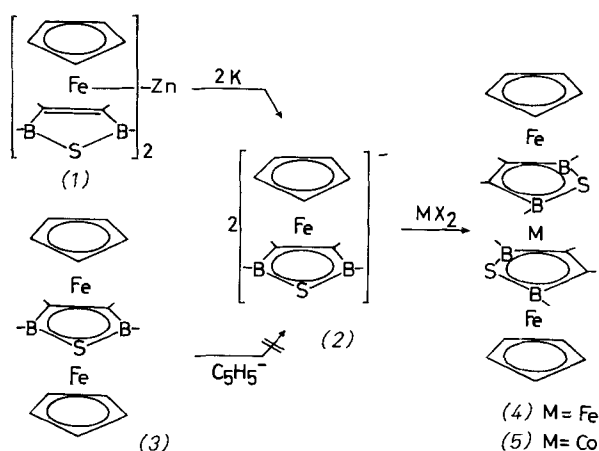


Bis(η -cyclopentadienyl-eisen- μ , η -thiadiborolen)eisen - Struktur eines η -C₅H₅-Tetradeccker-Sandwichkomplexes^[**]

Von Walter Siebert, Christian Böhle und Carl Krüger^[*]

Professor Karl Dimroth zum 70. Geburtstag gewidmet

Tripeldeckerkomplexe mit terminalen Kohlenmonoxid- oder Thiadiborolen-Liganden werden durch Cyclopentadienid zu anionischen Einkernverbindungen abgebaut, die mit Übergangsmetallhalogeniden Tetradeccker-Komplexe bilden^[1]. Eine analoge Spaltung des η -Cyclopentadienyl-Tripeldeckersandwichs (3)^[2] gelingt infolge seines kurzen Fe...Fe-Abstandes nicht. Durch Umsetzung der kürzlich von Jonas et al.^[3] beschriebenen [(C₅H₅)Fe(C₈H₁₂)₂Zn]-Verbindung mit 1,2,5-Thiadiborolen zum Dreikernkomplex (1) (58% Ausb.) haben wir jetzt einen Syntheseweg für das langgesuchte Sandwich-Anion (2) gefunden^[4]. Wir berichten hier über die ersten η -Cyclopentadienyl- μ -Thiadiborolen-Tetradeccker-Sandwichkomplexe (4) und (5), die wir aus dem Anion (2) und FeCl₂ bzw. CoCl₂ in 53 bzw. 42% Ausbeute erhielten.



Bei direkter Umsetzung von (1) mit CoCl₂ entstehen infolge Ligandenübertragungen (C₅H₅)Co(C₂B₂S) (83%), (C₅H₅)₂Fe (70%) und Spuren von (3). Aus (1) und FeCl₂ bildet sich in siedendem Tetrahydrofuran (THF) neben (3) und (4) (19%) der Hydridkomplex [(C₅H₅)Fe(H)(C₂B₂S)], der eine Fe—H—B-3z/2e-Bindung enthält [$\delta^{11}\text{B}$ (CS₂) = 0.3 (br. S, 1), 34.7 (S, 1)]. Diese Verbindung wird auch aus (1) und HCl-Gas erhalten, wobei zunächst der isomere Hydridkomplex [(C₅H₅)(C₂B₂S)Fe—H] [$\delta^{11}\text{B}$ (CS₂) = 25.3 (S, 1), 38.7 (S, 1); $\delta^1\text{H}$ (CS₂) = -7.4 (Fe—H)] entsteht, der sich thermisch in die Verbindung mit der Fe—H—B-Brücke umwandelt^[4].

Die Konstitution von (4) geht aus den spektroskopischen Daten hervor [$\delta^1\text{H}$ (CS₂) = 3.52 (S, 10), 3.1 (M, 4), 1.9 (M, 4), 1.79 (S, 12), 1.22 (T, 12); $\delta^{11}\text{B}$ (CS₂) = 19.2; MS: m/e = 630 (M^+ , 100%) (70 eV)]. Das ¹¹B-Signal zeigt vier äquivalente Boratome sowie difaciale Koordination der Thiadiborolenliganden an. Ein B—CH₃-Signal ist mit einer *trans*-Anordnung der μ -Liganden in Einklang, die wie für die Dreikernkomplexe [(CO)₃Mn(C₂B₂S)]₂Fe^[5] und [(C₂B₂S)Co-

(C₂B₂S)]₂Fe^[1] durch die Kristallstrukturanalyse^[6] bestätigt wird (Abb. 1).

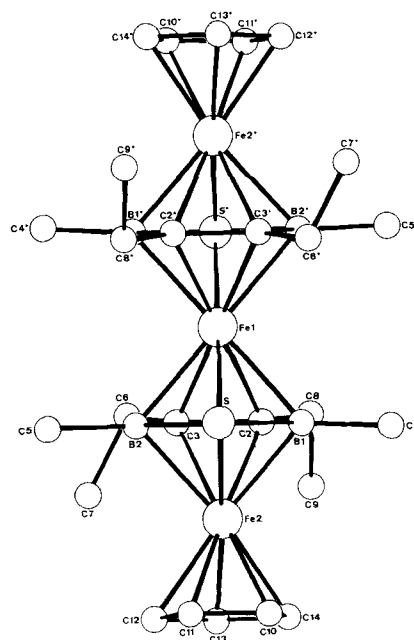


Abb. 1. Molekülstruktur des Komplexes (4) im Kristall.

Die Abstände der Ringatome im μ -Liganden betragen C—C = 1.461(3), B—C = 1.564(3), 1.556(3) und B—S = 1.909(2), 1.913(2) Å, und im η -Liganden C—C = 1.405(4)–1.417(4) Å. Fe1 besetzt ein Inversionszentrum, der Fe1—Fe2-Abstand (3.272(1) Å) ist nur geringfügig länger als in (3) (3.236(1) Å). Die Abstände der Metallatome zu den besten Ebenen der Liganden (D) [Fe2—D(C₅H₅) = 1.67, Fe2—D(C₂B₂S) = 1.63 und Fe1—D(C₂B₂S) = 1.64 Å] sind einander ähnlich. Im Gegensatz dazu wurden beim Tetradeccker-Sandwichkomplex [(C₂B₂S)Co(C₂B₂S)]₂Fe (6)^[1] stark voneinander abweichende Abstände gefunden (1.69, 1.60 und 1.93 Å). In der Aufweitung des zentralen Sandwichs von 3.28 in (4) auf 3.86 Å in (6) kommt der unterschiedliche Einfluß der d⁷-Fragmente (C₅H₅)Fe und (C₂B₂S)Co auf die (C₂B₂S)Fe(C₂B₂S)-Einheit zum Ausdruck; die Aufweitung spiegelt den erhöhten Akzeptorcharakter der terminalen Thiadiborolenliganden wider.

Somit treten beim Einbau des 12-Valenzelektronen-„Stockwerks“ [(C₂B₂S)Fe] in den Tripeldeckerkomplex (3) zum Tetradeccker (4) keine gravierenden Änderungen in den Bindungsbeziehungen Ligand/Metall auf. Deshalb sollten auch (C₅H₅)Fe[(C₂B₂S)Fe]_n(C₅H₅)-Komplexe mit $n > 2$ stabil sein. (4) ist mit einer ($4 \times \pi^6 + 3 \times d^6$)-Anordnung das Anfangsglied der Tetradeccker-Sandwichreihe (42 bis 48 Valenzelektronen). Entsprechend ist die Cobaltverbindung (5) mit insgesamt 43 Valenzelektronen paramagnetisch und zeigt ein 8-Linien-ESR-Spektrum ($\langle g \rangle$ = 2.087, $a(^{59}\text{Co})$ = 45.2 G).

Arbeitsvorschrift

(1): 1.9 g (3.63 mmol) [(C₅H₅)Fe(COD)]₂Zn^[3] und 1.9 g (11.4 mmol) 3,4-Diethyl-2,5-dimethyl-1,2,5-thiadiborolen werden in 25 ml *n*-Hexan 1 h unter Rückfluß erhitzt. Die abgefrittete Lösung wird auf 10 ml eingengt und gekühlt (-78 °C). Es bilden sich rote Kristalle, die mit Ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet werden. Ausbeute 1.35 g (1) (58%); Fp = 182–184 °C; $\delta^{11}\text{B}$ (CS₂) = 14.6; MS: m/e = 639 (M^+ , 15%).

[*] Prof. Dr. W. Siebert, Dr. C. Böhle
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg 1
Neue Adresse: Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1
Priv.-Doz. Dr. C. Krüger
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Lembkestraße 5, D-4330 Mülheim-Ruhr 1

[**] 3. Mitteilung über Tetradeccker-Komplexe. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 2. Mitteilung: [1].

(4): 0.95 g (1.49 mmol) (1) werden in 25 ml THF mit einem Kaliumspiegel [0.22 g (5.64 mmol)] 64 h umgesetzt. Überschüssiges Kalium wird abgetrennt, und zur Lösung werden 0.4 g (1.49 mmol) $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{THF}$ gegeben. Nach 16 h Rühren und Abziehen von THF wird mit Toluol (20 ml) aufgenommen, filtriert, auf 5 ml eingeeengt und 16 h bei -78°C belassen. Ausbeute 0.5 g (53%) (4) als schwarze Nadeln, $F_p = 209\text{--}211^\circ\text{C}$ (Zers.). Analog wird (5) erhalten (0.4 g, 42%); $F_p = 218^\circ\text{C}$ (Zers.).

Eingegangen am 18. April 1980 [Z 567]

- [1] W. Siebert, W. Rothermel, C. Böhle, C. Krüger, Y.-H. Tsay, D. J. Brauer, *Angew. Chem.* 91, 1014 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18, 949 (1979).
- [2] W. Rothermel, Dissertation, Universität Marburg 1979.
- [3] K. Jonas, L. Schieferstein, *Angew. Chem.* 91, 590 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18, 549 (1979); K. Jonas, L. Schieferstein, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *ibid.* 91, 590 (1979) bzw. 18, 550 (1979).
- [4] C. Böhle, Dissertation, Universität Marburg 1980.
- [5] W. Siebert, C. Böhle, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.* 90, 558 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 525 (1978).
- [6] Kristalldaten: $a = 8.142(1)$, $b = 8.754(1)$, $c = 10.973(1)$ Å, $\alpha = 95.978(6)$, $\beta = 97.938(6)$, $\gamma = 112.674(8)^\circ$, Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 1$, 4076 Reflexe, davon 457 unbeobachtet (2σ); $R = 0.034$ ($R_w = 0.040$).

Dehydroxylierung von Wasserstoffzeolithen: Bedingungen zur Erzeugung thermisch stabiler Katalysatoren

Von Laszlo Marosi^[*]

Professor Matthias Seefelder zum 60. Geburtstag gewidmet

Als industrielle Katalysatoren für Kohlenwasserstoffumwandlungen verwendet man Wasserstoffzeolithe vom Typ Y, die durch thermische Zersetzung der Ammoniumform hergestellt werden^[1]. Dabei können auch katalytisch inaktive Produkte entstehen. Die Aktivitätsminderung kann u. a. darauf beruhen, daß beim Erhitzen neben Ammoniak auch die katalytisch aktiven Hydroxygruppen (als Wasser) abgespalten werden. Der Mechanismus dieses für Forschung und Industrie gleichermaßen wichtigen Dehydroxylierungsprozesses ist bis heute umstritten. Insbesondere ist ungeklärt, ob das Wasser im „shallow-bed“ unter Bildung von dreifach koordinierten ($\text{Si}^+ \text{Al}$)-Stellen oder unter Bildung von Oxoaluminium-Kationen abgespalten wird^[2].

Unsere Untersuchungen über die thermische Dehydroxylierung von HX- und HY-Zeolithen ergaben, daß die Wasserabspaltung im Vakuum oder unter „shallow-bed“-Bedingungen^[3] zweistufig verläuft, wobei Lewis-Säure-Zentren mit unterschiedlichen Eigenschaften entstehen.

In der ersten Stufe bilden sich partiell dehydroxylierte Zeolithe, deren Eigenschaften mit dem Vorliegen von dreifach koordiniertem Silicium und Aluminium im Kristallgerüst vereinbar sind.

In der zweiten Stufe wandern Gerüstaluminiumatome in das intrakristalline Porensystem. Dabei kann eine Vielzahl von Produkten mit unterschiedlicher Kristallinität und Ionenaustauschkapazität entstehen, auch Produkte, die in ihren thermischen Eigenschaften tiefbettcalcinierten Y-Zeolithen gleichen.

Bis etwa 320°C werden physikalisch gebundenes Wasser und Ammoniak abgespalten. Dabei entsteht der Wasserstoffzeolith. In der ersten Stufe der Dehydroxylierung, von 320°C

bis 550°C , beobachtet man nur eine langsame Gewichtsabnahme. Im Röntgen-Diagramm ergeben sich keine Veränderungen. Eine genaue Auswertung des thermogravimetrischen (Abb. 1) Diagramms zeigt jedoch, daß in dieser Stufe bereits 40% der Hydroxygruppen abgespalten werden.

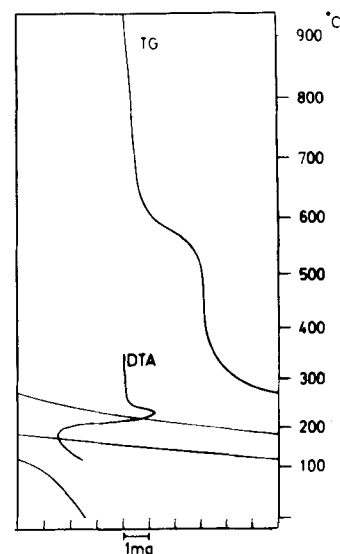


Abb. 1. Thermogravimetrisches Diagramm für die thermische Zersetzung von NH_4Y -Zeolith ($\text{Si}/\text{Al} = 2.0$). DTA = Differentialthermoanalyse, TG = Thermogravimetrie.

Die zweite Dehydroxylierungsstufe ist durch eine schnelle Wasserabspaltung bei 550 bis 630°C gekennzeichnet. Die Gitterkonstante schrumpft dabei von 24.70 auf etwa 24 Å. Außerdem treten Gitterstörungen auf, die bei weiterer Temperaturerhöhung zum vollständigen Zusammenbruch des Kristallgitters führen.

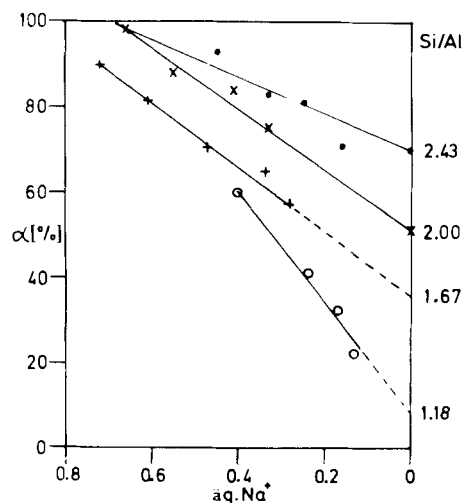


Abb. 2. Abnahme des Gehalts an Hydroxygruppen (α) beim Erhitzen von natriumhaltigem NH_4 -Zeolith: 60 h auf 470°C (•), 15 h auf 470°C (x), 8 h auf 470°C (+) und 4 h auf 530°C (o).

Für eingehende Untersuchungen wurden nach bekannten Methoden^[4] NaX- und NaY-Zeolithe mit unterschiedlichen Si/Al -Verhältnissen hergestellt, in die Ammoniumform umgewandelt und unterhalb der Temperatur des Gitterkollapses unter „shallow-bed“-Bedingungen calciniert (Abb. 2).

Der verbleibende Gehalt an Hydroxygruppen (α) nimmt mit zunehmendem Aluminiumgehalt ab. Die Gitterkonstante bleibt unverändert. Die Ionenaustauschkapazität nach der partiellen Dehydroxylierung, bestimmt durch viermaligen

[*] Dr. L. Marosi
Ammoniaklaboratorium der BASF AG
D-6700 Ludwigshafen