

Preliminary communication

METALLOCENYLBORANE

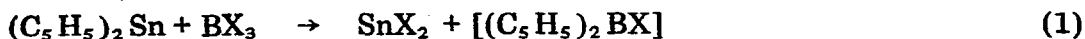
V*. ZUR REAKTION VON STANNOCEN MIT HALOGENBORANEN

W. SIEBERT* und K. KINBERGER

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Lahnberge, 3550 Marburg und Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, 8700 Würzburg (Deutschland)

(Eingegangen den 12. Mai 1976)

Das reaktive Verhalten von Cyclopentadienylmetall-Verbindungen gegenüber Halogenboranen wird weitgehend vom Metall bestimmt. Cobaltocen setzt sich mit Halogenboranen in Redox-Reaktionen unter Ringerweiterung zu Mono- und Bis(borinato)cobalt-Komplexen um [2,3]. Elektrophile Substitutionen am Ferrocen führen unter Halogenwasserstoffentwicklung zu Mono- und Diborylferrocenen [4,5,1]; dabei entstehen auch mit freigesetztem Halogenwasserstoff protonierte Ferrocenium-tetrahalogenborate, $[(C_5H_5)_2Fe-H]^+BX_4^-$ (X = Br, J) [7]. Im Gegensatz zu Ferrocen wird Nickelocen am Cyclopentadienyl-Ring protoniert [8]; die Umsetzung mit $BF_3 \cdot HF$ verläuft über den Dienyl-dien-Komplex zu der kationischen Tripel-decker-Verbindung $[(C_5H_5)Ni(C_5H_5)Ni(C_5H_5)]^+BF_4^-$ [9,10]. BBr_3 und BJ_3 bilden mit Nickelocen 1:1-Produkte unbekannter Struktur [11]. Aus den Umsetzungen von Cyclopentadienylmetallhydriden des Molybdäns, Wolframs und Rheniums mit BF_3 und BCl_3 resultierenden Donor-Akzeptor-Verbindungen mit Metall-Bor-Bindungen: $(C_5H_5)_2HRe \rightarrow BX_3$ (X = F, Cl). Analoge Addukte werden aus Dicyclopentadienylzinn [14] bzw. Dicyclopentadienylblei [15] und BF_3 erhalten. Kürzlich berichteten Harrison und Richards [16] über Umsetzungen des Stannocens mit BX_3 (X = Cl, Br, J), die teils unter SnX_2 , teils unter Addukt-Bildung verlaufen sollen. Im Rahmen unserer Untersuchungen über Metallocenylborane haben wir ebenfalls das reaktive Verhalten von Stannocen gegenüber Halogenboranen untersucht und zum Teil von [16] abweichende Ergebnisse erhalten. Bei den 1:1-Umsetzungen von Stannocen mit BX_3 (X = Cl, Br, J) beobachten wir die Übertragung des Cyclopentadienylrestes vom Zinn auf das Bor unter Bildung von Zinn(II)-halogeniden.

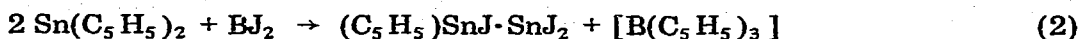


*IV. Mitteilung siehe Ref. 1.

Im Falle der BCl_3 -Reaktion wird primär ein Substanzgemisch isoliert, das vermutlich neben SnCl_2 auch das Addukt $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Sn} \rightarrow \text{BCl}_3$ enthält. Die Probe zeigt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (in THF) ein Singulett bei δ 5.88 ppm und ein Multipllett bei 6.3 ppm, dessen Intensität auf Kosten des Singuletts beim Stehenlassen zunimmt. Dies spricht für eine Umwandlung des Addukts in SnCl_2 .

Nach Harrison und Richards [16] entsteht durch Zugabe von Stannocen in Benzol zu einer BJ_3 -Lösung ein gelbes Produkt, dessen analytische Zusammensetzung auf die Donor-Akzeptor-Verbindung $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Sn} \rightarrow \text{BJ}_3$, die Mössbauer-Daten jedoch auf $\text{J}_2\text{Sn} \rightarrow \text{BJ}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ hindeuten. Wir beobachten bei der Umsetzung von vorgelegtem Stannocen mit einem halben Äquivalent BJ_3 die Bildung eines roten, kristallinen Niederschlags, der sich nach Zugabe eines weiteren halben Äquivalents BJ_3 dann in ein gelbes Produkt umwandelt. Hierbei handelt es sich um SnJ_2 , das hartnäckig Benzol festhält. In Zinn(II)-Verbindungen wie $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{SnAlBr}_4 \cdot 1/2(\text{C}_6\text{H}_6)$ [16] und $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Sn}(\text{AlCl}_4)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ [17] ist Benzol in das Kristallgitter eingebaut.

Die 2:1-Umsetzung von Stannocen mit BJ_3 in Benzol liefert in nahezu quantitativer Ausbeute die oben erwähnte rote Verbindung:



Das nach Gl. 2 entstehende Tricyclopentadienylboran bleibt in Lösung, die sich selbst unter O_2 -Ausschluss rasch dunkelfärbt. Mit BBr_3 entsteht die analoge Bromverbindung $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{SnBr} \cdot \text{SnBr}_2$ als farbloser Feststoff. Cyclopentadienylzinnchlorid bildet mit AlCl_3 eine 1:1-Verbindung, für die mehrere Strukturmöglichkeiten betrachtet werden [16]. Da sowohl SnX_2 als auch $\text{C}_5\text{H}_5\text{SnX}$ im festen Zustand über Halogenatome verbrückt sind [18], erscheint für $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{SnX} \cdot \text{SnX}_2$ eine Kettenstruktur mit alternierenden Einheiten als wahrscheinlich.

Unsere Befunde zeigen, dass BBr_3 und BJ_3 im Gegensatz zu [16] keine Donor-Akzeptor-Verbindungen mit Stannocen bilden. Aus einem $\text{BBr}_3 \cdot \text{Äther}$ -Addukt und Stannocen soll $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Sn} \cdot \text{BBr}_3$ entstehen [16]. Da BBr_3 mit $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ unter Ätherspaltung reagiert [6], kann es sich bei den beschriebenen Umsetzungen nicht um das Reaktionsprodukt aus Stannocen und BBr_3 handeln.

Präparative Vorschrift

Eine Lösung von 5.5 g Stannocen (22.1 mmol) in 100 ml Benzol wird unter Kühlung mit einer Lösung von 2.7 g BBr_3 (11.0 mmol) in 20 ml Benzol versetzt. Dabei entsteht ein farblose Niederschlag, der mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird (5.2 g, 87 %). Schmp. $> 260^\circ$ Zers. Gef. C, 11.1; H, 0.93; Br, 45.4. $\text{C}_5\text{H}_5\text{Br}_3\text{Sn}_2$ (542.2) ber. C, 11.1; H, 0.92; Br, 44.2%.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der

Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 W. Ruf, Th. Renk und W. Siebert, Z. Naturforsch., eingereicht.
- 2 G.E. Herberich, G. Greiss und H.F. Heil, Angew. Chem., 82 (1970) 838.
- 3 G.E. Herberich und G. Greiss, Chem. Ber., 105 (1972) 3413.
- 4 W. Ruf, M. Fueller und W. Siebert, J. Organometal. Chem., 64 (1974) C45.
- 5 Th. Renk, W. Ruf und W. Siebert, J. Organometal. Chem., eingereicht.
- 6 F.L. Benton und T.E. Dillon, J. Amer. Chem. Soc., 64 (1942) 1128.
- 7 W. Ruf, Th. Renk und W. Siebert, J. Organometal. Chem., eingereicht.
- 8 G.K. Turner, W. Kläui, M. Scotti und H. Werner, J. Organometal. Chem., 102 (1975) C9.
- 9 H. Werner und A. Salzer, Synth. Inorg. Metal-Org. Chem., 2 (1972) 239.
- 10 A. Salzer und H. Werner, Angew. Chem., 84 (1972) 949.
- 11 K. Kinberger, Dissert. Universität Würzburg, 1976.
- 12 M.D. Johnson und D.F. Shriver, J. Amer. Chem. Soc., 88 (1966) 301.
- 13 D.F. Shriver, J. Amer. Chem. Soc., 85 (1963) 3509.
- 14 P.G. Harrison und J.J. Zuckerman, J. Amer. Chem. Soc., 92 (1970) 2577.
- 15 A.K. Holliday, P.H. Makin, N.J. Puddephat und J.D. Wilkins, J. Organometal. Chem., 57 (1973) C45.
- 16 P.G. Harrison und J.A. Richards, J. Organometal. Chem., 108 (1976) 35.
- 17 T. Auel und E.L. Amma, J. Amer. Chem. Soc., 90 (1968) 5941.
- 18 K.D. Bos, E.J. Bulten, J.G. Noltes und A.L. Spek, J. Organometal. Chem., 99 (1975) 71.