

1,2-Distanna[2]- und 1,2,3-Tristanna[3]ferrocenophane**

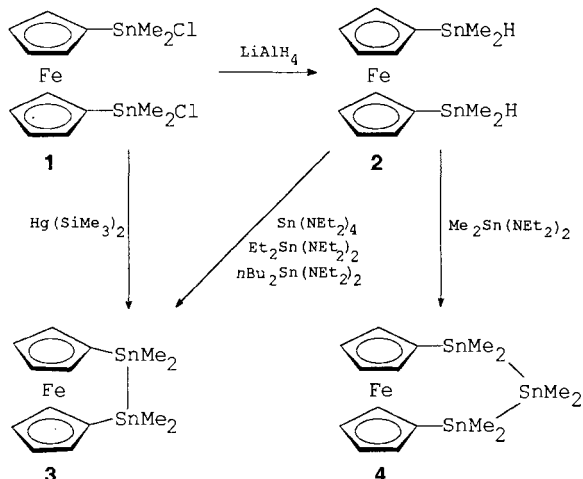
Max Herberhold*, Udo Steffl, Wolfgang Milius und Bernd Wrackmeyer

Professor Hans Georg von Schnering
zum 65. Geburtstag gewidmet

[*n*]Ferrocenophane^[1], in denen die beiden Cyclopentadienyl-Liganden über eine Brücke mit *n* = 1, 2 oder 3 Brückengliedern verknüpft sind, haben als Monomere für die ringöffnende Polymerisation (ROP) zu metallhaltigen Polymeren Interesse gefunden^[2, 3]. Darüber hinaus können sie als Modelle für die Untersuchung der Molekülbeweglichkeit^[1a, 4] und der Reaktivität von Element-Element-Bindungen in einer mehr oder weniger gespannten Brücke^[4–8] dienen.

Obwohl 1,1'-disubstituierte Ferrocenoderivate wie $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SnMe}_2)_2]$ ^[9, 10] und $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SnMe}_2\text{Cl})_2]$ **1**^[10] (Schema 1) beschrieben wurden, ist ihre Chemie nicht systematisch untersucht worden, und [*n*]Ferrocenophane mit Zinn in direkter Bindung zu den beiden Cyclopentadienyl-Liganden waren bis vor kurzem unbekannt. Erst jüngst konnten I. Manners und Mitarbeiter^[20] das erste 1-Stanna[1]ferrocenophan $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4)_2(\text{Sn}/\text{Bu}_2)]$ charakterisieren; frühere Versuche zur Darstellung von 1-Stanna[1]ferrocenophanen hatten neben polymeren Produkten immer nur (in geringer Ausbeute) die dinuclearen [1.1]Ferrocenophane $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SnR}_2\text{C}_3\text{H}_4)_2\text{Fe}]$ (*R* = Et^[11], *n*Bu^[11, 12]) ergeben. Sila[*n*]ferrocenophane wie $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4)_2(\text{SiR}_2)_n]$ (*R* = Me: *n* = 1^[7, 13], 2^[6–8, 14], 3^[8, 14]; *R* = Ph: *n* = 1^[13, 15], *R* = Cl: *n* = 1^[13]) und Germa[*n*]ferrocenophane wie $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{GePh}_2]$ ^[16] und $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{GeMe}_2)_2]$ ^[14] sind hingegen seit langem bekannt. Wir haben nun einen bequemen Syntheseweg zu 1,1'-Bis(chlorodimethylstannyl)ferrocen **1**^[10] gefunden, das sich leicht in das neue Hydrid **2** überführen läßt (Schema 1).

Sowohl **1** als auch **2** sind nützliche Ausgangsverbindungen für die Synthese von Stanna[*n*]ferrocenophanen. Behandelt man **1** mit Bis(trimethylsilyl)quecksilber, so entsteht das Distannan **3**



Schema 1. Synthesewege zu 2–4.

[*] Prof. Dr. M. Herberhold, Dipl.-Chem. U. Steffl, Dr. W. Milius, Prof. Dr. B. Wrackmeyer
Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität
Postfach 10 12 51, D-95440 Bayreuth
Telefax: Int. + 921/552157
E-mail: max.herberhold@uni-bayreuth.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

in mäßigen Ausbeuten. Die Reaktion von **2** mit Bis(diethylamino)dimethylzinn führt unter Freisetzung von zwei Äquivalenten Diethylamin in hoher Ausbeute zum Tristannan **4**. Wenn hingegen andere Diethylaminozinn-Verbindungen wie $\text{Et}_2\text{Sn}(\text{NEt}_2)_2$, $n\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{NEt}_2)_2$ und $\text{Sn}(\text{NEt}_2)_4$ unter den gleichen Bedingungen mit **2** umgesetzt werden, läßt sich nur das Distannan **3** erhalten (Schema 1). Die Molekülstruktur^[17] des 1,2-Distanna[2]-ferrocenophans **3** im Kristall (Abb. 1) zeigt einige geringfügige, aber typische Deformationen (Abb. 2).

Die Cyclopentadienylringe sind fast parallel (Neigungswinkel zur Brücke hin: $\alpha = 0.7^\circ$) und nehmen eine nahezu ekliptische Konformation ein (Verdrillungswinkel $\tau = 2.9^\circ$). Der Abstand zwischen den beiden Cyclopentadienylringen (331.2 pm) ähnelt

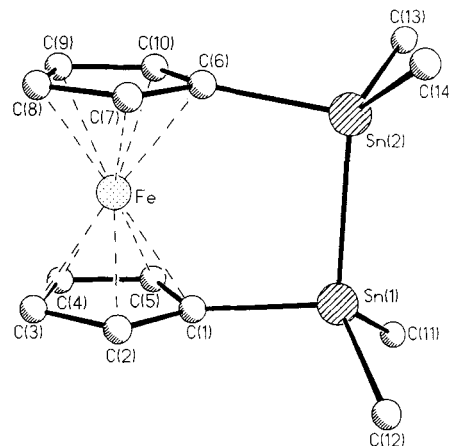


Abb. 1. Molekülstruktur von $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SnMe}_2)_2]$ **3** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel $^\circ$: Sn(1)–Sn(2) 276.2(1), Sn(1)–C(1) 214.8(5), Sn(1)–C(11) 213.5(6), Sn(1)–C(12) 213.9(6), Sn(2)–C(6) 213.3(6), Sn(2)–C(13) 213.0(7), Sn(2)–C(14) 213.5(8), Sn(2)–Sn(1)–C(1) 97.5(1), Sn(2)–Sn(1)–C(11) 114.7(2), Sn(2)–Sn(1)–C(12) 117.1(2), C(1)–Sn(1)–C(11) 108.5(3), C(1)–Sn(1)–C(12) 109.5(3), C(11)–Sn(1)–C(12) 108.7(2), Sn(1)–Sn(2)–C(6) 97.7(1), Sn(1)–Sn(2)–C(13) 115.8(2), Sn(1)–Sn(2)–C(14) 115.9(2), C(6)–Sn(2)–C(13) 107.2(3), C(6)–Sn(2)–C(14) 110.4(3), C(13)–Sn(2)–C(14) 108.9(3).



	$[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4)_2(\text{CMe}_2)_2]$ [19]	$[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4)_2(\text{SiMe}_2)_2]$ [7]	$[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4)_2(\text{SnMe}_2)_2]$ 3
Winkel $^\circ$			
α	23.2	4.19	0.7
β	10; 12	10.8	10.3; 10.6
δ	156.8	176.48	179.4
τ	9–10	6.0	2.9
ϵ	26; 28	7.85; 8.35	5.2; 5.5

Abb. 2. Vergleich der Strukturen dreier homologer [2]Ferrocenophane. Die Winkel τ (Verdrillungswinkel) und ϵ (Torsionswinkel) sind im Text definiert.

dem im Ferrocen (332 pm)^[18]. Sowohl die C(1)-Sn(1)- und die C(6)-Sn(2)-Bindungslänge (214 pm im Durchschnitt) als auch die Me-Sn-Me-Winkel (108.8° im Durchschnitt) liegen innerhalb der erwarteten Bereiche; die entsprechenden Werte in $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Sn}(\text{nBu})_2\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Fe}]$ betragen 212.5(3) und 214.6(3) pm bzw. 110.1(2)°. Die beiden SnMe_2 -Gruppen sind um 5.3° (Torsionswinkel ϑ) aus der ekliptischen Anordnung herausgedreht.

Die NMR-Daten der neuen Stanna[n]ferrocenophane **3** und **4** bestätigen die vorgeschlagenen Strukturen. Von besonderem Interesse sind die ^{119}Sn -NMR-Spektren, die typische ^{117}Sn -Satellitensignale mit $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{117}\text{Sn}) = 5274.0 \text{ Hz}$ (**3**) und 3223.9 Hz (**4**) sowie $^2J(^{119}\text{Sn}, ^{117}\text{Sn}) = 537.2 \text{ Hz}$ (**4**) zeigen. Da keine Veränderungen der $^1\text{H}(\text{C}_5\text{H}_4)$ - und $^1\text{H}(\text{SnMe}_2)$ -Resonanzsignale im Bereich von 25°C bis -90°C in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ beobachtet werden können, scheint die aus drei SnMe_2 -Einheiten bestehende Brücke in **4** sehr beweglich zu sein.

Offenbar nimmt die Spannung in den [2]Ferrocenophanen (Abb. 2) ab, wenn die E-E-Bindungslänge in der Brücke in der Reihenfolge $\text{E} = \text{CMe}_2 < \text{SiMe}_2 < \text{SnMe}_2$ zunimmt. Wenn man die bekannte Reaktivität der Sn-Sn-Bindung in Distannanen und Polystannanen in Rechnung stellt, sollten die neuen Ferrocenophane **3** und **4** gute Modellverbindungen für die Untersuchung von Austausch- und Insertionsreaktionen^[21] sein und den Zugang zu einer vielfältigen Chemie der Stanna[n]-ferrocenophane eröffnen.

Experimentelles

Alle Kopplungskonstanten zu ^{119}Sn sind aus den Satellitensignalen ermittelt. Die ^1H -, ^{13}C - und ^{119}Sn -NMR-Spektren wurden bei 250, 62.9 bzw. 93.3 MHz gemessen. **1**: Eine Mischung aus 1.41 g (2.8 mmol) 1,1'-Bis(trimethylstannyl)ferrocen und 1.3 g (5.9 mmol) Dimethylzinnchlorid wird 3 h auf 130°C erhitzt. Das dabei entstehende Trimethylzinnchlorid wird an einen Kühlfinger (15°C) sublimiert und dadurch aus dem Gleichgewicht entfernt. Letzte Spuren von Me_2SnCl und Me_2SnCl_2 werden im Hochvakuum abgezogen. Man erhält 1.39 g (90%) **1** als dunkelorange Öl. Umkristallisation aus Hexan ergibt einen orangen Feststoff (Schmp. 85°C). EI-MS: $m/z = 554$ (M^+ , 100%); ^1H -NMR (C_6D_6 , $J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H})$): $\delta = 0.55$ (s, 12H, Me_2Sn , $J = 60.9 \text{ Hz}$), 4.08 (m, 4H, 2,5-H, $J = 9.6 \text{ Hz}$), 4.25 (m, 4H, 3,4-H), ^{13}C -NMR (C_6D_6 , $J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$): $\delta = -1.1$ (Me_2Sn , $J = 415.6 \text{ Hz}$), 70.7 (C-1, $J = 590.0 \text{ Hz}$), 74.5 (C-2,5, $J = 66.9 \text{ Hz}$), 72.0 (C-3,4, $J = 51.2 \text{ Hz}$); ^{119}Sn -NMR (C_6D_6): $\delta = 125.5$.

2: Eine Lösung von 0.73 g (1.3 mmol) **1** in 20 mL Ether wird langsam zu einer auf 0°C gekühlten Suspension von 0.05 g (1.3 mmol) LiAlH_4 in Ether getropft, und das Reaktionsgemisch wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Die unlöslichen Bestandteile werden abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es bleiben 0.61 g (96%) **2** als oranges Öl zurück. EI-MS: $m/z = 486$ (M^+ , 100%); ^1H -NMR (C_6D_6 , $J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H})$): $\delta = 0.26$ (d, 12H, Me_2Sn , $J = 57.9 \text{ Hz}$, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 2.2 \text{ Hz}$), 3.99 (m, 4H, 2,5-H, $J = 9.4 \text{ Hz}$), 4.23 (m, 4H, 3,4-H), 5.45 (sept., 2H, HSn, $J = 1824.0 \text{ Hz}$); ^{13}C -NMR (C_6D_6 , $J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$): $\delta = -7.5$ (Me_2Sn , $J = 371.8 \text{ Hz}$), 65.8 (C-1, $J = 515.4 \text{ Hz}$), 75.0 (C-2,5, $J = 53.8 \text{ Hz}$), 71.4 (C-3,4, $J = 42.4 \text{ Hz}$); ^{119}Sn -NMR (C_6D_6): $\delta = -102.4$.

3 aus **1** und $\text{Hg}(\text{SiMe}_3)_2$: Zu einer Lösung von 0.58 g (1 mmol) **1** in 20 mL Toluol werden 0.47 g (1.3 mmol) Bis(trimethylsilyl)quecksilber gegeben. Die Mischung wird 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und der Rückstand in Pentan aufgenommen. Die Lösung wird filtriert und eingeengt. Säulenchromatographie über Kieselgel mit Hexan/Dichlormethan (3:2) liefert 0.14 g (29%) **3** als gelben kristallinen Feststoff (Schmp. 105°C). – **3** aus **2** und $\text{R}_3\text{Sn}(\text{NEt}_2)_2$ ($\text{R} = \text{Et}$, Bu) oder $\text{Sn}(\text{NEt}_2)_4$: Die stöchiometrische Menge der Diethylaminozinn-Verbindung wird zu einer Lösung von 0.2 g (0.41 mmol) **2** in 20 mL Ether bei 0°C getropft, und die Mischung wird 2 h unter Rückfluß erhitzt. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Säulenchromatographie gereinigt. Man erhält **3** in Ausbeuten bis zu 52%. EI-MS: $m/z = 484$ (M^+ , 100%); ^1H -NMR (C_6D_6 , $J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H})$): $\delta = 0.40$ (s, 12H, Me_2Sn , $J_1 = 50.2$, $J_2 = 15.4 \text{ Hz}$), 4.34 (m, 4H, 2,5-H, $J = 9.8 \text{ Hz}$), 4.22 (m, 4H, 3,4-H); ^{13}C -NMR (C_6D_6 , $J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$): $\delta = -8.2$ (Me_2Sn , $J_1 = 227.0$, $J_2 = 74.2 \text{ Hz}$), 77.8 (C-1, $J_1 = 338.9$, $J_2 = 49.9 \text{ Hz}$), 74.8 (C-2,5, $J = 44.6 \text{ Hz}$), 69.5 (C-3,4, $J_1 = 32.7$, $J_2 = 4.4 \text{ Hz}$); ^{119}Sn -NMR (C_6D_6 , $J(^{119}\text{Sn}, ^{117}\text{Sn})$): $\delta = -43.4$ ($J = 5274.0 \text{ Hz}$).

4: Eine Lösung von 0.2 g (0.41 mmol) **2** in 20 mL Ether wird auf 0°C gekühlt; dann werden mit einer Spritze langsam 0.1 g (0.41 mmol) Bis(diethylamino)dimethylzinn zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 3 h unter Rückfluß erhitzt, danach werden alle flüchtigen Bestandteile abgezogen. Nach Säulenchromatographie über Kieselgel mit Hexan werden 0.11 g (43%) **4** als gelber kristalliner Feststoff erhalten (Schmp. 117°C). EI-MS: $m/z = 630$ (M^+ , 43), 467 ($M^+ - \text{SnMe}_3$, 100%); ^1H -

NMR (C_6D_6 , $J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H})$): $\delta = 0.53$ (s, 12H, Me_2Sn , $J_1 = 44.6$, $J_2 = 22.6 \text{ Hz}$), 0.45 (s, 6H, SnSnMe_2Sn , $J_1 = 48.7$, $J_2 = 13.8$, $J_3 = 5.0 \text{ Hz}$), 3.99 (m, 4H, 2,5-H, $J = 10.4 \text{ Hz}$), 4.26 (m, 4H, 3,4-H); ^{13}C -NMR (C_6D_6 , $J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$): $\delta = -9.0$ ($\text{C}_5\text{H}_4\text{SnMe}_2$, $J_1 = 244.7$, $J_2 = 42.7$, $J_3 = 17.7 \text{ Hz}$), -13.5 (SnSnMe_2Sn , $J_1 = 185.0$, $J_2 = 30.5 \text{ Hz}$), 72.2 (C-1, $J_1 = 362.9$, $J_2 = 54.1$, $J_3 = 8.3 \text{ Hz}$), 78.9 (C-2,5, $J_1 = 46.5$, $J_2 = 10.5 \text{ Hz}$), 74.3 (C-3,4, $J_1 = 35.0$, $J_2 = 5.0 \text{ Hz}$); ^{119}Sn -NMR (C_6D_6 , $J(^{119}\text{Sn}, ^{117}\text{Sn})$): $\delta = -102.5$ ($\text{C}_5\text{H}_4\text{SnMe}_2$, $J_1 = 3223.9$, $J_2 = 537.2 \text{ Hz}$), -249.3 (SnSnMe_2Sn , $J = 3225.7 \text{ Hz}$).

Eingegangen am 26. Februar 1996 [Z 8868]

Stichworte: Eisenverbindungen · Metallocenophane · Sandwichkomplexe · Stannylierungen · Zinn-Zinn-Bindungen

- [1] a) „Ferrocene Compounds containing Heteroelements“: M. Herberhold in *Ferrocenes, Homogeneous Catalysis, Organic Synthesis, Materials Science* (Hrsg.: A. Togni, T. Hayashi), VCH, Weinheim, 1995, S. 219–278; b) M. Herberhold, *Angew. Chem.* 1995, 107, 1985–1987; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 1837–1840.
- [2] a) I. Manners, *Adv. Organomet. Chem.* 1995, 37, 131–168; b) *Phosphorus, Sulfur, Silicon* 1994, 93/94, 143–151.
- [3] a) P. F. Brandt, T. B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 1926–1927; b) C. P. Galloway, T. B. Rauchfuss, *Angew. Chem.* 1993, 105, 1407–1409; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 1319–1321; c) *Phosphorus, Sulfur, Silicon* 1994, 93/94, 117–128.
- [4] a) E. W. Abel, K. G. Orrell, A. G. Osborne, V. Sik, W. Guoxiong, *J. Organomet. Chem.* 1991, 411, 239–249; b) M. Herberhold, U. Dörfler, W. Milius, B. Wrackmeyer, *ibid.* 1995, 492, 59–63; c) A. Davison, J. C. Smart, *ibid.* 1979, 174, 321–334.
- [5] a) M. Kumada, T. Kondo, K. Mimura, K. Yamamoto, M. Ishikawa, *J. Organomet. Chem.* 1972, 43, 307–314; b) M. Kumada, T. Kondo, K. Mimura, K. Yamamoto, *ibid.* 1972, 43, 315–321.
- [6] W. Finckh, B.-Z. Tang, A. Lough, I. Manners, *Organometallics* 1992, 11, 2904–2911.
- [7] W. Finckh, B.-Z. Tang, D. A. Foucher, D. B. Zamble, R. Ziembinski, A. Lough, I. Manners, *Organometallics* 1993, 12, 823–829.
- [8] V. V. Dement'ev, F. Cervantes-Lee, L. Parkanyi, H. Sharma, K. H. Pannell, M. T. Nguyen, A. Diaz, *Organometallics* 1993, 12, 1983–1987.
- [9] F. H. Köhler, W. A. Geike, N. Hertkorn, *J. Organomet. Chem.* 1987, 334, 359–367.
- [10] Z. Kabouche, Nguyen Huu Dinh, *J. Organomet. Chem.* 1989, 375, 191–195.
- [11] D. Seyferth, H. P. Withers, Jr., *Organometallics* 1982, 1, 1275–1282.
- [12] A. Clearfield, C. J. Simmons, H. P. Withers, Jr., D. Seyferth, *Inorg. Chim. Acta* 1983, 75, 139–144.
- [13] A. R. Fischer, J. B. Kinney, R. H. Staley, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* 1979, 101, 6501–6506.
- [14] M. Kumada, T. Kondo, K. Mimura, M. Ishikawa, K. Yamamoto, S. Ikeda, M. Kondo, *J. Organomet. Chem.* 1972, 43, 293–305.
- [15] H. Stoeckli-Evans, A. G. Osborne, R. H. Whiteley, *Helv. Chim. Acta* 1976, 59, 91–101.
- [16] a) A. G. Osborne, R. H. Whiteley, R. E. Meads, *J. Organomet. Chem.* 1980, 193, 345–357; b) H. Stoeckli-Evans, A. G. Osborne, R. H. Whiteley, *ibid.* 1980, 194, 91–101.
- [17] Kristallstrukturanalyse von **3**: $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{FeSn}_2$, oranges Plättchen mit den Abmessungen $0.42 \times 0.35 \times 0.10 \text{ mm}^3$; **3** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Gitterparametern $a = 1309.0(2)$, $b = 657.5(2)$, $c = 1887.4(2) \text{ pm}$, $\beta = 100.76(2)^\circ$, $Z = 4$ und $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 3.981 \text{ mm}^{-1}$. Auf einem Siemens-P4-Diffraktometer mit MoK_α -Strahlung ($\lambda = 71.073 \text{ pm}$, Graphit-Monochromator) wurden 4832 Reflexe im Bereich von $3^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$ ($T = 296 \text{ K}$) gesammelt. Die Struktur wurde mit 3547 unabhängigen, beobachteten Reflexen mit dem Programm SHELXTL PLUS gelöst und verfeinert ($F_0 \geq 0\sigma(F_0)$, keine Reflexe weggelassen). Die Daten wurden empirisch für Absorptionseffekte unter Verwendung von ψ -Scans von zehn ausgesuchten Reflexen, korrigiert (min./max. Transmissionsfaktoren 0.3847/0.8034). Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, die Wasserstoffatome befinden sich in berechneten Positionen. Die Verfeinerung mit 155 Parametern konvergiert bei R/wR -Werten von 0.0403/0.0360 mit $w^{-1} = \sigma^2(F_0)$, die min./max. Restelektronendichte war $1.09/-0.60 \text{ e \AA}^{-3}$. Die kristallographischen Daten der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als supplementary publication no. CCDC-179-54 beim Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ; Tel.: Int. +1223/336408, Telefax: Int. +1223/336033; E-mail: teched@chemcrys.cam.ac.uk) hinterlegt.
- [18] a) J. D. Dunitz, L. E. Orgel, A. Rich, *Acta Crystallogr.* 1956, 9, 373–375; P. Seiler, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr. Sect. B* 1979, 35, 1068–1074; b) F. Taku-sagawa, T. F. Koetzle, *ibid.* 1979, 35, 1074–1081.
- [19] M. Burke Laing, K. N. Trueblood, *Acta Crystallogr.* 1965, 19, 373–381.
- [20] R. Rulken, A. J. Lough, I. Manners, *Angew. Chem.* 1996, 108, 1929–1931; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1996, 35, Nr. 16.
- [21] Erste Untersuchungen haben ergeben, daß Sauerstoff, Schwefel und Selen in die Sn-Sn-Bindung von **3** unter Bildung von 1,3-Distanna-2-chalkogena[3]-ferrocenophanen inserieren.