

METALLOCENYLBORANE

III *. DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON FERROCENYL- UND CYMANTRENYLBORANEN

THOMAS RENK, WERNER RUF und WALTER SIEBERT *

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Lahnberge, 355 Marburg, und Institut für anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, 87 Würzburg (B.R.D.)

(Eingegangen den 8. April 1976)

Summary

Ferrocene, cymantrene and methylcymantrene react with BI_3 , BBr_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{BI}_2$ and CH_3BI_2 in boiling CS_2 or C_6H_{12} forming air-sensitive metallocenylhaloboranes. The direct dichloroborylation is only possible with ferrocene. Starting from metallocenyliodoboranes the corresponding substituted metallocenylboranes are obtained by halogen exchange with AsF_3 or AsCl_3 , by methylation with $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$, by ether cleavage of $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, by redox reaction with $(\text{CH}_3\text{S})_2$ and by reaction with R_2NH . ^1H and ^{13}C NMR spectra indicate that in contrast to cymantrenylhaloboranes, in ferrocenylhaloboranes the 3,4-protons are more deshielded than the 2,5-protons. The metallocenylboranes, isoelectronic with α -metallocenylcarbenium ions, are weaker Lewis acids than phenylboranes; they form donor-acceptor compounds with pyridine and dimethylsulfane, respectively.

Zusammenfassung

Ferrocen, Cymantren und Methylcymantren reagieren mit BJ_3 , BBr_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{BJ}_2$ und CH_3BJ_2 in siedendem CS_2 bzw. C_6H_{12} unter Bildung luftempfindlicher Metallocenylhalogenborane. Die direkte Dichloroborylierung gelingt nur beim Ferrocen. Ausgehend von den Metallocenyljodboranen werden entsprechend substituierte Metallocenylborane durch Halogenaustausch mit AsF_3 bzw. AsCl_3 , durch Methylierung mit $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$, durch Aetherspaltung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$, durch Redoxreaktion mit $(\text{CH}_3\text{S})_2$ und durch Umsetzung mit R_2NH erhalten. Aus den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren geht hervor, dass im Gegensatz zu den Cymantrenylhalogenboranen in den Ferrocenylhalogenboranen die 3,4-Protonen stärker als

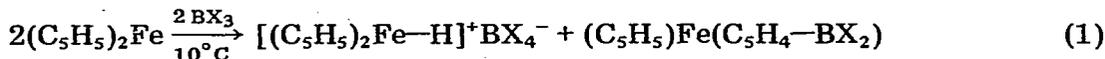
* Mitteilung II siehe Ref. 1.

die 2,5-Protonen entschirmt werden. Die mit α -Metallocenylcarbenium-Ionen isoelektronischen Metallocenylborane sind schwächere Lewis-Säuren als Phenylborane; sie bilden mit Pyridin bzw. Dimethylsulfan Donor-Akzeptor-Verbindungen.

Einleitung

Hinsichtlich elektrophiler Substitutionen an Metallocenen [2,3] lassen sich Ferrocen, $(C_5H_5)_2Fe$, und Cymantrene, $(RC_5H_4)Mn(CO)_3$, ($R = H, CH_3$), in folgende Aromatizitätsskala einordnen [4]: Ferrocen > Anisol > Methylcymantren > Cymantren > Benzol. Die Ursache für die ungewöhnliche Reaktionsbereitschaft des Ferrocens ("superaromatisches System" [5]) liegt in seinen günstigen Elektronendonoreigenschaften begründet, die u.a. auch eine Reaktion mit Brönsted-Säuren wie BF_4 , $BF_3 \cdot H_2O$ und $HCl/AlCl_3$ zum protonierten Ferrocenium-Kation, $[(C_5H_5)_2Fe-H]^+$, erlauben [6].

Mit den Lewis-Säuren BJ_3 und BBr_3 entstehen jedoch keine Donor-Akzeptor-Verbindungen, sondern protonierte Ferrocenium-tetrahalogenborate und tiefrote Ferrocenyldihalogenborane [7]:



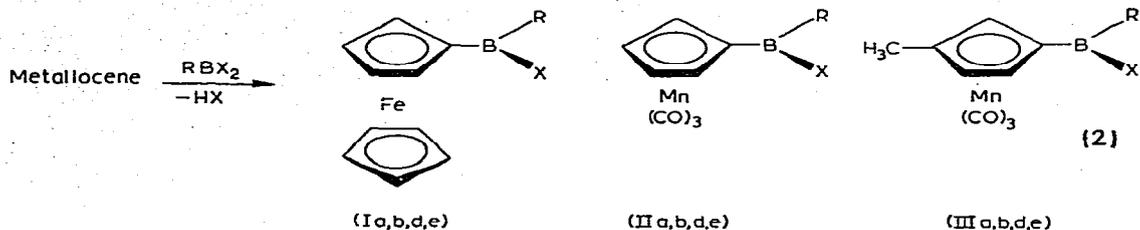
Diese direkte Borylierung des Ferrocens ermöglicht einen einfachen Zugang zur Verbindungsklasse der Ferrocenyldihalogenborane, deren erster Vertreter, das Ferrocenyldichlorboran, von Kotz und Post [8] aus Ferrocen und B_2Cl_4 bzw. Ferrocenylquecksilberchlorid und BCl_3 dargestellt und untersucht worden ist. Über Cymantrenylhalogenborane liegen bisher keine Untersuchungen vor.

Da Ferrocenyl- und Cymantrenylborane isoelektronisch mit α -Ferrocenyl- und α -Cymantrenylcarbenium-Ionen sind, beanspruchen sie besonderes Interesse im Hinblick auf eine Stabilisierung des Lewis-aciden Zentrums am Bor. In der vorliegenden Arbeit werden Synthesen und Eigenschaften von Ferrocenyl- und Cymantrenylboranen beschrieben sowie die Bindungsverhältnisse in diesen Metallocenboranen diskutiert. Für Ferrocenyl-, Cymantrenyl- und Methylcymantrenyl-Gruppen werden die in der Literatur üblichen Abkürzungen Fc, Cy und CH_3Cy verwendet.

Ergebnisse

Direkte Borylierung von Metallocenen

Während Benzol mit BJ_3 selbst unter Rückflussbedingungen nicht zu Phenyl-dijodboran reagiert, lassen sich Ferrocen und Cymantrene mit BJ_3 , CH_3BJ_2 , $C_6H_5BJ_2$ und BBr_3 in siedendem Schwefelkohlenstoff bzw. Cyclohexan unter Halogenwasserstoffentwicklung nach Gl. 2 borylieren. Dabei wird die erwartete Abstufung in der Reaktivität Ferrocen > Methylcymantren > Cymantren gefunden (vgl. hierzu die Reaktionszeiten der in Tab. 1 aufgeführten Umsetzungen). Aus den Untersuchungen geht hervor, dass die schwach Lewis-aciden Diorganylhalogenborane nicht für eine direkte Borylierung der Metallocene geeignet sind. Ferrocen setzt sich mit BCl_3 bei $0^\circ C$ kaum um [8]; bei erhöhter Temperatur



erfolgt jedoch die Bildung des Ferrocenyldichlorborans (Ic). Sowohl bei der Borylierung von Ferrocen als auch bei der von Cymantrenen werden Nebenprodukte in geringem Umfang (< 10%) gebildet, die vermutlich durch Oxidation mit Sauerstoff bzw. Jod (aus dem Zerfall $HJ \rightarrow \frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}J_2$) entstehen.

Reaktionen an Metallocenylhalogenboranen

Die auf direktem Wege erhaltenen Metallocenylhalogenborane dienen als Ausgangskomponenten zur Synthese verschiedener Bor-substituierter Derivate. Durch Umsetzung der Dijodverbindungen Ia, IIa und IIIa mit den Arsenhalogeniden AsF₃ bzw. AsCl₃ erfolgt die Bildung der entsprechenden Difluor- bzw. Dichlorborylmetallocene.

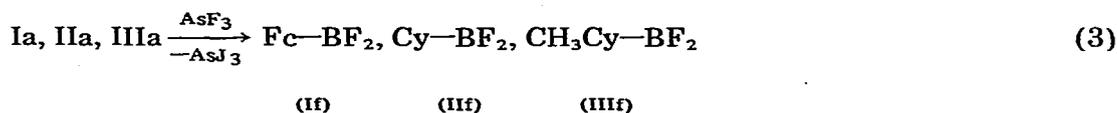


TABELLE 1

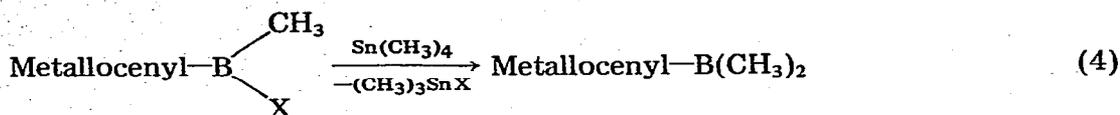
DIREKTE BORYLIERUNG VON METALLOCENEN

Metallocen (mMol)	Halogenboran (mMol)	Reaktions- produkt	Ausbeute (%)	Reaktions- dauer (h)	in ml CS ₂ (46°C)
Fc-H (40.4)	BJ ₃ (40.4)	Ia	92	5	150
Cy-H (25.2)	BJ ₃ (25.2)	IIa	74	12	40
CH ₃ Cy-H (10)	BJ ₃ (10)	IIIa	89	10	40
Fc-H (19.9)	BBr ₃ (19.9)	Ib	89	9	80
Cy-H (10)	BBr ₃ (10)	IIb	76	39	40
CH ₃ Cy-H (5)	BBr ₃ (5)	IIIb	78	16	30
Fc-H (25.8)	BCl ₃ (25.8)	Ic	87	9	90
Fc-H (21.4)	CH ₃ BJ ₂ (21.4)	Id	83	6	90
Cy-H (9.8)	CH ₃ BJ ₂ (10.4)	IId	25	24	40
CH ₃ Cy-H (11.8)	CH ₃ BJ ₂ (11.8)	IIId	31	67	30
Fc-H (17.2)	C ₆ H ₅ BJ ₂ (17.2)	Ie	87	6	80
Cy-H (12.4)	C ₆ H ₅ BJ ₂ (12.4)	IIf	36	112	70 ^a
CH ₃ Cy-H (18.2)	C ₆ H ₅ BJ ₂ (17.2)	IIIe	40	24	50 ^b

^a C₆H₆ (80°C). ^b C₆H₁₂ (81°C).

TABELLE 2
SUBSTITUTIONSREAKTIONEN AN METALLOCYENYLBORANEN

Metallocyenylboran (mmol)	Reaktionspartner (mmol)	Reaktionsprodukt	Ausb. (%)	Reakt. Temp. (°C)	Lösungsmittel (ml)
Fe-BCl ₂	Ic (7,5)	Fe-BF ₂	86	0	C ₅ H ₁₂ (60)
Cy-BJ ₂	Ila (13,3)	Cy-BF ₂	52	0	C ₅ H ₁₂ (50)
CH ₃ Cy-BJ ₂	IIIa (6,5)	CH ₃ Cy-BF ₂	67	0	C ₅ H ₁₂ (50)
Cy-BJ ₂	Ila (14,9)	Cy-BCl ₂	64	5	C ₆ H ₆ (50)
CH ₃ Cy-BJ ₂	Ila (3,0)	CH ₃ Cy-BCl ₂	62	0	C ₅ H ₁₂ (60)
Fe-BBr ₂	Ib (5,9)	Fe-BBrCH ₃	58	80	
CH ₃ Cy-BBr ₂	IIIb (7,3)	CH ₃ Cy-BBrCH ₃	76	60	
Fe-BCl ₂	Ic (8,6)	Fe-BC(CH ₃) ₃	71	90	
Fe-BCl ₂	Ic (11)	Fe-B(CH ₃) ₂	87	90	
Cy-BJ ₂	Ila (4,9)	Cy-B(CH ₃) ₂	76	40	
CH ₃ Cy-BJ ₂	IIIa (10)	CH ₃ Cy-B(CH ₃) ₂	97	100	
Fe-BBr ₂	Ib (14)	Fe-BBrOC ₂ H ₅	73	46	CS ₂ (60)
Fe-BJ ₂	Ia (9)	Fe-B(OC ₂ H ₅) ₂	78	46	CS ₂ (50)
CH ₃ Cy-BJ ₂	Ila (7,5)	CH ₃ Cy-B(OC ₂ H ₅) ₂	37	36	(C ₂ H ₅) ₂ O (25)
Fe-BJ ₃	Ia (3,7)	Fe-B(SCH ₃) ₂	75	46	CS ₂ (60)
CH ₃ Cy-BJ ₂	IIIa (11)	CH ₃ Cy-B(SCH ₃) ₂	76	46	CS ₂ (40)
Fe-BJ ₂	Ia (5,6)	Fe-B[N(CH ₃) ₂] ₂	63	20	C ₆ H ₆ (30)
CH ₃ Cy-BJ ₂	IIIa (9,8)	CH ₃ Cy-B[N(CH ₃) ₂] ₂	31	5	C ₆ H ₆ (70)
Fe-BJ ₂	Ia (11)	Fe-B[N(C ₂ H ₅) ₂] ₂	32	20	C ₆ H ₆ (80)



(Ii, IIIi, IIIi)

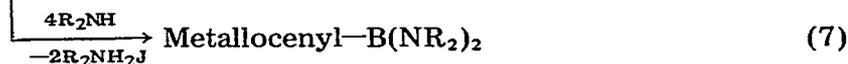
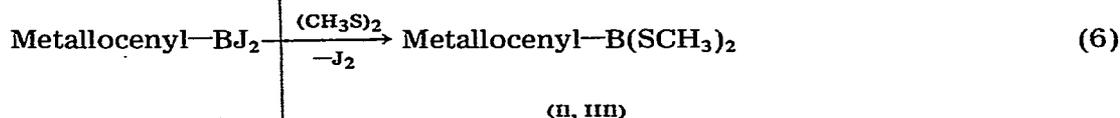
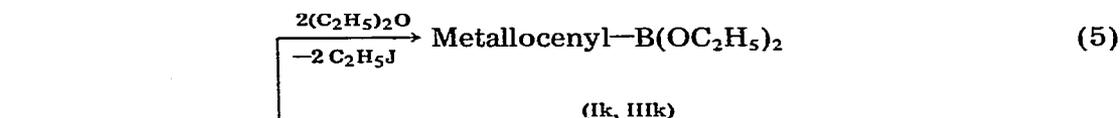
(Iig, IIIg) X = Br

(Ih) X = Cl

Mit Tetramethylstannan gelingt die Methylierung der Borylgruppen zu den Metallocenyl(halogen)methylboranen Ig, IIIg und Ih (s. Tab. 2), wobei jeweils nur eine Methylgruppe des Tetramethylstannans übertragen wird. Ein weiteres Mol $\text{Sn(CH}_3\text{)}_4$ führt die Metallocenyl(halogen)methylborane nach Gl. 4 in die Metallocenyl(dimethyl)borane (Ii, IIIi, IIIi) über.

Zur Synthese von Metallocenylboranen mit B—OR-, B—SR- und B—NR₂-Funktionen eignen sich Substitutionsreaktionen an Ia, IIa und IIIa mit ROH, RSH und R₂NH nur dann, wenn der entstehende Jodwasserstoff abgefangen wird, da sonst die Spaltung der B—C-Bindung erfolgt. Die Umsetzung von Ferrocenyldijodboran mit Methanol führt zur Bildung von Ferrocen.

Aus diesem Grunde werden Aetherspaltungen sowie Redoxreaktionen mit Dimethyldisulfan zum Synthese der Aethoxi- und Methylthioborylmetalocene herangezogen:

(Im, IIIm) R = CH₃(In) R = C₂H₅

Die Aetherspaltung mit Ferrocenyldibromboran (Ib) führt infolge der geringeren Lewis-Acidität nur zum Ferrocenyl(brom)äthoxiboran (Ij). Das nach Gl. 6 entstehende Jod muss bei Ferrocenylboranen mittels Ferrocen als Ferricenium-trijodid, $(\text{C}_5\text{H}_3)_2\text{Fe}^+\text{J}_3^-$, vom Reaktionsprodukt abgetrennt werden, da $\text{Fc}-\text{B(SCH}_3)_2$ ebenso wie $\text{Fc}-\text{BJ}_2$ durch Jod oxidiert werden. Cymantrenylborane sind gegenüber Jod stabil. Als Lewis-Säuren bilden die farbigen Metallocenylborane mit Lewis-Basen wie Pyridin und Dimethylsulfan Donor—Akzeptor-Verbindungen, wobei jeweils eine Farbaufhellung zu beobachten ist. Diese Addukte sind infolge der sp^3 -Hybridisierung am Boratom gegenüber Luftfeuchtigkeit weniger empfindlich und deshalb analytisch besser charakterisierbar (Tab. 11).

Eigenschaften der Metallocenylborane

Metallocenylborane sind luft- und feuchtigkeitsempfindliche Substanzen. Mit

TABELLE 3

¹H-NMR-VERSCHIEBUNGEN (δ, ppm) VON METALLOCENYLBORANEN (in CS₂ gegen TMS)

	R = (C ₅ H ₅) ₂ Fe(C ₅ H ₄ -)			R = (CO) ₃ Mn(C ₅ H ₄ -)			R = (CO) ₃ Mn(CH ₃ C ₅ H ₃ -)				
	H _{3,5}	H _{3,4}	C ₅ H ₅	Alkyl, Aryl	H _{3,4}	H _{2,5}	Alkyl, Aryl	H ₄	H ₂	H ₅	Alkyl, Aryl
X = Y = F	4.33	4.43	4.08		4.93	5.13		4.80	4.93	5.05	2.02
X = Y = Cl	4.42	4.66	4.12		4.96	5.23		4.88	5.07	5.17	2.07
X = Y = Br	4.41	4.76	4.12		5.03	5.30		4.95	5.08	5.18	2.00
X = Y = J	4.42	4.93	4.16		5.13	5.33		5.05	5.13	5.23	2.07
X = Y = CH ₃	4.52 ^a	4.72	4.15	1.03	4.83	5.06	0.82	4.82	4.95	5.03	0.78; 2.05
X = J; Y = CH ₃	4.28	4.66	4.01	1.36	5.00	5.24	1.36	4.93	5.03	5.13	1.30; 2.02
X = J; Y = C ₆ H ₅	4.46	4.78	4.02	7.26; 7.76	4.97	5.29	7.35; 7.67	4.94	5.17	5.27	2.02; 7.36; 7.70
X = Br; Y = CH ₃	4.96 ^a	5.23	4.63	1.76				4.83	5.00	5.10	1.10; 1.97
X = Cl; Y = CH ₃	4.33	4.56	4.00	1.03							
X = Y = OC ₂ H ₅	4.41 ^a	4.41	4.13	1.46; 4.20				4.53	4.83	4.83	1.20; 1.93; 3.90
X = Br; Y = OC ₂ H ₅	4.38 ^a	4.38	4.13	1.43; 4.17							
X = Y = N(C ₂ H ₅)/2	4.33 ^a	4.33	4.16	1.26; 3.43							
X = Y = N(CH ₃) ₂	4.26 ^a	4.25	4.05	2.19				4.58	4.58	4.58	1.93; 2.72
X = Y = S(CH ₃)	4.50 ^a	4.50	4.18	2.45				4.60	4.80	4.90	1.98; 2.28

^a TMS_{ext}

steigender Lewis-Acidität der Borylgruppe (Übergang von Metallocenyl—BF₂ zu Metallocenyl—BJ₂) wird eine Abnahme der thermischen Stabilität und Zunahme der Reaktivität beobachtet. Insbesondere zeigen die Jod- und Bromverbindungen Lichtempfindlichkeit. Innerhalb einer Reihe homologer Halogenborylmetallocene wird eine bathochrome Verschiebung im sichtbaren Bereich gefunden, die bei den Ferrocenylboranen stärker ausgeprägt ist. Die Fluorverbindungen (If, IIf, IIIf) stellen gelbe bzw. hellgelbe Substanzen dar, während die Jodverbindungen der Ferrocenylborane dunkelrot sind. In der Reihe der Cymantrenylborane fällt die Farbe des Cymantrenyldijodborans auf, das ebenso wie Nitrocymantren [9] orange gefärbt ist.

Die in der Tab. 10 aufgeführten Schmelz- und Siedepunkte charakterisieren die Metallocenylborane als grösstenteils niedrigschmelzende Verbindungen. Innerhalb der Metallocenyldihalogenborane ändern sich die Schmelz- und Siedepunkte in der erwarteten Weise parallel zur Änderung des Atomgewichts des Halogens. Wegen der hohen Reaktivität der Metallocenyldijodborane beobachtet man teilweise Zersetzung bei der Destillation; sie lassen sich wegen ihres günstigen Kristallisationsverhaltens ohne Schwierigkeiten isolieren.

Spektroskopische Untersuchungen

¹H-NMR-Spektren

In den Protonenresonanzspektren der Ferrocenyl- und Cymantrenylborane treten für die Ringprotonen zwei unsymmetrische Pseudotripletts auf, wie sie für monosubstituierte Metallocene typisch sind. Die Signale der 2,5- und 3,4-Protonen entsprechen einem AA'BB'-System. Zunächst sollen die Spektren der Ferrocenylborane besprochen werden, deren chemische Verschiebungen in Tab. 3 aufgeführt sind.

Neben den beiden Tripletts zeigen die Ferrocenylborane ein Singulett für den unsubstituierten Ring, das mit steigender Lewis-Acidität der Borylgruppe nach tieferem Feld verschoben wird. In der Abhängigkeit der chem. Verschiebung (insbesondere der $\Delta\delta$ -Werte der Tripletts) von den Halogensubstituenten wird die elektronische Wechselwirkung des Cyclopentadienylringes mit dem Borylsubstituenten sichtbar. Die Dijodborylgruppe übt, im Einklang mit der Lewis-Aciditätsskala der Halogenborane, den stärksten Einfluss auf den Ring aus. Die δ -Werte der Fc—B(SCH₃)₂-, Fc—B(OC₂H₅)₂- und Fc—B[N(CH₃)₂]₂-Verbindungen zeigen einen verschwindenden Einfluss der betreffenden Borylgruppen auf den Ferrocenylrest an: die beiden Signalgruppen überlagern sich zu einem Multiplett.

Die Zuordnung der Tripletts bei monosubstituierten Ferrocenen ist in der Literatur vielfach diskutiert worden. Rosenblum [10] ordnete das Tripletts bei tieferem Feld der 2,5-Stellung zu. Slocum et al. [11] untersuchten silylierte Ferrocene und konnten durch spezifische Deuteriummarkierung zeigen, dass das Hochfeld-Tripletts von den 2,5-, das Tieffeld-Tripletts von den 3,4-Protonen herrührt.

Eine Möglichkeit zur Zuordnung der ¹H-NMR-Signale von Ferrocenylboranen bieten Tieftemperaturuntersuchungen an Organyl(halogen)borylferrocenen. Bei 25°C ist die Borylgruppe im Fc—B(CH₃)J (Id) frei drehbar, so dass das Spektrum neben den Singulett für die Methylgruppe (1.36 ppm) und den C₅H₅-Ring (4.01 ppm) zwei Tripletts bei 4.28 und 4.66 ppm aufweist. Eine deutliche Aufspaltung

TABELLE 4

¹H-NMR-CHEM. VERSCHIEBUNGEN DER 2,5-PROTONEN IN FERROCENYL(ORGANYL)-HALOGENBORANEN

Fc-B(R)X		δ (ppm)		Koaleszenz- temperatur (°C)	ΔG^\ddagger (Kcal mol ⁻¹)
R	X	(25°C)	(-65°C)		
CH ₃	Cl	4.33	4.18; 4.10	-54	11.8
CH ₃	J	4.28	4.15; 4.09	-35	12.9
C ₆ H ₅	J	4.46	4.27; 4.11	-42	12.2

des Hochfeldsignals ist bei -43°C zu erkennen, bei -65°C liegen für die Proton in 2- und 5-Stellung zwei Signale vor. Analoge Verhältnisse werden bei Fc-B-(CH₃)Cl (Ih) und Fc-B(C₆H₅)J (Ie) beobachtet. In Tab. 4 sind die chem. Verschiebungen der Tieftemperaturspektren, die Koaleszenztemperaturen sowie die mit Hilfe der Eyring-Gleichung berechneten Freien Enthalpien der Aktivierung des Rotationsprozesses aufgeführt.

Hinsichtlich der Zuordnung der beiden Pseudotriplets in ¹H-NMR-Spektren von monosubstituierten Cymantrenen trifft man in der Literatur nicht die divergierenden Ergebnisse wie bei den Ferrocenen an; die Autoren [12] ordnen das Tieffeld-Triplett den 2,5-Protonen zu, da ein elektronenziehender Substituent sich in der α - stärker als in der β -Position entschirmend auswirkt.

In Tab. 3 sind die chemischen Verschiebungen der Cymantrenylborane angegeben. Mit steigender Lewis-Acidität der Borylgruppe werden die Signale nach tieferem Feld verschoben, was auch bei Ferrocenylboranen beobachtet wird. Unterschiede zeigen sich jedoch bei der Betrachtung ihrer $\Delta\delta$ -Werte. Während dieser Wert bei Ferrocenylboranen mit zunehmender Lewis-Acidität der BX₂-Gruppe ansteigt, ist bei den Cymantrenylboranen kein einheitlicher Trend erkennbar. Auch weisen die Tieftemperaturspektren von Cymantrenyl(methyl)-jodboran(II_d) Unterschiede zu denjenigen des Ferrocenyl(methyl)jodborans (Id) auf. Es wird nicht wie bei Id eine Umwandlung eines der Triplets in zwei Signalgruppen, sondern die Veränderung beider Triplets in ein breites Multiple bei -82°C beobachtet, das bei tieferer Temperatur (-92°C) in drei breite Signale übergeht.

¹³C-NMR-Spektren

In Tab. 5 sind die ¹³C-NMR-chem. Verschiebungen aufgeführt. Die Zuordnung für C_{2,5} und C_{3,4} der Ferrocenylborane orientiert sich an den ¹H-NMR-Spektren.

Das Signal für den unsubstituierten Ring wird beim Übergang vom Ferrocen (δ 68.2 ppm) zum Ferrocenyldijodboran um 4.3 ppm nach tieferem Feld verschoben. Hieraus kann auf einen beträchtlichen Abfluss von Elektronendichte aus dem Ring zum Fe-Atom geschlossen werden. Der substituierte Ring ergibt je ein Signal für die 2,5- und 3,4-Position, die sich im Falle des Ferrocenyldijodborans überlagern. Bei den Cymantrenylboranen wird das C₁-Atom ebenso wie bei Ferrocenylboranen nicht gefunden. Mit steigender Lewis-Acidität des Borylsubstituenten werden die C_{2,5} und C_{3,4}-Atome mehr und mehr entschirmt.

TABELLE 5

¹³C-NMR-VERSCHIEBUNGEN (δ, ppm) VON METALLOCYENYLBORANEN (in C₆D₆ gegen TMS)

$\begin{array}{c} \text{X} \\ \diagup \\ \text{R}-\text{B} \\ \diagdown \\ \text{Y} \end{array}$	R = (-C ₅ H ₄)Fe(C ₅ H ₅)				R = (-C ₅ H ₄)Mn(CO) ₃		
	C _{2,5}	C _{3,4}	C ₅ H ₅	Alkyl, Aryl	C ₅ H ₄	CO	
X = Y = F	74.5	74.7	69.1		86.9	93.1	223.2
X = Y = Cl	76.2	77.3	70.9		87.6	91.0	222.4
X = Y = Br	77.4	78.4	71.7		87.6	95.1	222.6
X = Y = J	79.6	79.6	72.5		88.1	96.7	221.6
X = J; Y = CH ₃	77.6	77.6	70.6		(C ₅ H ₅)Mn(CO) ₃		
X = J; Y = C ₆ H ₅	78.0	79.4	71.1	131.0; 134.7	83.0		225.0
X = Y = OC ₂ H ₅	74.7	71.8	68.6	17.7; 59.4	(CH ₃ C ₅ H ₄)Mn(CO) ₃		
X = Y = CH ₃	75.5	75.1	68.3		82.4	102.4	225.7
					82.1		
X = Y = N(CH ₃) ₂	76.0	70.1	68.6	41.3	(CH ₃ C ₅ H ₃ -BJ ₂)Mn(CO) ₃		
X = Y = SCH ₃	74.1	72.3	69.4	43.6	90.0	96.6	221.8
Fe(C ₅ H ₅) ₂	68.2	68.2	68.2		95.8	107.2	

Dabei ist die Tieffeldverschiebung für C_{2,5} grösser als für C_{3,4}. Die Zuordnung der Signale erfolgt wie bei den ¹H-NMR-Spektren. Dass die ¹H- und ¹³C-NMR-chem. Verschiebungen in Korrelation stehen, konnte durch die Aufnahme selektiv ¹H-entkoppelter ¹³C-NMR-Spektren von Dichlor- und Dijodborylcymantrenen festgestellt werden.

¹¹B-NMR-Spektren

In Tab. 6 sind die ¹¹B-NMR-Verschiebungen der Ferrocenyl-, Cymantrenyl- und Phenylborane [13] gegenübergestellt. Aus den Werten ist zu entnehmen,

TABELLE 6

¹¹B-NMR-VERSCHIEBUNGEN (δ, ppm) VON METALLOCYENYLBORANEN (in CS₂, gegen F₃B · OEt₂ext)^b

Substituent	$\begin{array}{c} \text{X} \\ \diagup \\ \text{Fc}-\text{B} \\ \diagdown \\ \text{Y} \end{array}$	Δδ	C ₆ H ₅ -BX ₂ [13]	Δδ	$\begin{array}{c} \text{X} \\ \diagup \\ \text{CH}_3\text{Cy}-\text{B} \\ \diagdown \\ \text{Y} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{X} \\ \diagup \\ \text{Cy}-\text{B} \\ \diagdown \\ \text{Y} \end{array}$
X = F = Y	27.9	-4.1	23.8	-1.3	25.1	24.9
X = Y = Cl	50.5	4.0	54.5	4.3	50.2	50.6
X = Y = Br	46.7	9.4	56.1	11.5	44.6	49.2
X = Y = J	26.1	18.5	44.6	13.3	31.3	31.7
X = J; Y = CH ₃	58.3				60.1	59.6
X = J; Y = C ₆ H ₅	55.0				57.7	57.6
X = Cl; Y = CH ₃	61.9					
X = Br; Y = CH ₃					62.9	
X = Y = CH ₃	71.6				64.8	72.0
X = Y = N(C ₂ H ₅) ₂	35.8					
X = Y = N(CH ₃) ₂	33.3 ^a	-0.9	32.4		30.1	
X = Y = OC ₂ H ₅	29.6				26.0	
X = Y = SCH ₃	63.9	6.3	64.2		60.9	

^a 32.25 (in Substanz) [8]. ^b Posit. δ-Werte geben die Tieffeldverschiebung rel. zum Standard an.

TABELLE 7

ZUORDNUNG DER IR-SCHWINGUNGEN DER FERROCENYLBORANE ($C_5H_5)_2Fe(C_5H_4-R)$)

(s, stark; m, mittelstark; w, schwach; (sh), Schulter; v, sehr; die in Klammern angegebenen Werte entstammen den Phenylboranen [13])

Schwingungsart.	R										
	H	BF ₂	BCl ₂	BBr ₂	BJ ₂	BJC ₆ H ₅	B(CH ₃) ₂	B(SCH ₃) ₂	B(OC ₂ H ₅) ₂	B[N(C ₂ H ₅) ₂]	
C-H-Valenz	3086m	3095m	3095s	3100m	3095w	3095w	3100s	3100m	3100s	3100s	
C-C-Valenz	1408ms	1410(sh)	1411m	1408m	1400w	1415w	1412m	1410w	1410vs	1400m	
C-C-Valenz	1105s	1107s	1106s	1105s	1105m	1100m	1107vs	1105s	1105s	1106vs	
C-H-Def.	1002s	1000s	1000s	1002s	1000s	1006m	1000m	1001s	1002m	1000s	
C-H-Def.	814vs	826s	826s	812s	815(sh)	825(sh)	820s	821s	820s	818s	
asym. Ring-M-Kipp	492vs	495vs	500s	502s	495s	505s	502s	500vs	500s	495vs	
asym. Ring-M-Valenz	478vs	478vs	478vs	478vs	470vs	480s	465vs	480vs	480vs	480vs	
B-C-Valenz	1380s	1380s	1280vs	1282s	1271s	1305m	1375vs	1250(sh)	1270vs	1260vs	
			(1340)	(1240)	(1225)	(1208)	(1230)				
B-C-Def.	1270vs	1270vs	1268vs	1260vs	1285m	1352vs	1240vs			1260vs	
	692s	692s	652vs	644s	635s	650s	650s		692s	690s	
	(646)	(646)	(640)	(607)	(585)						
B-X-Valenz	1338s	1338s	926s	848s	725s	765m	1292vs	900vs	1320vs	1209s	
	(1378)	(1378)	(949)	(864)	(717)						
B-X-Def.	572m	572m	890vs	833vs	690s	742vs	1255vs				
			512m	514s	510s	587w	520m				

dass sowohl Ferrocenyl- als auch Cymantrenyl- das Boratom elektronisch besser absättigen als der Phenylrest. Eine Ausnahme hierzu bilden die Werte der Fluorverbindungen. Die Unterschiede in der chem. Verschiebung sind jedoch nur bei den Metallocenyldijodboranen signifikant.

IR-Spektren

In Tab. 7 sind die IR-Daten von Ferrocenylboranen, Ferrocen und Phenylboranen aufgeführt. Detaillierte Diskussionen [13–15] der IR-Spektren von Metallocenen und Phenylhalogenboranen dienen für die folgende Betrachtung als Grundlage. Die Banden der C_5H_5 -Gruppe und der inneren Schwingungen des Ferrocenmoleküls ändern sich durch die Einführung verschiedener Borylgruppen kaum. Im Vergleich zu den Phenylboranen ist die B–C-Schwingung der Ferrocenylborane in den Bereich höherer Wellenzahlen verschoben. Die Bor–Halogen-Schwingungen zeigen eine Verschiebung vom Fluor- zum Jodderivat, wie sie bereits bei den Phenylboranderivaten festgestellt wurde [13].

Im IR-Spektrum der Cymantrenylborane treten drei CO-Valenzschwingungen auf. Dagegen zeigen Cymantrene zwei Banden (A_1 , E), d.h. die $Mn(CO)_3$ -Gruppe weist die lokale C_{3v} -Symmetrie auf, die auch durch grosse Substituenten am C_5H_4 -Ring nicht wesentlich gestört wird [15]. Im Falle des Cymantrenyldifluorborans (IIf) zeigt sich eine Störung der lokalen C_{3v} -Symmetrie durch eine Verbreiterung der langwelligen CO-Bande, bei IIa, IIb und IIc sind drei Banden deutlich ausgebildet. Die Aufspaltung nimmt von der Fluor- zur Jodverbindung zu, sie ist bei den Methylcymantrenylbor-Verbindungen stärker ausgeprägt.

Massenspektren

Bei den Fragmentierungsprozessen von Metallcarbonyl-Komplexen unterliegt das Molekülion primär dem Verlust von CO-Liganden [16]. Im Cymantren erfolgt die Abspaltung der CO-Liganden stufenweise, bei $C_5H_5Mn(CO)_2L$ ($L \neq CO$) werden meist beide CO-Liganden simultan abgespalten. Das Fragment $C_5H_5Mn^+$ besitzt immer die höchste Intensität.

Bei den Cymantrenylbor-Verbindungen wird dagegen die simultane Abspaltung zweier CO-Gruppen beobachtet. Eine Ausnahme bildet der Donor–Akzeptor-Komplex $CH_3Cy-BJ_2 \cdot S(CH_3)_2$, aus dem eine CO- und die $S(CH_3)_2$ -Gruppe abgespalten wird. Aus den Befunden darf geschlossen werden, dass die CO-

TABELLE 8

CO-SCHWINGUNGSFREQUENZEN DER CYMANTRENYL- UND METHYLCYMANTRENYLBORANE (in cm^{-1})

Verbindung	R = $(CO)_3Mn(CH_3C_5H_3)$	R = $(CO)_3Mn(C_5H_4)$
R–H	2030, 1942	2035, 1949
R–BF ₂	2042, 1958, 1951	2045, 1955
R–BCl ₂	2042, 1963, 1952	2045, 1966, 1960
R–BBr ₂	2042, 1970, 1960	2045, 1970, 1962
R–BJ ₂	2040, 1970, 1960	2045, 1968, 1960
R–BBrCH ₃	2040, 1959, 1949	
R–B(CH ₃) ₂	2035, 1948, 1943	
R–BJC ₆ H ₅	2035, 1948	

TABELLE 9

MASSENSPEKTREN^a DER METALLOCCENYLBORANE

Vorbildung	m/e-Werte (Intensität)
Fe-BF ₂	234 (100) M ⁺ , 186 (98) Cp ₂ Fe ⁺ , 121 (98) CpFe ⁺
Fe-BBz ₂	356 (100) M ⁺ , 291 (8) {M - Cp} ⁺ , 276 (4) {M - Cp - Bz} ⁺ , 186 (78) Cp ₂ Fe ⁺
Fe-Bz ₂	450 (20) M ⁺ , 323 (8) {M - J} ⁺ , 186 (100) Cp ₂ Fe ⁺
Fe-BCHCH ₃	246 (59) M ⁺ , 186 (100) Cp ₂ Fe ⁺ , 121 (74) CpFe ⁺
Fe-BJCH ₃	400 (38) M ⁺ , 273 (6) {M - J} ⁺ , 254 (5) J ₂ , 186 (100) Cp ₂ Fe ⁺ , 121 (20) CpFe ⁺ , 56 (3) Fe ⁺
Fe-B(CH ₃) ₂	226 (78) M ⁺ , 211 (100) {M - CH ₃ } ⁺ , 121 (60) CpFe ⁺
Fe-B(OC ₂ H ₅) ₂	286 (100) M ⁺ , 212 (58) {M - (C ₂ H ₅) ₂ O} ⁺ , 186 (4) Cp ₂ Fe ⁺ , 121 (30) CpFe ⁺ , 45 (10) (C ₂ H ₅) ₂ O ⁺
Fe-B{N(CH ₃) ₂] ₂	284 (73) M ⁺ , 257 (100) {M - C ₂ H ₅ } ⁺ , 241 (10) {M - NC ₂ H ₅ } ⁺ , 186 (68) Cp ₂ Fe ⁺
Cy-BJ ₂	468 (8) M ⁺ , 412 (33) {M - 2 CO} ⁺ , 384 (100) {M - 3 CO} ⁺ , 182 (12) MnJ ⁺ , 128 (10) HJ ⁺ , 127 (4) J ⁺ , 120 (4) CpMn ⁺ , 55 (98) Mn ⁺
CH ₃ Cy-BJ ₂	482 (6) M ⁺ , 426 (25) {M - 2 CO} ⁺ , 398 (100) {M - 3 CO} ⁺ , 182 (11) MnJ ⁺ , 134 (13) CH ₃ C ₅ H ₄ Mn ⁺ , 128 (11) HJ ⁺ , 127 (6) J ⁺ , 55 (84) Mn ⁺
CH ₃ Cy-B(OC ₂ H ₅) ₂	318 (10) M ⁺ , 261 (5) {M - CO - C ₂ H ₅ } ⁺ , 234 (100) {M - 3 CO} ⁺ , 138 (3) CH ₃ CpMn ⁺ , 55 (83) Mn ⁺
CH ₃ Cy-B(SCH ₃) ₂	323 (1) M ⁺ , 266 (5) {M - 2 CO} ⁺ , 238 (88) {M - 3 CO} ⁺ , 223 (25) {M - 3 CO - CH ₃ } ⁺ , 55 (100) Mn ⁺
CH ₃ Cy-BBz ₂ · S(CH ₃) ₂	483 (2) {M - S(CH ₃) ₂ } ⁺ , 454 (1) {M - S(CH ₃) ₂ - CO} ⁺ , 426 (5) {M - S(CH ₃) ₂ - 2 CO} ⁺ , 398 (12) {M - S(CH ₃) ₂ - 3 CO} ⁺ , 182 (4) MnJ ⁺ , 128 (100) HJ ⁺ , 127 (53) J ⁺ , 62 (34) S(CH ₃) ₂ ⁺ , 55 (5) Mn ⁺

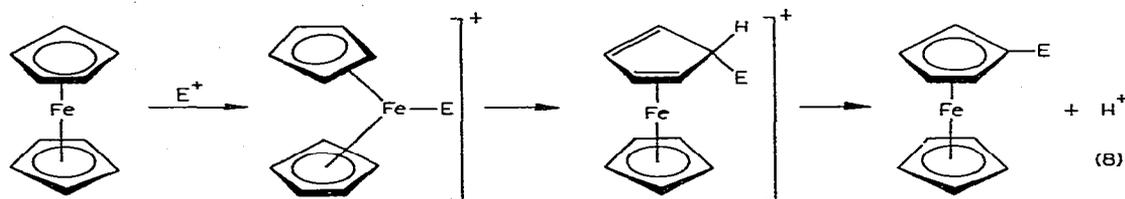
^a Elektronenenergie: 70 eV.

Gruppen in Cymantrenylboranen schwächer als in anderen Cymantren-Verbindungen an das Manganatom gebunden sind.

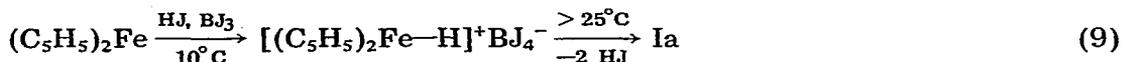
Die im Massenspektrum substituierter Cymantrene häufig beobachtete Übertragung [17] eines Atoms oder einer Gruppe auf das Manganatom wird auch beim Cymantrenylboranen beobachtet (z.B. MnJ^+).

Diskussion

Bei elektrophilen Substitutionen am Ferrocenmolekül wird der primäre Angriff des Elektrophils E am Eisen angenommen. Danach soll die Bildung eines π -Dien-Kations erfolgen, aus dem durch Eliminierung des *exo*-ständigen Protons das substituierte Ferrocen entsteht [18]:



Ein nach diesem Mechanismus durch Wechselwirkung des p_z -Orbitals einer Lewis-Säure BX_3 mit einem besetzten Orbital (e_{2g}) des Eisens zu erwartende Donor-Akzeptor-Verbindung $(C_5H_5)_2Fe \rightarrow BX_3$ wurde unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht erhalten. In siedendem Schwefelkohlenstoff bildet sich mit BJ_3 das tiefrote Ferrocenyldijodboran Ia und Jodwasserstoff, während bei Temperaturen $< 10^\circ C$ neben Ia äquivalente Mengen von gelb-grünem protoniertem Ferrocenium-tetrajodborat nach Gl. 1 anfallen [19]. Letztere Verbindung entsteht aus dem bei der Substitution freigesetzten Jodwasserstoff, Trijodboran und der Lewis-Base Ferrocen, wobei jedoch das Intermediat $[(C_5H_5)_2Fe-H]^+ J^-$ 1H -NMR-spektroskopisch weder in der Reaktionslösung noch bei der Einwirkung von HJ auf Ferrocen nachgewiesen werden konnte. Ebenso wie das aus Ferrocen und $BF_3 \cdot H_2O$ gebildete Kation sollte ein von Jodwasserstoff protoniertes Ferrocen durch ein Dublett für die Ringprotonen sowie ein Hochfeld-Multiplett für $Fe-H$ identifizierbar sein. Das offensichtlich nur in geringer Konzentration vorliegende protonierte Ferrocenium-jodid reagiert mit BJ_3 unter Ausbildung des isolierbaren Ferrocenium-tetrajodborats, das in CS_2 unter Rückflussbedingungen in Ia und zwei Mol HJ übergeht:



Bei einer konkurrierenden Umsetzung von Ferrocen mit einem HJ/BJ_3 -Gemisch bildet sich ausschliesslich $[(C_5H_5)_2Fe-H]^+ BJ_4^-$. Dies lässt den Schluss zu, dass sich die Brönsted-Säure schneller als die Lewis-Säure mit der Lewis-Base Ferrocen umsetzt. Da der Angriff einer Lewis-Säure BX_3 am Eisen sterisch gehindert ist, nehmen wir für die Borylierung des Ferrocens eine Substitution über die *exo*-Position am Ring an. Kürzlich konnten Werner et al. [20] nachweisen, dass eine Addition von D^+ an Nickelocen in *exo*-Stellung erfolgt und somit das Nickelatom bei dieser Reaktion nicht beteiligt sein kann. Eine Protonierung des Cymantrens wie des Methylcymantrens gelingt mit $BF_3 \cdot H_2O/CF_3COOH$ nicht.

Sie ist jedoch realisierbar, wenn mindestens ein CO-Molekül durch einen bessere Donor (z.B. Phosphin) ersetzt wird [21].

Wie die vorliegenden Untersuchungen gezeigt haben, spielt die Lewis-Acidität des Halogenborans für die direkte Borylierung von Metallocenen eine entscheidende Rolle. Die starken Lewis-Säuren wie BJ_3 und BBr_3 reagieren in guten Ausbeuten zu den entsprechenden Metallocenylboranen ab. Bei 0°C tritt kaum Reaktion zwischen BCl_3 und Ferrocen [8] ein. Wir fanden jedoch, dass diese Umsetzung unter Rückflussbedingungen glatt zum Ferrocenyldichlorboran führt. Wie Kotz und Post [8] schon feststellten, setzt sich die schwache Lewis-Säure BF_3 nicht mit Ferrocen um. Die Darstellung des gelben Ferrocenyldifluorborans gelingt durch Halogenaustausch aus Id und AsF_3 , ebenso ist die entsprechende Cymantrenverbindung zugänglich.

Da der Akzeptorcharakter der Dihalogenborylgruppe mit steigendem Atomgewicht des Halogens zunimmt, werden auch entsprechende Veränderungen in den spektroskopischen Eigenschaften der Metallocenylborane angetroffen. Bei einer vergleichenden Betrachtung der $^1\text{H-NMR}$ -chem. Verschiebungen für die 2,5- und 3,4-Protonen des borylierten Cyclopentadienylringes in den Ferrocenyl- und Cymantrenylhalogenboranen fällt der unterschiedliche Einfluss der FeC_5H_5 - und der $\text{Mn}(\text{CO})_3$ -Gruppe auf. In Fig. 1 sind die δ -Werte schematisch dargestellt. Aufgrund der Position der Signale zeigt die Dijodborylgruppe den stärksten intramolekularen Akzeptoreffekt bei beiden Metallocenylboranen. Während bei Fc-BX_2 -Verbindungen die Lage der Hochfeld-Pseudotriplets nahezu konstant ist, erkennt man bei Cy-BX_2 einen steten Gang beider Signalgruppen. Die Zuordnung der Signale konnte bei den Ferrocenylboranen mithilfe von Tieftemperatur-Untersuchungen getroffen werden. In den Ferrocenyl(organyl)halogenboranen tritt beim Abkühlen der Lösungen ein Einfrieren der Rotation der Borylgruppe um die B-C-Bindung auf, was durch den Übergang des Hochfeld-Pseudotriplets in zwei Signale zum Ausdruck kommt. Die in der Tab. 4 aufgeführten ΔG^\ddagger -Werte lassen den Einfluss der Halogene in der Organylhalogenborylgruppe auf die Ausbildung einer (B-C) π -Bindung erkennen.

Aus den $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Befunden folgt, dass die elektronische Wirkung des Halogenboryl-Substituenten sich insbesondere in der chem. Verschiebung der 3,4-Protonen manifestiert. Im Gegensatz zu den Phenylhalogen-

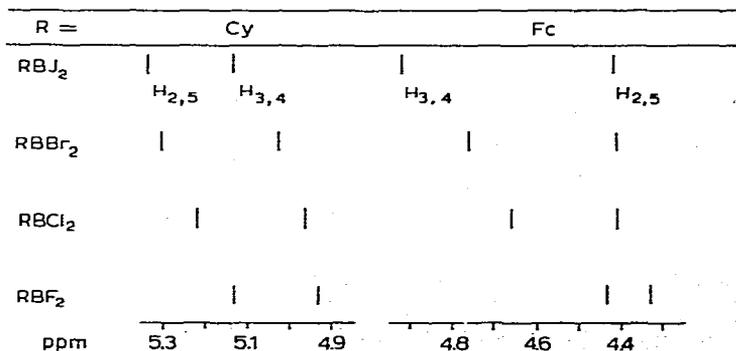


Fig. 1. Schematische Darstellung der Protonensignale von Metallocenyldihalogenboranen.

boranen werden bei den Ferrocenylhalogenboranen die α -ständigen Protonen nur schwach entschirmt. Wie die Fig. 1 zeigt, beeinflusst die BX_2 -Gruppe die 1H -NMR-chem. Verschiebung in Ferrocenyl- und Cymantrenylboranen unterschiedlich, da in den Cymantrenylboranen die α -Position durch den Akzeptoreffekt des Borylsubstituenten stärker entschirmt wird. Dies geht aus den Spektren der Methylcymantrenylborane hervor, die drei mehr oder weniger deutlich getrennte Signalgruppen (ABX -System) aufweisen (s. Tab. 3). Die Protonen von H_A (H_5) und H_B (H_4) ergeben je ein Pseudotriplett, wie es bei den Cymantrenylboranen für die 2,5- und 3,4-Protonen erscheint. H_X (H_2) wird durch die CH_3 -Gruppe in 3-Stellung im Vergleich zu H_A abgeschirmt; durch die geringe Strukturierung des Multipletts ist H_X eindeutig zuzuordnen. Die Signale für die zur Borylgruppe α -ständigen Protonen (H_A , H_X) liegen bei tieferem, das für das H_B bei höherem Feld. Die geringen Unterschiede in der chem. Verschiebung der Methylgruppe in den Methylcymantrenylboranen (s. Tab. 3) von maximal 0.15 ppm im Vergleich zum Methylcymantren zeigen, dass der Methylsubstituent nicht in α -Stellung zur Borylgruppe steht. Aus sterischen Gründen erscheint eine Borylierung des Methylcymantrens durch das voluminöse Trijodboran in α -Stellung zur Methylgruppe auch wenig wahrscheinlich, zumal bei Umsetzungen von Toluol mit BJ_3 ein *ortho*-substituiertes Tolyldijodboran nicht erhalten wird [22]. Die unterschiedlichen elektronischen Wechselwirkungen bei den hier beschriebenen Metallocenylhalogenboranen kommen auch in den ^{13}C -NMR-Spektren zum Ausdruck (schematisch in Fig. 2 dargestellt). Die $\Delta\delta$ -Werte sind wesentlich grösser in den Cymantrenyl- als Ferrocenylboranen, was auf die Anwesenheit des zweiten, elektronenliefernden C_5H_5 -Ringes in Ferrocenylboranen zurückzuführen ist. Die Entschirmung dieses Ringes wird durch die Tieffeldverschiebung des Signals in Abhängigkeit vom Halogen reflektiert.

Erwartungsgemäss wird bei den borständigen Substituenten $X = Y = CH_3$, OC_2H_5 , SCH_3 , $N(CH_3)_2$ und F aufgrund der geringen Akzeptoreigenschaften der Borylgruppe das C_5H_5 -Signal der Ferrocenylborane nur geringfügig im Vergleich zu Ferrocen verschoben. Relativ grosse $\Delta\delta$ -Werte treten für die 2,5- und 3,4-Kohlenstoffatome bei $X = Y = OC_2H_5$, SCH_3 und $N(CH_3)_2$ auf, die vermutlich durch einen induktiven Donoreffekt dieser Borylgruppen auf den C_5H_4 -Ring hervorgerufen werden. Da der π -Akzeptoreffekt sich in 3,4-Position und im C_5H_5 -Ring am stärksten auswirkt, ist für eine σ -Donor-Wirkung der Borylgruppe eine Abschirmung der 3,4- und eine Entschirmung der 2,5-Position zu erwarten, wie sie bei Alkylferrocen gefunden wird [23,24]. Zur Absicherung der

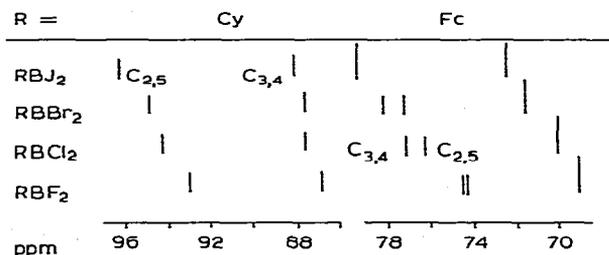


Fig. 2. Schematische Darstellung der ^{13}C -Verschiebungen von Metallocenyldihalogenboranen.

^{13}C -Zuordnungen in diesen Ferrocenylboranen sind jedoch weitere Untersuchungen notwendig.

Durch die Anwesenheit einer C-ständigen Methylgruppe im $\text{CH}_3\text{Cy}-\text{BJ}_2$ gelingt die Zuordnung der gefundenen Signale (s. Tab. 5). Im Vergleich zu Methylcymantren wird eine Tieffeldverschiebung der Signale (C_1 wird nicht gefunden) beobachtet, die sich in 2,5-Stellung zur Borylgruppe am stärksten auswirkt.

Entsprechend dem Akzeptor-Charakter der Borylgruppe in $\text{Cy}-\text{BX}_2$ wird auch die Lage des ^{13}C -Signals für die CO-Gruppen beeinflusst. Das Signal erscheint wegen der Kopplung mit dem Kernspin des Manganatoms von $I = 5/2$ als breites Multiplett. Mit steigender Lewis-Acidität der Borylgruppe geht eine Schwächung der Metall-CO-Bindung einher, was sich in einer stärkeren Abschirmung des ^{13}C -Kernes durch den Sauerstoff bemerkbar macht. Die elektronische Veränderung an den CO-Liganden durch die Borylgruppe wird auch in der Lage der $\nu(\text{CO})$ -Banden im Infrarot-Spektrum sichtbar. Im allgemeinen tritt bei Substituenten mit Elektronendonorcharakter eine geringe langwellige, bei Akzeptoren wie den Cymantrenylcarbenium-Ionen $\text{Cy}-\text{CR}_2^+$ eine kurzwellige Verschiebung auf. So wird beim Übergang vom Carbinol $\text{Cy}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ zum Carbenium-Ion $\text{Cy}-\text{C}(\text{CH}_3)_2^+$ ein Ansteigen von $\nu(\text{CO})$ 2030 nach 2082 cm^{-1} für die A_1 -Schwingung beobachtet [25].

Die $\text{Cy}-\text{BR}_2$ -Verbindungen sind zwar isoelektronisch mit den Carbenium-Ionen CyCR_2^+ , sie weisen jedoch nicht die starke Erhöhung der Wellenzahlen auf. Im Vergleich zu Cymantren wird ein $\Delta\nu(\text{CO})$ von 10 cm^{-1} für die Cymantrenylhalogenborane gefunden (s. Tab. 8).

Bisher haben wir nur den elektronischen Einfluss der Borylgruppe auf den Metallocenylrest anhand der ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten analysiert. Mithilfe der ^{11}B -NMR-Spektroskopie ist es möglich, die elektronischen Veränderungen am Boratom zu untersuchen und die am Kern vorhandene relative Elektronendichte zu bestimmen. Nach einem Ansatz von Good und Ritter [26], der von Nöth und Vahrenkamp [27] erweitert wurde, setzt sich die chem. Verschiebung von Borverbindungen aus drei Anteilen zusammen. Einmal ist das der Elektronenzug des Substituenten, d.h. die Polarität der σ -Bindung (δ_σ), zum anderen der Beitrag, den freie Elektronenpaare des Substituenten liefern (δ_π) und schliesslich sind das Nachbargruppeneffekte (δ_N). Auf diese Weise gelangt man zu folgender Formel:

$$\delta = \delta_\sigma + \delta_\pi + \delta_N$$

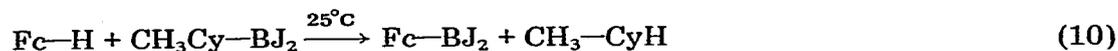
Im Vergleich von Cymantrenyl- mit Ferrocenyl- und Phenylboranen ist der Beitrag δ_σ in erster Näherung vernachlässigbar, da das Boratom immer an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, das Bestandteil eines aromatischen Ringes ist. Auch δ_N kann entfallen, da immer nur Verbindungen verglichen werden, die die gleichen Substituenten tragen. Als bestimmende Komponente für die Grösse der Verschiebung bleibt nur noch δ_π . Das heisst, ein Vergleich der ^{11}B -NMR-Werte dieser drei Systeme liefert eine Aussage über die Fähigkeit der Aromaten, π -Elektronen in das p_z -Orbital des Bors zur Rückbindung zur Verfügung zu stellen [27].

In Tabelle 6 sind die Verschiebungswerte von Cymantrenyl- Ferrocenyl- und Phenylboranen gegenübergestellt. Die $\Delta\delta$ -Werte sind auf die Phenylborane bezo-

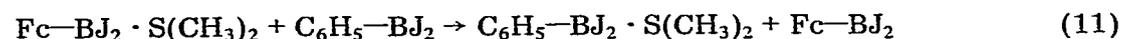
gen. Verminderte Abschirmung im Vergleich zu den Phenylboranverbindungen ist mit negativem, verstärkte Abschirmung mit positivem Vorzeichen angegeben. Aus diesen Werten ist zu ersehen, dass sowohl der Ferrocenyl- als auch der Cymantrenylrest das Boratom besser absättigen als der Phenylrest.

Die Unterschiede in der Verschiebung zwischen Ferrocenyl- und Cymantrenylboranen sind gering. Insgesamt sättigt aber der Ferrocenylrest das Boratom besser ab als der Cymantrenylrest, weil der Ferrocenylrest einen Teil der abgeflossenen Elektronendichte aus dem π -System des zweiten Ringes ausgleichen kann.

Dass die B—C-Bindung in Ferrocenylboranen thermodynamisch günstiger sein muss als diejenige in Cymantrenylboranen, zeigt folgende, schon bei Raumtemperatur quantitativ verlaufende Umsetzung:



Einen chemischen Beweis für die reduzierte Lewis-Acidität des Bors in Fc—BX₂ im Vergleich zu C₆H₅—BX₂ liefert die Umsetzung des hellbraunen Ferrocenyldijodboran-dimethylsulfan-Addukts mit Phenyldijodboran, die zur Freisetzung von tiefrotem Ferrocenyldijodboran führt:



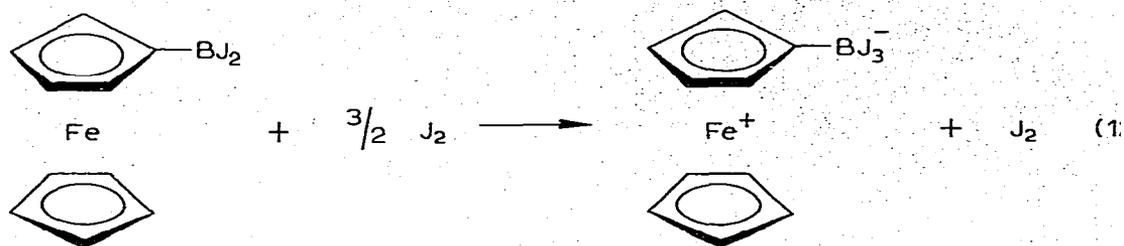
Dieses Ergebnis steht im Einklang mit ¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen von Kotz und Post [8] am THF-Addukt von Fc—BCl₂ und C₆H₅—BCl₂. Sie fanden, dass die relative Lewis-Acidität von Fc—BCl₂ 55%, die von Phenyldichlorboran 65% beträgt, jeweils bezogen auf BCl₃ (100%).

Der durch eine Adduktbildung reduzierte Akzeptorcharakter der Borylgruppe zeigt sich auch im ¹H-NMR-Spektrum von Fc—BJ₂ · S(CH₃)₂, das ein Singulett bei 4.30 für die Protonen in 2,5- und 3,4-Stellung sowie ein Signal für den C₅H₅-Ring bei 4.20 und für die CH₃-Gruppe bei 2.30 ppm aufweist.

Eine typische Reaktion der Metallocene ist ihre Oxidation zu Kationen durch Abgabe eines oder mehrerer Elektronen, die durch Elektrolyse, Photolyse sowie durch anorganische und organische Oxidationsmittel erfolgen kann [28].

So führt die Umsetzung von Ferrocen mit überschüssigem Jod zu (C₅H₅)₂-Fe⁺J₃⁻; nach Gunduz et al. [29] soll zunächst (C₅H₅)₂FeJ₄ entstehen, welches in Lösung bzw. durch Sublimation in (C₅H₅)₂FeJ₃ übergeht. Zwischen den Reduktionspotentialen substituierter Ferrocene und den elektronenziehenden Eigenschaften ihrer Substituenten besteht eine direkte Beziehung [8]. Wie chronopotentiometrische Studien über die Oxidation von Ferrocen, Ruthenocen, Osmocen und einige ihrer Derivative zeigen [30,31], stabilisieren elektronenziehende Substituenten an beiden Ringen das Metallatom gegenüber Oxidation.

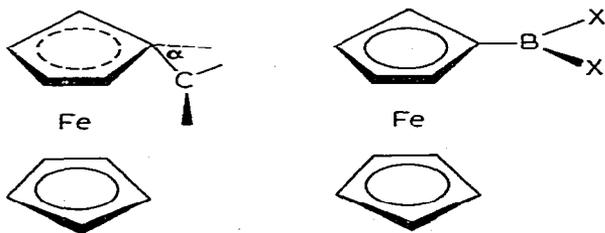
Dijodborylferrocen wird trotz des starken Akzeptoreffekts der BJ₂-Gruppe von Jod oxidiert, wobei nicht das Trijodid, sondern ein inneres Salz entsteht. Bei Anwesenheit von Ferrocen bildet sich infolge des grösseren Reduktionspotentials (C₅H₅)₂Fe⁺BJ₃⁻ (Gl. 12). Deshalb eignet sich Ferrocen vorzüglich, das in der Redoxumsetzung von Fc—BJ₂ mit (CH₃S)₂ nach Gl. 6 freigesetzte Jod abzufangen. Im Gegensatz zu Fc—BJ₂ reagiert Fc(BJ₂)₂ [7] nicht mehr mit Jod, da zwei BJ₂-Gruppen am Ferrocen das Reduktionspotential stark absenken.



Diese chemischen und spektroskopischen Befunde lassen die elektronische Wechselwirkung zwischen Metallocenyl- und Borylgruppe in Abhängigkeit der Lewis-Acidität erkennen. Aus Mössbauer-Untersuchungen [1] an den Ferrocenyl-dihalogenboranen Fc-BX_2 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) folgt, dass eine Abnahme der Quadrupolaufspaltung ΔE^Q mit zunehmender Lewis-Acidität einhergeht. Die Isomerieverschiebung δ_{IS} ändert sich nicht, was eine konstante effektive Ladungsdichte am Fe-Atom anzeigt. Mit zunehmender Lewis-Acidität der BX_2 -Gruppe fließen $3d$ -Elektronen aus den besetzten e_{2g} -Orbitalen ($d_{x^2-y^2}, d_{xy}$) vom Metall zum Ligand ab. Dieser Ladungsabfluss muss wegen der Konstanz der Isomerieverschiebung durch einen Elektronenzufluss vom Liganden zum Eisen in die e_{1g} -Orbitale (d_{xz}, d_{yz}) näherungsweise kompensiert werden.

Metallocenylborane sind isoelektronisch mit Metallocenylcarbenium-Ionen, deren Struktur und Bindungsverhältnisse Gegenstand zahlreicher Untersuchungen sind. Insbesondere sind für die thermodynamische Stabilität der α -Ferrocenylcarbenium-Ionen mehrere Strukturmodelle diskutiert worden [32,33]. Gleiter und Seeger [34] haben aufgrund einer iterativ erweiterten Hückelrechnung eine Struktur vorgeschlagen, in der die Hälfte der positiven Ladung auf dem Eisen, die andere über die elf Kohlenstoff-Atome gleichmässig verteilt ist.

Der Fulven-Ligand ist abgeknickt, so dass der *exo*-cyclische Kohlenstoff aus der Ringebene in Richtung auf das Eisenatom verlagert ist. Die nichtplanare Geometrie des $\text{C}_5\text{H}_4\text{-CR}_2$ -Liganden konnte inzwischen durch Röntgenstrukturuntersuchungen am Diferrocenylmethylum-tetrafluorborat ($\alpha = 19.9^\circ$) sowie am Ferrocenylcyclopropenylum-tetrafluorborat ($\alpha = 14.6^\circ$) bestätigt werden [35,36]. Der Fe-C_{exo} -Abstand von 2.71 Å spricht gegen die postulierte Wechselwirkung [32] zwischen den d -Elektronen des Eisens und dem *exo*-cyclischen Kohlenstoff, dessen sp^2 -Charakter aus ^{13}C -Untersuchungen [37] hervorgeht.



Beim Übergang von Ferrocenylcarbinolen zu den entsprechenden Ferrocenylcarbenium-Ionen treten beträchtliche Tieffeldverschiebungen ($\Delta\delta$ -Werte $\text{C}_{2,5}$: 11–17; $\text{C}_{3,4}$: 27–28 ppm) auf, die durch die unsymmetrische Elektronenverteilung um das Eisen und die dadurch bedingten, unterschiedlichen magnetischen Anisotropie-Effekte an $\text{C}_{2,5}$ und $\text{C}_{3,4}$ hervorgerufen werden könnten [23]. In

der Reihe der Ferrocenylcarbinole wird nur ein geringer Unterschied in der chem. Verschiebung für $C_{2,5}$ und $C_{3,4}$ gefunden: $\Delta\delta = 1-2$ ppm, während Ferrocenylcarbenium-Ionen 10–18 ppm aufweisen. Ferrocenylborane zeigen mit Ausnahme des Dimethylamino-Derivates nur kleine $\Delta\delta$ -Werte (1–3 ppm). Hier liegt der Schluss nahe, dass in Ferrocenylboranen wohl kaum die Struktur- und Bildungsverhältnisse wie in den Ferrocenylcarbenium-Ionen vorliegen können. Wie oben schon ausgeführt, unterscheiden sich Ferrocenyl- und Cymantrenylborane beträchtlich in ihren 1H - und ^{13}C -NMR-Daten, was als eine Folge der unterschiedlichen Gruppen (C_5H_5Fe gegenüber $Mn(CO)_3$) angesehen werden muss.

Insgesamt sprechen die spektroskopischen Befunde für das Vorliegen eines ebenen Cyclopentadienylboran-Liganden in den Metallocenylboranen.

Beschreibung der Versuche

Die Versuche wurden unter nachgereinigtem, getrocknetem Stickstoff durchgeführt, die Lösungsmittel waren über Molekularsieben getrocknet.

Die Protonenresonanzspektren sind, wenn nicht anders angegeben, in Schwefelkohlenstoff gegen Tetramethylsilan als int. Standard an den Geräten Varian T-60 und XL-100, die ^{11}B -NMR-Spektren (in CS_2) an den Geräten Varian XL-100 und Varian HA-100 aufgenommen. Als Standard diente externes BF_3 -Ätherat.

Für die Aufnahme der ^{13}C -Resonanzspektren, sowie für die selektiv entkoppelten ^{13}C -Spektren dienten die Geräte Varian CFT-20 bzw. XL-100. Die Verschiebungen sind gegen internes Tetramethylsilan als Standard angegeben. Die Infrarotspektren wurden in KBr-Küvetten in n-Hexan als Lösungsmittel an dem Gerät Perkin-Elmer 457 aufgenommen.

Die Massenspektren sind mit den Geräten CH4 und CH7 der Fa. MAT Bremen aufgenommen worden.

Zur Darstellung der Ausgangsverbindungen wurden die in der Literatur angegebenen Vorschriften benutzt: BJ_3 [38], $C_6H_5BJ_2$ [39], CH_3BJ_2 [40], $C_5H_5Mn(CO)_3$ [41], AsF_3 [42].

Cymantrenyldijodboran, $(OC)_3Mn(C_5H_4-BJ_2)$ (IIa)

Eine Lösung von 9.86 g BJ_3 (25.2 mMol) und 5.14 g $(OC)_3Mn(C_5H_5)$ (25.2 mMol) in 40 ml CS_2 wurde 12 h am Rückfluss erhitzt, wobei unter HJ-Entwicklung eine rotbraune Lösung entstand. Nach Abfiltrieren eines braunen Niederschlages und Abziehen des Lösungsmittels wurden 8.77 g (74.4%) durch Destillation bei $86^\circ C/0.05$ mmHg als Flüssigkeit erhalten, die zu orangen Kristallen erstarrte, Schmp. $64-66^\circ C$ (aus Hexan).

Analog wurden die in Tab. 1 aufgeführten Metallocenyldihalogenborane und Metallocenyl(organyl)jodborane durch direkte Borylierung des Ferrocens, Cymantrens und Methylcymantrens dargestellt. Tab. 1. enthält die Reaktionsbedingungen, Tab. 10 die Analysenwerte und physikalischen Daten der Verbindungen. Da sich die Ferrocenyldijodborane Ia, Id und Ie teilweise bei der Destillation zersetzen, wurden sie nach Abfiltrieren unlöslicher, dunkler Reaktionsprodukte durch Ausfrieren isoliert [7].

Ferrocenyldifluorboran, $(C_5H_5)Fe(C_5H_4-BF_2)$ (If)

Zu 2.0 g Ic (7.5 mMol) in 50 ml Pentan wurden 0.6 g AsF_3 (5.0 mMol) in 10

TABELLE 10
ANALYSENWERTE UND PHYSIK. DATEN DER METALLOCCENYLBORANE (gef. ber.)

Verbindung	Mol.-Gew.	C	H	Hal./N	Sdp. (°C/mmHg)	Schmp. (°C)	Farbe
Fe-BJ ₂	26.71		2.35	56.30	^a	80-82	dunkelrot
C ₁₀ H ₉ BF ₂ Fe ₂	(449.7)	(26.71)	(2.03)	(56.45)			
Fe-BBr ₂	33.01		2.49	44.50	105/0.1 ^b	67-69	dunkelrot
C ₁₀ H ₉ BBr ₂ Fe	(355.7)	(33.77)	(2.55)	(44.93)			
Fe-BCl ₂	45.28		3.48	26.00	88-91/0.1	32-33	rot
C ₁₀ H ₉ BCl ₂ Fe	(266.7)	(45.02)	(3.40)	(26.58)			
Fe-BF ₂						22-24	gelb
C ₁₀ H ₉ BF ₂ Fe	(233.8)						
Fe-BJCH ₃	40.23		3.99	37.40	^a	45-47	dunkelrot
C ₁₁ H ₁₂ BF ₂ FeJ	(337.8)	(30.11)	(3.58)	(37.57)			
Fe-BJC ₆ H ₅	49.74		3.77	31.00	^a	74-76	dunkelrot
C ₁₆ H ₁₄ BF ₂ FeJ	(399.9)	(48.06)	(3.53)	(31.74)			
Fe-BBrCH ₃	46.73		4.29	27.60	84-86/0.1	34-36	rotbraun
C ₁₁ H ₁₂ BBrFe	(45.44)		(4.16)	(27.48)			
Fe-BClCH ₃	52.49		4.60	13.90	62-64/0.1		rotbraun
C ₁₁ H ₁₂ BClFe	(53.63)		(4.91)	(14.39)			
Fe-B(CH ₃) ₂	67.78		6.24		80-81/0.1	35-40	dunkelbraun
C ₁₂ H ₁₅ BF ₂ Fe	(225.9)	(63.80)	(6.69)				
Fe-B(SCH ₃) ₂	47.69		4.70		103-105/0.1		rotbraun
C ₁₂ H ₁₅ BFeS ₂	(290.0)	(49.69)	(5.21)				
Fe-BBrOC ₂ H ₅	43.34		4.26	24.30	58-60/0.1		dunkelrot
C ₁₂ H ₁₄ BBrFeO	(320.8)	(44.92)	(4.39)	(24.90)			
Fe-B(OC ₂ H ₅) ₂	58.71		6.95		63/0.1	30-32	rotbraun

$C_{14}H_{19}BF_6O$	(58.80)	(6.57)	8,49	120-126/0.1	gelbbraun
$Fe-B[N(C_2H_5)_2]_2$	64.02	8.55	(8.25)		
$C_{18}H_{29}BF_6N$	(63.54)	(8.59)	9,77	106-111/0.1	gelbbraun
$Fe-B[N(CH_3)_2]^a$	60.36	7.87	(9.86)		
$C_{14}H_{21}BF_6N$	(59.21)	(7.45)		86/0.05	orange
$Cy-Bj_2$	23.04	1.46		64-66	
$C_8H_4Bj_2MnO_3$	(20.53)	(0.86)		68/0.03	gelb
$Cy-BBr_2$	27.75	2.13		34-36	
$C_8H_4BBr_2MnO_3$	(25.69)	(1.08)		42/0.015	hellgelb
$Cy-BCl_2$	34.81	1.44		28/0.015	hellgelb
$C_8H_4BCl_2MnO_3$	(33.72)	(1.41)		35/0.015	gelb
$Cy-BF_2$	38.87	1.62		74/0.005	orange
$C_8H_4BF_2MnO_3$	(38.13)	(1.60)		64/0.002	gelb
$Cy-B(CH_3)_2$	49.94	4.00		40-42/0.015	hellgelb
$C_{10}H_{10}BMnO_3$	(49.23)	(4.13)		29-30/0.03	hellgelb
CH_3Cy-Bj_2	24.01	1.74		59/0.05	gelb
$C_9H_6Bj_2MnO_3$	(22.34)	(1.25)		60/0.06	gelb
$C_9H_6BBr_2MnO_3$	29.12	2.64		101-103/0.05	orange
$CH_3Cy-BCl_2$	(27.86)	(1.56)			
$C_9H_6BCl_2MnO_3$	36.95	2.34			
CH_3Cy-BF_2	(36.15)	(2.02)			
$C_9H_6BF_2MnO_3$	41.31	2.46			
$CH_3Cy-B[N(CH_3)_2]_2$	(40.64)	(2.27)	8,74		
$C_{13}H_{18}MnNO_3$	49.35	5.44	(8.86)		
$CH_3Cy-B(OC_2H_5)_2$	(49.41)	(5.74)			
$C_{13}H_{16}MnNO_5$	48.89	5.02			
$CH_3Cy-B(SCH_3)_2$	(49.10)	(5.07)			
$C_{11}H_{12}BMnO_3S_2$	40.82	3.81			
	(41.03)	(3.76)			

^a Erstmals dargestellt von Kotz und Post [8].

TABELLE II

ANALYSENWERTE UND PHYSIK. DATEN DER DONOR-AKZEPTOR-VERBINDUNGEN (Gef. (Ber.))

Verbindung	Mol.-Gew.	C	H	N/S	Hal.	Schmp. (°C)	Ausbeute (%)
Fe-BF ₂ · Py	(312.9)	55.21 (57.57)	4.45 (4.50)	4.21 (4.47)		118	93
C ₁₅ H ₁₄ BF ₂ FeN		52.34	3.99	3.98		162-165	91
Fe-BCl ₂ · Py ^a	(345.9)	(52.09)	(4.08)	(4.05)			
C ₁₅ H ₁₄ BCl ₂ FeN		31.13	3.25	3.59	47.20	166-168	85
Fe-BJ ₂ · Py	(528.8)	(34.07)	(2.67)	(2.65)	(48.00)	113-115	53
C ₁₅ H ₁₄ FeJ ₂ N		67.80	6.70	4.50			
Fe-B(CH ₃) ₂ · Py	(305.0)	(66.94)	(6.61)	(4.59)			
C ₁₇ H ₂₀ BFeN		47.02	2.73	4.13		94-96	86
Cy-BF ₂ · Py	(331.0)	(47.18)	(2.74)	(4.23)			
C ₁₃ H ₉ BF ₂ MnNO ₃		42.88	2.36	3.78	19.50	84-86	79
Cy-BCl ₂ · Py	(354.8)	(42.90)	(2.49)	(3.85)	(19.48)		
C ₁₃ H ₉ BCl ₂ MnNO ₃		34.73	2.00	3.22	35.20	106-107	92
Cy-BBr ₂ · Py	(452.8)	(34.48)	(2.00)	(3.09)	(35.20)		
C ₁₃ H ₉ BBBr ₂ MnNO ₃		27.93	1.83	2.58	45.50	180-184	96
Cy-BJ ₂ · Py	(547.8)	(28.50)	(1.66)	(2.56)	(46.33)		
C ₁₃ H ₉ BJ ₂ MnNO ₃		47.41	3.27	3.96			
CH ₃ Cy-BF ₂ · Py	(345.0)	(48.74)	(3.21)	(4.06)			
C ₁₄ H ₁₁ BF ₂ MnNO ₃		44.52	2.69	3.48	19.70	119-121	83
CH ₃ Cy-BCl ₂ · Py	(377.9)	(44.48)	(2.93)	(3.71)	(18.76)		
C ₁₄ H ₁₁ BCl ₂ MnNO ₃		56.72	4.77	4.55			
CH ₃ Cy-B(CH ₃) ₂ · Py	(337.1)	(57.02)	(5.08)	(4.16)			
C ₁₆ H ₁₇ BmMnNO ₃		28.29	3.01	6.10	49.00	145-148	82
Fe-BJ ₂ · S(CH ₃) ₂	(511.8)	(28.16)	(2.95)	(6.20)	(49.59)		
C ₁₂ H ₁₃ BFeJ ₂ S		37.16	2.45		17.55		
CH ₃ Cy-BCl ₂ · S(CH ₃) ₂	(360.3)	(36.61)	(3.36)		(19.65)		
C ₁₁ H ₁₂ BCl ₂ MnO ₃ S		28.73	2.28		36.52	126	84
CH ₃ Cy-BBr ₂ · S(CH ₃) ₂	(449.8)	(29.37)	(2.96)		(35.53)		
C ₁₁ H ₁₂ BBBr ₂ MnO ₃ S		23.34	2.20	5.43	43.30	160-162	76
CH ₃ Cy-BJ ₂ · S(CH ₃) ₂	(543.8)	(24.25)	(2.22)	(5.89)	(46.59)		
C ₁₁ H ₁₂ BJ ₂ MnO ₃ S		32.22	3.07		29.80	81-83	91
CH ₃ Cy-BJCH ₃ · S(CH ₃) ₂	(411.9)	(33.36)	(3.50)		(29.43)		
C ₁₂ H ₁₅ BJMnO ₃ S							

^a Erstmals dargestellt von Koltz und Post [8].

ml Pentan unter Eiskühlung getropft. Die rote Lösung färbte sich gelb und ein grün-schwarzer Niederschlag fiel aus. Es wurde 12 h gerührt und nach Abfiltrieren 1.5 g If (86%) als gelbe Flüssigkeit bei 45–48°C/0.1 mmHg destilliert, Schmp. 22–24°C. Analog wurden die Cymantrenylfluorborane IIf und IIIIf sowie die entsprechenden Chlorverbindungen IIc und IIIc durch Umsetzung mit AsCl₃ erhalten (Tab. 2).

Methylcymantrenyl(methyl)bromboran, (OC)₃Mn(CH₃C₅H₃–B(CH₃)Br) (IIIg)

Zu 2.9 g Ib (7.3 mMol) wurden 1.3 g Sn(CH₃)₄ (7.3 mMol) addiert, 1 h bei 60°C gerührt und nach Abziehen von (CH₃)₃SnBr 2.2 g IIIg (76%) bei 54°C/0.02 mmHg destilliert. Bei der Verwendung von zwei Mol Sn(CH₃)₄ entstehen die entsprechenden Metallocenyl(dimethyl)borane: Ii, Iii, IIIi.

Ferrocenyl-bis(äthoxy)boran, (C₅H₅)Fe(C₅H₄–B(OC₂H₅)₂) (Ik)

Eine Lösung von 4.1 g Ia (9.0 mMol) in 50 ml CS₂ wurde mit 9 ml Diäthyläther versetzt und 2 h am Rückfluss erhitzt. Nach Abziehen der flüchtigen Anteile destillierten 2.0 g Ik (78%) bei 63°C/0.1 mmHg. Schmp. 30.5–32°C (aus CS₂). Ebenso gelingt die Synthese von IIIk und Ij.

Ferrocenyl-bis(methylthio)boran, (C₅H₅)Fe(C₅H₄–B(SCH₃)₂) (Il)

Unter Eiskühlung wurden 0.35 g (CH₃S)₂ (3.7 mMol) in 25 ml CS₂ zu einer Lösung von 1.7 g Ia (3.7 mMol) und 0.5 g Ferrocen (2.5 mMol) in 40 ml CS₂ addiert. Die Reaktionslösung färbte sich braunrot. Nach Abtrennen von schwarzen (C₅H₅)₂FeJ₃ (1.2 g, 73%, Schmp. 172°C. Zers.) und Abziehen des Lösungsmittels destillierten 0.8 g Il (75%).

Methylcymantrenyl-bis(dimethylamino)boran, (OC)₃Mn(CH₃C₅H₃–B[N(CH₃)₂]₂) (IIIIm)

In eine Lösung von 4.3 g IIIa (9.8 mMol) in 70 ml C₆H₆ wurde unter Kühlung 3 h langsam Dimethylamin eingeleitet. Nach Abtrennen von 2.6 g (CH₃)₂NH₂J (69%) wurden 1.1 g IIIIm (31%) bei 59°C/0.05 mmHg als gelbe Flüssigkeit destilliert. Analog konnten Im und In dargestellt werden.

Umsetzung von Ia mit Jod

Zu 1.35 g Ia (3.4 mMol) in 30 ml CS₂ wurden 1.3 g Jod (10.3 mMol) in 20 ml CS₂ addiert. Die Reaktionslösung färbte sich dunkel, es fiel ein schwarzer Niederschlag aus, der abgetrennt und getrocknet wurde: 1.5 g (77%), Schmp. 139°C Zers. (Gef.: C, 20.05; H, 1.89; J, 66.2. C₁₀H₉BFeJ₃ ber.: C, 20.83; H, 1.57; J, 66.03%; Mol.-Gew. 576.6).

Umsetzung von Ia mit Methanol

Zu 4.7 g Ia (10.4 mMol) in 50 ml CS₂ wurden 0.67 g CH₃OH (20.8 mMol) getropft und 8 h am Rückfluss erhitzt. Danach wurden 0.8 g grüner Rückstand abgetrennt und 1.8 g Ferrocen (93%) durch Sublimation bei 100°C/0.1 mmHg isoliert.

Ferrocenyldijodboran-dimethylsulfan, (C₅H₅)Fe(C₅H₄–BJ₂ · S(CH₃)₂)

Zu 1.6 g Ia (3.6 mMol) in 30 ml CS₂ wurden 0.2 g (CH₃S)₂ (3.6 mMol) in 5

ml CS₂ addiert, wobei ein hellbrauner Niederschlag ausfiel, der abgetrennt und getrocknet wurde: 1.5 g (82%), Schmp. 145–148°C Zers.

Cymantrenyldichlorboran-pyridin, (OC)₃Mn(C₅H₄-BCl₂ · NC₅H₅)

Zu 2.0 g Cy-BCl₂ (7.0 mMol) in 10 ml Pentan wurden 0.6 g Pyridin (7.1 mMol) in 10 ml Pentan bei 0°C addiert. Das Addukt wurde abfiltriert, mit Pentan gewaschen und getrocknet. Ausb. 2.0 g (79%), Schmp. 84–86°C Zers. (aus CH₂Cl₂/C₅H₁₂). Analog wurden die in Tab. 11 aufgeführten Addukte dargestellt.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit, der Stiftung Stipendien-Fonds des Verbandes der Chemischen Industrie für die Gewährung eines Doktoranden-Stipendiums.

Literatur

- 1 J. Pebler, W. Ruf und W. Siebert, Z. Anorg. Allg. Chem., 422 (1976) 39.
- 2 R.B. Woodward, M. Rosenblum und M.C. Whiting, J. Amer. Chem. Soc., 74 (1952) 3458.
- 3 E.O. Fischer und K. Plezke, Chem. Ber., 91 (1958) 2719.
- 4 J. Kozikowski, R.E. Maginn und M. Sizen Klove, J. Amer. Chem. Soc., 81 (1959) 2995.
- 5 J.P. Collman in R.L. Carlin, Transition Metal Chemistry, Marcel Dekker, Inc., New York 1966, Vol. 2, S. 25.
- 6 M. Rosenblum und J.O. Santer, J. Amer. Chem. Soc., 81 (1959) 5517; T.J. Curphey, J.O. Santer, M. Rosenblum und J.H. Richards, J. Amer. Chem. Soc., 82 (1960) 5249; T.E. Bitterwolf und A.C. Lang, J. Organometal. Chem., 40 (1972) 197.
- 7 W. Ruf, M. Füller und W. Siebert, J. Organometal. Chem., 64 (1974) C4.
- 8 J.C. Kotz und E.W. Post, Inorg. Chem., 9 (1970) 1661.
- 9 H.H. Hodgson und E. Marsden, J. Chem. Soc., (1964) 22.
- 10 M. Rosenblum, The Chemistry of the Iron Group Metallocenes, Part I, J. Wiley, New York, 1965, S. 88.
- 11 D.W. Slocum und C.R. Ernst, J. Org. Chem., 38 (1973) 1621.
- 12 L.M.C. Shen, G.G. Long und C.G. Moreland, J. Organometal. Chem., 5 (1966) 362; M.D. Rausch und V. Merk, J. Org. Chem., 28 (1963) 3225; H. Egger und A. Nikiforov, Monatsch. Chem., 100 (1969) 483; K. Schlögl, H. Falk und G. Halber, Monatsch. Chem., 98 (1967) 82 und dort zit. Literatur.
- 13 F.C. Nahm, E.F. Rothgery und K. Niedenzu, J. Organometal. Chem., 35 (1972) 9.
- 14 H.P. Fritz, Chem. Ber., 92 (1959) 781; H.P. Fritz und R. Schneider, Chem. Ber., 93 (1960) 1171.
- 15 R.D. Fischer, Chem. Ber., 93 (1960) 165.
- 16 J. Müller und M. Herberhold, J. Organometal. Chem., 13 (1968) 399.
- 17 N. Maoz, A. Mandelbaum und M. Cais, Tetrahedron Lett., (1965) 2087.
- 18 G.E. Coates, M.H.L. Green, P. Powell und K. Wade, Einführung in die metallorg. Chemie, Enke-Verlag Stuttgart 1972, S. 227; J.H. Richards, Abstracts of Papers, 135th Meeting of Amer. Chem. Society, Boston, April 1959, S. 86.
- 19 W. Siebert und W. Ruf, Publikation in Vorbereitung.
- 20 G.K. Turner, W. Kläui, M. Scotti und H. Werner, J. Organometal. Chem., 102 (1975) C9.
- 21 B.V. Lokshin, A.G. Ginsburg, N.V. Setkina, D.N. Kursanov, und I.B. Nemirovskaya, J. Organometal. Chem., 37 (1972) 347.
- 22 F.R. Rittig, Dissertation Universität Würzburg, 1969.
- 23 S. Braun und W.E. Watts, J. Organometal. Chem., 97 (1975) 429.
- 24 N.A. Nesmeyanov, P.V. Petrovskii, L.A. Fedorov, V.I. Robas und E.I. Fedin, Zh. Strukt. Khim., 14 (1973) 49; A.A. Koridze, P.V. Petrovskii, E.I. Fedin und A.I. Mokhov, J. Organometal. Chem., 96 (1975) C13.
- 25 A.G. Ginsburg, V.N. Setkina und D.N. Kursanov, J. Organometal. Chem., 77 (1974) C27.
- 26 C.D. Good und D.M. Ritter, J. Amer. Chem. Soc., 84 (1962) 1162.
- 27 H. Nöth und H. Vahrenkamp, Chem. Ber., 99 (1966) 1049; J. Kroner, D. Nölle und H. Nöth, Z. Naturforsch. B, 28 (1973) 416; B. Wrackmeyer und H. Nöth, Chem. Ber., 109 (1976) 1075.

- 28 M. Rosenblum, *The Chemistry of the Iron Group Metallocenes*, J. Wiley, New York, 1965, S. 47.
- 29 N. Gunduz, B.C. Smith, P.J. Turner und M.A. Wassef, *Chem. Abstr.*, 80, 96131 n.
- 30 T. Kuwana, D.E. Bublitz und G. Hoh, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 5811.
- 31 W.F. Little, N.C. Reilley, J.D. Johnson, K.L. Lynn und A.P. Saunders, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1974) 1376, 1382.
- 32 J.H. Richards und E.A. Hill, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81 (1959) 3484.
- 33 T.G. Taylor, W. Hanstein, H.J. Berwin, N.A. Clinton und R.S. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 5715;
- 34 R. Gleiter und R. Seeger, *Helv. Chim. Acta*, 54 (1971) 1217.
- 35 S. Lupan, M. Kapon, M. Cais und F.H. Herbststein, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 1104; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 11 (1972) 1025.
- 36 R.L. Sime und R.J. Sime, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 892.
- 37 G.H. Williams, D.D. Traficante und D. Seyferth, *J. Organometal. Chem.*, 60 (1973) C53; D. Seyferth, G.H. Williams und D.D. Traficante, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 604.
- 38 T. Renner, *Angew. Chem.*, 69 (1957) 478.
- 39 M. Schmidt, W. Siebert, und F.R. Rittig, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 281.
- 40 H. Nöth, und H. Vahrenkamp, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 399.
- 41 I.F. Cordes und D. Neubauer, *Z. Naturforsch. B*, 17 (1962) 791.
- 42 H. Russel, R.E. Rundle und D.M. Yost, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63 (1941) 2825.