

*Journal of Organometallic Chemistry*, 128 (1977) 219–224  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## METALLOCENYLBORANE

### VI \*. PROTONIERTE FERROCENIUM-TETRAHALOGENOBORATE

WALTER SIEBERT \*, WERNER RUF, KLAUS-JÜRGEN SCHAPER und THOMAS RENK

*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 12. Mai 1976; modifiziert den 18. August 1976)

#### Summary

Ferrocene reacts with  $BX_3$  ( $X = Br, I$ ) in benzene at  $10^\circ C$  to give ferrocenyldihaloboranes and protonated ferrocenium tetrahaloborates. The latter compounds are also obtained from ferrocene,  $HX$  and  $BX_3$ . These yellow-green, thermolabile salts easily lose  $HX$  yielding  $(C_5H_5)Fe(C_5H_4BX_2)$  ( $X = Br, I$ ). IR data of the protonated ferrocene compounds are reported.

#### Zusammenfassung

Ferrocen und  $BX_3$  ( $X = Br, J$ ) bilden bei  $10^\circ C$  in Benzol Ferrocenyldihalogenborane und protonierte Ferrocenium-tetrahalogenborate. Die letzteren Verbindungen werden auch aus Ferrocen,  $HX$  und  $BX_3$  erhalten. Diese gelb-grünen, thermolabilen Salze geben leicht  $HX$  unter Bildung von  $(C_5H_5)Fe(C_5H_4BX_2)$  ( $X = Br, J$ ) ab. IR-Daten der protonierten Ferrocene werden mitgeteilt.

#### Einleitung

Für den Mechanismus der elektrophilen Substitution am Ferrocen wird der Übergangszustand  $[(C_5H_5)_2FeR]^+$  ( $R =$  elektrophiles Agens) postuliert [2]. Bisher ist es jedoch nur im Fall von  $R = H^+$  gelungen, das Kation mittels stabilisierenden Anionen abzufangen: aus Ferrocen, Aluminiumtrichlorid und Chlorwasserstoff entsteht  $[(C_5H_5)_2FeH]^+AlCl_4^-$  [3].  $^1H$ -NMR-Untersuchungen zeigen, dass in stark acidem Medium ( $BF_3 \cdot H_2O$  in  $CF_3COOH$ ) eine Protonierung des Ferrocens am Eisen erfolgt [4]. Aus  $HBF_4$  und Ferrocen in Propionsäureanhydrid entsteht ebenfalls rasch und quantitativ das Kation  $[(C_5H_5)_2FeH]^+$  mit zwei äquivalenten Cyclopentadienylringen [5]. Der aufgrund von H/D-Austausch-

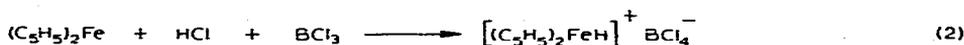
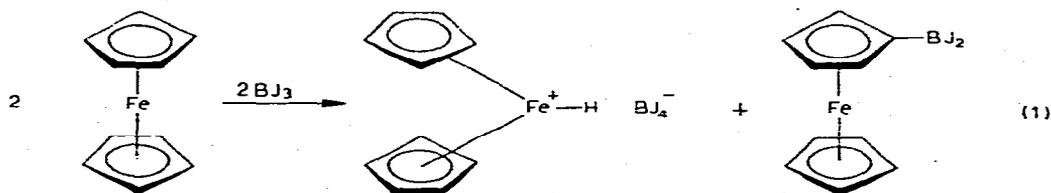
\* V. Mitteilung siehe Lit. 1.

experimenten postulierte [6] Cyclopentadienyl-cyclopentadien-eisen-Komplex ist  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nicht nachweisbar [7]. Dies gelingt jedoch beim Nickelocen: in wasserfreiem HF wird die Protonierung des Cyclopentadienylringes in *exo*-Position unter Bildung von  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{NiC}_5\text{H}_6]^+$  beobachtet [7]. Analog den Halogenwasserstoffen HX sollten auch die Lewis-Säuren  $\text{BX}_3$  mit Lewis-basischen Metallocenen reagieren. Bei der Umsetzung von Ferrocen mit dem stark Lewis-aciden  $\text{BJ}_3$  entsteht ein gelb-grünes Reaktionsprodukt [8]. Jedoch handelt es sich hierbei nicht um die (erwartete) Donor-Akzeptor-Verbindung  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe} \rightarrow \text{BJ}_3$ , sondern um protoniertes Ferrocenium-tetrajodborat [9]. Im folgenden wird über die Synthese und Eigenschaften von Ferrocenium-tetrahalogenboraten berichtet.

## Ergebnisse

### Darstellung und Eigenschaften

Die Umsetzung von Ferrocen mit  $\text{BJ}_3$  in Schwefelkohlenstoff bei Raumtemperatur führt zum tiefroten Ferrocenyldijodboran [10]. Werden die beiden Komponenten jedoch bei etwa  $10^\circ\text{C}$  in Benzol umgesetzt, dann fällt gelb-grünes, protoniertes Ferrocenium-tetrajodborat aus. In Lösung verbleiben äquivalente Mengen an Ferrocenyldijodboran:



Analog zu Gl. 1 bilden sich mit Bortribromid  $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{BBr}_2)$  und  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{FeH}]\text{BBr}_4$ , während  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{FeH}]\text{BCl}_4$  nach Gl. 2 in geringer Ausbeute entsteht. Ferrocen setzt sich mit  $\text{HJ}/\text{BJ}_3$  quantitativ zu  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{FeH}]\text{BJ}_4$  um, das beim Aufarbeiten z.T. nach Gl. 3 weiterreagiert.

Cyclopentadienyltricarbonylmangan wird durch  $\text{BJ}_3$  ebenfalls boryliert [10], ohne dass es dabei zur Protonierung von Cymantren kommt, die auch mittels  $\text{HJ}/\text{BJ}_3$  analog Gl. 2 nicht gelingt.

Durch Erhitzen von  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{FeH}]^+\text{BJ}_4^-$  in  $\text{CS}_2$  erfolgt quantitative Umsetzung zu Ferrocenyldijodboran und Jodwasserstoff nach Gl. 3. Der thermische Zerfall dieser hydrolyseempfindlichen Verbindung und die sich anschliessende Borylierung des Ferrocens setzt schon oberhalb  $10^\circ\text{C}$  ein.

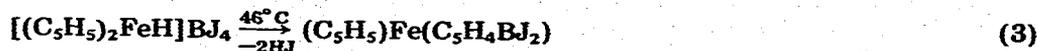


TABELLE 1

ZUGEORDNETE IR-SCHWINGUNGEN DER FERROCENIUM-TETRAHALOGENBORATE UND -ALUMINATE<sup>a</sup>

| Schwungsart             | $(C_5H_5)_2Fe$ | $[(C_5H_5)_2FeH]^+$ |           |           |           |           |
|-------------------------|----------------|---------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
|                         |                | $AlCl_4^-$          | $BCl_4^-$ | $AlJ_4^-$ | $BJ_4^-$  | $BBr_4^-$ |
| C-H-Valenz              | 3086m          | 3095ms              | 3105m     | 3100m     | 3098s     | 3100s     |
| C-C-Valenz              | 1408ms         | 1405ms              | 1408ms    | 1408ms    | 1402s     | 1405w     |
| C-C-Valenz              | 1105s          | 1112w               | 1108s     | 1110s     | 1105s     | 1110w     |
| C-H-Deform.             | 1002s          | 1002s               | 1002s     | 1002s     | 1002s     | 1005s     |
| C-H-Deform.             | 814vs          | 815(sh)             | 818s      | 818w      | 817w      | 820s      |
| Fe-H-Valenz             |                | 1640w(br)           | 1630w(br) | 1610w(br) | 1635w(br) |           |
| asym. Ring-             |                |                     |           |           |           |           |
| Metall-Kipp             | 492vs          | 490vs               | 490(sh)   | 490(sh)   |           | 480s      |
| asym. Ring-             |                |                     |           |           |           |           |
| Metall-Valenz           | 478vs          | 470s                | 470s      | 472s      | 472s      | 480s      |
| $BX_4^-$ bzw. $AlX_4^-$ |                |                     | 718(sh)   |           | 535s      | 620s      |
|                         |                | 490s                | 690vs     | 338vs     | 510vs     | 590vs     |
|                         |                |                     | 665vs     |           |           |           |

<sup>a</sup> In Nujol ( $cm^{-1}$ ).

Die Umsetzung mit Dimethylsulfan führt nach Gl. 4 zu Ferrocen und Dimethylsulfan-trijodboran unter Freisetzung von Jodwasserstoff [11]; mit Äther erfolgt Abbau zu Ferrocen,  $B(OC_2H_5)_3$ ,  $C_2H_5J$  und  $C_2H_5OH$ .

#### Infrarot- und Mössbauer-Untersuchungen

Da für die protonierten Ferrocenium-tetrahalogenborate ( $X = Cl, Br, J$ ) kein geeignetes Lösungsmittel gefunden wurde (in acidem Medium tritt Zerstörung des Anions ein), konnten NMR-spektroskopische Untersuchungen nicht durchgeführt werden. Informationen über den Aufbau der Verbindungen liefern die Infrarot-Spektren, die in Tab. 1 aufgeführt sind. Das Auffinden der Fe-H-Schwingung bestätigt das Vorliegen von protoniertem Ferrocenium-tetrahalogenboraten.

Zur weiteren Charakterisierung wurden Mössbauer-Spektren aufgenommen [12] und für die protonierten Ferrocenium-Salze mit den Anionen  $BJ_4$ ,  $AlJ_4$  und  $AlCl_4$  folgende Isomerieverschiebungen  $\delta$  IS ( $mm\ sec^{-1}$ ) (bezogen auf  $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$ ) und Quadrupolaufspaltungen  $\Delta E^Q$  ( $mm\ sec^{-1}$ ) (in Klammern) gefunden: 0.653(2.827): 0.664(2.757) und 0.656(2.802). Die hohe Quadrupolaufspaltung des protonierten Ferrocens weist auf eine starke Verzerrung der  $d^6$ -Elektronenkonfiguration hin [12].

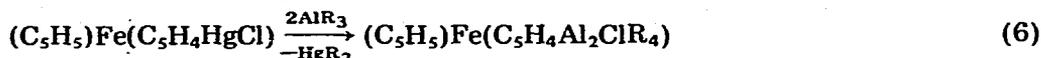
#### Diskussion

Die Lewis-Säuren  $BX_3$  ( $X = Br, J$ ) reagieren mit Ferrocen unter Bildung von Ferrocenyldihalogenboranen und protonierten Ferrocenium-tetrahalogenboraten. Letztere entstehen aus dem durch direkte Borylierung des Ferrocens freigesetzten  $HX$  und  $BX_3$ . Ferrocenyldihalogenborane werden durch  $HX/BX_3$  nicht mehr protoniert, da die Borylgruppe durch ihren Akzeptoreffekt den basischen Charakter des Eisens abschwächt [10].

$[(C_5H_5)_2FeH]BJ_4$  bildet sich auch bei  $10^\circ C$  aus Ferrocen und  $HJ/BJ_3$  quantitativ (erkennbar an der farblosen Benzollösung). Die geringe thermische Stabilität der Verbindung begünstigt jedoch die rasche Umwandlung in Ferrocenyldijodboran, so dass die Ausbeute ca. 65% beträgt. Für das Vorliegen von protonierten Ferrocenium-Salzen sprechen u.a. die Abbaureaktionen des  $BJ_4$ -Anions mit Dimethylsulfan bzw. Äther.

Das von Rosenblum und Santer [3] erstmals dargestellte protonierte Ferrocenium-tetrachloroaluminat wurde von Pavlik und Subrt [13] infrarotspektroskopisch untersucht. Die Autoren interpretieren die geringe Verschiebung der Wellenzahlen im Vergleich zu Ferrocen (s. Tab. 1) als Schwächung der Eisen-Cyclopentadienylbindung, die durch die Protonierung des Eisen hervorgerufen wird. Dadurch ändert sich die Geometrie erheblich: die beiden Cyclopentadienylringe sind nicht mehr zueinander parallel, sondern gewinkelt angeordnet. Die gefundenen Werte für die  $BX_4$ -Schwingung stimmen mit Literaturwerten überein [14]. Die breite  $\nu(FeH)$ -Bande zeigt eine Abhängigkeit vom Anion. Für die asymmetrische Ring-Metall-Valenzschwingung in  $[(C_5H_5)_2FeH]AlCl_4$  wird  $\nu$   $435\text{ cm}^{-1}$  angegeben [13]: wir finden ebenso wie für das erstmals dargestellte  $[(C_5H_5)_2FeH]AlJ_4$   $\nu$   $470-472\text{ cm}^{-1}$ .

Im Gegensatz zu  $[(C_5H_5)_2FeH]BX_4$  reagieren  $[(C_5H_5)_2FeH]AlX_4$  thermisch nicht zu den Ferrocenylalananen ab (Gl. 5,6); diese Verbindungsklasse ist durch



Umsetzung von Ferrocenylquecksilberchlorid und Aluminiumtrialkyl ( $R = CH_3$ ) zugänglich [15].

### Beschreibung der Versuche

Die Umsetzungen wurden unter nachgereinigtem, trockenem Stickstoff durchgeführt, die Lösungsmittel waren entsprechend getrocknet. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte zwischen CsJ-Platten mit einem Perkin-Elmer-Gerät.

#### Ferrocenium-tetrajodborat, $[(C_5H_5)_2FeH]BJ_4$

(a) Unter Kühlung ( $7-10^\circ C$ ) wurden zur Lösung von 12.0 g  $BJ_3$  (30.7 mMol) in 40 ml  $C_6H_6$  innerhalb 1 h 5.7 g  $(C_5H_5)_2Fe$  (30.7 mMol) in 60 ml  $C_6H_6$  getropft, wobei eine tiefrote Lösung und ein gelb-grüner Niederschlag entstand. Nach Filtrieren und Abziehen des Benzols blieben 6.7 g  $(C_5H_5)Fe(C_5H_4BJ_2)$  (97%), Schmp.  $80-82^\circ C$  zurück. Ausbeute 7.2 g  $[(C_5H_5)_2FeH]BJ_4$  (66%), Schmp.  $135^\circ C$  (Zers.). Gef.: C, 17.4; H, 1.87; J, 71.5.  $C_{10}H_{11}BF_4$  (705.5) ber.: C, 17.0; H, 1.57; J, 71.9%.

(b) In 3.0 g  $BJ_3$  (7.7 mMol) in 20 ml  $C_6H_6$  wurde unter Kühlung  $HJ$  eingeleitet und 1.42 g  $(C_5H_5)_2Fe$  (7.7 mMol) in 20 ml  $C_6H_6$  zugetropft. Ein gelb-grüner Niederschlag fiel aus, die Lösung färbte sich erst beim Filtrieren rot. Es wurden 3.5 g  $[(C_5H_5)_2FeH]BJ_4$  (65%) und 0.8 g  $(C_5H_5)Fe(C_5H_4BJ_2)$  (24%) isoliert.

#### Ferrocenium-tetrabromborat, $[(C_5H_5)_2FeH]BBr_4$

Aus 3.4 g  $BBr_3$  (13.4 mMol) in 30 ml  $C_6H_6$  und 2.5 g  $(C_5H_5)_2Fe$  in 40 ml

$C_6H_6$  wurden 2.5 g  $[(C_5H_5)_2FeH]BBr_4$  (37%), Schmp. 134°C (Zers.) und 2.2 g  $(C_5H_5)Fe(C_5H_4BBR_2)$  (46%), Schmp. 66–68°C erhalten. Gef.: C, 23.8; H, 2.29; Br, 61.0.  $C_{10}H_{11}BBr_4Fe$  (517.5) ber.: C, 23.2; H, 2.14; Br, 61.8%.

*Ferrocenium-tetrachloroborat,  $[(C_5H_5)_2FeH]BCl_4$*

Die Lösung von 2.43 g  $(C_5H_5)_2Fe$  (13.1 mMol) in 50 ml  $CS_2$  wurde zu 1.53 g  $BCl_3$  (13.1 mMol) in 20 ml  $CS_2$  bei 0°C unter Einleiten von HCl getropft. Nach 2 h wurde der gelb-grüne Niederschlag isoliert: 0.5 g (11%), Schmp. 125°C (Zers.). Aus dem Filtrat konnte  $(C_5H_5)_2Fe$  (1.9 g, 78%) zurückerhalten werden. Gef.: C, 34.9; H, 3.38; Cl, 41.2.  $C_{10}H_{11}BCl_4$  (339.7) ber.: C, 35.4; H, 3.26; Cl, 41.8%.

*Ferrocenium-tetrajodoaluminat,  $[(C_5H_5)_2FeH]AlJ_4$*

In die Lösung von 1.0 g  $(C_5H_5)_2Fe$  (5.5 mMol) in 30 ml  $CS_2$  wurde HJ eingeleitet und 2.3 g  $AlJ_3$  (5.5 mMol) in 50 ml  $CS_2$  addiert, wobei ein hellgrüner Niederschlag ausfiel: 3.8 g (95%), Schmp. 127°C (Zers.). Gef.: C, 16.8; H, 2.1; J, 69.6.  $C_{10}H_{11}AlFeJ_4$  (721.6) ber.: C, 16.4; H, 1.53; J, 70.3%.

*Reaktionen mit Ferrocenium-tetrajodoborat*

(a) *Thermolyse.* 3.2 g  $[(C_5H_5)_2FeH]BJ_4$  (4.5 mMol) wurden in 50 ml  $CS_2$  0.5 h am Rückfluss erhitzt, wobei sich die Lösung unter HJ-Entwicklung dunkelrot färbte. Nach Filtrieren und Einengen auf 20 ml Lösung fielen bei -20°C 1.85 g Ferrocenyldijodboran (91%) aus. Schmp. 80–82°C.

(b) *Umsetzung mit Dimethylsulfan.* Eine Suspension von 3.5 g  $[(C_5H_5)_2FeH]BJ_4$  (5.0 mMol) in 50 ml Hexan wurde mit 0.3 g  $(CH_3)_2S$  (5.0 mMol) versetzt. Dabei entstand ein dunkelbrauner Niederschlag; der entweichende Jodwasserstoff wurde in einer Kühlfalle mit Diäthylamin gefällt: 0.5 g  $[(C_5H_5)_2NH_2]J$  (51%), Schmp. 135–137°C. Nach Abtrennen von 2.0 g  $(CH_3)_2SBJ_3$  (88%), Schmp. 136°C [15] konnten aus der Lösung 0.8 g  $(C_5H_5)_2Fe$  (87%), Schmp. 172–174°C isoliert werden.

(c) *Umsetzung mit Diäthyläther.* 2.0 g  $[(C_5H_5)_2FeH]BJ_4$  (30 mMol) wurden in 10 ml  $(C_2H_5)_2O$  4 h am Rückfluss erhitzt. Nach Filtrieren und Abziehen der flüchtigen Produkte konnten 0.4 g  $(C_5H_5)_2Fe$  (68%) isoliert werden.

**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 W. Siebert und K. Kinberger, *J. Organometal. Chem.*, 116 (1976) C7.
- 2 M. Rosenblum, J.O. Santer und W.G. Howells, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 1450.
- 3 M. Rosenblum und J.O. Santer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81 (1959) 5517.
- 4 T.J. Carphey, J.O. Santer, M. Rosenblum und J.H. Richards, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 5249.
- 5 A. Salzer, Dissertation, Univ. Zürich, 1974, cit. in [7].
- 6 M. Rosenblum, *Chemistry of the Iron-Group Metallocenes, Part I*, Interscience Publishers, New York, 1965, S. 47.
- 7 G.K. Turner, W. Kläui, M. Scotti und H. Werner, *J. Organometal. Chem.*, 102 (1975) C9.

- 8 K.J. Schaper, Dissertation, Univ. Würzburg, 1971.
- 9 W. Ruf, M. Füller und W. Siebert, *J. Organometal. Chem.*, 64 (1974) C45.
- 10 Th. Renk, W. Ruf und W. Siebert, *J. Organometal. Chem.*, 120 (1976) 1.
- 11 W. Ruf, Dissertation, Univ. Würzburg 1974.
- 12 J. Pebler, unveröff. Ergebnisse.
- 13 I. Pavlik und J. Subrt, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 32 (1967) 76.
- 14 C.D. Schlubach und J.J. Ahmed, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 1414.
- 15 M. Schmidt und H.D. Block, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 3705.