

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-

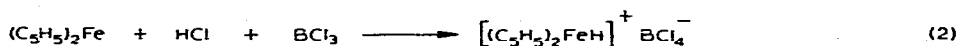
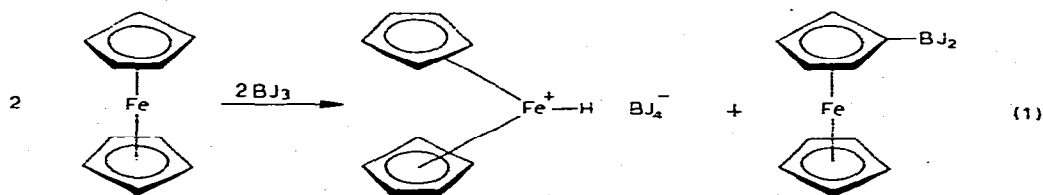
* V. Mitteilung siehe Lit. 1.

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 BX_3 mit Lewis-basischen Metalocenen reagieren. Bei der Umsetzung von Ferrocen mit dem stark Lewis-aciden 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 BJ_3 in Schwefelkohlenstoff bei Raumtemperatur führt zum tiefroten Ferrocenyldijodboran [10]. Werden die beiden Komponenten jedoch bei etwa 10°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 HJ/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 BJ_3 ebenfalls boryliert [10], ohne dass es dabei zur Protonierung von Cymantren kommt, die auch mittels HJ/BJ_3 analog Gl. 2 nicht gelingt.

Durch Erhitzen von $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{FeH}]^+\text{BJ}_4^-$ in 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°C ein.

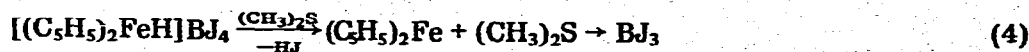
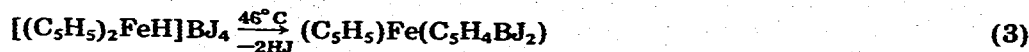


TABELLE 1

ZUGEORDNETE IR-SCHWINGUNGEN DER FERROCENIUM-TETRAHALOGENBORATE UND -ALUMINATE^a

Schwingungsart	$(C_5H_5)_2Fe$	$[(C_5H_5)_2FeH]^+$				
		$AlCl_4^-$	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^-		490s	718(sh) 690vs 665vs	338vs	535s 510vs	620s 590vs

^a 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 δ IS ($mm\ sec^{-1}$) (bezogen auf $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$) und Quadrupolaufspaltungen ΔE^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].

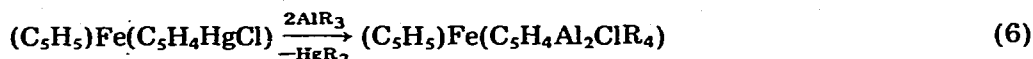
Diskussion

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 ν 435 cm^{-1} angegeben [13]: wir finden ebenso wie für das erstmals dargestellte $[(C_5H_5)_2FeH]AlJ_4$ ν $470-472\text{ cm}^{-1}$.

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-tetrabromoborat, $[(C_5H_5)_2FeH]BBr_4$

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. $134^\circ C$ (Zers.) und 2.2 g $(C_5H_5)Fe(C_5H_4BBR_2)$ (46%), Schmp. $66-68^\circ C$ 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 $0^\circ C$ unter Einleiten von HCl getropft. Nach 2 h wurde der gelb-grüne Niederschlag isoliert: 0.5 g (11%), Schmp. $125^\circ C$ (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. $127^\circ C$ (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-tetraiodoborat

(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 $-20^\circ C$ 1.85 g Ferrocenyldijodboran (91%) aus. Schmp. $80-82^\circ C$.

(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. $135-137^\circ C$. Nach Abtrennen von 2.0 g $(CH_3)_2SBJ_3$ (88%), Schmp. $136^\circ C$ [15] konnten aus der Lösung 0.8 g $(C_5H_5)_2Fe$ (87%), Schmp. $172-174^\circ C$ 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.