

Synthese und Charakterisierung von 1,3-Dithia-2-boryl-[3]ferrocenophanen

Dietmar Fest und Carl D. Habben *

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstr. 4, D-3400 Göttingen (F.R.G.)
 (Eingegangen den 29. Januar 1990)

Abstract

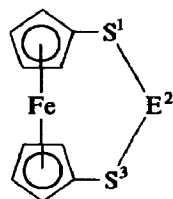
The 1,3-dithia-2-boryl[3]ferrocenophanes (I–VIII) are obtained from the reaction of ferrocene-1,1'-dithiol (A) with dihalogenorgananylboranes by elimination of the hydrogenhalides. I–VIII can be also prepared by starting from $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SLi})_2 \cdot 2\text{THF}$ (B) in place of A, but in lower yields. The air-sensitive [3] ferrocenophanes have been characterized analytically and spectroscopically (MS; NMR: ^1H , ^{11}B , ^{13}C).

Zusammenfassung

Die 1,3-Dithia-2-boryl-[3]ferrocenophane (I–VIII) werden durch Reaktion von Ferrocen-1,1'-dithiol (A) mit Dihalogenorgananylboranen unter Halogenwasserstoffabspaltung erhalten. I–VIII können auch durch den Einsatz von $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SLi})_2 \cdot 2\text{THF}$ (B) anstelle von A erhalten werden, jedoch sind die Ausbeuten dabei geringer. Die luftempfindlichen [3]Ferrocenophane sind analytisch und spektroskopisch charakterisiert (MS; NMR: ^1H , ^{11}B , ^{13}C).

Einleitung

Zahlreiche schwefelhaltige Ferrocenophane sind in den letzten Jahren, ausgehend vom Ferrocen-1,1'-dithiol oder seinen Metallderivaten, dargestellt worden. Die einkernigen 1,3-Dithia-2-element-[3]ferrocenophane mit Elementen der IV., V. und VI. Hauptgruppe sind intensiv untersucht und charakterisiert worden [1–6].



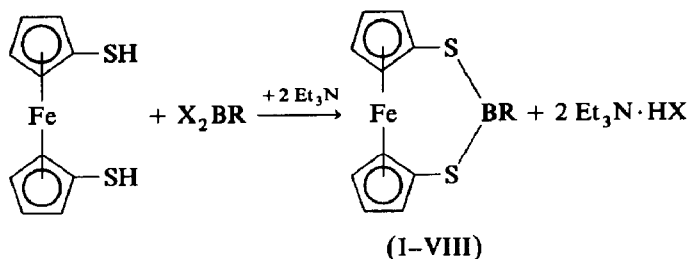
(E = Se, Te, PR, AsR, CR₂, SiR₂, GeR₂, SnR₂; R = Me, Ph)

Entsprechende Ferrocenophane mit Elementen der III. Hauptgruppe sind unseres Wissens bisher unbekannt. In den von Ruf und Siebert veröffentlichten Beiträgen zur Metallocenylboran-Chemie ist eine intramolekulare 1,1'-Ferrocenverbrückung nicht beschrieben [7,8]. Die Ausgangsverbindung $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SH})_2$ (A) kann für die Synthese entweder mit freien Thiolgruppen oder in Form des Natriumsalzes eingesetzt werden. Das reaktive Dilithio Derivat $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SLi})_2 \cdot 2\text{THF}$ lässt sich als alternatives Edukt durch Insertion von Schwefel in das Tetramethylethylendiamin-Addukt des Dilithioferrocens, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Li}_2) \cdot \text{TMEDA}$, erhalten [9].

Im folgenden wird über einkernige Ferrocenophane berichtet, in denen die Cyclopentadienylringe der Ferrocenbausteine über S-B-S-Sequenzen intramolekular in 1,1'-Position verbunden sind. Dabei waren insbesondere die physikalisch-chemischen Eigenschaften der borhaltigen Produkte im Vergleich zu den Derivaten der IV. und V. Hauptgruppe von Interesse.

Ergebnisse und Diskussion

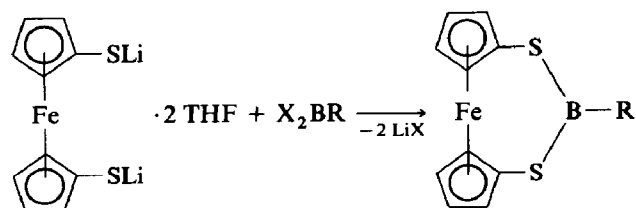
Durch Umsetzung von Dihalogenorganylboranen mit Ferrocen-1,1'-dithiol entstehen durch Halogenwasserstoffabspaltung unter Brückenbildung die entsprechenden 1,3-Dithia-2-boryl-[3]ferrocenophane in guten bis sehr guten Ausbeuten:



(I: $\text{R} = \text{CH}_3$; II: $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$; III: $\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9$; IV: $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{13}$ (hexyl); V: $\text{R} = \text{C}_9\text{H}_{11}$ (mesityl); VI: $\text{R} = \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$; VII: $\text{R} = \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)(i\text{-C}_3\text{H}_7)$; VIII: $\text{R} = \text{N}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2$)

Die [3]Ferrocenophane I-VIII sind gelbe, im Hochvakuum sublimierbare Feststoffe, die in Abhängigkeit von der sterischen und elektronischen Abschirmung am Boratom durch die Substituenten R mässig bis extrem empfindlich gegen Feuchtigkeit und Sauerstoff sind. Es mag sein, dass deshalb die Dithiaborylferrocenophane im Gegensatz zu anderen S-Element-S-überbrückten [3]Ferrocenophanen mit C, Si, P oder As in der 2-Position noch nicht erhalten wurden. Das 1,3-Dithia-2-methylboryl-[3]ferrocenophan I besitzt an der Luft eine Halbwertszeit von nur 1-2 Sekunden, wie das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt.

Als Hydrolyseprodukt wird Ferrocen-1,1'-dithiol isoliert ebenso wie bei den anderen alkylsubstituierten Verbindungen II-IV. Eine Reaktivitätsreihe der Verbindungen I-VIII zeigt folgende Klassifizierung: $(\text{PH}) > \text{Me} \geq \text{Et} \geq n\text{-Bu} \geq \text{Mes} > \text{Thex} > \text{NEt}_2 \geq \text{N}(\text{Et})(i\text{-Pr}) > \text{N}(i\text{-Pr})_2$. Alternativ, aber nur in mässigen Ausbeuten, können die 1,3-Dithia-2-boryl-[3]ferrocenophane mit Hilfe des THF-Addukts des entsprechenden Lithiumsalzes des Ferrocen-1,1'-dithiols synthetisiert werden:



Spektroskopische Daten der [3]Ferrocenophane

Charakteristisch für die Massenspektren der 1,3-Dithia-2-boryl-[3]ferrocenophane ist die geringe Fragmentierung. Bei der Mehrzahl aller Verbindungen ist auch im EI der Molekülpeak die Basis des Spektrums (100% rel. Intensität). Nur bei den Verbindungen V–VIII ist $[M - \text{CH}_3]^+$ zu beobachten. Alle Molekülpeaks sind auch durch Feldionisations-MS gesichert.

Die ^1H -NMR-Spektren der 1,3-Dithia-2-boryl-[3]ferrocenophane zeigen die erwarteten Signale nach Lage, Intensität und Aufspaltung [2,3,10]. Die Dialkylaminoboryl-Derivate VI–VIII zeigen keine Pseudotriplettstruktur wie I–V, sondern ein komplexeres Spektrum im Cyclopentadienyl-Protonenbereich, wobei alle Peaks zu einem symmetrischen Multipllett zusammenrücken. Die Protonen der Verbindungen I–VIII besitzen in diesem Bereich eine chemische Verschiebung (4.0–4.4 ppm), die jener ähnlich ist, die bei symmetrisch disubstituierten Ferrocenen (AA'BB'-Spektren mit etwa gleichen J_{AB} und $J_{B'A}$ oder $J_{A'B}$ Werten sowie J_{AB} ($\delta_A - \delta_B$) gefunden werden.

Die chemischen Verschiebungen in den ^{11}B -NMR-Spektren gleichen jenen, die für die entsprechenden Organylbis(organylthio)borane bzw. für Aminobis(organylthio)borane publiziert worden sind [11].

^1H -, ^{13}C - und ^{11}B -NMR-Werte sind mit den Zuordnungen in der Tabelle 1 aufgeführt.

Beschreibung der Versuche

Elementaranalysen: Analytisches Labor des Instituts für Anorganische Chemie und Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen. NMR-Spektren (Standards): ^1H , ^{13}C (TMS int.); ^{11}B ($\text{F}_3\text{B} \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ext.): Bruker WP 80 SY und Bruker AM 250. Die NMR-Spektren wurden in 20%igen Lösungen in CDCl_3 vermessen. Massenspektren: EI: 70 eV; FI; Varian MAT-CH 5. Alle Arbeiten wurden in N_2 -Atmosphäre unter Verwendung wasserfreier, N_2 -gesättigter Lösungsmittel durchgeführt. Ferrocen-1,1'-dithiol [12], $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SLi})_2 \cdot 2\text{THF}$ [9] und die entsprechenden Dihalogenorganylborane [13–15] wurden nach Literaturangaben dargestellt.

1. Umsetzungen mit Ferrocen-1,1'-dithiol, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SH})_2$ (A)

Allgemeine Vorschrift: Zu 0.01 mol (2.4 g) Ferrocendithiol, gelöst in 200 ml Benzol bzw. Toluol, werden die jeweiligen Dihalogenorganylborane (0.01 mol) unverdünnt langsam bei Raumtemperatur mit Hilfe von Septum und Spritze unter Inertgas zugetropft. Für I und V erfolgt die Zugabe bei 0°C . Anschliessend wird 0.02 mol Triethylamin in die gelb-orangen Lösungen getropft; Et_3NHX fällt sofort aus. Die Suspension wird 4 h bei Raumtemperatur gerührt und dann für 2 h auf 70°C erwärmt. Nach Filtration wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abkondensiert. Fraktionierte Sublimation bei 10^{-2} mbar gibt I–VIII. Aufgrund der z.T. extremen Luftempfindlichkeit müssen die Substanzen für die spektroskopische und analytische Charakterisierung in der Trockenbox abgefüllt und gehandhabt werden.

Tabelle 1

Massen- und NMR-spektroskopische Daten

Verb.	MS m/z <i>M</i> ⁺ /Int. [Basispeak]		$\delta(^1\text{H})$ (ppm)		Int.	$\delta(^{13}\text{C})$ (ppm)	$\delta(^{11}\text{B})$ (ppm)
I	274/100 [274]	B-CH ₃	1.00	(s)	[3H]	7.3	70.6
		C ₃ H ₄	4.18	(t)	[4H]	70.45 (2,5)	
		C ₃ H ₄	4.28	(t)	[4H]	74.69 (3,4) 88.28	
II	288/100 [288]	CH ₃	1.13	(t)	[3H]	11.06	72.7
		B-CH ₂	1.43	(q)	[2H]	15.9	
		C ₃ H ₄	4.18	(t)	[4H]	70.37 (2,5)	
		C ₃ H ₄	4.27	(t)	[4H]	74.63 (3,4) 87.64 (1)	
III	316/20 [250]	CH ₃	0.96	(t)	[3H]	13.88	72.1
		B-CH ₂	1.0–1.2	(br)	[2H]	23.53	
		CH ₂ CH ₂	1.42–1.61	(br)	[4H]	25.27 29.33	
		C ₃ H ₄	4.18	(t)	[4H]	70.31 (2,5)	
		C ₃ H ₄	4.26	(t)	[4H]	74.56 (3,4) 87.63 (1)	
IV	344/38 [250]	CH(CH ₃) ₂	0.93	(d)	[6H]	18.27	75.6
		BC(CH ₃) ₂	1.11	(s)	[6H]	23.85	
		B-C(CH ₃) ₂				33.9	
		CH(CH ₃) ₂	2.07	(m)	[1H]	36.89	
		C ₃ H ₄	4.14	(t)	[4H]	70.61 (2,5)	
V	378/100 [378]	<i>p</i> -H ₃ CC ₆ H ₂	2.31	(s)	[3H]	21.23	72.4
		<i>o</i> -(H ₃ C) ₂ C ₆ H ₂	2.40	(s)	[6H]	21.91	
		C ₃ H ₄	4.30	(t)	[4H]	70.56 (2,5)	
		C ₃ H ₄	4.35	(t)	[4H]	74.80 (3,4) 88.31 (1)	
		C ₆ H ₂	6.72–7.06	(br)	[2H]	127.65 139.25 142.60	
						^a	
VI	331/100 [331]	CH ₃	1.13	(t)	[6H]	14.76	45.7
		N-CH ₂	3.28	(q)	[4H]	45.79	
		C ₃ H ₄	4.20	(m)	[8H]	70.29 (2,5) 74.91 (3,4) 84.63 (1)	
VII	345/100 [345]	CH ₃	1.14	(t)	[3H]	17.75	45.9
		CH(CH ₃) ₂	1.25	(d)	[6H]	21.82	
		N-CH ₂	3.22	(q)	[2H]	40.10	
		C ₃ H ₄	4.18	(m)	[8H]	70.28 (2,5) 74.78 (3,4) 84.95 (1)	
VIII	359/26 [44]	N-CH	4.51	(m)	[1H]	52.08	45.1
		CH(CH ₃) ₂	1.31	(d)	[12H]	23.23	
		C ₃ H ₄	4.16	(m)	[8H]	70.48 (2,5) 74.60 (3,4) 83.76 (1)	
		CH(CH ₃) ₂	4.43	(m)	[2H]	49.91	

^a B-C nicht registrierbar.

Tabelle 2

Präparative Daten der [3]Ferrocenophane

Verb.	Ausbeute (g/%)		Summenformel Molmasse (gef. (ber.) MS)	Schmp. Subltemp./ 0.01 mbar (°C)	Analyse (Gef. (ber.) (%))	
	Verf. 1	Verf. 2			C	H
I	2.6/95		C ₁₁ H ₁₁ BFeS ₂	83	46.71	3.85
	0.82/30		274 (273.99)	80	(48.22)	(4.05)
II	2.5/88		C ₁₂ H ₁₃ BFeS ₂	90	48.87	4.96
	0.65/23		288 (288.02)	85	(50.04)	(4.55)
III	2.6/82		C ₁₄ H ₁₇ BFeS ₂	96	51.51	5.08
	0.86/27		316 (316.08)	95	(51.20)	(5.42)
IV	2.8/80		C ₁₆ H ₂₁ BFeS ₂	111	55.84	6.41
	0.63/18		344 (344.13)	100	(55.84)	(6.15)
V	2.8/75		C ₁₉ H ₁₉ BFeS ₂	160 ^a	62.53	5.35
	-/-		378 (378.15)	145	(60.35)	(5.06)
VI	2.8/86		C ₁₄ H ₁₈ BFeNS ₂	218 ^a	50.59	5.52
	-/-		331 (331.09)	120	(50.79)	(5.48)
VII	2.5/72		C ₁₅ H ₂₀ BFeNS ₂	193	51.14	5.44
	-/-		345 (345.12)	130	(52.20)	(5.84)
VIII	2.2/61		C ₁₆ H ₂₂ BFeNS ₂	218	52.95	6.05
	-/-		359 (359.14)	135	(53.51)	(6.17)

^a Zersetzungstemperatur.

2. Umsetzungen mit $Fe(C_5H_4SLi)_2 \cdot 2 THF$ (B)

Zu 0.01 mol (4.0 g) $Fe(C_5H_4SLi)_2 \cdot 2THF$, suspendiert in 200 ml Toluol, werden die entsprechenden Dihalogenorganylborane (0.01 mol) unverdünnt bei $-40^\circ C$ unter Inertgas langsam zutropft. Nach dem Auftauen wird die ockerfarbene Suspension nach 2 h bei Raumtemperatur gerührt und analog wird wie unter 1. beschrieben weiterverfahren.

Alle dargestellten Ferrocenophane sind in Toluol, THF und CH_2Cl_2 gut löslich. I–V lösen sich auch gut in n-Hexan. Infolge der Extremen Luftempfindlichkeit zeigen die Elementaranalysen z.T. merkliche Abweichung von den berechneten Werten.

Alle relevanten präparativen Daten finden sich in Tabelle 2.

Literatur

- 1 A.G. Osborne, R.E. Hollands, R.F. Bryan und S.S. Lockhardt, *J. Organomet. Chem.*, 288 (1985) 207.
- 2 E.W. Abel, M. Booth, C.A. Brown, K.G. Orrel und R.L. Woodford, *J. Organomet. Chem.*, 214 (1981) 93.
- 3 A. Davison und J.C. Smart, *J. Organomet. Chem.*, 174 (1979) 321.
- 4 M. Sato, S. Tanaka, S. Ebine, K. Marinaga und S. Akabori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 58 (1985) 1915.
- 5 D. Seyferth, B.W. Hames, T.G. Rucker, M. Cowie und R.S. Dickson, *J. Organomet. Chem.*, 326 (1987) 269.
- 6 A.G. Osborne, R.H. Whiteley und R.E. Meads, *J. Organomet. Chem.*, 193 (1980) 345.
- 7 W. Ruf, M. Fueller und W. Siebert, *J. Organomet. Chem.*, 64 (1974) C45.
- 8 Th. Renk, W. Ruf und W. Siebert, *J. Organomet. Chem.*, 120 (1976) 1.
- 9 R. Broussier, A. Abdulla und B. Gautheron, *J. Organomet. Chem.*, 332 (1987) 165.
- 10 N.F. Chamberlain, *The Practice of NMR-Spectroscopy*, Plenum Press, New York and London, 1974.

- 11 H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Nuclear Magnetic Resonance, Spectroscopy of Boron Compounds*, Springer Verlag: Berlin, Heidelberg, New York, 1978.
- 12 J.J. Bishop, A. Davison, M.L. Katcher, D.W. Lichtenberg, R.E. Merrill, J.C. Smart, *J. Organomet. Chem.*, 27 (1971) 241.
- 13 H. Nöth, H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.*, 11 (1968) 399.
- 14 K. Niedenzu, H. Beyer, J.W. Dawson, H. Jenne, *Chem. Ber.*, 96 (1963) 2653.
- 15 D. Kaufmann, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 853.