

Journal of Organometallic Chemistry, 437 (1992) 299–305
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
JOM 22767

Diferrocenyldichalkogenide: Synthese und Struktur von Bis[2-(dimethylaminomethyl)ferrocenyl]diselenid

Heinz Gornitzka, Susanne Besser, Regine Herbst-Irmer, Ulrike Kilimann, Frank T. Edelmann

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstr. 4, W-3400 Göttingen (Deutschland)

und Klaus Jacob

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Merseburg, Geusaer Straße, O-4200 Merseburg (Deutschland)

(Eingegangen den 26. Februar 1992)

Abstract

Oxidation of $\text{Li}[\text{CpFeC}_5\text{H}_3(\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{Ch}]$ ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) gives the functionally substituted diferrocenyldichalcogenides $[\text{CpFeC}_5\text{H}_3(\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{Ch}]_2$ in moderate yields. The molecular structure of $[\text{CpFeC}_5\text{H}_3(\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{Se}]_2$ has been determined by single-crystal X-ray analysis (orthorhombic, $P2_12_12_1$, a 976.7(1), b 1560.7(1), c 1632.0(2) pm, $R = 0.023$).

Zusammenfassung

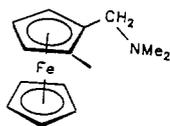
Die Oxidation von $\text{Li}[\text{CpFeC}_5\text{H}_3(\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{Ch}]$ ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) liefert die funktionell substituierten Diferrocenyldichalkogenide $[\text{CpFeC}_5\text{H}_3(\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{Ch}]_2$ in mäßigen Ausbeuten. Die Molekülstruktur von $[\text{CpFeC}_5\text{H}_3(\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{Se}]_2$ wurde durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt (orthorhombisch, $P2_12_12_1$, a 976.7(1), b 1560.7(1), c 1632.0(2) pm, $R = 0.023$).

Einleitung

Der zur Chelatbildung befähigte 2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-Ligand (I) eignet sich hervorragend zur Synthese "heterobimetallischer" Komplexverbindungen. Zahlreiche Derivate von Hauptgruppenelementen (Sn, Zn, Cd, Hg) und Übergangsmetallen (Ti, Zr, Hf, Mn, Pd) wurden bereits beschrieben [1–4]. Kürzlich

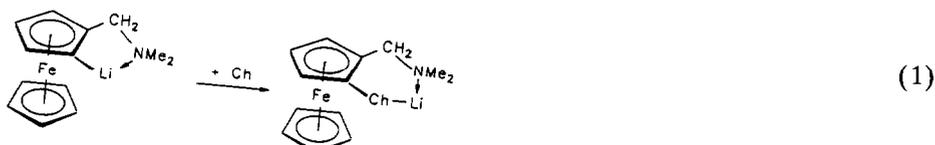
Correspondence to: Dr. F.T. Edelmann.

konnte gezeigt werden, daß sich I auch als Ligand für dreiwertige Seltenerd-Ionen eignet [5]:



(I)

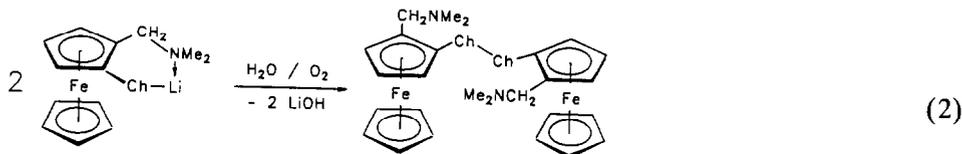
Im Rahmen unserer systematischen Untersuchungen über Lanthanidkomplexe mit Ferrocenliganden berichteten wir kürzlich über neuartige Chalkogenolat-Liganden, die sich von I ableiten. 2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyllithium [6] reagiert mit elementarem Schwefel, Selen und Tellur unter Einschub des Chalkogens in die Lithium-Kohlenstoff-Bindung. Dabei erhält man in guter Ausbeute die Lithiumchalkogenolate **1a-c** [7] (Gl. 1):

(Ch = S (**1a**), Se (**1b**), Te (**1c**))

Erwartungsgemäß sind die Lithiumverbindungen **1** in Lösung merklich luftempfindlich. Wir berichten hier über die Isolierung und Charakterisierung der bei der Oxidation entstehenden Diferrocenyldichalkogenide sowie die röntgenographische Strukturbestimmung des Diselenids **2b**.

Ergebnisse und Diskussion

Frisch hergestellte Lösungen der Lithiumsalze **1** in THF wurden in Gegenwart von Luftsauerstoff gerührt. Dabei erfolgte ohne erkennbaren Farbumschlag eine Oxidation zu den entsprechenden Dichalkogeniden **2a-c** (DC-Kontrolle) (Gl. 2):

(Ch = S (**2a**), Se (**2b**), Te (**2c**))

Analog erhielten Herberhold *et al.* kürzlich die unsubstituierten Diferrocenyldichalkogenide Fc_2Ch_2 (Ch = S, Se, Te) [8,9]. Von besonderem Interesse sind dabei die Ditelluride, da Tellurderivate des Ferrocens bis vor wenigen Jahren noch unbekannt waren [9].

Die langsam verlaufende Bildung des Disulfids **2a** läßt sich beschleunigen, indem zunächst durch Ansäuern das oxidationsempfindliche Thiol $\text{CpFeC}_5\text{H}_3\text{-(CH}_2\text{NMe}_2\text{)SH}$ gebildet und dieses dann durch Luftsauerstoff oxidiert wird. Die Produkte lassen sich als gelbe (**2a**) bis rotbraune (**2b,c**) Feststoffe isolieren. In allen drei Fällen lagen die Ausbeuten nur bei etwa 10–40%.

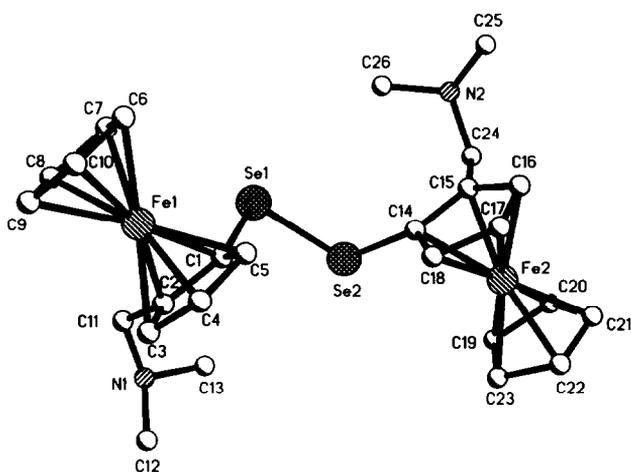
Fig. 1. Molekülstruktur von **2b**.

Tabelle 1

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$)

Atom	x	y	z	U_{eq}^a
Se(1)	3509(1)	3949(1)	2653(1)	22(1)
Se(2)	4413(1)	4406(1)	3923(1)	22(1)
Fe(1)	4050(1)	2196(1)	1469(1)	17(1)
Fe(2)	4031(1)	3635(1)	5845(1)	17(1)
N(1)	7641(3)	3938(2)	1763(2)	24(1)
N(2)	460(3)	5086(2)	4844(2)	25(1)
C(1)	4552(3)	2948(2)	2434(2)	16(1)
C(2)	5699(3)	2871(2)	1879(2)	18(1)
C(3)	6015(4)	1979(2)	1836(2)	21(1)
C(4)	5099(4)	1519(2)	2340(2)	24(1)
C(5)	4189(3)	2109(2)	2711(2)	20(1)
C(6)	2086(4)	1911(2)	1112(2)	29(1)
C(7)	2438(4)	2742(2)	848(2)	29(1)
C(8)	3602(4)	2684(2)	335(2)	31(1)
C(9)	3966(4)	1802(2)	279(2)	31(1)
C(10)	3019(4)	1330(2)	763(2)	31(1)
C(11)	6426(4)	3562(2)	1393(2)	23(1)
C(12)	8667(4)	3308(2)	1982(2)	33(1)
C(13)	7344(4)	4499(2)	2450(2)	37(1)
C(14)	3380(3)	3743(2)	4673(2)	17(1)
C(15)	2335(3)	4038(2)	5231(2)	16(1)
C(16)	2003(4)	3327(2)	5745(2)	21(1)
C(17)	2811(4)	2618(2)	5522(2)	23(1)
C(18)	3687(4)	2866(2)	4862(2)	20(1)
C(19)	5546(4)	4517(2)	6045(2)	30(1)
C(20)	4537(4)	4578(2)	6658(2)	32(1)
C(21)	4451(4)	3773(2)	7062(2)	33(1)
C(22)	5423(4)	3223(2)	6694(2)	30(1)
C(23)	6082(4)	3680(2)	6066(2)	29(1)
C(24)	1735(4)	4931(2)	5288(2)	21(1)
C(25)	-645(4)	4531(2)	5111(2)	34(1)
C(26)	631(4)	5037(3)	3957(2)	40(1)

^a Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

Tabelle 2

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von **2b**

Se(1)–Se(2)	236.2(1)	Se(2)–Se(1)–C(1)	102.3(1)
Se(1)–C(1)	190.0(3)	Se(1)–Se(2)–C(14)	101.8(1)
Se(2)–C(14)	189.4(3)	Se(1)–C(1)–C(2)	126.9(2)
C(2)–C(11)	151.5(4)	Se(1)–C(1)–C(5)	108.4(2)
C(11)–N(1)	145.4(4)	Se(2)–C(14)–C(15)	127.6(2)
N(1)–C(12)	144.9(5)	Se(2)–C(14)–C(18)	123.3(2)
N(1)–C(13)	145.3(4)	C(2)–C(11)–N(1)	116.9(3)
C(15)–C(24)	151.5(4)	C(11)–N(1)–C(12)	113.2(3)
C(24)–N(2)	146.1(4)	C(11)–N(1)–C(13)	113.6(3)
N(2)–C(25)	145.0(5)	C(12)–N(1)–C(13)	110.9(3)
N(2)–C(26)	145.9(4)	C(15)–C(24)–N(2)	116.8(2)
		C(24)–N(2)–C(25)	112.8(3)
		C(24)–N(2)–C(26)	112.7(3)
		C(25)–N(2)–C(26)	110.6(3)

Das IR-Spektrum von **2a** zeigt Banden bei 1105 und 1005 cm^{-1} , die den C–H-Deformationsschwingungen der Cyclopentadienylringe zuzuordnen sind [1]. Im EI-Massenspektrum erscheint bei m/z 548 der Molekülpeak, dessen Isotopenmuster exakt mit dem für die Verbindung $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{Fe}_2\text{N}_2\text{S}_2$ berechneten übereinstimmt. Der Hauptzerfallsweg verläuft dann über die Spaltung der Schwefel–Schwefel-Bindung, da bei m/z 274 das halbe Molekülion mit 100% relativer Intensität auftritt. Anschließend bildet sich durch Abspaltung von NMe_2 das Fragmention $\text{CpFeC}_5\text{H}_3(\text{CH}_2)\text{S}^+$ (m/z 231). Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2a** liefern die Protonen der substituierten Cp-Ringe zwei charakteristische Multipletts bei δ 4.27 und 4.46 ppm. Die Protonen der NMe_2 -Gruppen und der unsubstituierten Cp-Ringe treten jeweils als Singulett in Resonanz (δ 2.29 bzw. 4.03 ppm). Die Methylenprotonen der CH_2NMe_2 -Gruppen sind chemisch nicht äquivalent und erscheinen in Form zweier Dubletts bei δ 3.39 und 3.47 ppm ($J = 13$ Hz). Die spektroskopischen Daten von **2b** und **2c** ähneln weitgehend denen des Disulfids **2a**.

Am Beispiel des Diselenids **2b** wurden die neuen Ferrocenderivate auch röntgenographisch charakterisiert. Rotbraune Einkristalle erhielt man durch langsames Abkühlen einer bei Raumtemperatur gesättigten Lösung in Toluol auf -25°C . Die Verbindung kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem mit der

Tabelle 3

Torsionswinkel C–Se–Se–C von Diseleniden

Substanz	Torsionswinkel (°)	Literatur
$[\text{C}_6\text{F}_5\text{Se}]_2$	75.3	10
$[\text{Ph}_2\text{CHSe}]_2$	82.0	11
$[\text{CF}_3\text{Se}]_2$	84.5	12
$[\text{CpFeC}_5\text{H}_3(\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{Se}]_2$	84.8	diese Arbeit
$[(p\text{-NO}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{Se}]_2$	87.8	13
$[(\text{CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{Se}]_2$	104.1	14
$[\text{}^i\text{Bu}_2\text{CHSe}]_2$	112.1	15

Raumgruppe $P2_12_12_1$. Figur 1 zeigt die Molekülstruktur. Atomkoordinaten sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in den Tabellen 1 und 2 aufgelistet.

Der Selen–Selen-Abstand beträgt 236.2(1) pm und ist damit gegenüber anderen Diseleniden (228.5–233 pm) geringfügig verlängert. In Tab. 3 sind zum Vergleich die Torsionswinkel einiger bisher strukturell untersuchter Diselenide aufgeführt. Der Torsionswinkel C1–Se1–Se2–C14 von **2b** beträgt 84.8(1)°. Er liegt damit im normalen Bereich von *ca.* 75–87°. Größere Torsionswinkel werden nur bei Diseleniden mit sterisch anspruchsvollen Substituenten am Selen gefunden. In **2b** sind die CH₂NMe₂-Substituenten so angeordnet, daß ihr sterischer Einfluß nicht zum Tragen kommt.

Experimenteller Teil

Die Ausgangsverbindungen **1a–c** wurden nach Literaturvorschrift dargestellt [7]. IR-Spektren: Perkin–Elmer Spektrometer 180 und Bio-RAD FTS-7. ¹H-NMR-Spektren: Bruker AM 250 (250 MHz, CDCl₃). Massenspektren: Finnigan MAT 8230 und MAT CH5, Elektronenstoß-Ionisationsmethode. Elementaranalysen: Analytisches Labor des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Göttingen. Kristallstrukturbestimmung: Siemens-Stoe AED Vierkreisdiffraktometer, Mo-K_α-Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), Graphitmonochromator, Meßtemperatur –120°C, Strukturlösung (Direkte Methoden) und Verfeinerung mit SHELXTL PLUS (PC-Version), Semiempirische Absorptionskorrektur. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach einem Reitermodell verfeinert.

Bis[2-(dimethylaminomethyl)ferrocenyl]disulfid (2a)

Zur Suspension von 1.00 g (3.6 mmol) **1a** in 100 ml Ether gibt man 10 ml dest. Wasser und läßt 12 h unter Luftzutritt rühren. Anschließend wird mit NH₄Cl schwach angesäuert und weitere 2 h an Luft gerührt. Die Etherphase wird abgetrennt und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand aus 50 ml Hexan umkristallisiert (RT → –20°C). Man erhält 0.13 g (0.2 mmol, 13%) feine, gelbe Nadeln, die sich ab *ca.* 139°C zersetzen. Gef.: C, 56.9; H, 5.9; N, 5.1. C₂₆H₃₂Fe₂N₂S₂ (548.4) ber.: C, 55.4; H, 5.9; N, 4.5%. IR (KBr): 2815st, 2764st, 1450st, 1262st, 1179st, 1105st, 1022st, 1005st, 817st, 529st, 499st, 449st cm⁻¹. ¹H-NMR: δ 4.46 (m, 2H, C₅H₃); 4.25–4.31 (m, 4H, C₅H₃); 4.03 (s, 10H, C₅H₅); 3.47 (d, 2H, $J = 13$ Hz, CH₂N); 3.39 (d, 2H, $J = 13$ Hz, CH₂N); 2.29 (s, 12H, NMe₂) ppm. MS: m/z 548 (*M*, 10%), 395 (*M*-2NMe₂-Cp, 10), 274 (CpFeC₅H₃ (CH₂NMe₂)₂S, 100), 321 (CpFeC₅H₃ (CH₂)₂S, 80), 153 (CpFeS, 6), 121 (CpFe, 12).

Bis[2-(dimethylaminomethyl)ferrocenyl]diselenid (2b)

Zum Gemisch aus 4.71 g (18.9 mmol) Li[CpFeC₅H₃CH₂NMe₂] und 1.70 g (21.5 mmol) Selen gibt man unter N₂ 100 ml THF, wobei sich unter leichter Erwärmung eine dunkelbraune Lösung bildet. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur wird vom unumgesetzten Selen abfiltriert. Das Filtrat wird 48 h unter Luftzutritt gerührt und anschließend zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird in 100 ml Hexan aufgenommen und vom ausgefallenen LiOH abfiltriert. Abziehen des Hexans im Vakuum liefert ein braunes Rohprodukt, das zur Reinigung an Kiesel-

gel chromatographiert wird. Durch sukzessives Eluieren mit Hexan, Toluol und Methylenchlorid werden zunächst geringe Mengen Ferrocen und mitenstandenes (Dimethylaminomethyl)ferrocen entfernt (gelbe Zonen). Das Produkt folgt als orangerote Zone mit THF als Laufmittel. Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum und Umkristallisieren des Rückstands aus Hexan liefert 1.25 g (1.9 mmol, 21%) glänzende, rotbraune Kristalle vom Schmp. 126°C (unter Schwarzfärbung). Gef.: C, 48.5; H, 5.1; N, 4.3. $C_{26}H_{32}Fe_2N_2Se_2$ (644.0) ber.: C, 48.6; H, 5.0; N, 4.4%. IR (KBr): 1264st, 1226m, 1158m, 1096m, 1029st, 998m, 814sst, 723st, 533m, 490m cm^{-1} . 1H -NMR: δ 4.43, 4.32, 4.28 (m, je 2H, C_5H_3); 4.03 (s, 10H, C_5H_5); 3.41 (s, 4H, CH_2N); 2.24 (s, 12H, NMe_2) ppm. MS: m/z 644 (M , 10%), 322 ($CpFeC_5H_3^-(CH_2NMe_2)Se$, 56), 279 ($CpFeC_5H_3(CH_2)Se$, 100), 242 ($CpFeC_5H_3CH_2NMe_2$, 26), 199 ($FcCH_2$, 16), 121 ($CpFe$, 35).

Bis[2-(dimethylaminomethyl)ferrocenyl]ditellurid (2c)

Eine Lösung von 2.00 g (5.3 mmol) **1c** in 100 ml THF wird 48 h unter Luftzutritt gerührt. Das THF wird im Vakuum vollständig abgezogen und der Rückstand in 100 ml Toluol aufgenommen. Nach weiteren 24 h Rühren an Luft wird filtriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockne eingedampft. Waschen des Rückstands mit 2×20 ml Hexan und anschließendes Trocknen liefert 0.90 g (1.2 mmol, 45%) **2c** als rotbraunen Feststoff, der sich ab 176°C unter Schwarzfärbung zersetzt. Gef.: C, 40.9; H, 4.1; N, 4.3. $C_{26}H_{32}Fe_2N_2Te_2$ (739.4) ber.: C, 42.2; H, 4.3; N, 3.9%. IR (KBr): 2819st, 2772st, 1457m, 1262m, 1106st, 1024st, 1008m, 842st, 813st, 703sst, 493st cm^{-1} . 1H -NMR: δ 4.43, 4.33, 4.26 (m, je 2H, C_5H_3); 4.06, 4.04 (s, je 5H, C_5H_5); 3.47 (d, 2H, $J = 13$ Hz, CH_2N); 3.24 (d, 2H, $J = 13$ Hz, CH_2N); 2.21, 2.16 (s, je 6H, NMe_2) ppm. MS: m/z 740 (M , 20%), 371 ($CpFeC_5H_3(CH_2NMe_2)Te$, 30), 327 ($CpFeC_5H_3(CH_2)Te$, 62), 242 ($CpFeC_5H_3CH_2NMe_2$, 100), 199 ($FcCH_2$, 40), 121 ($CpFe$, 32).

Kristallstrukturanalyse von 2b [16]

$C_{26}H_{32}Fe_2N_2Se_2$ (642.2); orthorhombisch; $P2_12_12_1$; a 976.7(1), b 1560.7(1), c 1632.0(2) pm; V 2487.7(7) \AA^3 ; D_{ber} 1.715 $g\ cm^{-3}$; $Z = 4$; $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ 4.109 mm^{-1} ; $F(000) = 1288$; Kristallgröße $0.5 \times 0.6 \times 0.6$ mm; 4242 gemessene Reflexe, davon 3796 symmetrieunabhängig und 3606 beobachtet mit $F > 3\sigma(F)$; $2\theta_{\text{max}} = 55^\circ$; 292 verfeinerte Parameter, $R = 0.023$; $R_w = 0.024$, $w^{-1} = \sigma(F) + 0.0001 \cdot F^2$; $GOF = 1.38$, maximale/minimale Restelektronendichte: $+0.5/-0.35\ e\ \text{\AA}^{-3}$.

Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft in dankenswerter Weise durch Personal- und Sachmittel unterstützt.

Literatur

- 1 K.-H. Thiele, C. Krüger, T. Bartik und M. Dargatz, *J. Organomet. Chem.*, 352 (1988) 115.
- 2 C. Krüger, K.-H. Thiele, M. Dargatz und T. Bartik, *J. Organomet. Chem.*, 362 (1989) 147.
- 3 J.C. Kotz, E.E. Getty und L. Lin, *Organometallics*, 4 (1985) 610.
- 4 K. Jacob, W. Kretschmer, K.-H. Thiele, I. Pavlik, A. Lyčka und J. Holeček, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 606 (1991) 133.

- 5 K. Jacob, W. Kretschmer, K.-H. Thiele, H. Gornitzka, F.T. Edelmann, I. Pavlik, A. Lyčka und J. Holeček, *J. Organomet. Chem.*, 436 (1992) 231.
- 6 M.D. Rausch, G.A. Moser und C.F. Meade, *J. Organomet. Chem.*, 51 (1973) 1.
- 7 H. Gornitzka, S. Besser, R. Herbst-Irmer, U. Kilimann und F.T. Edelmann, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 8 M. Herberhold, O. Nuyken und T. Pöhlmann, *J. Organomet. Chem.*, 405 (1991) 217.
- 9 M. Herberhold und P. Leitner, *J. Organomet. Chem.*, 336 (1987) 153.
- 10 C.M. Woodard, D.S. Brown, J.D. Lee und A.G. Massey, *J. Organomet. Chem.*, 121 (1976) 333.
- 11 H.T. Palmer und R.A. Palmer, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 25 (1969) 1090.
- 12 C.J. Marsden und G.M. Sheldrick, *J. Mol. Struct.*, 10 (1971) 419.
- 13 G.D. Morris und F.W.B. Einstein, *Acta Crystallogr., Sect. C*, 42 (1986) 1435.
- 14 N. Bertel, H.W. Roesky, F.T. Edelmann, M. Noltemeyer und H.-G. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 586 (1990) 7.
- 15 T.G. Back und P.W. Coddling, *Can. J. Chem.*, 61 (1983) 2749.
- 16 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56162, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.