 59, 869–878.  
 [4] R. N. Grimes in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (Eds.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon Press, Oxford, 1982, Bd. 1, S. 459–542; R. N. Grimes, „Synthetic Strategies in Boron Cage Chemistry“, *Advances in Boron and the Boranes* (Eds.: J. F. Liebmann, A. Greenberg, R. E. Williams), VCH Publishers, Inc., New York, 1988, Kapitel 11, 235–263.  
 [5] M. J. Calhorda, D. M. P. Mingos, *J. Organomet. Chem.* 1982, 229, 229–245.  
 [6] R. N. Grimes, C. L. Bramlett, R. L. Vance, *Inorg. Chem.* 1968, 7, 1066–1070.  
 [7] T. Kuhlmann, H. Pritzkow, U. Zenneck, W. Siebert, *Angew. Chem.* 1984, 96, 994–995; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1984, 23, 965.  
 [8] W. Siebert, M. Bochmann, *Angew. Chem.* 1977, 89, 483–484; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1977, 16, 468.  
 [9] V. Schäfer, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* 1988, 100, 272–273; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1988, 27, 299–300; V. Schäfer, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.* 1989, 122, 401–407.  
 [10] R. Köster, G. Bruno, *Liebigs Ann. Chem.* 1960, 629, 89–103; R. Köster, G. Schomburg, *Angew. Chem.* 1960, 72, 567–568.  
 [11] R. Hettrich, W. Siebert, unveröffentlichte Ergebnisse.  
 [12] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 1976, 18, 2–15.  
 [13] W. Siebert, J. Edwin, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* 1982, 94, 147; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1982, 21, 148.  
 [14] W. Siebert, *Pure Appl. Chem.* 1988, 60, 1345–1348.  
 [15] W. Siebert, *Angew. Chem.* 1985, 97, 924–939; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1985, 24, 943–958.  
 [16] D. Büchner, Dissertation, Universität Heidelberg, 1986.  
 [17] A. Feßenbecker, H. Schulz, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.* 1990, 123, 2273–2278.  
 [18] P. von Ragué Schleyer, persönliche Mitteilung, 1988.  
 [19] T. Grell, Dissertation, Universität Heidelberg, 1986.  
 [20] H. C. Brown, N. Ravindran, *J. Am. Chem. Soc.* 1973, 95, 2396–2397.  
 [21] E. J. Corey, M. F. Semmelhack, *J. Am. Chem. Soc.* 1967, 89, 2755–2757.  
 [22] G. Wilke, B. Bogdanovic, *Angew. Chem.* 1961, 73, 756.  
 [23] M. Stephan, J. H. Davis Jr., X. Meng, K. J. Chase, J. Hauss, U. Zenneck, H. Pritzkow, W. Siebert, R. N. Grimes, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 5214–5221.  
 [24] E. O. Fischer, *Chem. Ber.* 1958, 91, 1725–1731.  
 [25] O. Mjörne, *Sven. Kem. Tidskr.* 1950, 62, 120–122; H. H. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* 1952, 74, 1421–1423.  
 [26] M. Enders, B. Gangnus, R. Hettrich, Z. Magos-Martin, M. Stephan, H. Pritzkow, W. Siebert, U. Zenneck, *Chem. Ber.* 1993, 126, 2197–2203, voranstehend.  
 [27] W. P. Neumann, *Liebigs Ann. Chem.* 1962, 653, 157–163; H. Gilman, S. D. Rosenberg, *J. Am. Chem. Soc.* 1953, 75, 2507–2509.  
 [28] A. Maercker, R. Dujardin, *Angew. Chem.* 1985, 97, 612–613; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1985, 24, 571–572; A. Maercker, *Chem. Abstr.* 1987, 106, 120393j.  
 [29] Anmerkung bei der Korrektur (16. August 1993): Kürzlich wurden durch Spaltung von 6,8-Dibora-3-zirconabicyclo[3.3.0]octa-1,4-dienen mit HCl *cis*-Bis(4,5-phenylmethyliden)-1,3-bis(dialkylamino)-1,3-diborolane (Alkyl = Methyl, Isopropyl) erhalten: N. Metzler, H. Nöth, M. Thomann, *Organometallics* 1993, 12, 2423–2425.

[138/93]