

Preliminary communication

METALLOCENBORANE

I. ZUR REAKTION VON FERROCEN MIT TRIHALOGENBORANEN

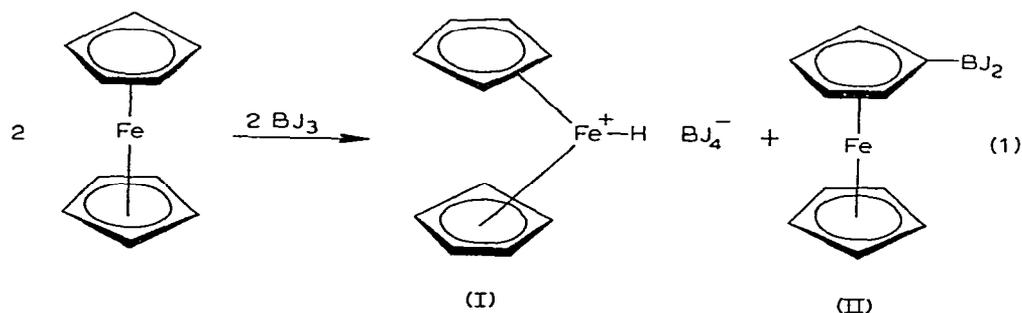
W. RUF, M. FUELLER und W. SIEBERT

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, 87 Würzburg, Am Hubland, und
 Fachbereich Chemie der Universität Marburg, 355 Marburg, Lahnberge (Deutschland)*

(Eingegangen den 5. November 1973)

Die erhöhte Reaktivität des Ferrocens bei elektrophilen Substitutionen beruht auf den günstigen Elektronendonatoreigenschaften des Moleküls, die sogar eine Protonierung in stark acidem Medium erlauben [1]. Kontrovers ist jedoch der Ort der Protonierung, da ¹H-NMR-spektroskopische Befunde sowohl mit einer Anlagerung des Protons an ein nichtbindendes Orbital des Eisenatoms [2] als auch an den Cyclopentadienyling [3] gedeutet werden. Im Zusammenhang mit dieser Problematik interessiert uns das reaktive Verhalten der Lewis-Base Ferrocen gegenüber starken Lewis-Säuren wie Tribrom- und Trijodboran.

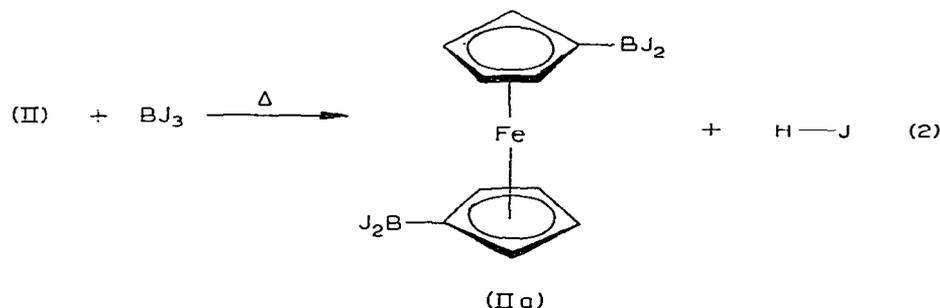
Ferrocen reagiert bei 10°C in Benzol mit Trijodboran unter Bildung eines Niederschlags und Rotfärbung der Lösung, aus der das tiefrote Ferrocenyldijodboran (II) isoliert werden kann. Die analytischen Daten des in Benzol unlöslichen Produktes sprechen für das Vorliegen des thermolabilen protonierten Ferroceniumtetrajodborats* (I), das auch durch Reaktion von Ferrocen mit Trijodboran bei Anwesenheit von Jodwasserstoff entsteht.



*Ferrocenium-Salze erhalten Fe^{III}, z.B. [(C₅H₅)₂Fe]⁺BF₄⁻.

Umsetzungen nach Gl(1) führen in siedendem Schwefelkohlenstoff unter Jodwasserstoffentwicklung direkt zu (II) und stellen damit eine präparativ günstige Methode für Borylferrocene dar. Analog verläuft die Reaktion mit Tribromboran, während infolge der geringen Lewis-Acidität des Trichlorborans nur zögernd Borylierung zu Ferrocenyldichlorboran eintritt, dessen Darstellung von Kotz et al. [4] aus Ferrocen und Tetrachlordiboran-4 sowie aus Ferrocenylquecksilberchlorid und Trichlorboran untersucht wurde. Pausen et al. [5] berichten über die Umsetzung von Ferrocen mit Trichlorboran bei Anwesenheit von Aluminium-Pulver, die nach Hydrolyse der Reaktionsprodukte 37% Ferrocenylborsäure sowie 3.9% Ferrocenyl-1,1'-diborsäure ergab.

Die hohe Reaktivität der schweren Trihalogenborane erlaubt auch die direkte Borylierung des zweiten Cyclopentadienylringes:



Ausgehend von (II) und (III) bzw. (IIa) und (IIIa) sind durch Halogenaustausch die entsprechenden Chlor- und Fluor-Verbindungen (IV) und (V) bzw. (IVa) und (Va) darstellbar.

Die ¹H-NMR-Spektren der Monoborylferrocene zeigen zwei Triplets für den borylierten Ring und ein Singulett bei höherem Feld für den C₅H₅-Ring, das bei den Diborylferrocenen nicht mehr vorhanden ist. In der starken Abhängigkeit der chemischen Verschiebung (insbesondere der Δδ-Werte der Triplets) von den Halogensubstituenten wird die elektronische Wechselwirkung des Cyclopentadienylringes mit dem Borylsubstituenten sichtbar. Die Dijodboryl-Gruppe übt in Übereinstimmung mit der Lewis-Aciditätsskala der Halogenborane den stärksten π-Akzeptor-Effekt aus.

Für die Stabilität der mit den Ferrocenylboranen isoelektronischen α-Ferrocenylcarbenium-Ionen wird eine direkte Wechselwirkung des unbesetzten Orbitals des Kohlenstoffs mit einem besetzten Orbital des Eisenatoms diskutiert. Mössbauer-Untersuchungen an (II) lehren, dass aufgrund der Quadrupolaufspaltung (Q.S. = 2.38(2)mm/sec; Isomerieverschiebung I.S. = 0.79(1)mm/sec; Ferrocen [6]: 2.396mm/sec bzw. 0.714mm/sec, bezogen auf Na₂Fe(CN)₅NO · 2 H₂O) eine direkte Wechselwirkung zwischen Eisen- und Bor-atom wenig wahrscheinlich ist. Ferroceniumtetrajodborat (I) zeigt eine hohe Quadrupolaufspaltung (Q.S. = 2.82(2)mm/sec; I.S. = 0.65(1)mm/sec), die auf eine starke Verzerrung der d⁶-Elektronenkonfiguration im Vergleich zu Ferrocen hindeutet.

Präparative Vorschrift

Eine Lösung von 15.8g Trijodboran (40.4mmol) und 7.5g Ferrocen

(40.4mmol) in 50 ml CS₂ wird unter Stickstoffatmosphäre 5 Stunden am Rückfluss erhitzt, wobei Jodwasserstoffentwicklung eintritt. Nach Filtrieren und Einengen der Lösung auf etwa 25 ml fallen bei -20°C dunkelrote Kristalle an, die mittels Umkehrfritte isoliert werden (16.8g, 92%). Gef. C, 26.71; H, 2.35; J, 56.30. C₁₀H₉BFeJ₂ (449.6) ber.: C, 26.71; H, 2.01; J, 56.45.

TABELLE 1

PHYSIKALISCHE DATEN VON MONO- UND DIBORYLFERROCENEN

	X	Schmp (°C)	¹ H-NMR ^a		
			5H(s)	2H(t)	2H(t)
<i>(C₅H₅)Fe(C₅H₄-BX₂)</i>					
(II)	J	80-82	-4.35	-4.58	-5.11
(III)	Br	67-69	-4.35	-4.65	-5.04
(IV)	Cl	32-33	-4.30	-4.58	-4.81
(V)	F	-	-4.36	-4.59	-4.70
<i>Fe(C₅H₄-BX₂)₂</i>					
(IIa)	J	107-109		-4.80	-5.15
(IIIa)	Br	99-101		-4.83	-5.04
(IVa)	Cl	80-82		-4.67	-4.82
(Va)	F	36-37		-4.50	-4.59

^aδ in ppm, TMS ext. Stand., Lösungsm. CS₂.

Dank

Wir danken Herrn Dr. J. Pebler für die Aufnahme der Mössbauerspektren und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 M. Rosenblum und J.O. Santer, J. Amer. Chem. Soc., 81 (1959) 5517.
- 2 T.J. Curphey, J.O. Santer, M. Rosenblum und J.R. Richards, J. Amer. Chem. Soc., 82 (1960) 5249; T.E. Bitterwolf und A.C. Ling, J. Organometal. Chem., 40 (1972) 197.
- 3 J.C. Ware und T.G. Traylor, Tetrahedron Lett., (1965) 1295; B. Floris, G. Illuminati, P.E. Jones und G. Ortaggi, Coordin. Chem. Rev., 8 (1972) 39.
- 4 J.C. Kotz und E.W. Post, Inorg. Chem., 9 (1970) 1661.
- 5 S. McVey, I.G. Morrison und P.E. Pauson, J. Chem. Soc., (1967) 1847.
- 6 E. Fluck und F. Hauser, Z. Anorg. Allg. Chem., 396 (1973) 257.