

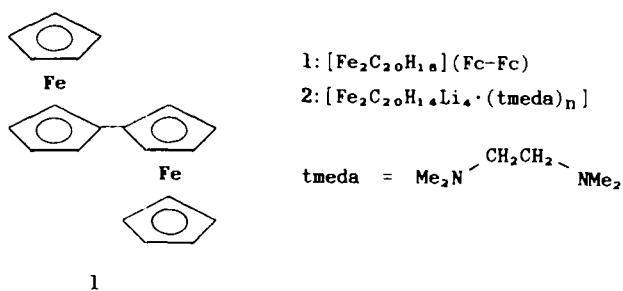
Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

## Derivate von 1,1"-Biferrocen mit Schwefel- und Selenbrücken\*\*

Von Max Herberhold\*, Hans-Dieter Brendel und Ulf Thewalt

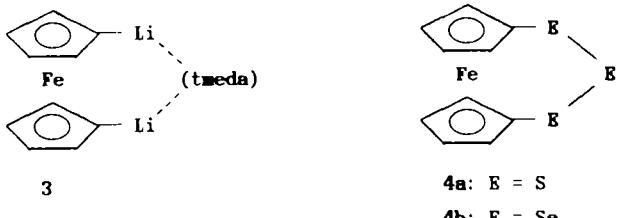
Professor Erwin Weiss zum 65. Geburtstag gewidmet

Im Hinblick auf zahlreiche Arbeiten über die Lithiierung von Ferrocen<sup>[1-5]</sup> ist es verwunderlich, daß bisher nichts über die Lithiierung von 1,1"-Biferrocen 1 [ $\text{Fe}_2\text{C}_{20}\text{H}_{18}$ ] (Fc-Fc) bekannt ist. Wir berichten im folgenden über die Herstellung einer tetrolithiierten Zwischenstufe 2 und deren Umsetzung mit Schwefel und Selen.



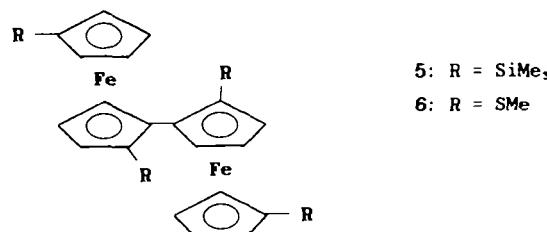
In Gegenwart von Tetramethylethyldiamin (tmeda) reagiert Ferrocen mit *n*-Butyllithium zum tmeda-stabilisierten 1,1'-Dilithioferrocen 3<sup>[2, 3]</sup>, das mit Überschuß an Schwefel zum 1,2,3-Trithia[3]ferrocenophan,  $[\text{FeC}_{10}\text{H}_8\text{S}_3]$  4a, umgesetzt werden kann<sup>[3, 6]</sup>.

Die analoge Lithiierung von 1 mit einem Überschuß an *n*-Butyllithium in Gegenwart von tmeda führt bevorzugt zum



[\*] Prof. Dr. M. Herberhold, Dipl.-Chem. H.-D. Brendel  
Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität  
Postfach 10 12 51, W-8580 Bayreuth  
Prof. Dr. U. Thewalt  
Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität Ulm  
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

tetrolithiierten Produkt 2, in dem alle vier Cyclopentadienylringe einfach lithiiert sind und das Fulvalensystem die Lithiumsubstituenten in den Positionen 2 und 2" (Zählung siehe Abb. 1) enthält. Dies läßt sich aus den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMRspektroskopisch ermittelten Strukturen der tetrasubstituierten 1,1"-Biferrocenderivate 5 und 6, die bei der Reaktion von 2 mit  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  bzw.  $\text{MeSSMe}$  im Überschuß entstehen, schließen. Tetrasubstituierte 1,1"-Biferrocene waren bisher nicht bekannt.



Durch Sulfurierung von 2 mit cyclo-Oktaschwefel können entweder zwei  $\text{S}_3$ - oder zwei  $\text{S}_2$ -Brücken in 1 eingeführt werden. Dabei entsteht ein Gemisch aus  $[\text{Fe}_2\text{C}_{20}\text{H}_{14}(\text{S}_3)_2]$  7a (Nebenprodukt) und  $[\text{Fe}_2\text{C}_{20}\text{H}_{14}(\text{S}_2)_2]$  8a (Hauptprodukt). Die Selenverbindungen  $[\text{FeC}_{10}\text{H}_8(\text{Se}_3)]$  4b<sup>[6, 7]</sup> und  $[\text{Fe}_2\text{C}_{20}\text{H}_{14}(\text{Se}_2)_2]$  8b lassen sich in entsprechender Weise durch Umsetzung von 3 bzw. 2 mit Überschuß an Selen herstellen; ein zu 7a analoges Selenderivat wurde nicht erhalten.

Die NMR-Spektren der Komplexe 5, 6, 7a und 8a, b bestätigen ein tetrasubstituiertes 1,1"-Biferrocen. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum treten jeweils zwei Doppeldoublets und ein Triplet für die Fulvalenprotonen sowie vier Multiplets für die Protonen der monosubstituierten Cyclopentadienylringe auf. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sind jeweils sieben Signale für die Kohlenstoffatome mit Wasserstoffatomen und drei intensitätsschwächere Signale für die C-Atome an den Substitutionsstellen der Cyclopentadienylringe zu erkennen. Die EI-Massenspektren zeigen die Molekülionen mit hoher Intensität, in der Regel (außer bei 8b) als Basispeak.

Nach der Röntgenstrukturanalyse<sup>[8]</sup> bestehen die Moleküle von 7a (Abb. 1 links) aus zwei 1,2,3-Trithia[3]ferrocenophan-Einheiten; daher entsprechen die Abstände und Winkel in den  $\text{S}_3$ -Ketten denjenigen in 4a<sup>[9]</sup>. In 8a verklammern dagegen die  $\text{S}_2$ -Brücken die beiden Ferroceneinheiten (Abb. 1 rechts). Die Moleküle 7a und 8a sind chiral; beide Verbindungen kristal-

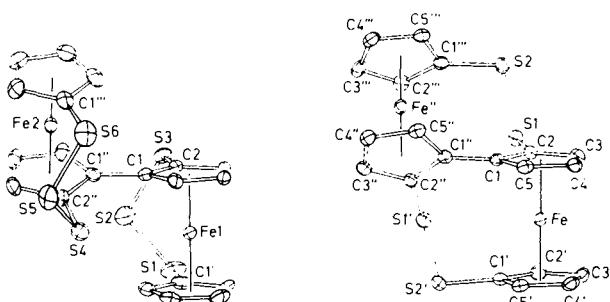


Abb. 1. Links: Molekülstruktur von  $[\text{Fe}_2\text{C}_{20}\text{H}_{14}(\text{S}_3)_2]$  7a im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: S3-C2 1.755(5), S3-S2 2.052(2), S2-S1 2.045(2), S1-C1' 1.754(6), C1-C1' 1.479(7); C2-S3-S2 103.3(2), S1-S2-S3 105.1(2), C2"-C1"-C1-C2 23.2. Rechts: Molekülstruktur von  $[\text{Fe}_2\text{C}_{20}\text{H}_{14}(\text{S}_2)_2]$  8a im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: S1-C2 1.751(3), S1-S2 2.066(1), S2-C1" 1.765(3), C1-C1" 1.459(4); S2-S1-C2 100.3(1), S1-S2-C1" 103.8(1), C2"-C1"-C1-C2 46.3.

lisieren als Racemate. **7a** hat keine kristallographische Symmetrie, **8a** dagegen kristallographische  $C_2$ -Symmetrie.

Die Molekülstrukturen von **7a** und **8a** sind in Abbildung 1 so dargestellt, daß die rechten (unteren) Ferroceneinheiten des 1,1"-Biferrocengerüsts<sup>[10]</sup> die gleiche Orientierung haben; die zentrale Bindung C1-C1" des Fulvalens liegt in der Papierebene. Der Abstand C1-C1" ist im verklammerten  $[Fe_2C_{20}H_{14}(S_2)]$  **8a** (1.459(4) Å) kaum kürzer als in  $[Fe_2C_{20}H_{14}(S_3)]$  **7a** (1.479(7) Å); für 1,1"-Biferrocen wurden 1.48(4) Å angegeben<sup>[10c]</sup>. Die beiden Fünfringebeben des Fulvalenliganden sind um 23.2° in **7a** oder 46.3° in **8a** gegeneinander geneigt. Wie in **4a** sind die beiden Fünfringe der Ferroceneinheiten fast deckungsgleich; die Abweichungen von der idealen ekliptischen Konformation (vgl.<sup>[11]</sup>) betragen 0.08° in **4a**<sup>[9]</sup>, 0.4° und 1.7° in der Fe1- bzw. Fe2-Hälfte von **7a** sowie 9.5° in **8a**, während für 1 eine Verdrehung um 16–17° – etwa zwischen ekliptischer (0°) und gestaffelter (36°) Anordnung – angegeben wird<sup>[10b,c]</sup>. Die Ringe der Ferroceneinheiten liegen praktisch parallel; die Verkantung (d. h. der Winkel zwischen den Normalen der Fünfringebeben) beträgt nur 2.85° in **4a**<sup>[9]</sup>, 1.5 und 1.9° in **7a** sowie 2.0° in **8a**. Die Schwefelatome sind mit dem Fünfring coplanar, an den sie gebunden sind; die Abweichung des Schwefelatoms aus der Ringebene wird zu 0 Å in **4a**, < 0.03 Å für alle vier betroffenen S-Atome in **7a** und 0.10 Å (weg von Fe) in **8a** gefunden.

### Experimentelles

- 2:** Zu einer Lösung von 500 mg (1.35 mmol) **1** in 100 mL Hexan wurden 4.22 mL (6.75 mmol)  $\alpha$ -Butyllithium als 1.6 M Hexanolösung (Merck) und 1.01 mL (6.75 mmol) tmeda gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde zwei Tage unter Rückfluß gehalten. Der sich absetzende orangefarbene Niederschlag enthielt **2**, das nach Trocknen im Hochvakuum in Ether, THF oder Toluol/THF gelöst und direkt mit  $Me_3SiCl$  (bei  $-78^\circ C$ ), MeSSMe (bei  $0^\circ C$ ), Schwefel oder Selen (bei  $25^\circ C$ ), jeweils im Überschuß, umgesetzt wurde.  
**5 und 6:** Die Reaktionslösung (50 mL THF oder Diethylether) wurde über Nacht gerührt, wobei sie sich auf Raumtemperatur erwärmt, und dann zur Trockne gebracht. Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel.  
**5:** Elution mit Pentan, rotbraunes Öl, das beim Stehen langsam kristallisiert; Ausbeute 12%.  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ ,  $25^\circ C$ ):  $\delta = 4.67$  (dd, 2H), 4.12 (dd, 2H) und 4.31 (t, 2H): Fulvalen; 4.25, 4.14, 4.08 und 3.94 (jeweils m, 2H): Cyclopentadienyl; 0.51 und 0.23 (jeweils s, 18H):  $SiMe_3$ -Gruppen.  
**6:** Elution mit Dichlormethan/Pantan (1:4), helles Gel pulver; Ausbeute 16%.  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ ,  $25^\circ C$ ):  $\delta = 4.79$  (dd, 2H), 4.27 (dd, 2H) und 4.19 (t, 2H): Fulvalen; 4.43, 4.40, 4.30 und 4.22 (jeweils m, 2H): Cyclopentadienyl; 2.15 und 1.72 (jeweils s, 6H):  $SiMe_3$ -Gruppen.  
**7a, 8a:** Die Reaktionslösung (50 mL Toluol/THF (1:1)) der Umsetzung von **2** mit Schwefel (im fünf- bis zehnfachen molaren Überschuß) wurde 48 h bei  $25^\circ C$  gerührt. Nach Zugabe von 20 mL Wasser wurde die organische Phase abgetrennt, mit  $Na_2SO_4$  getrocknet, eingengt und an TLC-Platten ( $SiO_2$ ) chromatographiert. Mit Pentan-Dichlormethan (3:1) entwickelten sich vier orangefarbene Zonen, die 1 (wenig),  $[Fe_2C_{20}H_{14}(S_3)]$  (wenig),  $[Fe_2C_{20}H_{14}(S_2)]$  (**7a**) und  $[Fe_2C_{20}H_{14}(S_1)]$  (**8a**) enthielten. Die Zonen wurden abgekratzt, und **7a** bzw. **8a** wurden durch erneute TLC gereinigt.  
**7a:** orangefarbene Kristalle,  $F_p = 194\text{--}197^\circ C$ ; Ausbeute 8%.  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ ,  $25^\circ C$ ):  $\delta = 4.30$  (dd, 2H), 3.84 (dd, 2H) und 3.90 (t, 2H): Fulvalen; 4.26, 3.86, 3.79 und 3.46 (jeweils m, 2H): Cyclopentadienyl.  
**8a:** orangefarbene Kristalle, Dunkelfärbung und Zersetzung ab  $180^\circ C$ ; Ausbeute 23% bezogen auf eingesetztes **1**.  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ ,  $25^\circ C$ ):  $\delta = 4.33$  (dd, 2H), 4.24 (dd, 2H) und 3.84 (t, 2H): Fulvalen; 4.31, 4.08, 3.99 und 3.77 (jeweils m, 2H): Cyclopentadienyl.  
**8b:** Bei der TLC-Auf trennung der orangefarbenen Produkte aus der Reaktion von **2** mit Selen (1:10) wurde neben  $[Fe_2C_{20}H_{16}(Se_3)]$  (Zers.  $229^\circ C$ , Ausbeute 8%) als Hauptprodukt  $[Fe_2C_{20}H_{14}(Se_2)]$  (**8b**) isoliert: orangefarbene Kristalle,  $F_p = 238^\circ C$  (Zers.); Ausbeute 27%.  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ ,  $25^\circ C$ ):  $\delta = 4.40$  (dd, 2H), 4.20 (dd, 2H) und 3.84 (t, 2H): Fulvalen; 4.24, 4.10, 3.99 und 3.77 (jeweils m, 2H): Cyclopentadienyl.

Eingegangen am 11. Juli 1991 [Z 4790]

CAS-Registry-Nummern:

- 1:** 1287-38-3; **2** [ohne (tmeda)], 137051-01-5; **5:** 137051-03-7; **6:** 137051-04-8; **7a:** 137051-05-9; **8a:** 137051-06-0; **8b:** 137051-02-6;  $Me_3SiCl$ : 75-77-4; MeSSMe, 624-92-0;  $S_2$ : 10544-50-0; Se, 7782-49-2.

- [1] M. D. Rausch, G. A. Moser, C. F. Meade, *J. Organomet. Chem.* 51 (1973) 1.  
[2] M. D. Rausch, D. J. Ciappone, *J. Organomet. Chem.* 10 (1967) 127.

- [3] J. J. Bishop, A. Davison, M. L. Katcher, D. W. Lichtenberg, R. E. Merrill, J. C. Smart, *J. Organomet. Chem.* 27 (1971) 241.  
[4] I. R. Butler, W. R. Cullen, J. Ni, S. R. Rettig, *Organometallics* 4 (1985) 2196.  
[5] I. R. Butler, W. R. Cullen, *Organometallics* 5 (1986) 2537, zit. Lit.  
[6] R. Broussier, A. Abdulla, B. Gautheron, *J. Organomet. Chem.* 332 (1987) 165.  
[7] R. E. Hollands, A. G. Osborne, I. Townsend, *Inorg. Chim. Acta* 37 (1979) L541; A. G. Osborne, R. E. Hollands, J. A. K. Howard, R. F. Bryan, *J. Organomet. Chem.* 205 (1981) 395.  
[8] Röntgenstrukturanalysen:  $[Fe_2C_{20}H_{14}(S_2)]$  **8a**, orthorhomatisch, Raumgruppe  $Pca2_1$  (Nr. 29) mit  $a = 13.383(2)$ ,  $b = 11.360(3)$ ,  $c = 12.983(3)$  Å,  $M = 558.38$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{ber.} 1.879$  gcm $^{-3}$ ,  $\mu(Mo_K) = 20.0$  cm $^{-1}$ . Philips-PW-1100, graphitmonochromatisierte  $Mo_K$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71069$  Å). Absorptionskorrektur angebracht nach F. Ugozzoli<sup>[12]</sup>, 1438 unabhängige Reflexe mit  $2\theta < 45^\circ$  und  $|F_0| > 1\sigma(F_0)$ . Strukturlösung mit Patterson-Methode und Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren unter Berücksichtigung der H-Atome an festen Positionen führte zu  $R = 0.028$ ,  $R_w(F) = 0.030$ . Benutztes Programmsystem SHELLX 76 [13]. Die angegebenen Werte für  $R$  und  $R_w(F)$  ergeben sich unter Berücksichtigung der anormalen Dispersion für die eine (A) von zwei möglichen Polaritäten der Struktur. Für die Struktur mit entgegengesetzter Polarität (B) sind die  $R$ -Indizes etwas höher. Da zudem für (B) chemisch äquivalente Bindungsabstände geringfügig stärker streuen als für (A), beschreibt offenbar (A) die richtige Polarität für den benutzten Kristall.  $[Fe_2C_{20}H_{14}(S_2)]$  **8a**, orthorhomatisch, Raumgruppe  $Pbcn$  (Nr. 60) mit  $a = 15.195(4)$ ,  $b = 9.564(4)$ ,  $c = 12.682(3)$  Å,  $M = 494.26$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{ber.} 1.781$  gcm $^{-3}$ ,  $\mu(Mo_K) 19.2$  cm $^{-1}$ . Röntgenmessung und Absorptionskorrektur wie bei **7a**, 1561 unabhängige Reflexe mit  $2\theta < 50^\circ$  und  $|F_0| > 2\sigma(F_0)$ . Strukturlösung und Verfeinerung wie oben. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55646, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

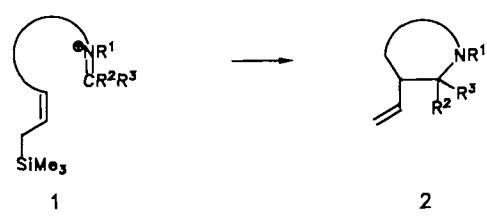
- [9] B. R. Davis, I. Bernal, *J. Cryst. Mol. Struct.* 2 (1972) 107.  
[10] a) Z. L. Kaluski, R. L. Avoyan, Y. T. Struchkov, *Zh. Strukt. Khim.* 3 (1962) 599; *J. Struct. Chem. USSR* 3 (1962) 573; b) Z. L. Kaluski, Y. T. Struchkov, R. L. Avoyan, *Zh. Strukt. Khim.* 5 (1964) 743; *J. Struct. Chem. USSR* 5 (1964) 683. c) A. C. McDonald, J. Trotter, *Acta Crystallogr.* 17 (1964) 872.  
[11] M. Herberhold, P. Leitner, U. Thewalt, *Z. Naturforsch. B* 45 (1990) 1503.  
[12] F. Ugozzoli, *Comput. Chem.* 11 (1987) 109.  
[13] G. M. Sheldrick, SHELLX-Program for Crystal Structure Determination, University of Cambridge, Cambridge, England (1976).

### Stereoselektiver Aufbau anellierter Piperidine durch photochemische Cycloaddition und Iminium-Ion/Allylsilan-Cyclisierung \*\*

Von Lutz F. Tietze\* und Josef R. Wünsch

Professor Karl Heinz Büchel zum 60. Geburtstag gewidmet

Eine generelle Methode zum Aufbau von N-Heterocyclen **2** ist die intramolekulare Cyclisierung von Iminium-Ionen **1**, die eine Vinyl- oder Allylsilan-Gruppe enthalten. Die Bildung der Iminium-Ionen **1** erfolgt üblicherweise durch Kondensation eines Amins mit einem Aldehyd oder Keton, Reduktion eines Imids, Decarboxylierung von  $\alpha$ -Aminosäuren,



1

→

2

[\*] Prof. Dr. L. F. Tietze, J. R. Wünsch  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Tammannstraße 2, W-3400 Göttingen

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Sonderforschungsbereich 93) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. J. R. Wünsch dankt dem Fonds für ein Doktoranden-Stipendium.