

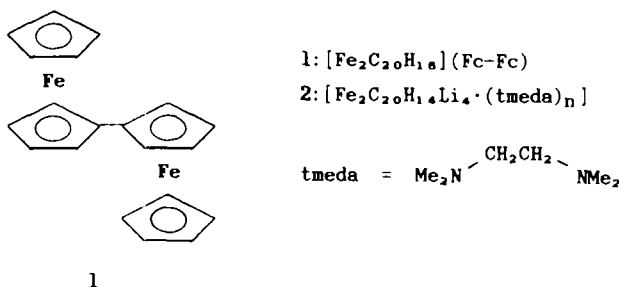
Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

Derivate von 1,1''-Biferrocen mit Schwefel- und Selenbrücken**

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

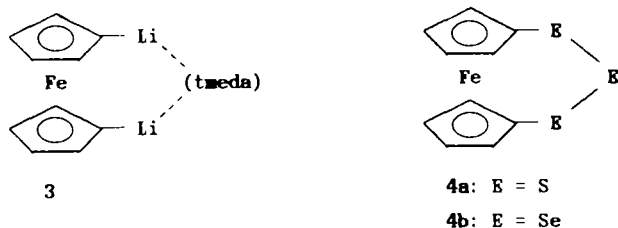
Professor Erwin Weiss zum 65. Geburtstag gewidmet

Im Hinblick auf zahlreiche Arbeiten über die Lithiierung von Ferrocen^[1-5] 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 tetralithiierten Zwischenstufe **2** und deren Umsetzung mit Schwefel und Selen.



In Gegenwart von Tetramethylethylendiamin (tmeda) reagiert Ferrocen mit *n*-Butyllithium zum tmeda-stabilisierten 1,1''-Dilithioferrocen **3**^[2,3], 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^[3,6].

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

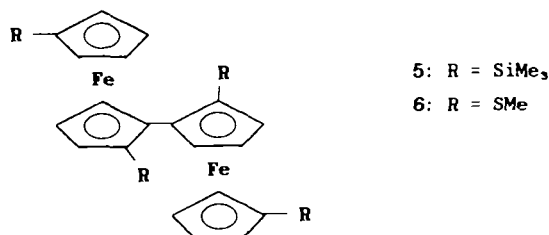


[*] Prof. Dr. M. Herberhold, Dipl.-Chem. H.-D. Brendel
 Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität
 Postfach 10 12 51, W-8580 Bayreuth

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.

tetralithiierten 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 ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch ermittelten Strukturen der tetrasubstituierten 1,1''-Biferrocenderivate **5** und **6**, die bei der Reaktion von **2** mit Me_3SiCl bzw. MeSSMe im Überschuß entstehen, schließen. Tetrasubstituierte 1,1''-Biferrocene waren bisher nicht bekannt.



Durch Sulfurierung von **2** mit *cyclo*-Oktaschwefel können entweder zwei S_3 - oder zwei 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**^[6,7] 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 ^1H -NMR-Spektrum treten jeweils zwei Doppeldubletts und ein Triplet für die Fulvalenprotonen sowie vier Multipletts für die Protonen der monosubstituierten Cyclopentadienylringe auf. Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind jeweils sieben Signale für die Kohlenstoffatome mit Wasserstoffatomen und drei intensitätschwächere Signale für die C-Atome an den Substitutionsstellen der Cyclopentadienylringe zu erkennen. Die EI-Massenspektren zeigen die Moleküllionen mit hoher Intensität, in der Regel (außer bei **8b**) als Basispeak.

Nach der Röntgenstrukturanalyse^[8] 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 S_3 -Ketten denjenigen in **4a**^[9]. In **8a** verklammern dagegen die S_2 -Brücken die beiden Ferroceneinheiten (Abb. 1 rechts). Die Moleküle **7a** und **8a** sind chiral; beide Verbindungen kristal-

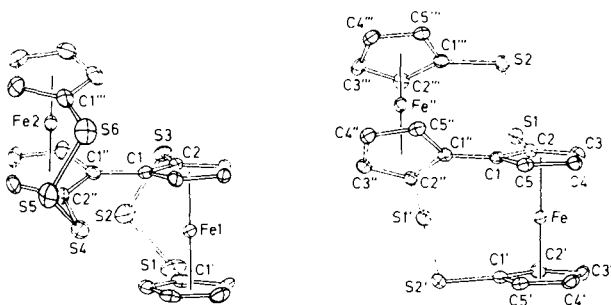


Abb. 1. Links: Molekülstruktur von [$\text{Fe}_2\text{C}_{20}\text{H}_{14}(\text{S}_3)_2$] **7a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: S3-C2 1.755(5), S3-S2 2.052(2), S2-S1 2.045(2), S1-C1' 1.754(6), C1-C1' 1.479(7), C2-S3-S2 103.3(2), S1-S2-S3 105.1(1), C2'-C1''-C1-C2 23.2. Rechts: Molekülstruktur von [$\text{Fe}_2\text{C}_{20}\text{H}_{14}(\text{S}_2)_2$] **8a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: 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^[10] die gleiche Orientierung haben; die zentrale Bindung C1-C1" des Fulvalens liegt in der Papierebene. Der Abstand C1-C1" ist im verklammerten $[\text{Fe}_2\text{C}_{20}\text{H}_{14}(\text{S}_2)_2]$ **8a** (1.459(4) Å) kaum kürzer als in $[\text{Fe}_2\text{C}_{20}\text{H}_{14}(\text{S}_3)_2]$ **7a** (1.479(7) Å); für 1,1"-Biferrocen wurden 1.48(4) Å angegeben^[10c]. Die beiden Fünfringebenen 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.^[11]) betragen 0.08° in **4a**^[9], 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^[10b,c]. Die Ringe der Ferroceneinheiten liegen praktisch parallel; die Verkantung (d. h. der Winkel zwischen den Normalen der Fünfringebenen) beträgt nur 2.85° in **4a**^[9], 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) *n*-Butyllithium als 1.6 M Hexanlösung (Merck) und 1.01 mL (6.75 mmol) tmeda gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde zwei Tage unter Rückfluß gehalten. Der sich absetzende orange Niederschlag enthielt **2**, das nach Trocknen im Hochvakuum in Ether, THF oder Toluol/THF gelöst und direkt mit Me_3SiCl (bei –78 °C), MeSSMe (bei 0 °C), Schwefel oder Selen (bei 25 °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 erwärmte, 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 °C): δ = 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); SiMe₃-Gruppen.

6: Elution mit Dichlormethan/Pentan (1:4), hellgelbes Pulver; Ausbeute 16%. ¹H-NMR (C_6D_6 , 25 °C): δ = 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); SMe-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 °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 orange Zonen, die **1** (wenig), $[\text{Fe}_2\text{C}_{20}\text{H}_{14}(\text{S}_3)]$ (wenig), $[\text{Fe}_2\text{C}_{20}\text{H}_{14}(\text{S}_3)_2]$ (**7a**) und $[\text{Fe}_2\text{C}_{20}\text{H}_{14}(\text{S}_2)_2]$ (**8a**) enthielten. Die Zonen wurden abgekratzt, und **7a** bzw. **8a** wurden durch erneute TLC gereinigt.

7a: orange Kristalle, Fp = 194–197 °C; Ausbeute 8%. ¹H-NMR (C_6D_6 , 25 °C): δ = 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: orange Kristalle, Dunkelfärbung und Zersetzung ab 180 °C; Ausbeute 23% bezogen auf eingesetztes **1**. ¹H-NMR (C_6D_6 , 25 °C): δ = 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-Auftrennung der orangenen Produkte aus der Reaktion von **2** mit Selen (1:10) wurde neben $[\text{Fe}_2\text{C}_{20}\text{H}_{14}(\text{Se}_3)]$ (Zers. 229 °C, Ausbeute 8%) als Hauptprodukt $[\text{Fe}_2\text{C}_{20}\text{H}_{14}(\text{Se}_2)_2]$ (**8b**) isoliert; orange Kristalle, Fp = 238 °C (Zers.); Ausbeute 27%. ¹H-NMR (C_6D_6 , 25 °C): δ = 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; S₈, 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. Ciappinelli, *J. Organomet. Chem.* **10** (1967) 127.

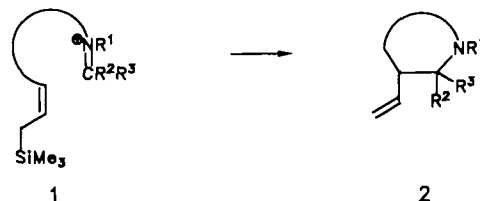
- [3] J. J. Bishop, A. Davison, M. L. Katcher, D. W. Lichtenberg, R. E. Merrill, J. C. Smart, *J. Organomet. Chem.* **27** (1971) 241.
- [4] I. R. Butler, W. R. Cullen, J. Ni, S. R. Rettig, *Organometallics* **4** (1985) 2196.
- [5] I. R. Butler, W. R. Cullen, *Organometallics* **5** (1986) 2537, zit. 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: $[\text{Fe}_2\text{C}_{20}\text{H}_{14}(\text{S}_3)_2]$ **7a**, orthorhombisch, Raumgruppe $Pca2_1$ (Nr. 29) mit $a = 13.383(2)$, $b = 11.360(3)$, $c = 12.983(3)$ Å; $M = 558.38$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.879 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 20.0 \text{ cm}^{-1}$, Philips-PW-1100, graphitmonochromatisierte $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71069$ Å). Absorptionskorrektur angebracht nach F. Uguzzoli^[12], 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 SHELX 76 [13]. Die angegebenen Werte für R und $R_w(F)$ ergeben sich unter Berücksichtigung der anomalen 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. $[\text{Fe}_2\text{C}_{20}\text{H}_{14}(\text{S}_2)_2]$ **8a**, orthorhombisch, Raumgruppe $Pbcn$ (Nr. 60) mit $a = 15.195(4)$, $b = 9.564(4)$, $c = 12.682(3)$ Å; $M = 494.26$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.781 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 19.2 \text{ cm}^{-1}$. 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. Kaluskii, R. L. Avoyan, Y. T. Struchkov, *Zh. Struct. Khim.* **3** (1962) 599; *J. Struct. Chem. USSR* **3** (1962) 573; b) Z. L. Kaluskii, Y. T. Struchkov, R. L. Avoyan, *Zh. Struct. 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.* **B45** (1990) 1503.
- [12] F. Uguzzoli, *Comput. Chem.* **11** (1987) 109.
- [13] G. M. Sheldrick, SHELX-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 α -Aminosäuren,



[*] 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.