Metallocenylborane, IV[1]
Diborylverbindungen des Ferrocens und Cymantrens

Metalocenylboranes, IV[1]
Diboryl Compounds of Ferrocene and Cymantrene

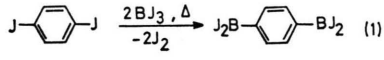
WERNER RUF, THOMAS RENK und WALTER SIEBERT
Fachbereich Chemie der Universität Marburg und Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

(Z. Naturforsch. **31 b**, 1028–1034 [1976]; eingegangen am 16. April 1976)

Diborylferrocenes, Diborylcymantrenes

Ferrocene reacts with BI_3 and BBr_3 to give 1,1′-bis(dihalogenboryl)ferrocenes; the cyclopentadienylring in cymantrene is twice borylated by BI_3. By halogen exchange with AsF_3 and $AsCl_3$, by methylation with $Sn(CH_3)_4$, by cleavage of $(C_2H_5)_2O$, by redox reaction with $(CH_3S)_2$ and by reaction with $(C_2H_5)_2NH$ the corresponding diborylferrocenes are obtained. The air-sensitive halogenborylferrocenes form donor-acceptor compounds with Lewis bases. ^1H, ^{11}B and ^{13}C NMR data reflect increasing π-acceptor properties with increasing Lewis acidity of the boryl groups.

Die Einführung von zwei Borylgruppen an Aromaten gelingt durch Umsetzung[2,3] von $M_2C_6H_4$ ($M = Li$, MgX, HgCl) mit $B(OCH_3)_3$ bzw. BCl_3 sowie durch Redoxreaktionen[4] von Dijodarenen mit BJ_3:

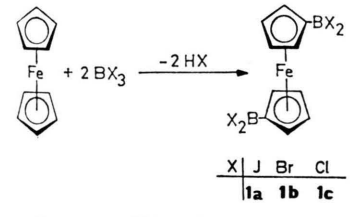


(1)

Benzol soll durch BBr_3 sogar dreifach zu $C_6H_{6-n}(BBr_2)_n$ ($n = 1$–3) borylierbar sein[5]. Wir fanden, daß Benzol mit BJ_3 unter Rückflußbedingungen nicht reagiert, Toluol und Xylole sich jedoch unter HJ-Eliminierung zu Aryldijodboranen umsetzen. Die im Vergleich zu Arenen reaktiveren Metallocene Ferrocen und Cymantren (Cyclopentadienyltricarbonylmangan) werden schon unter milden Bedingungen durch BJ_3, BBr_3, $C_6H_5BJ_2$ und CH_3BJ_2 monoboryliert[1]. In Fortsetzung unserer Studien über die elektronischen und sterischen Effekte von Borylgruppen haben wir die Synthese von zweifach borylierten Metallocenen am Beispiel des Ferrocens und Cymantrens untersucht.

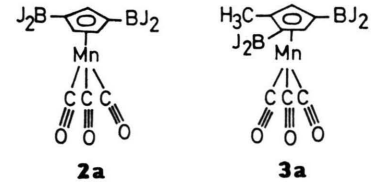
Ergebnisse

Ferrocen reagiert mit BBr_3 und BJ_3 in CS_2 unter Rückflußbedingungen zu den 1.1′-Diborylferrocenen[6] **1a** und **1b**; BCl_3 setzt sich mit Dichlorborylferrocen nur zögernd zu **1c** um[7].



(2)

Versuche zur Einführung einer dritten Borylgruppe verliefen wenig erfolgreich, da der monoborylierte Cyclopentadienyl-Ring in **1a** bzw. **1b** von Trihalogenboran nur langsam angegriffen wird. Bei erhöhter Temperatur tritt Verharzung ein. Im Gegensatz zu **1a** läßt sich Dijodborylcymantren zum 1.3-Bis(dijodboryl)cymantren (**2a**) substituieren[8]. Die Methylgruppe in Methylcymantren wirkt sich hindernd auf die Bildung von **3a** aus.



2a **3a**

Analog zu den Monoborylmetallocenen werden **1a** bzw. **1b** durch Halogenaustausch mit $AsCl_3$ bzw. AsF_3, durch Methylierung mit $Sn(CH_3)_4$, durch Um-

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. SIEBERT, Fachbereich Chemie der Universität, Lahnberge, *D-3550 Marburg*.

Tab. I. ^{1}H–NMR-chem. Verschiebungen* von Bisborylmetallocenen.

	$Fe(C_5H_4–BX_2)_2$ X	$H^{2,5}$	$H^{3,4}$	Alkyl
1a	J	4,63 (4,42)**	4,96 (4,92)	
1b	Br	4,63 (4,41)	4,83 (4,76)	
1c	Cl	4,56 (4,42)	4,75 (4,66)	
1d	F	4,50 (4,33)	4,58 (4,43)	
1f	CH_3	4,30	4,42	0,93 (S)
1g	$N(C_2H_5)_2$	4,10	4,16	3,26 (Q), 1,16 (T)
1h	OC_2H_5	4,33	4,33	4,13 (Q), 1,40 (T)
1i	SCH_3	4,41	4,41	2,41 (S)
1j	CH_3, Br	4,53	4,70	1,30 (S)
	$(OC)_3Mn[C_5H_3(BX_2)_2]$	H^2	$H^{4,5}$	
2a	J	5,89	5,54	
2b	Br	5,90	5,47	
2c	CH_3	5,48	5,13	0,85 (S)

* δ in ppm gegen TMS int. bei **1f–1j** ext. Standard.
** δ-Werte in Klammern für Dihalogenborylferrocene.

Tab. II. ^{11}B- und ^{13}C–NMR-chem. Verschiebungen* von Bisborylmetallocenen.

	$Fe(C_5H_4–BX_2)_2$ X	^{11}B [ppm]	^{13}C [ppm] $C_{2,5}$	$C_{3,4}$
1a	J	34,0 (26,1)**	81,2 (79,6)**	82,2 (79,6)
1b	Br	50,8 (46,7)	79.0 (77,4)	80,3 (78,4)
1c	Cl	50,1 (50,5)	77,7 (76,2)	78,7 (77,3)
1d	F	25,7 (27,9)	75,0 (74,5)	75,2 (74,7)
1f	CH_3	72,7 (71,6)	75,3 (75,1)	75,6 (75,5)
1g	$N(C_2H_5)_2$	35,0 (35,8)		
1h	OC_2H_5	37,2 (29,6)		
1i	SCH_3	60,1 (63,9)	74,7 (72,3)	75,8 (74,1)
	$(OC)_3Mn[C_5H_3(BX_2)_2]$			
2a	J	36,4 (31,7)**		
2c	CH_3	73,8 (72,0)		

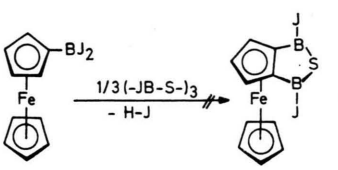
* δ-Werte, $(C_2H_5)_2O \cdot BF_3$ bzw. TMS als Standard; posit. δ-Werte geben die Tieffeldverschiebung rel. zum Standard an.
** δ-Werte in Klammern für Monoborylmetallocene.

setzung mit Diäthylamin, durch Ätherspaltung von $(C_2H_5)_2O$ und durch Redoxreaktion mit $(CH_3S)_2$ in die entsprechenden Diborylferrocen-Derivate **1c**, **1d**, **1f**, **1g**, **1h** und **1i** überführt (s. Tab. I). Sie zeigen wie die Monoborylferrocene eine vom borständigen Substituenten X abhängige Farbe: es wird vom gelben **1d** zum tiefroten **1a** eine bathochrome Verschiebung beobachtet. Die ausgeprägte Empfindlichkeit der **1**-Verbindungen gegenüber protonenaktiven Agenzien beruht auf der Lewis-Acidität der Borylgruppen, die mit Lewis-Basen wie Pyridin oder Dimethylsulfan stets 2:1-Donor-Akzeptor-Verbindungen bilden:

$$\mathbf{1a} + 2(CH_3)_2S \rightarrow Fe[C_5H_4–BJ_2 \cdot S(CH_3)_2]_2 \quad (3)$$

Ebenso wie Ferrocen und Monoborylferrocene werden die Diborylferrocene **1f** und **1i** von Jod zum entsprechenden Diborylferricenium-jodid oxidiert, während **1a** nicht angegriffen wird.

Wie oben beschrieben, gelingt die zweifache Borylierung eines Cyclopentadienyl-Ringes in Metallocenen beim Cymantren zum 1.3-Bis(dijodboryl)-cymantren (**2a**). Ein 1.2-Diborylcymantren wird auch beim Einsatz von Methylcymantren nicht gebildet. Die bei Aromaten glatt ablaufende „Thiadiborylierung" durch Umsetzung von Aryldijodboran mit Trijodborthiin läßt sich nicht auf Borylmetallocene zur Einführung 1.2-ständiger Borylgruppen übertragen.



(4)

Das ^{1}H–NMR-Spektrum der Diborylferrocene zeigt je ein Pseudo-Triplett für die 2.5- und 3.4-

Protonen, das der Diborylcymantrene ein Triplett und Dublett für H[2] und H[3,4]. In Tab. I sind die ^{1}H-, in Tab. II die ^{11}B- und ^{13}C–NMR-Daten aufgeführt, die einen Einblick in die elektronische Wechselwirkung zwischen Metallocenyl- und Borylgruppe erlauben.

Diskussion

Der „Superaromat" Ferrocen[10] läßt sich bekanntlich leicht an beiden Ringen elektrophil substituieren. Wie erwartet, wird nach der Einführung einer Borylgruppe im zweiten Reaktionsschritt der C_5H_5-Ring infolge seiner höheren Elektronendichte boryliert. Die BJ_2-Gruppe übt einen starken Akzeptor-Effekt auf die Ring-π-Elektronen aus, der eine elektronische Entschirmung der 3.4-Positionen am Ring hervorruft. Da die 2.5-Positionen durch den BJ_2-Substituenten sterisch abgeschirmt werden, ist eine Zweitsubstitution des C_5H_4-Ringes ungünstig. Mit BBr_3 gelingt ebenfalls die Diborylierung des Ferrocens, während $C_6H_5BJ_2$, CH_3BJ_2 und BCl_3, die jeweils eine glatte Monoborylierung bewirken[1], nur langsam zum entsprechenden Diborylferrocen reagieren. Die ^{1}H–NMR-spektroskopisch nachweisbaren Substanzgemische lassen sich jedoch nicht trennen.

Nach ^{1}H–NMR-Untersuchungen werden Metallocene von Borylsubstituenten unterschiedlich beeinflußt: in Borylferrocenen erfolgt eine stärkere Entschirmung der 3.4-, in Borylcymantrenen jedoch der 2.5-Positionen durch die Dihalogenborylgruppe. Deshalb sollte eine Diborylierung des C_5H_5-Ringes im Cymantren leichter als im Ferrocen erfolgen. Die Umsetzungen mit BJ_3 bestätigen dies, wobei allerdings die drei CO-Liganden in

$(CO)_3Mn(C_5H_4–BJ_2)$

die Bildung von **2a** begünstigen. Als Folge der zweifachen Borylierung tritt eine Schwächung der Mn–CO-Rückbindung auf, IR-spektroskopisch erkennbar am Ansteigen von ν(CO). In den isoelektronischen Cymantrenylcarbenium-Ionen[11] liegt die A_1-Schwingung bei ≈ 2080 cm^{-1}. Zum Vergleich sind in Tab. III auch die Wellenzahlen der Dimethylborylcymantrene aufgeführt, die mit denen des Cymantrens nahezu übereinstimmen und somit nur einen geringen Einfluß der $(CH_3)_2B$-Gruppe anzeigen. Bei den Diborylcymantrenen ist die Entartung der langwelligen CO-Schwingungen nicht – wie in den Monoborylcymantrenen – aufgehoben.

Da die Einführung von BJ_2 an Aromaten in

Tab. III. CO-Valenzschwingungen [in cm^{-1}] von Borylcymantrenen*.

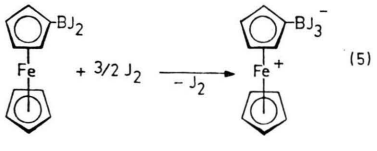
$(C_5H_5)Mn(CO)_3$	2035, 1949**
$[R_2B–C_5H_4]Mn(CO)_3$	2035, 1948, 1943
$[1.3\text{-}(R_2B)_2C_5H_3]Mn(CO)_3$	2028, 1952
$[J_2B–C_5H_4]Mn(CO)_3$	2045, 1968, 1960
$[1.3\text{-}(J_2B)_2C_5H_3]Mn(CO)_3$	2058, 1978

* R = CH_3, ** Intensität aller Banden: vs.

o-Stellung zu einer Methylgruppe nicht gelingt (BJ_3 reagiert mit 1.4-Xylol zu 1-Dijodboryl-3.5-dimethylbenzol[12] und mit *o*-Jodtoluol zu einem Gemisch aus *m*- und *p*-Tolyldijodboran)[13], besteht beim Methylcymantren die Möglichkeit, daß die Borylierung zum 1.2-Bis(dijodboryl)-4-methylcymantren führt. Es zeigte sich aber, daß der sterische Effekt der Methylgruppe eine glatte Umsetzung verhindert. Im Substanzgemisch liegt aufgrund der ^{1}H–NMR-Spektren das sterisch günstigere 1.3-Diboryl-4-methyl-cymantren (**3a**) vor. Das Problem der 1.2-Diborylierung von Metallocenen konnte auch nicht mit Hilfe der „Thiadiborylierung" gelöst werden.

Die Umsetzungen von $(OC)_3Mn(C_5H_4–BJ_2)$, $(C_5H_5)Fe(C_5H_4–BJ_2)$ sowie **1a** mit $(–JB–S–)_3$ verliefen zwar wie erwartet unter HJ-Entwicklung ab, doch gelang in keinem Fall eine Isolierung des gewünschten Produktes. Das Ausweichen der Reaktion führen wir nicht auf Ringspannung im annellierten Thiadiborolen (das hiermit vergleichbare Thienothiadiborolen[9] ist bekannt), sondern auf die Thiophilie des Metalls zurück.

Metallocene werden zu Kationen oxidiert[14], aus Ferrocen entsteht Ferricenium-trijodid[15]. Da das Reduktionspotential von Ferrocenen durch elektronenziehende Substituenten herabgesetzt wird[16,17], haben wir den Einfluß von Borylgruppen auf die Umsetzung von Borylferrocenen mit Jod untersucht. Während Dijodborylferrocen zu dem inneren Salz $(C_5H_5)Fe(C_5H_4–BJ_3)$ reagiert[1], setzt sich **1a** nicht mit Jod um.



(5)

1a + 1/2 J_2 ⟶// $[\mathbf{1a}]^{\oplus}J^{\ominus}$ (6)

Die beiden Borylgruppen bewirken durch ihren π-Akzeptor-Effekt eine entsprechende Herabsetzung des Reduktionspotentials, so daß eine Elektronenabgabe aus den e_g-Orbitalen nicht mehr

gelingt. Wie die Oxidation von 1.1′-Bis(dimethylboryl)ferrocen (**1f**) und 1.1′-Bis[di(methylthio)-boryl]ferrocen (**1i**) durch Jod zeigt, verhindern diese Borylsubstituenten weder sterisch noch elektronisch die Bildung von Ferricenium-Ionen. Da der Raumbedarf von BJ_2- und $B(CH_3)_2$-Gruppen ähnlich ist, muß die Resistenz von **1a** gegenüber Jod durch den Akzeptor-Effekt zustandekommen.

Die unterschiedliche elektronische Wechselwirkung der Borylgruppen mit dem Cyclopentadienyl-Ring wird durch die ^{1}H-, ^{11}B- und ^{13}C–NMR-Spektren belegt. Ein Vergleich der in Tab. I aufgeführten chem. Verschiebungen der Mono- und Diborylferrocene zeigt, daß die beiden Pseudo-Tripletts durch die zweite Borylgruppe nach tieferem Feld verschoben werden. Wie erwartet rufen die stärksten Lewis-Säuren die größten δ-Werte hervor. Die Zuordnung der Signale wurde wie bei den Monoborylferrocenen[1] getroffen: das Triplett der 3.4-Protonen erscheint bei tieferem Feld, was durch ^{1}H–NMR-Tieftemperaturuntersuchungen an $Fe(C_5H_4{-}B(CH_3)Br)_2$ (**1j**) abgesichert werden konnte. Das Hochfeldtriplett spaltet bei −75 °C in zwei breite Signale auf, das Tieffeldtriplett bleibt unverändert. Für die freie Aktivierungsenthalpie bei der Koaleszenztemperatur (T = −65 °C, $\Delta\nu$ = 16 Hz) berechnet sich nach der Eyring-Formel $\Delta G^{\neq}$ = 11,2 Kcal/Mol. Dieser Wert stimmt mit denjenigen für Monoborylferrocene überein. Die Bisborylcymantrene zeigen das für ein A_2X-System typische Triplett/Dublett-Muster. Das Proton H_x befindet sich zwischen beiden Borylgruppen und erscheint deshalb bei tieferem Feld.

In den ^{13}C–NMR-Daten kommt der Akzeptor-Effekt beider Borylgruppen deutlicher zum Ausdruck. Die Mono- und Diborylverbindungen sind in Tab. II gegenübergestellt, die Zuordnung orientiert sich an den ^{1}H–NMR-Spektren. Das C_1-Atom konnte bei den Messungen nicht gefunden werden. Mit zunehmender Lewis-Acidität der BX_2-Gruppe wird ein Ansteigen der δ-Werte beim Übergang von **1d** nach **1a** gefunden.

Wie Tab. II weiterhin zeigt, liegen die ^{11}B–NMR-Werte im Bereich der δ-Werte für Monoborylferrocene. Die beobachtete Tieffeldverschiebung bei **1a** und **1b** reflektiert die wechselseitige Beeinflussung der Borylgruppen über das Zentralatom hinweg. Während die δ-Werte für **1a** und **1b** mit dem π-Akzeptor-Effekt der BX_2-Gruppen erklärbar sind, überrascht die Tieffeldverschiebung von **1h** im Vergleich zu $(C_5H_5)Fe(C_5H_4{-}B(OC_2H_5)_2)$. Daß die (1.3-ständigen) Boratome in **2a** ebenso abgeschirmt sind wie die in **1a**, bestätigt die Funktion des $Mn(CO)_3$-Fragments als elektronenliefernde Gruppe, was mit den IR-Daten (Tab. III) in Einklang steht. Die δ-Werte von **1f**, **2c** und von Dimethylborylmetallocenen belegen identische π-Donor-Eigenschaften dieser Metallocenylgruppen gegenüber dem Dimethylboryl-Substituenten, da δ^{11}B im wesentlichen von der π-Elektronendichte am Bor kontrolliert wird[18]. In ihrer elektronischen Wirkung sind die Metallocenylgruppen mit derjenigen des (in 2-Stellung borylierten) Thiophens[18] vergleichbar.

Zur weiteren Charakterisierung der Diborylmetallocene wurden IR-Spektren aufgenommen. Die Zuordnung der IR-Schwingungen ist in Tab. IV

Tab. IV. Zuordnung der IR-Schwingungen* der Diborylferrocene [ν (cm^{-1})].

		$Fe(C_5H_4{-}R)_2$							
Schwingungsart	R: $-BF_2$	$-BCl_2$	$-BBr_2$	$-BJ_2$	$-BBrCH_3$	$-B(CH_3)_2$	$-B(SCH_3)_2$	$-B[N(C_2H_5)_2]_2$
C–H-Valenz	3100 w	3100 w	**	**	3100 w	3100 w	3100 w	3090 m
C–C-Valenz		1400 m	1400 m	1400 m				1400 sh
C–C-Valenz	1110 sb	1108 w	1105 w	1068 m	1108 m	1110 m	1060 m	1090 s
C–H-Def.	1028 s	1055 s		1050 s	1010 s		1050 m	1000 m
C–H-Def.	815 w	840 s	800 vs	840 vs	825 sb	800 w	832 s	811 w
asym. Ring-M-Kipp	496 vs	480 s	470 s	470 m	480 s	470 w	492 m	480 m
asym. Ring-M-Valenz	465 vs	445 s	460 s	455 s	465 w		450 s	
B–C-Valenz	1312 vs	1263 vs	1275 sh	1265 sh	1262 vs	1270 sh	1250 m	1270 vs
			1258 vs	1255 vs		1260 vs	1238 vs	1260 vs
B–C-Def.	690 s	645 s	635 s	633 s	632 s		640 m	690 m
B–X-Valenz	1330 vs	950 s	852 m	743 s		1260 s	900 vs	1208 s
		905 vs	838 vs	710 vs				
B–X-Def.	570 m	508 m	500 s	500 s	512 s	512 m	510 s	500 vs

* s = stark, m = mittelstark, w = schwach, sh = Schulter, v = sehr, b = breit;
** in Nujol vermessen.

Tab. V. Massenspektren* der Diborylmetallocene.

Verbindung	*m/e*-Werte (Intensität)
1a	713 (100) M^+, 448 (61) $\{M-BJ_2\}^+$, 322 (5) $\{M-BJ_3\}^+$, 185 (8) $\{Cp_2Fe-H\}^+$
1b	525 (100) M^+, 445 (15) $\{M-Br\}^+$, 354 (50) $\{M-BBr_2\}^+$, 186 (10) Cp_2Fe^+
1d	282 (40) M^+, 186 (100) Cp_2Fe^+, 121 (35) $CpFe^+$, 56 (38) Fe^+
1f	266 (100) M^+, 251 (14) $\{M-CH_3\}^+$, 236 (28) $\{M-2CH_3\}^+$, 225 (41) $\{M-B(CH_3)_2\}^+$, 186 (13) Cp_2Fe^+
1i	394 (100) M^+, 332 (74) $\{M-S(CH_3)_2\}^+$, 289 (30) $\{M-B(SCH_3)_2\}^+$
1j	396 (93) M^+, 290 (4) $\{M-BBrCH_3\}^+$, 225 (11) $\}M-BBr_2\}^+$, 90 (100) BBr^+
2a	732 (2) M^+, 676 (4) $\{M-2CO\}^+$, 648 (24) $\{M-3CO\}^+$, 411 (1) $\{M-2CO-BJ_2\}^+$, 383 (2) $\{M-3CO-BJ_2\}^+$, 182 (1) MnJ^+, 128 (100) HJ^+, 127 (78) J^+, 55 (10) Mn^+
2c	284 (3) M^+, 228 (6) $\{M-2CO\}^+$, 200 (100) $\{M-3CO\}^+$, 185 (2) $\{M-3CO-CH_3\}^+$, 70 (5) $MnCH_3^+$, 55 (31) Mn^+, 41 (2) $B(CH_3)_2^+$

* Elektronenenergie: 70 eV.

aufgeführt. Im Vergleich zu Monoborylferrocenen treten Veränderungen im Bereich der C–C- und C–H-Schwingungen als Folge der Zweitsubstitution auf. Die asymmetrischen Ring-Metall-Schwingungen verändern sich nur geringfügig, ebenso die B–C- und B–X-Schwingungen.

In den Massenspektren (Tab. V) treten ebenso wie bei Monoborylferrocenen[1], Diferrocenylborsäure[19], Triferrocenylboran[19] und Triferrocenylboroxin[19] nur geringe Fragmentierungen auf. Metallocenylborane sind isoelektronisch mit Metallocenylcarbenium-Ionen, deren exocyclischer Kohlenstoff nicht mehr in der C_5-Ebene liegt, sondern in Richtung auf das Metall verlagert ist[20]. Aus den spektroskopischen Daten der Monoborylmetallocene wurde geschlossen, daß diese Verbindungen nicht mit den Metallocenylcarbenium-Ionen isostrukturell sein können. Wir nehmen für die Diborylmetallocene ebenfalls eine ebene Geometrie des Cyclopentadienylboryl-Liganden an.

Experimenteller Teil

Die Versuche wurden in einer Stickstoffatmosphäre unter sorgfältigem Ausschluß von Sauerstoff und Wasser durchgeführt. Die Aufnahme der ^1H- und ^{11}B–NMR-Spektren erfolgte in CS_2-Lösungen gegen TMS bzw. $(C_2H_5)_2O \cdot BF_3$ als Standard mit den Varian-Geräten XL-100 bzw. HA-100. Die ^{13}C–NMR-Spektren wurden mit dem Varian-Gerät CFT-20 gegen TMS in $CDCl_3$ aufgenommen.

1.1′-Bis(dijodboryl)ferrocen (**1a**)

15,5 g (39,6 mMol) BJ_3 und 3,7 g (19,8 mMol) Ferrocen in 120 ml CS_2 wurden 9 h bis zum Abklingen der HJ-Entwicklung unter Rückfluß erhitzt. Nach Abfiltrieren von 1,4 g (6%) schwarzem Dijodborylferriceniumjodid, Schmp. 137 °C, und Einengen der Lösung konnten durch Ausfrieren bei —20 °C 13,0 g (92%) dunkelrotes **1a**, Schmp. 107–109 °C, isoliert werden.

$C_{10}H_8B_2FeJ_4$ (713,3)

Ber. C 16,83 H 1,13 J 71,16,
Gef. C 17,08 H 1,13 J 70,1.

1.1′-Bis(dibromboryl)ferrocen (**1b**)

Zwölfstünd. Erhitzen einer Lösung von 8,3 g (33,2 mMol) BBr_3 und 3,0 g (16,1 mMol) Ferrocen in 100 ml CS_2 ergab 0,5 g (7%) Dibromborylferricenium-bromid, Schmp. 190 °C Zers., und nach Einengen der Lösung bei —20 °C 6,2 g (73%) dunkelrotes **1b**, Schmp. 99–101 °C.

$C_{10}H_8B_2Br_4Fe$ (525,3)

Ber. C 22,86 H 1,53 Br 60,90,
Gef. C 22,59 H 1,85 Br 60,7.

$C_{10}H_9BBr_3Fe$ (435,6)

Ber. C 27,57 H 2,08 Br 55,03,
Gef. C 23,15 H 2,01 Br 54,7.

1.1′-Bis(dichlorboryl)ferrocen (**1c**)

Zu 1,8 g (3,4 mMol) **1b** in 50 ml Pentan wurden bei 0 °C 0,8 g (4,6 mMol) $AsCl_3$ in 10 ml Pentan getropft, wobei die Lösung sich aufhellte und ein grün-schwarzer Niederschlag ausfiel. Nach Filtrieren und Abziehen der flüchtigen Anteile im Wasserstrahlvakuum blieben rote Kristalle zurück. Ausbeute: 0,8 g (68%) **1c**, Schmp. 80–82 °C (Hexan).

$C_{10}H_8B_2Cl_2Fe$ (347,5)

Ber. C 34,56 H 2,37 Cl 40,81,
Gef. C 35,02 H 2,41 Cl 39,6.

1c bildete sich auch aus 3,4 g (12,7 mMol) Ferrocenyldichlorboran und 4,5 g (38,4 mMol) BCl_3 in 60 ml CS_2 (14 Tage bei 25 °C) zu ≈10% (^1H–NMR-spektroskop. bestimmt).

1.1′-Bis(difluorboryl)ferrocen (**1d**)

1,2 g (9,3 mMol) AsF_3 in 15 ml Pentan wurden zu 3,7 g (7,0 mMol) **1b** in 80 ml Pentan addiert. Die Lösung hellte sich auf, ein grünschwarzes Produkt fiel aus, das abgetrennt wurde. Nach Abziehen der flüchtigen Anteile blieben 1,7 g (85%) gelbes **1d**, Schmp. 36–37 °C (Hexan) zurück. Die analyt-Charakterisierung war wegen der extremen Emp. findlichkeit von **1d** nur über das Pyridin-Addukt **1e** möglich.

1.1'-Bis(pyridin-difluorboryl)ferrocen (**1e**)

Zu 4,8 g (6,72 mMol) **1a** in 60 ml Pentan wurden 1,2 g (9,0 mMol) AsF_3 in 10 ml Pentan getropft, das ausgefallene AsJ_3 abfiltriert und das Filtrat mit 1,06 g (13,4 mMol) Pyridin in 20 ml Pentan versetzt. Es bildete sich ein gelber Niederschlag: 2,2 g (74%) **1e**, Schmp. 124 °C, Zers.

$C_{20}H_{18}B_2F_4FeN_2$ (439,8)

Ber. C 54,61 H 4,12 N 6,36,
Gef. C 53,10 H 4,22 N 6,17.

1.1'-Bis(dimethylboryl)ferrocen (**1f**)

6,8 g (38,0 mMol) $Sn(CH_3)_4$ und 5,0 g (9,5 mMol) **1b** wurden 2 h auf 90 °C erhitzt und danach bei 76–80 °C/0,1 mm 2,1 g (83%) rotbraunes **1f** isoliert.

$C_{14}H_{20}B_2Fe$ (265,8)

Ber. C 63,26 H 7,58,
Gef. C 62,23 H 7,48.

1.1'-Bis[bis(diäthylamino)boryl]ferrocen (**1g**)

Zu 2,2 g (3,0 mMol) **1a** in 60 ml Benzol wurden unter Kühlung 1,8 g (24,6 mMol) Diäthylamin in 20 ml Benzol getropft. Nach 1 h wurde $(C_2H_5)_2NH_2J$ abfiltriert und 0,8 g (53%) **1g** bei 140–150 °C/0,1 mm destilliert.

$C_{25}H_{48}B_2FeN_4$ (494,2)

Ber. C 63,19 H 9,79 N 11,33,
Gef. C 62,50 H 9,51 N 10,91.

1.1'-Bis(diäthoxiboryl)ferrocen (**1h**)

3,3 g (4,6 mMol) **1a** wurden in 70 ml CS_2 mit 15 ml Diäthyläther versetzt und 2 h erhitzt. Nach Abziehen von CS_2 konnten 1,3 g (73%) braunes **1h** bei 80 °C/0, 1 mm isoliert werden.

$C_{18}H_{28}B_2FeO_4$ (385,9)

Ber. C 56,02 H 7,31,
Gef. C 55,99 H 7,31.

1.1'-Bis(dimethylthioboryl)ferrocen (**1i**)

Zu 3,74 g (5,25 mMol) **1a** in 50 ml CS_2 wurden 0,98 g (10,5 mMol) $(CH_3S)_2$ und 1,3 g Ferrocen in 30 ml CS_2 addiert. Nach Abtrennen des Ferriceniumtrijodids wurden 1,1 g (58%) oranges **1i**, Schmp. 91–93 °C (aus CS_2) erhalten.

$C_{14}H_{20}B_2FeS_4$ (394,0)

Ber. C 42,67 H 5,11,
Gef. C 41,02 H 4,64.

1.1'-Bis(methylbromboryl)ferrocen (**1j**)

Zu 3,55 g (6,75 mMol) **1b** wurden 2,41 g (13,5 mMol) $Sn(CH_3)_4$ unter Eiskühlung getropft und dann 2 h auf 80 °C erhitzt. Nach Abziehen des $(CH_3)_3SnBr$ konnten 2,0 g (75%) braunes **1j** bei 92–96 °C/0,1 mm isoliert werden, Schmp. 48–50 °C.

$C_{12}H_{14}B_2Br_2Fe$ (395,5)

Ber. C 36,44 H 3,57 Br 40,40,
Gef. C 37,76 H 3,69 Br 39,9.

Umsetzungen von Diborylferrocenen mit Jod

a) 0,85 g (3,19 mMol) **1f** und 0,40 g (1,6 mMol) Jod in 30 ml CS_2 wurden 2 h gerührt, wobei ein schwarzes Produkt ausfällt. ^{1}H–NMR-spektroskopisch konnte in der Lösung kein Ferrocenderivat mehr nachgewiesen werden.

b) 0,35 g (0,9 mMol) **1i** wurden von 0,11 g (0,45 mMol) Jod oxidiert.

c) 1,5 g (2,1 mMol) **1a** und 0,4 g (1,6 mMol) Jod in 40 ml CS_2 reagieren nicht zum Ferriceniumjodid. 1,1 g (73%) **1a**, Schmp. 107–109 °C wurden zurückgewonnen.

1.1'-Bis(pyridin-dijodboryl)ferrocen (**1k**)

2,8 g (3,9 mMol) **1a** in 40 ml CS_2 und 0,6 g (8 mMol) Pyridin in 10 ml CS_2 ergaben 3,3 g (97%) gelbes **1k**, Schmp. 220 °C.

$C_{20}H_{18}B_2FeJ_4N_2$ (871,5)

Ber. C 27,56 H 2,08 N 3,21,
Gef. C 27,63 H 2,94 N 3,31.

1.1'-Bis(dimethylsulfan-dijodboryl)ferrocen (**1l**)

Aus 2,2 g (3,0 mMol) **1a** in 30 ml CS_2 und 0,4 g (6 mMol) $(CH_3)_2S$ in 10 ml CS_2 bildeten sich 2,4 g (94%) gelbes **1l**, Schmp. 162 °C Zers. **1l** bildete sich in 69% Ausb. bei einer 1:1-Umsetzung, in Lösung blieb **1a**.

$C_{14}H_{20}B_2FeJ_4S_2$ (837,5)

Ber. C 20,07 H 1,80 J 60,60,
Gef. C 19,16 H 2,36 J 61,2.

1.3-Bis(dijodboryl)cymantren (**2a**)

13,6 g (34,7 mMol) BJ_3 und 3,26 g (16,0 mMol) Cymantren wurden 16 h bei 80–100 °C gerührt. Danach wurde das Reaktionsprodukt in CS_2 gelöst, filtriert und CS_2 abgezogen: 3,2 g (27%) dunkelrotes **2a**, Schmp. 119 °C Zers. Infolge der extremen Empfindlichkeit konnten von **2a** keine Analysen angefertigt werden (vgl. **2d**).

1.3-Bis(pyridin-dijodboryl)cymantren (**2d**)

0,73 g (1,0 mMol) **2a** und 0,16 g (2,0 mMol) Pyridin ergaben in 20 ml Pentan 0,79 g (89%) gelbes **2d**.

$C_{18}H_{13}B_2J_4MnN_2O_3$ (889,5)

Ber. C 24,32 H 1,47 N 3,15 J 57,10,
Gef. C 24,56 H 1,50 N 3,01 J 56,6.

1.3-Bis(dimethylboryl)cymantren (**2c**)

Zu 3,41 g (4,67 mMol) **2a** wurden 3,34 g (18,7 mMol) $Sn(CH_3)_4$ unter Eiskühlung addiert, danach 3 h bei 60 °C gerührt und 1,05 g (79%) **2c** bei 37 °C/0,05 mm destilliert.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband 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.

[1] III. Mitteilung: TH. RENK, W. RUF und W. SIEBERT, J. Organometal. Chem., zur Publikation eingereicht.
[2] D. R. NIELSON und W. E. MCEWEN, J. Amer. Chem. Soc. **79,** 3081 [1957].
[3] R. CLEMENT, C. R. Acad. Sci., Paris, Ser. C **263,** 1398 [1966].
[4] W. SIEBERT, K.-J. SCHAPER und B. ASGAROULADI, Z. Naturforsch. **29b,** 642 [1974].
[5] D. R. STERN und R. M. WASHBURN, U. S. Pat. 3092652, C. A. 11556 [1963].
[6] Vorläufige Mitteilung: W. RUF, M. FUELLER und W. SIEBERT, J. Organometal. Chem. **64,** C 4 [1974].
[7] W. RUF, Diss., Universität Würzburg 1974.
[8] TH. RENK, Diss., Universität Würzburg 1975.
[9] B. ASGAROULADI, R. FULL, K.-J. SCHAPER und W. SIEBERT, Chem. Ber. **107,** 34 [1974].
[10] R. B. WOODWARD, M. ROSENBLUM und M. C. WHITING, J. Amer. Chem. Soc. **74,** 3458 [1952]; J. P. COLLMAN in R. L. CARLIN: Transition Metal Chemistry, Vol. **2,** S. 25, Marcel Dekker, Inc., New York 1966.
[11] A. G. GINSBURG, V. N. SETKINA und D. N. KURSANOV, J. Organometal. Chem. **77,** C 27 [1974].
[12] B. ASGAROULADI, Diss. Universität Würzburg 1974.
[13] W. SIEBERT, F. R. RITTIG und M. SCHMIDT, J. Organometal. Chem. **25,** 305 [1970].
[14] M. ROSENBLUM, The Chemistry of the Iron Group Metalocenes, S. 47, J. Wiley, New York 1965.
[15] N. GUNDUZ, B. C. SMITH, P. J. TURNER und M. A. WASSEF, C. A. **80,** 96131 n.
[16] J. C. KOTZ und E. W. POST, Inorg. Chem. **9,** 1661 [1970].
[17] W. F. LITTLE, N. C. REILLEY, J. D. JOHNSON, K. L. LYNN und A. P. SAUNDERS, J. Amer. Chem. Soc. **86,** 1376, 1382 [1964].
[18] B. WRACKMEYER und H. NÖTH, Chem. Ber. **109,** 1075 [1976].
[19] E. W. POST, R. G. COOK und J. C. KOTZ, Inorg. Chem. **9,** 1670 [1970].
[20] R. GLEITER und R. SEEGER, Helv. Chim. Acta **54,** 1217 [1971]; S. LUPAN, M. KAPON, M. CAIS und F. H. HERBSTEIN, Angew. Chem. **84,** 1104 [1972]; Angew. Chem. Int. Ed. **11,** 1025; R. L. SIME und R. J. SIME, J. Amer. Chem. Soc. **96,** 892 [1974].