

BEITRÄGE ZUR CHEMIE DES BORS

CLXXII *. DARSTELLUNG, STRUKTUR UND REAKTIONEN VON μ -(BORANDITHIOLATO)BIS(TRICARBONYLEISEN)-VERBINDUNGEN, $XBS_2[Fe(CO)_3]_2$ **

HEINRICH NÖTH* und WILFRIED RATTAY

Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstr. 1, D-8000 München 2 (B.R.D.)

(Eingegangen den 9. Dezember 1985)

Summary

$Li_2S_2Fe_2(CO)_6$ and $M_2S_2Fe_2(CO)_6 \cdot nBEt_3$ ($M = Li, Na$) have been used to prepare a wide range of the compounds $XBS_2Fe_2(CO)_6$ ($X = NR_2, R, Hal$) as well as the μ -(bis(dimethylamino)diborane(4)di-thiolato) derivative (**4**). Reaction of $Li_2S_2Fe_2(CO)_6$ with 2-chloro-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidine yields a spirocyclic product. The Me_2N group in $Me_2NBS_2Fe_2(CO)_6$ can be readily exchanged for chlorine or bromine using the respective boron halides as electrophilic reagents. Similarly, **4** can be transformed into the dimethylamino-chloro or -bromo derivatives. Further substitution, using BCl_3 and $Me_2N(Cl)B_2S_2Fe_2(CO)_6$ leads to $Cl_2B_2S_2Fe_2(CO)_6$, which can be detected by ^{11}B NMR at low temperature, but the compound decomposes at ambient temperature to produce $ClBS_2Fe_2(CO)_6$. Nucleophilic displacement of Cl^- for O^iBu^- or R^- is readily achieved by treating $ClBS_2Fe_2(CO)_6$ with KO^iBu or $LiBu$. Attack at the B-S bond has not been observed.

The electron density at the iron atoms is only influenced marginally by the various boron substituents as shown by $\nu(CO)$; therefore electronic effects are not transduced via the sulfur atoms to the metal atoms. The X-ray structures, which have been determined for $tmpBS_2Fe_2(CO)_6$ (**3**), $(Me_2NB)_2S_2Fe_2(CO)_6$ (**4**) and $[(CH_2NMe)_2B]_2S_2Fe_2(CO)_6$ (**6b**) show only slight variations in the S_2Fe_2 units; a larger $S \cdots S$ separation results in **4** due to the bridging diborane(4) unit.

Zusammenfassung

$Li_2S_2Fe_2(CO)_6$ und $M_2S_2Fe_2(CO)_6 \cdot nBEt_3$ ($M = Li, Na$) wurden zur Darstellung einer grösseren Zahl der Verbindungen $XBS_2Fe_2(CO)_6$ ($X = NR_2, R, Hal$)

* Für CLXXI. Mitteilung siehe Ref. 1.

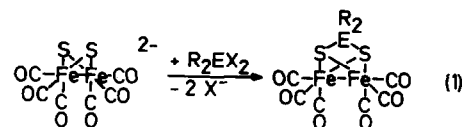
** Herrn Prof. Dr. R. Gompper, Universität München, zum 60. Geburtstag am 12.2.1986 gewidmet.

sowie von μ -(Bis(dimethylamino)diboran(4)dithiolato)bis(tricarbonylisen) (**4**) eingesetzt. Die Umsetzung von $\text{Li}_2\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ mit 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin liefert einen Spirocyclus. Die Me_2N -Gruppe von $\text{Me}_2\text{NBS}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ kann man mit Borhalogeniden leicht gegen Cl oder Br austauschen. Ausgehend von dem Diboran(4)-Derivat **4** lässt sich aber nur eine der beiden Me_2N -Gruppen gegen Cl oder Br ersetzen. Die weitere Substitution führt bei der Monochlor-Verbindung $\text{Me}_2\text{N}(\text{Cl})\text{B}_2\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ in der Kälte zu dem NMR-spektroskopisch nachweisbaren $\text{Cl}_2\text{B}_2\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$, das sich aber bei Raumtemperatur unter Bildung von $\text{ClBS}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ zersetzt. Durch nucleophile Substitution mit KO^tBu und LiBu erhält man aus $\text{ClBS}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ die Derivate **15** und **16**. In keinem Fall wurde ein Angriff auf die BS-Bindung beobachtet.

Die Elektronendichte an den Eisenatomen wird durch die verschiedenen Bor-Substituenten kaum beeinflusst, wie die CO-Valenzschwingungsbanden zeigen; elektronische Effekte werden somit über die Schwefelatome nicht weitergeleitet. Röntgenstrukturanalysen an den Verbindungen $\text{tmpBS}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ (**3**), $(\text{Me}_2\text{NB})_2\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ (**4**) und $[(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{B}]_2\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ (**6b**) weisen nur vergleichsweise kleine Unterschiede in der S_2Fe_2 -Clustereinheit auf. Eine grössere $\text{S} \cdots \text{S}$ -Separation findet man in **4**, Folge der verbrückenden Diboran(4)-Einheit.

Einleitung

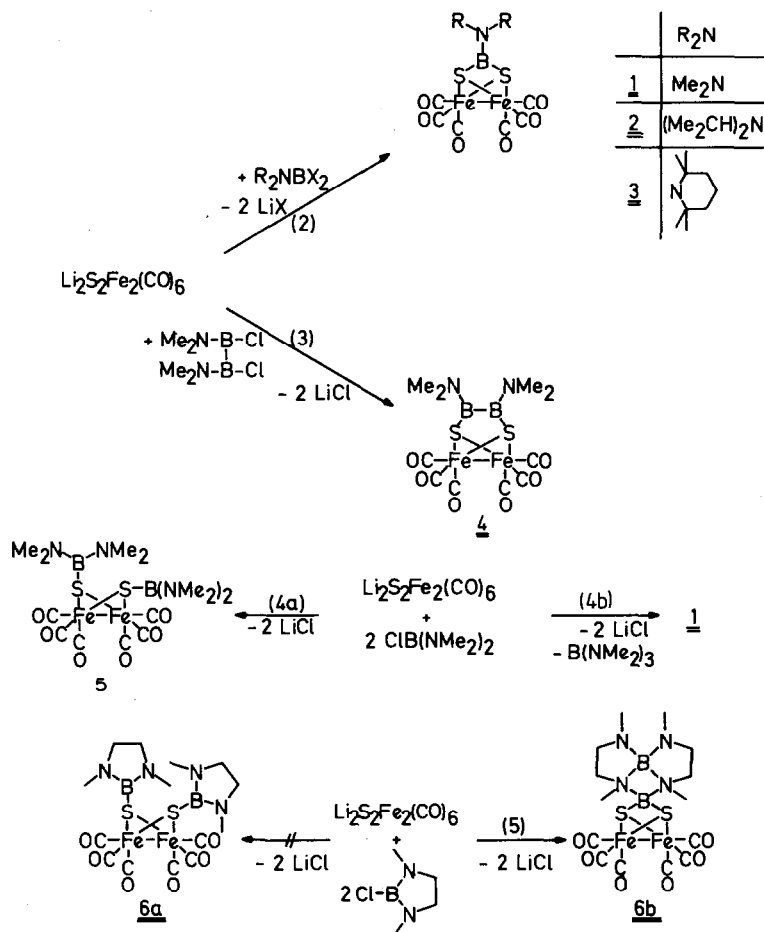
2,4,6-Tris(dimethylamino)borthiin reagiert mit Dieisenenneacarbonyl in unübersichtlicher Weise unter Bildung von μ -(Dimethylaminoborandithiolato)bis(tricarbonylisen) (**1**) [2]. Diese Cluster-Verbindung kann man als einen Carbonylisen(I)-Komplex des Anions $(\text{CH}_3)_2\text{NBS}_2^{2-}$ auffassen oder aber als das Dimethylaminoboryl-Substitutionsprodukt von $[\text{HSFe}(\text{CO})_3]_2$. Nach Seyferth et al. [3–6] erhält man zahlreiche μ -Dithiolato-bis(tricarbonylisen)-Verbindungen aus dem Anion $[\text{SFe}(\text{CO})_3]_2^{2-}$ und difunktionellen Kohlenstoff-, Silizium-, Germanium- und Zinn-Verbindungen nach Gl. 1, die sich durch eine reichhaltige Chemie [3,6,7] auszeichnen. Dieser Syntheseweg bot sich für eine ergiebigere Synthese von **1** an und sollte darüber hinaus generell den Zugang zu Clustern des Typs $\text{XBS}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ eröffnen. Als 14-Gerüstelektronen-Spezies kommt ihnen vom Standpunkt der Cluster-Regeln nach Williams-Rudolph-Wade [8] ein besonderes Interesse zu, da sie als Verbindungen mit 5 Gerüstatomen als *nido*-Cluster mit (verzerrt) tetragonal-pyramidaler Struktur auftreten könnten.



Synthesen mit dem $\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ -Dianion

Das Dimethylaminoboran-Derivat **1** fällt in hoher Ausbeute nach Gl. 2 an ebenso die Di(isopropylamino)- bzw. 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino-Verbindungen **2** und **3**.

Die roten kristallinen Verbindungen sind nur mässig hydrolyseempfindlich, unterscheiden sich aber erheblich in ihrer thermischen Stabilität: **1** sublimiert i. Vak. nahezu unzerstet ($50^{\circ}\text{C}/1$ Torr), während **2** bei $60^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ Torr nur unter Zersetzung sublimiert [9] und **3** bis etwa 80°C stabil ist. In Lösung sind alle drei Verbindungen nicht sonderlich beständig; es bildet sich mehr oder minder rasch ein schwarzer Niederschlag (Fe oder/und FeS?).

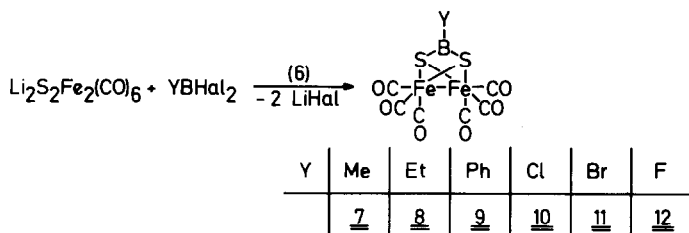


Nach Gl. 3 ist auch das $(\text{CO})_6\text{Fe}_2$ -Derivat einer Diboran(4)-Verbindung **4** in fast quantitativer Ausbeute zugänglich. **4** zersetzt sich bei 80°C i. Vak., ohne zu sublimieren.

Da das Anion $[\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6]^{2-}$ nicht nur in Verbindungen vom Typ $\text{R}_2\text{E}[\text{SFe}(\text{CO})_3]_2$, ($\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$), sondern mit Alkylhalogeniden auch in $(\text{RS})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ überführbar ist, hofften wir, nach Reaktion 4a ein $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}]_2\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ (**5**) darstellen zu können. Anstelle von **5** isolierten wir jedoch **1**, d. h. **5** oder seine Vorstufe zerfällt unter Abspaltung von $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ gemäss Gl. 4b. Derartige "Disproportionierungen" sind nicht ungewöhnlich: so erhält man bei Versuchen zur Darstellung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BXCH}_2\text{CH}_2\text{XB}(\text{NMe}_2)_2$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}$) neben $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$

2-Dimethylamino-1,3,2-dioxa(thia)borolane [10]. Lediglich $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BNMeCH}_2\text{-CH}_2\text{NMeB(NMe}_2)_2$ ist hinreichend inert [11,12], zersetzt sich aber ebenfalls leicht zu $\text{B(NMe}_2)_3$ und dem Diazaborolidin-Derivat $(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{BNMe}_2$ [12].

Führt man die Umsetzung 4a mit 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin durch (siehe Gl. 5), dann fällt zwar eine Verbindung der erwarteten Zusammensetzung an, der jedoch – wie die Röntgenstrukturbestimmung lehrt – nicht die Konstitution **6a** sondern **6b** zukommt. Dies ist ein weiteres Beispiel für eine anomale Dimerisierung [13] eines cyclischen Diaminoborans. Nach Gl. 6 erhält man die oxidationsempfindlichen μ -(Organylbisborandithiolato)bis(tricarbonylisen)-Verbindungen **7–9**. Sie sind thermisch wesentlich instabiler als die Diorganylamino-Derivate **1–3** und zersetzen sich bereits bei Raumtemperatur langsam. Die Phenylverbindung bleibt im festen Zustand einige Zeit unzersetzt, verändert sich aber rasch unter Lichteinwirkung.

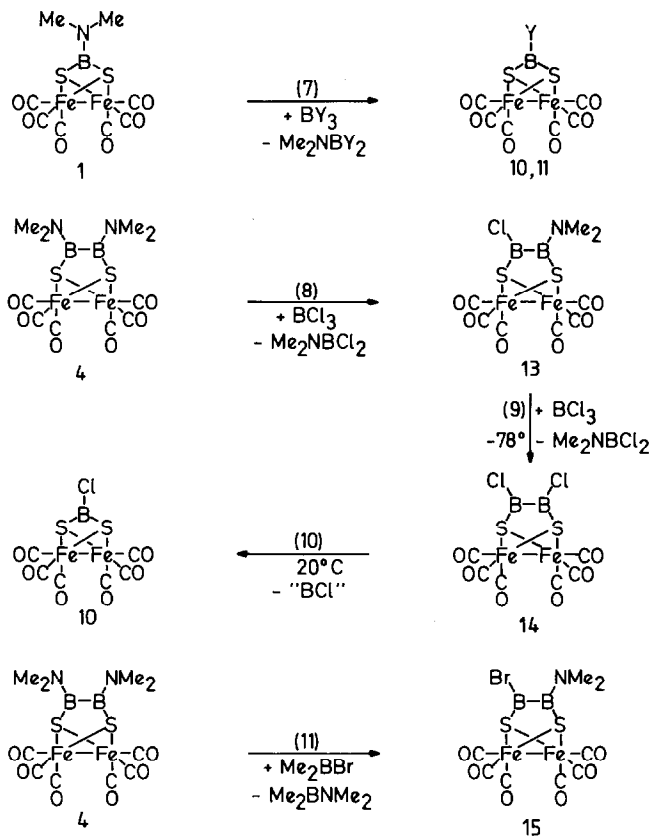


Das Chlorboran-Derivat **10** entsteht bei der Umsetzung von BCl_3 mit $\text{Li}_2\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ in Toluol bei -78°C . Es enthält **8** als Verunreinigung, wenn $\text{Li}_2\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ aus $\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ und $\text{Li}(\text{HBEt}_3)$ hergestellt wurde. Das dabei freigesetzte BEt_3 tauscht somit eine Ethylgruppe gegen ein Cl-Atom aus. Dieser Austausch wird durch geringe Mengen $\text{Li}(\text{HBEt}_3)$ katalysiert, denn zwischen BEt_3 und **10** erfolgt nur dann ein Cl/Et-Austausch und damit auch die Bildung von Et_2BCl , wenn bei Raumtemperatur etwas $\text{Li}(\text{HBEt}_3)$ vorliegt [14].

Setzt man BBR_3 mit $\text{Li}_2\text{S}_2\text{Fe}(\text{CO})_6 \cdot n\text{BEt}_3$ nach Gl. 6 um, dann erhält man statt **11** nur **8**. In Lösung liegt danach Et_2BBr vor. Auch bei der Umsetzung von $\text{Li}_2\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6 \cdot n\text{BEt}_3$ mit BF_3 -Ether erhält man kein Fluor-Derivat **12**, sondern wiederum nur die Ethylverbindung **8**, die in 20–27proz. Ausbeute isoliert wurde. Auch in diesen Fällen ist die Hydrid-katalysierte Halogen–Ethyl-Austauschreaktion für die Bildung von **8** verantwortlich.

Synthese durch Substitutionsreaktionen

Das in hoher Ausbeute zugängliche Dimethylamino-Derivat **1** eignet sich hervorragend als Edukt für Umsetzungen mit elektrophilen Bor-Verbindungen und damit für die Synthese weiterer μ -(Borandithiolato)bis(tricarbonylisen)-Verbindungen. Dementsprechend erhält man bei der Umsetzung von **1** mit Bortrichlorid bzw. Bortribromid gemäss Gl. 7 schon in der Kälte problemlos die B-Halogen-Derivate **10** und **11**. Im Gegensatz dazu erfolgt bei Raumtemperatur kein $\text{Me}_2\text{N}/\text{F}$ -Austausch zwischen **1** und $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ bzw. BF_3 zu **12**. Somit ist die Basizität der Me_2N -Gruppe in **1** erheblich geringer als in $\text{B(NMe}_2)_3$ [15] oder R_2BNMe_2 [16].

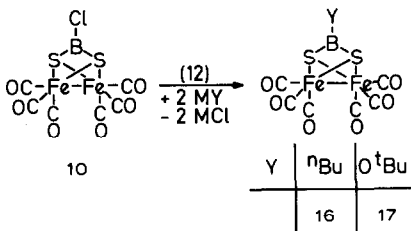


Die Einwirkung von BCl_3 auf **4** bei $-78^\circ C$ führt zu zwei ^{11}B -NMR-Signalen ($\delta(^{11}B)$ 77.0, 38.8) gleicher Intensität, die eine Umsetzung nach Gl. 8 nahelegen. Gebildetes **13** konnte allerdings nicht von entstandenem $(Me_2N BCl_2)_2$ getrennt werden. Jedoch gelingt die Isolierung von **13**, wenn man anstelle von BCl_3 Ethyl- oder Phenylbordichlorid einsetzt. Führt man die Umsetzung von **4** mit BCl_3 im Überschuss durch, dann geht der Me_2N/Cl -Austausch nach Gl. 9 über die Stufe **13** hinaus zum ^{11}B -NMR-spektroskopisch nachweisbaren Dichlor-Derivat **14** ($\delta(^{11}B)$ 77), das instabil ist und bei Raumtemperatur rasch disproportioniert. Dies beschreibt die Reaktion nach Gl. 10, wobei **10** in 46% Ausbeute isoliert werden konnte. Das zweite Disproportionierungsprodukt der Reaktion 10, das als Subchlorid "BCl" des Bors sicher nicht monomer vorliegt, konnte NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden. Damit schliesst sich **14** dem Disproportionierungsverhalten cyclischer Diboran(4)-Derivate an [17]. BBr_3 verhält sich gegenüber **4** wie BCl_3 .

Ferner wurde die Halogenierung von **4** mit Dimethylborbromid untersucht, einem im Vergleich mit BCl_3 bzw. BBr_3 schwächeren Halogenierungsreagens. Danach erfolgt bei Raumtemperatur auch bei Me_2BBr -Überschuss nur eine Umsetzung gemäss Gl. 11 zu **15**, einer roten, kristallinen, mässig hydrolyseempfindlichen Verbindung, die im festen Zustand längere Zeit stabil ist. Seine Umsetzung mit BBr_3 in Analogie zu Gl. 9 liefert wiederum kein μ -(Dihalogendiborandithiolato)-Derivat, sondern in Analogie zu den Reaktionen 9 und 10 die Verbindung **11**.

Im Gegensatz zum Dimethylamino-Derivat **1** bietet sich das Chlorid **10** für nucleophile Substitutionen an. Dementsprechend erhält man mit LiC_4H_9 das n-

Butyl-Derivat **16** nach Gl. 12, und mit Kalium-t-butoxid das t-Butoxy-Derivat **17**. Die Ausbeute an **16** liegt allerdings nur bei 46%; dies ist auf seine gute Löslichkeit, selbst in Pentan, zurückzuführen.



Wie erwähnt, zeichnen sich von allen hier untersuchten Derivaten des $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2\text{B}$ -Systems die roten, lichtempfindlichen Organyl-Verbindungen durch geringe thermische und hydrolytische Stabilität aus, da sie sich bei Raumtemperatur relativ rasch unter Bildung schwarzer Produkte, die in organischen Solventen unlöslich sind, zersetzen. Überraschend ist auch, dass sich **10** und **11** mit Methanol relativ langsam umsetzen, wobei schwarze Zersetzungsprodukte (wahrscheinlich FeS) entstehen, während die Organyl-Derivate **7–9** bereits bei der Zugabe von Methanol zu ihren Lösungen einer momentanen Zersetzung unterliegen. Die thermische und chemische Stabilität der Organyl-Derivate wird jedoch durch Addition von Pyridin an das Bor-Atom von **6** und **7** beträchtlich erhöht. Es entstehen braune 1:1-Addukte, die bei Raumtemperatur lagerfähig und schwerlöslich in Pentan oder Hexan sind, sich aber gut in Benzol oder THF lösen.

Spektroskopische Untersuchungen

Die Mehrzahl der untersuchten Verbindungen enthalten die RBS_2 -Struktureinheit mit dreifach koordiniertem Bor. Folglich ist ein Vergleich mit NMR-Daten von Boranen des Typs $\text{RB}(\text{SR}')_2$, 1,3,2-Dithiaborolanen sowie 1,2,4,3,5-Trithia-diborolanen zweckmässig. Entsprechende ^{11}B -NMR-Daten enthält Tab. 1.

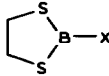
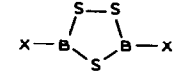
Die Bor-Kerne sind in der Reihe der Aminoboran-Derivate **1–3** relativ gut abgeschirmt, wobei man den Abschirmungsverlust in der Reihe **1** > **2** > **3** mit einer Schwächung der $\text{BN}-\pi$ -Bindung als Folge steigender sterischer Wechselwirkung interpretieren könnte. Die Röntgenstrukturanalyse von **3** (s. w. u.) zeigt aber, dass diese Folgerung nicht zutreffen kann, da der BN -Abstand in **3** sehr kurz ist und das Molekül ein nahezu planares S_2BNC_2 -Gerüst enthält. Wahrscheinlich handelt es sich daher um einen σ -Effekt (Zunahme der Anzahl von CH_3 -Gruppen in γ -Position zum Bor), in Analogie zu den ^{13}C -NMR-Spektren von Kohlenwasserstoff-Systemen.

Die "anomale" Struktur von **6** folgt aus ihrem ^{11}B -NMR-Spektrum: man beobachtet zwei praktisch intensitätsgleiche ^{11}B -NMR-Signale bei hohem Feld, die tetrakoordiniertes Bor gemäss **6b** nahelegen und eine Struktur **6a** ausschliessen. Das besser abgeschirmte Bor-Atom ordnen wir dem Bor-Atom mit der BN_4 -Gruppierung zu [13].

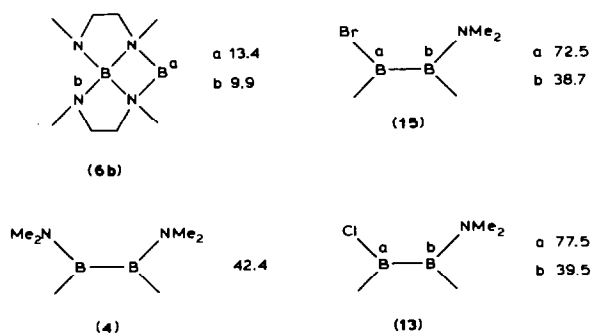
Der Ersatz einer Dimethylamino-Gruppe in **4** durch ein Cl- oder Br-Atom führt erstaunlicherweise zu einem Abschirmungsgewinn an dem Bor-Atom in **13** bzw. **15**, das die Me_2N -Gruppe trägt. Verbunden damit ist ein beachtlicher Abschirmungsverlust, den das Bor-Atom der Halogen-B-Gruppe erleidet, denn $\delta(^{11}\text{B})$ für dieses

TABELLE 1

^{11}B -NMR-SPEKTROSKOPISCHE DATEN VON μ -(BORANDITHIOLATO)-BIS(TRICARBONYL-EISEN)-VERBINDUNGEN, BIS(METHYLTHIO)BORANEN, 1,3,2-DITHIABOROLANEN UND 1,2,4,3,5-TRITHIADIBOROLANEN [18]

| X | $(\text{CO})_6\text{-Fe}_2\text{S}_2\text{BX}$ | $(\text{CH}_3\text{S})_2\text{-BX}$ |  |  |
|--------------------------------|--|-------------------------------------|---|--|
| NMe ₂ | 33.3 | 43.4 | 46.3 | 44.7 |
| N ⁱ Pr ₂ | 34.3 | — | — | — |
| tmp | 37.8 | — | — | — |
| O ^t Bu | 30.8 | 45.8 | — | — |
| Cl | 36.8 | 58.6 | 62.7 | 60.4 |
| Br | 32.5 | — | 58.8 | 57.0 |
| Me | 50.0 | 66.3 | 69.6 | 70.6 |
| Et | 51.8 | — | — | 71.0 |
| ⁿ Bu | 51.4 | — | — | — |
| Ph | 45.7 | 65.0 | 66.2 | 65.9 |
| Me·py | 13.6 | 14.9 | — | — |
| Et·py | 15.4 | — | — | — |

andere Derivate



Bor-Atom liegt nun in einem Bereich, den man bei Diboran(4)-Verbindungen, z. B. ^tBu(Br)B–B(Br)^tBu, gefunden hat [19].

Die Pyridin-Addition an die Organylboran-Derivate **7** und **8** führt zu einem Abschirmungsgewinn der Bor-Kerne von 36.4 ppm. Im Falle von **8**·py findet man in Lösung allerdings stets etwas (~ 5%) freies **8**, d. h. **7**·py ist stabiler als **8**·py, was auf Grund des sterischen Effekts der Et- im Vergleich zur Me-Gruppe verständlich ist.

^1H - und ^{13}C -NMR-Daten [20] der μ -(Borandithiolato)bis(tricarbonyleisen)-Verbindungen stehen mit den diskutierten Strukturen in guter Übereinstimmung.

Ein Vergleich der μ -(Borandithiolato)bis(tricarbonyleisen)-Verbindungen mit den drei anderen Vergleichsgruppen der Tab. 1 zeigt, dass die Bor-Kerne in ersteren mit Ausnahme der Pyridin-Addukte stets besser abgeschirmt sind. Der Substituenteneinfluss wirkt dabei zwar gleichsinnig, jedoch erkennt man recht unterschiedliche Beträge. Während dieser Unterschied bei den Amino-Derivaten 10–13 ppm beträgt, steigt er auf etwa 20–25 ppm für die Halogen- und Organyl-Derivate

TABELLE 2

WELLENZAHL (in cm^{-1}) DER CO-VALENZSCHWINGUNGEN VON $\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$, $\text{XBS}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$, $\text{py} \cdot \text{EtBS}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ SOWIE $\text{X}_2\text{B}_2\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ (Untersucht wurden Tetrachlorkohlenstoff-Lösungen)

| $\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ | $\text{XBS}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ | | | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------------------------|--|----------------------|---------------------------------|--------------|--------------|------|----------------------|--------------|--------------|--------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | XB: | BNMe ₂ | BN ⁱ Pr ₂ | tmp | BCl | BBr | BO ⁱ Bu | BMe | BEt | BBu | BPh | 4 | 13 | 15 | 6b | 8·py |
| 2081 | 2083 2077 | 2076 | 2075 | 2084 | 2089 2083 | 2080 | 2082 2077 2060 | 2083 | 2072 | 2084 | 2071 2043 2033 | 2077 2047 2015 | 2082 2077 2045 | 2083 2043 2006 | 2083 2043 2006 | 2083 2072 2043 |
| 2042 | 2043 | 2038 | 2035 | 2046 | 2052 2046 | 2044 | 2045 2046 | 2046 | 2041 | 2046 | 2006 2000 | 2004 1986 | 2033 2003 | 2043 2006 | 2043 2006 | 2043 2006 |
| 2005 | 2006 | 2002 1996 1984 | 2002 1993 1981 | 2008 2003 | 2018 2008 | 2006 | 2006 2006 | 2007 2005 | 2005 2007 | 2007 2007 | 1989 | | | | | |

an. Diese nicht unerheblich bessere Abschirmung des Bors in den $\text{RB}[\text{SFe}(\text{CO})_3]_2^-$ -Clustern könnte man mit der Übernahme negativer Ladung durch den Schwefel, wie dies im (formalen) Anion XBS_2^{2-} der Fall ist, erklären. Dieser Ligand wirkt dann als 8e-Donor gegenüber dem $\text{Fe}_2(\text{CO})_6^{2+}$ -Fragment. Dass in den untersuchten Verbindungen dem Schwefel eine negative Partialladung zuzuordnen ist, geht nicht nur aus den im Vergleich zu der Neutralverbindung $\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ aufgeweiteten FeS-Bindungen, sondern auch aus den relativ langen BS-Bindungen (s. w. u.) hervor.

Elektronische Effekte, die durch die B-Substituenten hervorgerufen werden und sich in der Abschirmung der ^{11}B -Kerne äussern, sollten sich auch in den CO-Valenzschwingungsfrequenzen niederschlagen, da diese bekanntlich eine empfindliche Sonde für elektronische Effekte sind. Bei den hier untersuchten Verbindungen spricht $\nu(\text{CO})$ jedoch nur geringfügig auf eine Änderung der Substituenten am Bor-Atom an. Tab. 2 gibt hierzu einen Überblick.

Die Anzahl der CO-Valenzschwingungen variiert zwischen 3 und 6. Nach schwingungsspektroskopischen Untersuchungen an $\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ [21] kann man von der lokalen Symmetrie der $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe ausgehen, für die drei IR-aktive CO-Valenzschwingungen endständiger Carbonylgruppen zu erwarten sind. Für Verbindungen vom Typ $\text{XBS}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ kommt die Symmetrie der Punktgruppen C_{2v} , C_2 oder C_s in Frage, für die Verbindungen **4** bzw. **6b** ist die Punktgruppe C_2 am wahrscheinlichsten, während das Brom-dimethylamino-diboran-Derivat **15** sowie die Pyridin-Addukte an **7** und **8** aller Wahrscheinlichkeit nach keine Symmetrieelemente mehr aufweisen. In den Fällen mit C , C_s und C_2 -Symmetrie sind 6 IR-aktive CO-Valenzschwingungen zu erwarten, bei C_{2v} -Symmetrie fünf, bzw. bei nicht gekoppelten Schwingungen drei, wie im Falle des $\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$.

Nach den IR-Spektren sind **2** und **3** weniger symmetrisch gebaut als **1**, und die insgesamt etwas langwelligere Verschiebung der CO-Valenzschwingungen deutet eine etwas grössere Elektronendichte am Eisen-Atom und damit auch in den CO-Gruppen an. Den, wenngleich nicht sonderlich stark ausgeprägten Effekt, erkennt man bei den Halogen-Verbindungen **10** und **11**, wobei die weitere Aufspaltung der CO-Banden beim Bromid **11** nicht einsichtig erklärt werden kann. Bei den Organyl-Derivaten **7-9**, **16** beobachtet man mit Ausnahme der Methylverbindung erstaunlicherweise nur drei CO-Valenzschwingungen, obwohl man für diese Verbindungen eine geringere Symmetrie als für **10** oder **11** erwarten könnte. Im Pyridin-Addukt von **7** und **8** tritt Symmetrierniedrigung, erkenntlich an der grösseren Zahl von CO-Valenzschwingungsbänden, auf, ohne dass aber die Auffüllung der Elektronenlücke am Bor Einfluss auf den Carbonylteil des Moleküls nimmt.

Dem Bis(dimethylamino)diboran(4)-Derivat **4** sowie den Halogendimethylamino-diboran(4)-Verbindungen **13** und **15** kommt eine geringere Symmetrie als **1** zu, da 6 bzw. 5 CO-Valenzschwingungsbänden beobachtbar sind. Die Verschiebung ihrer Banden zu grösseren Frequenzen kann mit dem Elektronenakzeptor-Verhalten der XB-Gruppe in Verbindung gebracht werden.

Molekülstrukturen

(unter Mitarbeit von Detlef Männig und Ch. K. Narula)

Zur weiteren Absicherung der aus den spektroskopischen Daten abgeleiteten Konstitutionen, insbesondere für **4** und **6b** dienen Röntgenstrukturbestimmungen,

TABELLE 3

AUSGEWÄHLTE BINDUNGSLÄNGEN (in Å) UND BINDUNGSWINKEL (in Grad) VON $S_2Fe_2(CO)_6$, $tmpBS_2Fe_2(CO)_6$ (3), $(Me_2NB)_2S_2Fe_2(CO)_6$ (4) UND $[(CH_2NMe)_2B]_2S_2Fe_2(CO)_6$ (6b)

| | $S_2Fe_2(CO)_6$ | 3 | 4 | | 6b |
|------------------|-----------------|----------|-----------|-----------|----------|
| | | | Molekül A | Molekül B | |
| Fe(1)–S(1) | 2.223(4) | 2.273(2) | 2.291(2) | 2.292(2) | 2.283(2) |
| Fe(1)–S(2) | 2.238(4) | 2.278(2) | 2.294(2) | 2.301(2) | 2.301(2) |
| Fe(2)–S(1) | 2.222(3) | 2.270(2) | 2.285(2) | 2.297(2) | 2.306(2) |
| Fe(2)–S(2) | 2.238(4) | 2.277(2) | 2.287(2) | 2.292(2) | 2.287(2) |
| S(1)–S(2) | 2.007(5) | – | – | – | – |
| Fe(1)–Fe(2) | 2.552(2) | 2.506(1) | 2.510(2) | 2.501(2) | 2.498(3) |
| B(1)–S(1) | – | 1.860(5) | 1.866(6) | 1.880(5) | 1.913(4) |
| B(1)–S(2) | – | 1.862(4) | – | – | 1.914(4) |
| B(1)–B(2) | – | – | 1.669(8) | 1.685(8) | – |
| B(1)–N(1) | – | 1.383(6) | 1.394(7) | 1.373(7) | 1.584(5) |
| B(1)–N(2) | – | – | – | – | 1.588(4) |
| N(1)–C(1) | – | 1.514(5) | 1.473(7) | 1.456(7) | 1.495(4) |
| N(1)–C(5) | – | 1.502(7) | 1.457(7) | 1.456(8) | 1.501(4) |
| B(2)–S(2) | – | – | 1.867(6) | 1.882(6) | – |
| B(2)–N(2) | – | – | 1.378(7) | 1.381(7) | – |
| N(2)–C(1') | – | – | 1.466(7) | 1.465(7) | – |
| N(2)–C(5') | – | – | 1.455(7) | 1.459(7) | – |
| B(2)–N(3) | – | – | – | – | 1.449(4) |
| B(2)–N(4) | – | – | – | – | 1.448(5) |
| Fe(1)–Fe(2)–S(1) | – | 56.6(1) | 56.9(1) | 56.9(1) | 56.6(1) |
| Fe(1)–Fe(2)–S(2) | – | 56.6(1) | 56.9(1) | 57.2(1) | 57.3(1) |
| Fe(2)–Fe(1)–S(1) | – | 56.5(1) | 56.6(1) | 57.1(1) | 57.4(1) |
| Fe(2)–Fe(1)–S(2) | – | 56.6(1) | 56.6(1) | 56.8(1) | 56.7(1) |
| S(1)–Fe(1)–S(2) | 53.5(1) | 76.2(1) | 85.2(1) | 85.2(1) | 75.3(1) |
| S(1)–Fe(2)–S(2) | 53.6(1) | 76.2(1) | 85.6(1) | 85.3(1) | 75.1(1) |
| Fe(1)–S(1)–Fe(2) | 70.1(1) | 66.9(1) | 66.5(1) | 66.1(1) | 66.0(1) |
| Fe(1)–S(2)–Fe(2) | 69.7(1) | 66.7(1) | 66.4(1) | 66.0(1) | 66.0(1) |
| Fe(1)–S(1)–B(1) | – | 83.5(1) | 102.9(2) | 93.9(2) | 87.0(1) |
| Fe(1)–S(2)–B(1) | – | 83.3(2) | – | – | 86.5(1) |
| Fe(2)–S(1)–B(1) | – | 85.6(1) | 96.0(2) | 105.0(2) | 86.8(1) |
| Fe(2)–S(2)–B(1) | – | 85.4(1) | – | – | 87.3(1) |
| Fe(1)–S(2)–B(2) | – | – | – | – | – |
| Fe(2)–S(2)–B(2) | – | – | – | – | – |
| S(1)–B(1)–S(2) | – | 97.2(2) | – | – | 94.0(2) |
| S(1)–B(1)–N(1) | – | 130.4(3) | 119.6(4) | 120.2(4) | 118.8(2) |
| S(2)–B(1)–N(1) | – | 131.7(4) | – | – | 116.4(2) |
| S(1)–B(1)–N(2) | – | – | – | – | 116.6(2) |
| S(2)–B(1)–N(2) | – | – | – | – | 119.3(2) |
| N(1)–B(1)–N(2) | – | – | – | – | 93.8(2) |
| B(1)–N(1)–C(1) | – | 119.4(4) | 122.0(5) | 122.0(5) | – |
| B(1)–N(1)–C(5) | – | 120.5(4) | 125.3(5) | 125.1(4) | – |
| C(1)–N(1)–C(5) | – | 120.1(4) | 112.6(4) | 112.7(4) | – |
| S(1)–B(1)–B(2) | – | – | 108.9(3) | 107.7(3) | – |
| N(1)–B(1)–B(2) | – | – | 131.3(5) | 132.0(4) | – |
| S(2)–B(2)–B(1) | – | – | 109.4(4) | 108.4(3) | – |
| N(2)–B(2)–B(1) | – | – | 130.6(4) | 131.2(5) | – |
| N(2)–B(2)–S(2) | – | – | 119.5(4) | 119.8(4) | – |
| B(2)–N(2)–C(1') | – | – | 121.9(4) | 121.5(4) | – |
| B(2)–N(2)–C(5') | – | – | 125.5(4) | 126.1(4) | – |
| C(1')–N(2)–C(5') | – | – | 112.4(4) | 112.1(4) | – |

TABELLE 3 (Fortsetzung)

| | $S_2Fe_2(CO)_6$ | 3 | 4 | | 6b |
|----------------|-----------------|---|-----------|-----------|----------|
| | | | Molekül A | Molekül B | |
| N(1)–B(2)–N(2) | – | – | – | – | 88.0(2) |
| N(2)–B(2)–N(4) | – | – | – | – | 100.7(3) |
| N(2)–B(2)–N(3) | – | – | – | – | 120.8(3) |
| N(1)–B(2)–N(3) | – | – | – | – | 101.6(2) |
| N(1)–B(2)–N(4) | – | – | – | – | 122.5(2) |
| N(3)–B(2)–N(4) | – | – | – | – | 120.1(4) |

in die auch 3 mit einbezogen wurde. Tabelle 3 listet ausgewählte, für die Strukturdiskussion wichtige Strukturparameter auf.

Die Molekülstruktur des 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino-Derivats 3 (vgl. Fig. 1) weist keine Besonderheiten auf. Mit 1.383 Å liegt eine für Monoaminoborane ziemlich kurze BN-Bindung vor [22]. Die BS-Bindungen (BS 1.861 Å) sind für BS-Bindungen zum dreifach koordinierten Bor relativ lang, sie entsprechen jedoch Atomabständen, wie sie in $(tmpBS)_2$ (1.858 Å) [23] oder im Heterocyclus $(MeNBMe)_2S$ (1.80(1) Å) [24] bestimmt wurden. Die im Vergleich zur Stammverbindung $S_2Fe_2(CO)_6$ [25] (FeS 2.235 Å) aufgeweiteten FeS-Bindungen (FeS 2.275 Å) in 3 entsprechen der Übernahme negativer Ladung durch den Schwefel; analoge Verhältnisse findet man auch in der Verbindung $RHCS_2Fe_2(CO)_6$ (FeS 2.258(2), 2.273(2) Å). [26]. Die Parameter der Clustereinheit $BS_2Fe_2(CO)_6$ von 3 werden später im Zusammenhang diskutiert.

Auch im Bis(dimethylamino)diboran(4)-Derivat 4 (vgl. Fig. 2) liegen kurze BN-Abstände vor. Da die Elementarzelle zwei kristallographisch unabhängige Moleküle enthält, erhält man die Daten von vier BN-Bindungslängen, die zwischen 1.378 und 1.394 Å liegen. Der Durchschnittswert beträgt 1.382 Å. Die beiden Moleküle zeigen angenähert die Symmetrie der Punktgruppe C_2 . Im Kristall liegen die beiden Enantiomeren vor.

Der Bor–Bor-Abstand in 4 ist mit 1.677 Å dem Diboran(4)-Derivat $(CH_2-NMe)_2B-B(MeNCH_2)_2$ (B–B 1.692(9) Å [27]) bzw. B_2F_4 [28] (1.67(4) Å) vergleichbar. In den beiden Molekülen von 4 unterscheiden sich die BS-Abstände deutlich

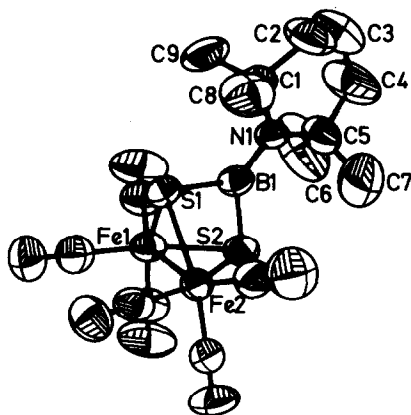


Fig. 1. ORTEP-Plot von μ -(Tetramethylpiperidinoborandithiolato)bis(tricarbonylisen) (3). Thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit. H-Atome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

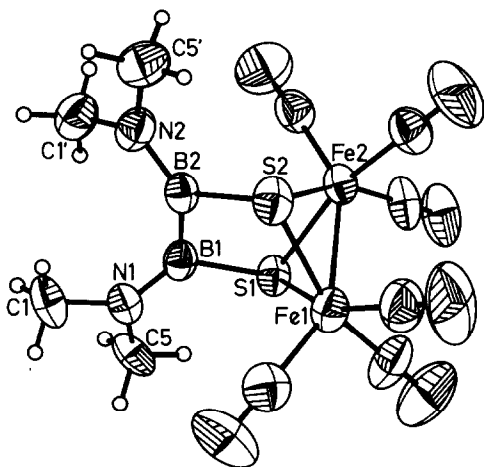


Fig. 2. ORTEP-Plot von μ -Bis(dimethylamino)diboran(4)dithiolato)bis(tricarbonylisen) (**4**). Es wird nur eines der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle gezeigt.

voneinander, und auch im Durchschnitt (1.874 Å) werden die in **3** beobachteten BS-Abstände übertroffen. Dies legt für **4** eine etwas geänderte Bindungssituation nahe, die sich auch in der Winkelauflösung des SBS-Bindungswinkels von 97.9° in **3** auf 107.7–109.4° für die SBB-Bindungswinkel in **4** äussert. Hinzu kommt, dass jeweils die beiden FeSB-Bindungswinkel unterschiedlich gross (96.0 und 102.3 bzw. 93.9 und 105.0°) sind.

Die beiden C_2NB -Ebenen in **4** stehen nahezu koplunar zur entsprechenden NB_2S -Ebene (τ 5.2°). Damit ist die Voraussetzung für (fast) optimale $BN-\pi$ -Wechselwirkung gegeben. Sterische Gründe verwehren jedoch eine Koplunarität des $S_2B_2N_2$ -Gerüsts. Dementsprechend weisen die **4**-Moleküle einen SBB-Diederwinkel von 37.5° auf, und die beiden C_2NB -Ebenen stehen in jedem Molekül in einem Winkel von 53.1° zueinander. Die mit **4** vergleichbare Kohlenstoffverbindung $(CH_2)_2S_2Fe_2(CO)_6$ [29] besitzt C_{2v} -Symmetrie mit ekliptisch stehenden CH_2 -Gruppen. Der $S \cdots S$ -Abstand beträgt 2.887 Å im Vergleich mit 3.107 Å in **4**.

Die aus den NMR-Spektren abgeleitete Konstitution von **6b** wird durch die Röntgenstrukturanalyse bestätigt. Figur 3 zeigt, dass beide Bor-Atome tetrakoordiniert vorliegen. Dementsprechend findet man längere BN-Bindungen als in **3** und **4**. Während jedoch die BN-Abstände zu den tetrakoordinierten N-Atomen im Vergleich mit **3** um 0.20 Å länger sind, beträgt die Aufweitung der BS-Bindungen nur 0.05 Å. Dies ist ein Indiz dafür, dass die BS-Bindung in **3**, aber auch in **4** wohl keinen Mehrfachbindungsanteil enthält. Die beiden verbrückenden N-Atome in **6b** sind chiral. Im Kristall liegt die "meso"-Form vor. Im Gegensatz zu diesen vierfach koordinierten N-Atomen sind die beiden N-Atome der Koordinationszahl 3 nahezu planar vom Substituenten umgeben, und demgemäss sind auch die beiden BN-Abstände um 0.13 Å kürzer als die BN-Bindungen zu den tetrakoordinierten Stickstoff-Atomen.

Interessant ist der Vergleich des Clustergerüsts von **3**, **4** und **6b**. Überraschend ist dabei, dass der SBS-Winkel von **3** am dreifach koordinierten Bor 97.9° beträgt (22.1° Abweichung vom idealen 120°-Winkel) und bei tetrakoordiniertem Bor in **6b**

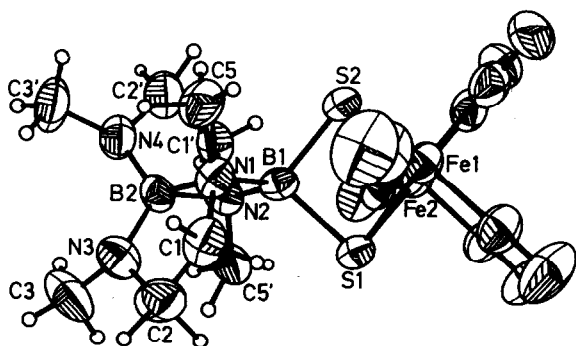


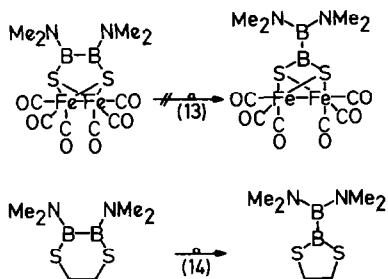
Fig. 3. ORTEP-Plot der Molekülstruktur von **6b**. Thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit.

nur auf 94° (15.5° Abweichung vom Tetraederwinkel) aufschärft. Im Diboran(4)-Derivat **4** beträgt der SBB-Bindungswinkel im Durchschnitt 108.6° , d. h. die Differenz zum 120° -Idealfall beträgt nun nur mehr 11.4° . Dies belegt, dass das dreifach koordinierte Bor erhebliche Winkeldeformationen toleriert.

Die nahezu gleichen FeS-Abstände in allen drei röntgenographisch untersuchten $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2$ -Clusterverbindungen haben auch nahezu gleiche FeSFe-Bindungswinkel zur Folge (66 – 67°). Die Clustergeometrie ist in **3** und **6b** nahezu identisch, wie sowohl diese Daten wie die $\text{S}\cdots\text{S}$ -Abstände (2.807 bzw. 2.800 Å) belegen. Die Diboran(4)-Brücke in **4** bewirkt jedoch eine Aufweitung des Clusters (S – S -Abstand $3.107(2)$ Å). Überraschend ist jedoch, dass der Fe–Fe-Abstand in den borhaltigen Clustern kürzer ist als in der Neutralverbindung $\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$; dies legt eine Verstärkung der Fe–Fe-Bindung nahe. Andererseits liegen deutlich längere FeS-Abstände in **3**, **4** und **6b** im Vergleich mit $\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ vor, Hinweis auf die bereits diskutierte negative Partialladung am Schwefel. Konsequenterweise findet man in **3**, **4** und **6b** etwas längere FeC- und CO-Bindungen [30].

Schlussbemerkungen

Die röntgenstrukturanalytischen Daten zeigen, dass das $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2$ -Teilsystem relativ wenig von den Borylgruppen beeinflusst wird, in Übereinstimmung mit den spektroskopischen Daten. Das chemische Verhalten zeigt eine "Schutzgruppenfunktion" der $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2$ -Einheit. Diese wird unterstrichen durch die erstaunliche Stabilität von **4**, für die sich keine Anzeichen für eine Umlagerung gemäss Gl. 13 ergaben, die bei ähnlichen Heterocyclen nach Gl. 14 bereits bei 50°C erfolgt und belegt, dass es sich bei 1,2-Bis(dimethylamino)diboran(4)-Derivaten um kinetisch, bei 1,1-Bis(dimethylamino)diboran(4)-Verbindungen um thermodynamisch kontrollierte Produkte handelt.



Beschreibung der Versuche

Alle Versuche wurden unter strengem Feuchtigkeitsausschluss und unter sauerstofffreiem, trockenem Stickstoff (Schlenk-Technik) ausgeführt. Lithiumorganyle und LiH erhielten wir von der Chemetall GmbH, Borhalogenide von der Fa. Elektroschmelzwerke Kempten, $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ von der BASF-Aktiengesellschaft. $\text{M}(\text{HBR}_3)$ -Lösungen wurden aus MH und BR_3 nach [31] dargestellt. $\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ erhielten wir nach der Vorschrift von Hieber et al. [32] bzw. Seyferth et al. [3]. Durch Variation des Extraktions- und Sublimationsschrittes konnte die Ausbeute auf 33% gesteigert werden [20].

IR-Spektren: Perkin-Elmer 325, CCl_4 -Lösungen; NMR-Spektren: Bruker WP 200 oder JEOL FX 90; Standards: C_6D_6 ; $^{11}\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$. Massenspektren: Atlas CH7. Röntgenstrukturanalyse: Syntex P3-Diffraktometer, SHELXTL-Programme (Version 1981) zur Strukturlösung, Nova 3-Rechner.

μ -(Dimethylaminoborandithiolato)bis(tricarbonylisen) (1)

Zu 2.0 g $\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ (5.8 mmol) in 50 ml Benzol tropft man in 10 min unter Rühren 11.6 ml einer 1 M $\text{Li}(\text{HB}^i\text{Pr}_3)$ -Lösung in Tetrahydrofuran. Unter H_2 -Entwicklung entsteht eine dunkelgrün gefärbte Lösung. Beim Zutropfen von 0.8 ml Me_2NBBR_2 , gelöst in 10 ml Benzol, schlägt die Farbe nach rotbraun um. Nach 30 min Rühren engt man i. Vak. bis zur Trockene ein und entfernt B^iPr_3 durch einstündiges Abpumpen alles Flüchtigen bei 10^{-1} Torr. Den braunen Rückstand digeriert man 12 h mit 50 ml Pentan. Nach Abfritten des Unlöslichen wird Pentan vom Filtrat abkondensiert und der Rückstand bei $50^\circ\text{C}/10^{-1}$ Torr sublimiert. Ausbeute: 2.1 g **1** (91%) vom Schmp. $68\text{--}70^\circ\text{C}$, dunkelrote, feuchtigkeitsempfindliche Kristalle, gut löslich in THF, CH_2Cl_2 , Benzol, Toluol und Pentan.

Gef.: C, 24.25; H, 1.70; N, 3.51. $\text{C}_8\text{H}_6\text{BFe}_2\text{NO}_6\text{S}_2$ (398.8) ber.: C, 24.10; H, 1.52; N, 3.51%. Molmasse: Gef. 399 (massenspektrom., ^{11}B , ^{55}Fe).

μ -(Diisopropylaminoborandithiolato)bis(tricarbonylisen) (2)

Wie vorstehend wird aus 1.5 g $\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ (4.4 mmol) in 50 ml Benzol und 9 ml 1 M $\text{Li}(\text{HB}^i\text{Pr}_3)$ -Lösung in THF $\text{Li}_2\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ erzeugt. Zur grünen Lösung tropft man in 15 min 0.9 ml $^i\text{Pr}_2\text{NBBR}_2$ (4.4 mmol) in 10 ml Benzol. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei **1**, jedoch wird **2** durch Umkristallisieren aus Pentan isoliert. Ausbeute: 1.0 g **2** (47%), Schmp. $100\text{--}102^\circ\text{C}$ (Zers.), rote, luftempfindliche, nadelförmige Kristalle, gut löslich in CH_2Cl_2 , Benzol, Toluol, THF und Pentan.

Gef.: C, 31.24; H, 3.10; N, 3.14. $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{BFe}_2\text{NO}_6\text{S}_2$ (454.9) ber.: C, 31.69; H, 3.36; N, 3.08%. Molmasse: Gef. 455 (massenspektrom., ^{11}B , ^{55}Fe).

μ -(2,2,6,6-Tetramethylpiperidinoborandithiolato)bis(tricarbonylisen) (3)

Darstellung und Aufarbeitung analog zu **2**; aus 1.9 g $\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ (5.4 mmol) in 50 ml Benzol, 11.0 ml $\text{Li}(\text{HB}^i\text{Pr}_3)$ -Lösung in THF und 1.2 g tmpBCl_2 [33] (5.4 mmol) in 10 ml Benzol. Ausbeute: 1.8 g **3** (67%), Schmp. $130\text{--}132^\circ\text{C}$, dunkelrote, wenig luftempfindliche Kristalle, gut löslich in CH_2Cl_2 , Pentan, Benzol, Toluol und THF.

Gef.: C, 36.44; H, 4.00; N, 2.69. $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{BFe}_2\text{NO}_6\text{S}_2$ (494.3) ber.: C, 36.40; H, 3.67; N, 2.83%. Molmasse: 494 (massenspektrom., ^{11}B , ^{55}Fe).

μ -(Bis(dimethylamino)diboran(4)-B,B'-dithiolato)bis(tricarbonyleisen) (4)

Darstellung und Aufarbeitung wie bei **2**. 5.0 g $S_2Fe_2(CO)_6$ (14.5 mmol) in 100 ml Benzol, 29.1 ml 1 M $Li(HB^iPr_3)$ -Lösung, 2.4 ml $B_2Cl_2(NMe_2)_2$ [34] (14.5 mmol) in 20 ml Benzol. Extrahieren mit 100 ml Pentan. Ausbeute: 6.5 g **4** (99%), Löslichkeit ähnlich **3**.

Gef.: C, 26.87; H, 2.98; N, 6.02. $C_{10}H_{12}B_2Fe_2N_2O_6S_2$ (453.7) ber.: C, 26.48; H, 2.67; N, 6.18%. Molmasse: 454 (massenspektrom., ^{11}B , ^{55}Fe).

 μ -(2,5,7,10-Tetramethyl-2,10-diaza-5,7-diazonia-1,6-diborato-tricyclo[5.3.0.0^{1,5}]decan-6,6-dithiolato)bis(tricarbonyleisen) (6b)

Darstellung wie **2** aus 2.0 g $S_2Fe_2(CO)_6$ (5.8 mmol), 11.6 ml 1 M $Li(HB^iPr_3)$ -Lösung in THF, 1.5 ml 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin [35] (11.6 mmol). Ausbeute: 1.0 g **6b** (32%) aus Pentan, Schmp. 110–112°C, hellbraunes, luftempfindliches Pulver bzw. dunkelbraune Kristalle. Diese sind gut löslich in Toluol, CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, aber nur mässig gut in Pentan.

Gef.: C, 31.41; H, 3.95; N, 10.17. $C_{14}H_{20}B_2Fe_2N_4O_6S_2$ (537.8) ber.: C, 31.27; H, 3.75; N, 10.42%.

Reaktion von $Li_2S_2Fe_2(CO)_6$ mit $ClB(NMe_2)_2$

Zu einer Lösung von 4.4 mmol $Li_2S_2Fe_2(CO)_6$ in Benzol/THF, hergestellt aus 1.5 g $S_2Fe_2(CO)_6$ (4.4 mmol) in 50 ml Benzol und 9.0 ml 1 M $Li(HB^iPr_3)$, tropft man unter Rühren eine Lösung von 1.4 ml $ClB(NMe_2)_2$ [36] (8.8 mmol) in 15 ml Benzol in 15 min. Die ^{11}B -NMR-spektroskopische Untersuchung der Lösung zeigt Signale bei $\delta(^{11}B)$ 33 (**1**) und 27.8 ($B(NMe_2)_3$). Nach 30 min Rühren wird alles Flüchtige i. Vak. abkondensiert und der Rückstand mit 50 ml Pentan 12 h extrahiert. Aus dem Filtrat kristallisierten beim Einengen 0.3 g **1** (14%). Die Verbindung war elementaranalytisch, 1H -, ^{11}B -, ^{13}C - sowie IR-spektroskopisch mit dem vorstehend beschriebenen **1** identisch.

 μ -(Methylborandithiolato)bis(tricarbonyleisen) (7)

Zu einer Lösung von 4.4 mmol $Li_2S_2Fe_2(CO)_6 \cdot nBEt_3$ (dargestellt aus $S_2Fe_2(CO)_6$ und $Li(HBEt_3)$ in 59 ml Benzol/THF (50 + 9 ml)) tropft man bei Raumtemperatur unter Rühren eine Lösung 0.4 ml $MeBBr_2$ [37] in 10 ml Benzol in 5 min zu. Nach 1.5 h Rühren wird alles Flüchtige von der rotbraunen Lösung i. Vak. abkondensiert und der feste Rückstand 1.5 h bei 10^{-1} Torr belassen. Er wird anschliessend mit 50 ml Pentan 14 h extrahiert. Nach Abtrennen vom Unlöslichen und Einengen des Filtrats erhält man beim Umkristallisieren 0.7 g **7** (43%) als rote, luftempfindliche Verbindung, die sich gut in CH_2Cl_2 , Pentan, Benzol und THF löst. Sie zersetzte sich beim Versuch der Sublimation bei $50^\circ C/10^{-1}$ Torr.

Gef.: C, 23.24; H, 1.04. $C_7H_3BF_2O_6S_2$ (369.7) ber.: C, 22.74; H, 0.92%.

 μ -(Ethylborandithiolato)bis(tricarbonyleisen) (8)

Zu einer schwarzen Lösung von 8.7 mmol $Li_2S_2Fe_2(CO)_6 \cdot nBEt_3$, dargestellt aus $Fe_2S_2(CO)_6$ und $Na(HBEt_3)$ in 50 ml Benzol, tropft man unter Rühren eine Lösung von 1.1 ml $EtBCl_2$ [38] (8.7 mmol) in 10 ml Benzol. Es entsteht eine rotbraun gefärbte Suspension. Nach 2 h Rühren wird wie bei **7** aufgearbeitet und **8** mit 50 ml Pentan extrahiert. Ausbeute: 1.6 g **8** (47%) aus Pentan. **8** ist löslich in CH_2Cl_2 , Pentan, Benzol und Toluol.

Gef.: C, 25.03; H, 1.37. $C_8H_5BF_2O_6S_2$ (383.8) ber.: C, 25.04; H, 1.31%.

μ -(Phenylborandithiolato)bis(tricarbonylisen) (9)

Zu einer Lösung von 4.4 mmol $\text{Li}_2\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$, dargestellt aus 1.2 g $\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{CO})_6$ in 40 ml Benzol und 9.0 ml einer 1 M $\text{Li}(\text{HB}^i\text{Pr}_3)$ in THF, fügt man in 5 min 0.6 ml PhBCl_2 [39], gelöst in 10 ml Benzol, unter Rühren zu. Die braunrote Lösung wird wie bei 7 beschrieben, aufgearbeitet. Ausbeute: 0.7 g **9** (36%), Schmp. 103–104°C (Zers.), luft- und lichtempfindliche, braunrote, plättchenförmige Kristalle aus Pentan; gut löslich in Pentan, Hexan, Toluol, CH_2Cl_2 , THF.

Gef.: C, 33.45; H, 1.52. $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{BF}_2\text{O}_6\text{S}_2$ (431.8) ber.: C, 33.38; H, 1.17%.

 μ -(Chlorborandithiolato)bis(tricarbonylisen) (10)

Zu einer Toluol-Lösung von $\text{Li}_2\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6 \cdot n\text{BEt}_3$ (hergestellt aus 6.0 g $\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ (17.5 mmol) und 34.9 ml einer 1 M $\text{Li}(\text{HBEt}_3)$ -Lösung in Benzol) kondensiert man bei -78°C 1.5 ml BCl_3 (17.5 mmol). Danach wird unter Rühren aufgetaut und nach 1 h alles Flüchtige i. Vak. abkondensiert. Extraktion des Rückstands mit 125 ml Pentan und Einengen des Filtrats führt zu 3.8 g **10** (56%); Schmp. 75–78°C; $\delta(^{11}\text{B})$ (Benzol): 36.8. Analytische Charakterisierung: siehe Darstellung aus **1** und BCl_3 .

Umsetzung von $\text{Li}_2\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6 \cdot n\text{BEt}_3$ mit Bortribromid

Zu einer -78°C kalten Lösung von $\text{Li}_2\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6 \cdot n\text{BEt}_3$ (5.8 mmol in 50 ml Toluol und 11.5 ml Benzol) tropft man unter Rühren eine Lösung von 0.6 ml BBr_3 (5.8 mmol) in 10 ml Toluol. Nach Auftauen und Rühren (12 h) liegt eine rote Suspension vor, von der alles Flüchtige i. Vak. entfernt wird. Den Rückstand versetzt man mit 50 ml Pentan und trennt nach 2 h Rühren das Ungelöste (1.7 g) ab. Aus der roten Lösung erhält man durch Umkristallisieren aus Pentan 0.5 g **8** (22%), $\delta(^{11}\text{B})$ (Pentan) 51.6, $\delta(^1\text{H})$ (C_6D_6) 0.98–0.82 (m, C_2H_5 -Gruppe).

Umsetzung von $\text{Li}_2\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6 \cdot n\text{BEt}_3$ mit Bortrifluorid-Ether

Wie vorstehend werden bei Raumtemperatur 5.8 mmol $\text{Li}_2\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6 \cdot n\text{BEt}_3$ in Toluol/Benzol (50 + 11.5 ml) mit 2.2 ml $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (17.5 mmol), gelöst in 15 ml Toluol, umgesetzt. Die Aufarbeitung erfolgt analog wie im vorstehenden Versuch. Das in Pentan Unlösliche (2.1 g) enthält LiBF_4 ($\delta(^{11}\text{B})$ –1.6). Ausbeute: 0.6 g **8**, $\delta(^{11}\text{B})$ (C_6D_6) 52.1; $\delta(^1\text{H})$ (C_6D_6): 0.96–0.81 (m, C_2H_5 -Gruppe).

 μ -(Chlorborandithiolato)bis(tricarbonylisen) (10)

Zu einer Lösung von 1.3 g **1** (3.3 mmol) in 50 ml Pentan kondensiert man bei -78°C 0.4 ml BCl_3 (4.5 mmol). Nach Auftauen unter Rühren hellt sich die dunkelrote Lösung auf; es fällt ein orange gefärbtes Produkt aus. Nach 5 h hat sich dieses weitgehend gelöst. Nach Abkondensieren von Pentan, überschüssigem BCl_3 und Me_2NBCl_2 [15] ($\delta(^{11}\text{B})$ 30.8) i. Vak. digeriert man den hellroten, kristallinen Rückstand 12 h mit 50 ml Pentan. Zurück bleiben 0.3 g $(\text{Me}_2\text{NBCl}_2)_2$ ($\delta(^{11}\text{B})$ 10.4). Aus der Lösung erhält man durch Einengen und Umlösen aus Pentan 0.5 g **10** (35%) vom Schmp. 75–78°C. Die Kristalle sind gut in CH_2Cl_2 , Benzol und Toluol löslich, weniger gut in Pentan und Hexan.

Gef.: C, 19.07; Cl, 8.84. $\text{C}_6\text{BClFe}_2\text{O}_6\text{S}_2$ (390.1) ber.: C, 18.47; Cl, 9.09%.

 μ -(Bromborandithiolato)bis(tricarbonylisen) (11)

Man verfährt analog der Darstellung von **10**. 2.4 g **1** (5.9 mmol) in 50 ml Hexan,

1.5 ml BBr_3 (5.9 mmol) in 15 ml Hexan; im Kondensat ist Me_2NBBr_2 nachweisbar ($\delta(^{11}\text{B})$ 25.7). Ausbeute: 2.3 g **11** (90%), Schmp. 85–88°C. Löslichkeit ähnlich wie **10**.

Gef.: C, 16.69; Br, 18.15. $\text{C}_6\text{BBrFe}_2\text{O}_6\text{S}_2$ (434.6) ber.: C, 16.58; Br, 18.39%.

Umsetzung von μ -(Bis(dimethylamino)diboran(4)dithiolato)bis(tricarbonyleisen) mit BCl_3

Zu 2.1 g **4** (4.5 mmol) in 50 ml Pentan kondensiert man bei -78°C 0.8 ml BCl_3 (9.1 mmol). Unter Rühren wird aufgetaut und nach 2 h alles Flüchtige i. Vak. abkondensiert. Das Kondensat enthält neben BCl_3 noch Me_2NBCl_2 ($\delta(^{11}\text{B})$ 30.9). Der dunkelbraune Rückstand wird mit 100 ml Pentan 12 h digeriert. Nach Abfritten von 0.5 g $(\text{Me}_2\text{NBCl}_2)_2$ ($\delta(^{11}\text{B})$ 10.8) fielen beim Einengen des rot gefärbten Filtrats 0.8 g **10** (46%) aus, das NMR- und IR-spektroskopisch ($\delta(^{11}\text{B})$ 37.4; $\delta(^1\text{H})$: kein Signal) mit einem authentischen Präparat übereinstimmte.

*μ -(Chlordimethylamino-diboran(4)dithiolato)bis(tricarbonyleisen) (**13**)*

Zu 5.7 g **4** (12.5 mmol) in 50 ml Hexan tropft man unter Rühren 1.6 ml (12.5 mmol) EtBCl_2 in 10 ml Hexan. Nach 3 h wird das Lösungsmittel Hexan und erstandenes $\text{Me}_2\text{NB}(\text{Cl})\text{Et}$ ($\delta(^{11}\text{B})$ 39.9 [18]) im Vakuum abkondensiert. Der rotbraune Rückstand ergab 1.9 g **13** (34%) aus Pentan; Schmp. 78–80°C.

Gef.: C, 21.03; H, 1.35; N, 2.93. $\text{C}_8\text{H}_6\text{NB}_2\text{ClFe}_2\text{O}_6\text{S}_2$ (445.0) ber.: C, 21.59; H, 1.36; N, 3.15%.

*μ -(Bromdimethylamino-diboran(4)-dithiolato)bis(tricarbonyleisen) (**15**)*

Wie vorstehend tropft man unter Rühren zu 2.2 g **4** (4.8 mmol) in 50 ml Toluol bei -78°C in 15 min eine Lösung von 0.9 ml (9.7 mmol) Me_2BBr in 15 ml Toluol. Unter Rühren wird aufgetaut, dann nach 3.5 h alles Flüchtige abkondensiert. Im Kondensat waren Me_2BBr ($\delta(^{11}\text{B})$ 78.8) und Me_2BNMe_2 ($\delta(^{11}\text{B})$ 44.6) nachzuweisen. Der Rückstand lieferte nach Umlösen aus Pentan 0.7 g **15** (27%), vom Schmp. 82–85°C. **15** ist in Pentan relativ schlecht, in Benzol und Toluol gut löslich.

Gef.: C, 20.03; H, 1.79; N, 2.63. $\text{C}_8\text{H}_6\text{B}_2\text{BrFe}_2\text{NO}_6\text{S}_2$ (489.5) ber.: C, 19.63; H, 1.24; N, 2.86%.

*μ -(*n*-Butylborandithiolato)bis(tricarbonyleisen) (**16**)*

Zu 1.9 g **10** (5.0 mmol) und 25 ml Hexan tropft man unter Rühren bei -78°C in 5 min 3.1 ml einer LiBu-Lösung (5.0 mmol) in Hexan. Aus der rotbraun gefärbten Lösung fällt langsam ein Niederschlag aus. Nach 4 h werden 0.7 g eines braungefärbten, unlöslichen Produkts abgefrittet. Aus der Lösung erhält man beim Einengen auf 1/3 des Volumens 0.8 g **16** (39%) vom Schmp. 68–70°C. Das rotbraune **16** ist luftempfindlich und ist sehr gut in Pentan, Hexan, Benzol und CH_2Cl_2 löslich.

Gef.: C, 25.31; H, 1.80. $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{BFe}_2\text{O}_6\text{S}_2$ (411.8) ber.: C, 29.17; H, 2.20%.

*μ -(*t*-Butoxyborandithiolato)bis(tricarbonyleisen) (**17**)*

Zu 1.8 g **10** (4.6 mmol), gelöst in 25 ml Hexan, tropft man unter Rühren bei -78°C in 15 min eine Suspension in 0.5 g KO^iBu in 10 ml Hexan. Beim Auftauen färbt sich die Suspension rotbraun. Nach 3 h trennt man von 0.4 g Unlöslichem ab.

TABELLE 4

ANGABEN ZUR KRISTALLSTRUKTURBESTIMMUNG VON 3, 4 UND 6b (Verwendet wurde graphitmonochromatisierte Mo-K α -Strahlung (λ 0.71069 Å). Die Messungen erfolgten bei 20°C)

| | 3 | 4 | 6b |
|---|---|---|---|
| Summenformel | C ₁₅ H ₁₈ BFe ₂ NO ₆ S ₂ | C ₁₀ H ₁₂ B ₂ Fe ₂ N ₂ O ₆ S ₂ | C ₁₄ H ₂₀ B ₂ Fe ₂ N ₄ O ₆ S ₂ |
| Molmasse | 494.3 | 453.7 | 537.8 |
| a (Å) | 10.656(4) | 12.578(7) | 8.262(4) |
| b (Å) | 14.678(4) | 15.940(4) | 11.276(3) |
| c (Å) | 14.607(5) | 19.198(9) | 13.325(4) |
| α (°) | 90 | 90 | 112.17(2) |
| β (°) | 108.79(3) | 101.03(4) | 93.77(3) |
| γ (°) | 90 | 90 | 99.33(3) |
| V (Å ³) | 2163(1) | 3778.2 | 1123 |
| D _r (g cm ⁻³) | 1.52 | 1.595 | 1.59 |
| Z | 4 | 8 | 2 |
| Raumgruppe | P2 ₁ /n | P2 ₁ /n | P $\bar{1}$ |
| μ (cm ⁻¹) | 15.54 | 17.72 | 15.05 |
| F(000) | 1007.83 | 1823.64 | 547.88 |
| Kristallgrösse (mm) | 0.30 × 0.32 × 0.40 | 0.35 × 0.27 × 0.37 | 0.12 × 0.32 × 0.5 |
| Scan-Methode | $\omega/2\theta$ | $\omega/2\theta$ | $\omega/2\theta$ |
| Reflexbreite (°) | 0.8 | 0.8 | 1.0 |
| Messgeschw. (° min ⁻¹) | 3–29.3 | 2–29.3 | 1.5–29.3 |
| Messbereich 2 θ (°) | 2–52 | 2–50 | 2–50 |
| Reflexe | <i>h, ± k, ± l</i> | <i>h, k, ± l</i> | <i>h, ± k, ± l</i> |
| Zahl gemessener Intensitäten | 7666 | 7223 | 4268 |
| Zahl gemessener Kontrollreflexe | 306 | 312 | 180 |
| Anzahl unabhängiger Reflexe | 2631 ^a | 4929 | 3598 |
| mit $I > \sigma(I)$: σ | 3 | 3 | 3 |
| Anzahl verfein. Parameter | 256 | 457 | 351 |
| R | 0.0518 | 0.0596 | 0.0375 |
| R _w | 0.0517 | 0.0597 | 0.0417 |
| g | 0.0003 | 0.00018 | 0.0003 |
| grösste Restel.-dichte e/Å ³) | 0.35 | 0.5 | 0.7 |
| H-Atome | starre CH ₃ -Gruppen | starre CH ₃ -Gruppen | frei in U _i |

^a Intensitätsgemittelte.

Das Filtrat wird eingengt und der Rückstand aus Pentan umgelöst. Ausbeute: 0.9 g 17 (46%) vom Schmp. 57–60°C. Die rotbraunen, luftempfindlichen Kristalle lösen sich gut in Kohlenwasserstoffen und CH₂Cl₂.

Gef.: C, 27.46; H, 2.24. C₁₀H₉BFe₂O₇S₂(427,8) ber.: C, 28.09; H, 2.12%.

Pyridin-Addukte von 7 und 8

Zur Lösung von 7 bzw. 8 tropft man unter Rühren Pyridin im Überschuss und trennt das ausfallende braune Addukt nach 1 h ab, wäscht mit Pentan nach und trocknet i. Vak. Die Addukte lösen sich gut in CH₂Cl₂, Benzol und Toluol, sind aber in Pentan und Hexan wenig löslich.

TABELLE 5

FRAKTIONELLE ATOMKOORDINATEN ($\times 10^4$) DER NICHTWASSERSTOFFATOME VON μ -
(TETRAMETHYLPYRIDINOBORANDITHIOLATO)BIS(TRICARBONYLEISEN) (3) (U_{eq} ($\times 10^3$
 \AA^2) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors)

| Atom | x | y | z | U_{eq} |
|-------|----------|---------|----------|----------|
| Fe(1) | 6280(1) | 6183(1) | 1937(1) | 56(1) |
| Fe(2) | 7032(1) | 5662(1) | 3662(1) | 63(1) |
| S(1) | 6870(1) | 7151(1) | 3219(1) | 58(1) |
| S(2) | 4860(1) | 5829(1) | 2762(1) | 69(1) |
| N(1) | 4233(3) | 7686(2) | 3289(2) | 57(1) |
| B(1) | 5095(5) | 7047(3) | 3131(3) | 51(2) |
| C(1) | 4691(5) | 8662(3) | 3510(4) | 73(2) |
| C(2) | 3539(8) | 9316(4) | 3445(6) | 129(4) |
| C(3) | 2560(8) | 8986(4) | 3871(6) | 129(4) |
| C(4) | 2122(9) | 8175(6) | 3486(10) | 279(10) |
| C(5) | 2880(5) | 7407(4) | 3295(5) | 93(3) |
| C(6) | 2977(10) | 6671(7) | 3988(8) | 211(7) |
| C(7) | 2112(7) | 7051(7) | 2311(7) | 185(6) |
| C(8) | 5247(7) | 9022(4) | 2736(5) | 108(3) |
| C(9) | 5747(7) | 8696(4) | 4491(4) | 114(3) |
| C(11) | 7822(5) | 6353(3) | 1734(3) | 72(2) |
| C(12) | 6033(5) | 5107(3) | 1333(4) | 76(2) |
| C(13) | 5268(6) | 6918(4) | 974(4) | 82(2) |
| O(11) | 8811(4) | 6447(3) | 1606(3) | 104(2) |
| O(12) | 5885(4) | 4414(2) | 961(3) | 112(2) |
| O(13) | 4655(5) | 7378(3) | 390(3) | 132(2) |
| C(21) | 6973(6) | 4444(3) | 3520(4) | 88(3) |
| C(22) | 8811(5) | 5681(3) | 3947(4) | 83(2) |
| C(23) | 6934(6) | 5733(4) | 4866(4) | 92(3) |
| O(21) | 6921(5) | 3672(2) | 3421(4) | 134(3) |
| O(22) | 9928(4) | 5702(3) | 4128(3) | 118(2) |
| O(23) | 6880(6) | 5778(4) | 5634(3) | 151(3) |

B-Pyridin-(μ -Methylborandithiolato)bis(tricarbonyleisen) (7 · py)

Aus 0.2 g **7**, 10 ml Pentan und 0.2 ml Pyridin. Ausbeute: 0.2 g **7** · py (82%); kein Schmp. bis 300°C beobachtbar, aber Zersetzung.

Gef.: C, 32.49; H, 2.23; N, 3.32. $C_{12}H_8BF_2NO_6S_2$ (448.8) ber.: C, 32.11; H, 1.80; N, 3.10%.

B-Pyridin-(μ -Ethylborandithiolato)bis(tricarbonyleisen) (8 · py)

Aus 0.4 g **8** in 50 ml Hexan und 1.0 ml Pyridin. Ausbeute: 0.4 g **8** · py (86%); kein Schmp. bis 300°C beobachtbar, Zersetzung.

Gef.: C, 32.23; H, 2.30; N, 3.03. $C_{13}H_{10}BF_2NO_6S_2$ (462.9) ber.: C, 33.74; H, 2.18; N, 3.03%.

Röntgenographische Strukturbestimmungen

Einkristalle wurden unter Argon in Lindemann-Röhrchen montiert. Nach optischer Justierung erfolgte die automatische Zentrierung von mindestens 15, dem Rotationsphoto entnommenen Reflexen. Die Dimensionen der Elementarzelle wurden mit den Diffraktometerwinkeln von 20–25 zentrierten Reflexen im Bereich $20^\circ < 2\theta < 30^\circ$ mit kleinsten Quadrate-Verfahren verfeinert. Die Datensammlung wurde mit dem $\omega/2\theta$ -Scan-Verfahren vorgenommen und 2 Kontrollreflexe nach je 48 Intensitätsmessungen angesteuert. Aus den Intensitäten wurden unter

TABELLE 6

FRAKTIONELLE ATOMKOORDINATEN DER NICHTWASSERSTOFFATOME VON μ -(BIS(DI-METHYLAMINO)DIBORAN(4)DITHIOLATO)BIS(EISENTRICARBONYL) (4) (U_{eq} : siehe Tab. 5)

| Atom | x/a | y/b | z/c | U_{eq} |
|--------|-------------|-------------|--------------|------------|
| Fe(1) | 0.30340(6) | 0.71557(5) | 0.17730(4) | 0.0500(3) |
| Fe(2) | 0.38599(6) | 0.85637(5) | 0.16304(4) | 0.0520(3) |
| S(1) | 0.21116(10) | 0.82323(9) | 0.11348(6) | 0.0492(5) |
| S(2) | 0.43130(10) | 0.73756(9) | 0.10860(7) | 0.0541(5) |
| N(1) | 0.18874(33) | 0.85693(28) | -0.03319(20) | 0.0549(16) |
| N(2) | 0.32899(34) | 0.65856(26) | -0.01759(20) | 0.0539(16) |
| B(1) | 0.23641(45) | 0.80440(37) | 0.02207(27) | 0.0462(20) |
| B(2) | 0.32773(44) | 0.72784(38) | 0.02522(27) | 0.0455(20) |
| C(1) | 0.21721(53) | 0.85268(43) | -0.10403(28) | 0.0783(26) |
| C(5) | 0.11119(47) | 0.92332(37) | -0.02775(30) | 0.0724(25) |
| C(1') | 0.24026(49) | 0.64046(42) | -0.07720(30) | 0.0787(27) |
| C(5') | 0.41147(49) | 0.59336(37) | -0.00733(33) | 0.0790(27) |
| C(11) | 0.22833(46) | 0.73531(40) | 0.24584(28) | 0.0695(24) |
| C(12) | 0.22743(48) | 0.62838(40) | 0.13301(30) | 0.0670(24) |
| C(13) | 0.40373(49) | 0.65851(38) | 0.23715(29) | 0.0714(24) |
| O(11) | 0.18127(35) | 0.74934(35) | 0.28934(35) | 0.1037(22) |
| O(12) | 0.18022(40) | 0.57411(31) | 0.10292(26) | 0.1063(23) |
| O(13) | 0.46891(38) | 0.62194(31) | 0.27453(24) | 0.1108(22) |
| C(21) | 0.51585(49) | 0.84696(39) | 0.22106(28) | 0.0728(24) |
| C(22) | 0.41459(43) | 0.93833(37) | 0.10419(29) | 0.0665(23) |
| C(23) | 0.33420(53) | 0.91945(44) | 0.22494(31) | 0.0877(29) |
| O(21) | 0.59767(36) | 0.84023(35) | 0.25730(23) | 0.1158(23) |
| O(22) | 0.43196(38) | 0.99016(30) | 0.06759(25) | 0.1105(23) |
| O(23) | 0.29846(46) | 0.95940(40) | 0.26434(28) | 0.1512(32) |
| Fe(1)* | 0.82927(6) | 0.67023(5) | -0.00125(4) | 0.0507(3) |
| Fe(2)* | 0.73458(6) | 0.80507(5) | 0.01384(4) | 0.0492(3) |
| S(1)* | 0.70965(10) | 0.68454(9) | 0.07316(7) | 0.0503(5) |
| S(2)* | 0.91540(10) | 0.78452(9) | 0.05744(7) | 0.0511(5) |
| N(1)* | 0.82813(37) | 0.62189(27) | 0.20423(20) | 0.0593(17) |
| N(2)* | 0.92934(32) | 0.83515(25) | 0.20037(20) | 0.0495(15) |
| B(1)* | 0.81890(49) | 0.68655(38) | 0.15618(28) | 0.0493(21) |
| B(2)* | 0.89547(43) | 0.77236(36) | 0.15159(29) | 0.0455(20) |
| C(1)* | 0.92212(52) | 0.61294(40) | 0.26118(30) | 0.0812(27) |
| C(5)* | 0.75272(57) | 0.55210(39) | 0.20103(31) | 0.0862(30) |
| C(1')* | 0.90255(50) | 0.83362(38) | 0.27132(27) | 0.0683(23) |
| C(5')* | 0.98376(44) | 0.91266(34) | 0.18701(30) | 0.0657(23) |
| C(11)* | 0.72396(44) | 0.61871(36) | -0.06273(28) | 0.0652(23) |
| C(12)* | 0.90411(43) | 0.58047(37) | 0.03944(28) | 0.0665(23) |
| C(13)* | 0.90324(47) | 0.69093(40) | -0.06999(28) | 0.0716(24) |
| O(11)* | 0.65560(32) | 0.58733(27) | -0.10138(20) | 0.0878(18) |
| O(12)* | 0.94732(33) | 0.52378(28) | 0.06686(24) | 0.0960(20) |
| O(13)* | 0.95020(37) | 0.70408(33) | -0.11374(22) | 0.1071(23) |
| C(21)* | 0.60082(48) | 0.79193(36) | -0.03786(29) | 0.0642(23) |
| C(22)* | 0.77253(44) | 0.86715(36) | -0.05441(27) | 0.0637(22) |
| C(23)* | 0.70238(41) | 0.88472(35) | 0.07360(27) | 0.0603(21) |
| O(21)* | 0.51700(33) | 0.78361(30) | -0.07133(23) | 0.0938(20) |
| O(22)* | 0.79617(36) | 0.90573(28) | -0.09933(21) | 0.0939(20) |
| O(23)* | 0.68368(35) | 0.93354(27) | 0.11278(22) | 0.0903(19) |

Berücksichtigung der Lorentz-, Polarisations- und empirischer Absorptionskorrektur die Strukturformeln berechnet. Die Strukturen wurden mittels Patterson-Methode

TABELLE 7

FRAKTIONELLE ATOMKOORDINATEN ($\times 10^4$) DER NICHTWASSERSTOFFATOME DER SPIRO-VERBINDUNG **6b** (U_{eq} ($\times 10^3 \text{ \AA}^2$): siehe Tab. 5)

| Atom | x/a | y/b | z/c | U_{eq} |
|-------|----------|----------|----------|-----------------|
| Fe(1) | 708(1) | 2166(1) | 9024(1) | 44(1) |
| Fe(2) | 3108(1) | 1126(1) | 8392(1) | 50(1) |
| S(1) | 900(1) | 1080(1) | 7216(1) | 43(1) |
| S(2) | 3111(1) | 3275(1) | 8741(1) | 47(1) |
| N(1) | 1096(3) | 3662(2) | 6994(2) | 42(1) |
| N(2) | 3233(3) | 2622(3) | 6329(2) | 49(1) |
| N(3) | 971(3) | 3125(3) | 5052(2) | 64(1) |
| N(4) | 3598(4) | 4678(3) | 6129(3) | 68(1) |
| B(1) | 2096(4) | 2704(3) | 7259(2) | 39(1) |
| B(2) | 2232(4) | 3626(3) | 6001(3) | 46(1) |
| C(1) | -659(4) | 3118(4) | 6440(3) | 57(1) |
| C(2) | -591(4) | 2425(4) | 5237(3) | 73(2) |
| C(3) | 1244(5) | 2817(5) | 3940(3) | 89(2) |
| C(5) | 1263(4) | 5006(3) | 7857(3) | 63(1) |
| C(1') | 5015(4) | 3304(4) | 6674(3) | 69(2) |
| C(2') | 5023(4) | 4719(4) | 6852(3) | 83(2) |
| C(3') | 3445(6) | 5889(4) | 6042(4) | 98(2) |
| C(5') | 3081(5) | 1319(3) | 5403(3) | 69(2) |
| C(11) | -846(4) | 3126(3) | 9047(2) | 54(1) |
| C(12) | 1376(4) | 2822(3) | 10474(3) | 58(1) |
| C(13) | -716(4) | 790(3) | 9035(3) | 60(1) |
| O(11) | -1884(3) | 3703(3) | 9100(2) | 80(1) |
| O(12) | 1814(3) | 3220(3) | 11386(2) | 82(1) |
| O(13) | -1625(4) | -79(3) | 9029(2) | 91(1) |
| C(21) | 2281(5) | -476(3) | 8336(3) | 68(2) |
| C(22) | 4355(4) | 1573(4) | 9681(3) | 70(2) |
| C(23) | 4741(5) | 708(4) | 7581(3) | 78(2) |
| O(21) | 1750(4) | -1479(3) | 8317(3) | 94(1) |
| O(22) | 5150(4) | 1870(4) | 10501(3) | 112(2) |
| O(23) | 5838(4) | 456(4) | 7100(3) | 117(2) |

und Differenz-Fourier-Synthese gelöst. Nach Verfeinerung der Nichtwasserstoffatomlagen mit anisotropen Temperaturfaktoren waren alle H-Atomlagen erkennbar. Sie wurden in die abschliessende Verfeinerung mit einbezogen.

Die für die Kristallstrukturbestimmungen wichtigsten Angaben finden sich in Tab. 4. Weitere Angaben zu den Strukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Mathematik, Physik und Energie, 7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Autoren, des Titels der Arbeit und des Zeitschriftenzitats unter CSD-51707 angefordert werden. Die Tabellen 5–7 enthalten die Atomparameter der Verbindungen **3**, **4** und **6b**.

Dank

Unser Dank gilt dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF-Aktiengesellschaft für die Förderung unserer Arbeiten. Zu danken haben wir auch Frau D. Ewald, Frau G. Eichin, Frau G. Hanatschek sowie Frau L. Moser und Herrn K. Schönauer für die Aufnahme zahlreicher Spektren und für die Durchführung der analytischen Arbeiten.

Literatur

- 1 CLXXI. Mitteilung, E. Hanecker, H. Nöth und U. Wietelmann, Chem. Ber., im Druck.
- 2 H. Nöth und U. Schuchardt, Z. Anorg. Allg. Chem., 418 (1975) 97.
- 3 D. Seyferth, R.S. Henderson und L.-C. Song, Organometallics, 1 (1982) 125.
- 4 D. Seyferth und M.K. Gallagher, J. Organomet. Chem., 218 (1981) C5.
- 5 D. Seyferth, R.S. Henderson und L.-C. Song, J. Organomet. Chem., 192 (1980) C1.
- 6 D. Seyferth, L.-C. Song und R.S. Henderson, J. Am. Chem. Soc., 103 (1981) 5103.
- 7 D. Seyferth und R.S. Henderson, J. Am. Chem. Soc., 101 (1979) 508.
- 8 K. Wade, Adv. Inorg. Radiochem., 18 (1976) 1; R.E. Williams, *ibid.*, 18 (1976) 67.
- 9 Bei der Pyrolyse der Verbindungen 1–3 erhält man $(R_2NBS)_2$.
- 10 M. Cragg, J. Inorg. Nucl. Chem., 31 (1969) 2282.
- 11 K. Niedenzu und F. Alam, J. Organomet. Chem., 240 (1982) 107.
- 12 K. Anton, Dissertation, Univ. München, 1982.
- 13 H. Füssstetter, H. Nöth und W. Winterstein, Chem. Ber., 110 (1977) 1931; K. Anton, H. Füssstetter und H. Nöth, *ibid.*, 117, 2542 (1984); H.-G. Köhn und A. Meller, Z. Naturforsch. B, 35 (1980) 447.
- 14 Mutmasslich wird unter den experimentellen Bedingungen etwas $(Et_2BH)_2$ gebildet, so dass die Boran-katalysierte Austauschreaktion einsetzen kann; R. Köster und M.A. Grassberger, Lieb. Ann., 719 (1968) 169.
- 15 H.-J. Becher, Z. Anorg. Allg. Chem., 288 (1955) 235; A.L. McCloskey, L.L. Petterson und H. Steinberg, J. Am. Chem. Soc., 82 (1960) 6242; A.J. Banister, N.N. Greenwood, B.P. Straugham und J. Walker, J. Chem. Soc., (1964) 995.
- 16 H. Nöth und S. Lukas, Chem. Ber., 95 (1962) 1505.
- 17 H. Pommerening, Dissertation, Univ. München, 1979.
- 18 Die ^{11}B -Daten der Spalten 3, 4 und 5 sind entnommen aus: H. Nöth und B. Wrackmeyer, NMR-Spectroscopy of Boron Compounds, Springer Verlag, Heidelberg, New York, 1978.
- 19 W. Biffar, H. Nöth und H. Pommerening, Angew. Chem., 92 (1980) 63; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 19 (1980) 56; K. Schlüter und A. Berndt, *ibid.*, 92 (1980) 64 bzw. 19 (1980) 57.
- 20 W. Rattay, Diplomarbeit, Univ. München, 1984.
- 21 W. Hieber und J. Gruber, Z. Anorg. Allg. Chem., 296 (1958) 91.
- 22 M.F. Lappert, P.P. Power, A.R. Sanger und R.C. Srivastava, Metal and Metalloid Amides, Ellis Horwood Publ., Chichester, 1980.
- 23 E. Hanecker, H. Nöth und U. Wietelmann, Chem. Ber., im Druck.
- 24 H. Füssstetter, H. Nöth, K. Peters, H.G. von Schnering, J.C. Huffman, Chem. Ber., 113 (1980) 3881.
- 25 C.H. Wei und L.F. Dahl, Inorg. Chem., 4 (1965) 1.
- 26 D. Seyferth, G.B. Womack, Li-Cheng Song, M. Cowie, B.W. Hames, Organometallics, 2 (1983) 928.
- 27 H. Füssstetter, H. Nöth, J.C. Huffman und R. Schaeffer, Z. Naturforsch. B, 31 (1976) 1441.
- 28 L. Trefonas und W.N. Lipscomb, J. Chem. Phys., 28 (1958) 54.
- 29 J. Messelhäuser, I.-P. Lorenz, K. Haug und W. Hiller, Z. Naturforsch. B, 40 (1985) 1064.
- 30 Die CO-Bindungslängen variieren zwischen 1.128–1.142 Å in 3, zwischen 1.131–1.145 Å in 4 und zwischen 1.134–1.148 Å in 6, für die FeC-Abstände gelten die Bereiche 1.779–1.824, 1.773–1.808, 1.790–1.804 Å.
- 31 H.C. Brown, S. Krishnamurthy und J.L. Hubbard, J. Am. Chem. Soc., 100 (1978) 3348; H.C. Brown, A. Khuri und S.C. Kim, Inorg. Chem., 16 (1977) 2229; H.C. Brown, A. Khuri und S. Krishnamurthy, J. Am. Chem. Soc., 99 (1977) 6237; P. Binger, G. Benedikt, G.W. Rotermond und R. Köster, Liebigs Ann. Chem., 717 (1968) 21.
- 32 W. Hieber und J. Gruber, Z. Anorg. Allg. Chem., 296 (1958) 91; G. Brendel, Dissertation, Technische Hochschule München, 1956.
- 33 H. Nöth und S. Weber, Z. Naturforsch. B, 38 (1983) 1460.
- 34 H. Nöth und W. Meister, Z. Naturforsch. B, 17 (1962) 714.
- 35 T.T. Wang, P.J. Busse und K. Niedenzu, Inorg. Chem., 9 (1970) 2150.
- 36 R.J. Brotherton, A.L. Closkey, L.L. Petterson und H. Steinberg, J. Am. Chem. Soc., 82 (1960) 6242.
- 37 H. Nöth und P. Fritz, Z. Anorg. Allg. Chem., 322 (1963) 297.
- 38 H. Nöth und W. Storch, Synth. Inorg. Metalorg. Chem., 1 (1971) 197.
- 39 K. Niedenzu und J.W. Dawson, J. Am. Chem. Soc., 82 (1960) 4223.