

Ferrocenylchalkogenide

Max Herberhold* und Peter Leitner

*Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Universitätsstrasse 30,
 D-8580 Bayreuth (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 14. Mai 1987)

Abstract

The very first examples of ferrocenyltellurium compounds are described. Insertion of tellurium into ferrocenyllithium led to an intermediate {FcTeLi}, which, upon oxidation in air, gave diferrocenylditelluride, Te_2Fc_2 , in 50% yield*. The reaction of Te_2Fc_2 with organolithium compounds, RLi, was used to prepare ferrocenyltellurides FcTeR (R = Fc, ⁿBu, *o*- and *p*-Anisyl). Bis(ferrocenyltelluro)methane, FcTe(CH₂)TeFc, was also obtained. The ferrocenyltellurium compounds were characterized by their ¹H and ¹³C NMR spectra, and the influence of the chalcogen atom upon the chemical shifts was demonstrated for the EFc₂, E₂Fc₂ and FcE(CH₂)EFc (E = S, Se, Te) series.

Zusammenfassung

Es werden die ersten Beispiele für Ferrocenyltellur-Verbindungen beschrieben. Insertion von Tellur in Ferrocenyllithium führte zu einer Zwischenstufe {FcTeLi}, die bei nachfolgender Oxidation mit Luft Diferrocenylditellurid, Te_2Fc_2 , in 50% Ausbeute ergab*. Die Umsetzung von Te_2Fc_2 mit Organolithium-Verbindungen, RLi, wurde zur Darstellung von Ferrocenyltelluriden, FcTeR, (R = Fe, ⁿBu, *o*- und *p*-Anisyl) verwendet. Bis(ferrocenyltelluro)methan, FcTe(CH₂)TeFc, wurde ebenfalls erhalten. Die Ferrocenyltellur-Verbindungen wurden anhand ihrer ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren charakterisiert, und der Einfluss des Chalkogen-Atoms auf die chemischen Verschiebungen wurde bei den 3 Reihen EFc₂, E₂Fc₂ und FcE(CH₂)EFc (E = S, Se, Te) aufgezeigt.

Einleitung

Ferrocenyltellur-Verbindungen wurden bisher nicht beschrieben. Wir benötigten die homoleptischen Verbindungen Diferrocenylditellurid, TeFc_2 , und Diferrocenylditellurid, Te_2Fc_2 , für spektroskopische Vergleiche mit den analogen Derivaten des

* Abkürzungen: Fc = Ferrocenyl, C₅H₅FeC₅H₄-; Ph = Phenyl, C₆H₅-; ⁿBu = n-Butyl, C₄H₉-.

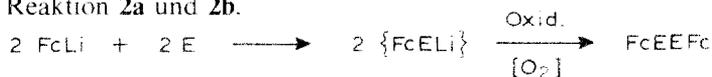
Schwefels und Selen und haben sie daher – ausgehend von Ferrocenyllithium, FcLi , und elementarem Tellur – dargestellt.

Durch Umsetzung von FcLi mit dem elementaren Chalkogen können auch die entsprechenden Ferrocenylschwefel- und Ferrocenylselen-Verbindungen erhalten werden, die bereits früher nach anderen Methoden synthetisiert worden waren: Diferrocenylsulfid, SFe_2 (**1a**), wurde von Rausch [1] in guten Ausbeuten aus dem Natriumsalz des Ferrocenethiols, FcSNa , und Ferrocenioidid, FcI , in Gegenwart von Kupferbronze erhalten. Als Nebenprodukt entstand Diferrocenyldisulfid, S_2Fe_2 (**2a**), das jedoch – nach Pauson und Knox [2] – am besten durch Luftoxidation von FcSH zugänglich ist. Diferrocenylselenid, SeFe_2 , (**1b**), wurde erstmals von Nesmeyanov et al. [3] aus HgFe_2 und SeCl_2 dargestellt; nach Untersuchungen von Cowan und Mitarbeitern [4] bildet sich **1b** quantitativ aus Ferrocenylquecksilberchlorid, FcHgCl , und Ferrocenylselenocyanat, FcSeCN . Sowohl für die Synthese von SeFe_2 (**1b**) als auch für die von Se_2Fe_2 (**2b**) wurde als einfachste Methode die Umsetzung von FcHgCl mit Kupferselenocyanat, $\text{Cu}(\text{SeCN})_2$, in siedendem Acetonitril verwendet [4]. Über das aus SeFe_2 (**1b**) durch Oxidation mit Iod entstehende Salz $[\text{SeFe}_2]\text{I}_3 \cdot \text{I}_2 \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$, das das gemischt-valente Kation SeFe_2^+ enthält, liegen ausführlichere Untersuchungen vor [5]; die positive Ladung ist auf einem der beiden Ferrocenylreste lokalisiert.

Darstellung der Verbindungen

Die Insertion von Tellur in die Kohlenstoff–Metall-Bindungen von Metall-Acetylenen, Grignard-Verbindungen und Lithiumorganylen ist eine bewährte Methode zur Synthese von Organotellur-Verbindungen (vgl. Literatur-Zusammenstellung in Ref. 6). So lässt sich Diphenylditellurid, Te_2Ph_2 , ausgehend von PhMgBr [7] oder PhLi [8] in sehr guten Ausbeuten erhalten, wenn das in THF-Lösung primär entstehende Insertionsprodukt ($\{\text{PhTeMgBr}\}$ bzw. $\{\text{PhTeLi}\}$) mit Luftsauerstoff oxidiert wird: auch zahlreiche andere aromatische [7,8] und heteroaromatische [6] Tellurverbindungen konnten auf diese Weise dargestellt werden. Über die Umsetzung von Lithiumorganylen mit Tellur wurden zum Beispiel so unterschiedliche Verbindungen wie Ditelluroether $\text{RTe}(\text{CH}_2)_3\text{TeR}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$) [9], 1,2-Ditelluraacenaphthen [10] und Übergangsmetallkomplexe mit Phenyltelluro-Liganden ($\text{Cp}_2\text{-Nb}(\text{TePh})_2$ [11], $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Mo}(\text{CO})_2(\mu\text{-TePh})_2]$ [12]) synthetisiert.

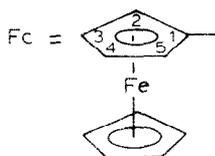
Ganz ähnlich wie Phenyllithium, PhLi , reagiert auch Ferrocenyllithium, FcLi , mit elementarem Tellur im Molverhältnis 1/1 unter Bildung einer (nicht isolierten) Zwischenstufe $\{\text{FcTeLi}\}$, aus der bei der Oxidation mit Luftsauerstoff Diferrocenyltellurid, Te_2Fc_2 (**2c**) entsteht. Als Nebenprodukte werden etwas TeFc_2 (**1c**) und Ferrocen, FcH , aber nur wenig Biferrocen, Fc_2 , gebildet. Die Umsetzung von FcLi mit Schwefel und Selen ergibt bei der nachfolgenden Oxidation in analoger Reaktion **2a** und **2b**.



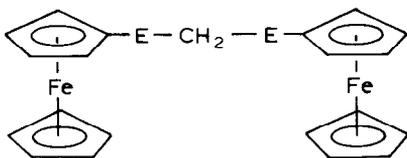
(**2a**, $\text{E} = \text{S}$;

2b, $\text{E} = \text{Se}$;

2c, $\text{E} = \text{Te}$)

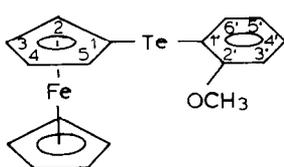


Die Diferrocenyldichalkogenide, E_2Fc_2 (**2a-c**), sind Schlüsselverbindungen zur Darstellung anderer Ferrocenylchalkogen-Derivate. Bei der Umsetzung mit Hydriden wie $LiEt_3BH$ (in THF) wird die E-E-Bindung wieder reaktiv gespalten; durch anschließende Umsetzung mit Methyleneiodid, CH_2I_2 , entstehen die Bis(ferrocenylchalkogen)methane (Thio-, Seleno- bzw. Telluroacetale) **3a-c**. Die Ausbeuten nahmen allerdings in der Reihe **3a** > **3b** > **3c** stark ab.

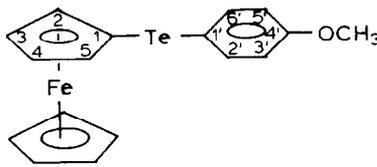


(**3a**, E = S ;
3b, E = Se ;
3c, E = Te)

Durch Einwirkung von Lithiumorganylen, RLi , auf die Dichalkogenide E_2Fc_2 können gemischte Ferrocenylchalkogen-Verbindungen, $FcER$, dargestellt werden. So reagiert Te_2Fc_2 (**2c**) mit *n*-Butyllithium, $nBuLi$, unter Bildung von $FcTe^nBu$ (**4c**); bei der Umsetzung mit Anisyllithium (dargestellt aus *p*-Bromanisol und Lithium) wurde ein Gemisch der *ortho*- und der *para*-Anisyltellur-Verbindung, **5c(o)** und **5c(p)**, erhalten, das sich durch Dünnschicht-Chromatographie an Kieselgel trennen liess:

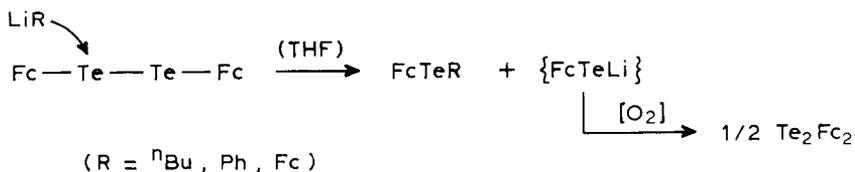


(**5c(o)**)



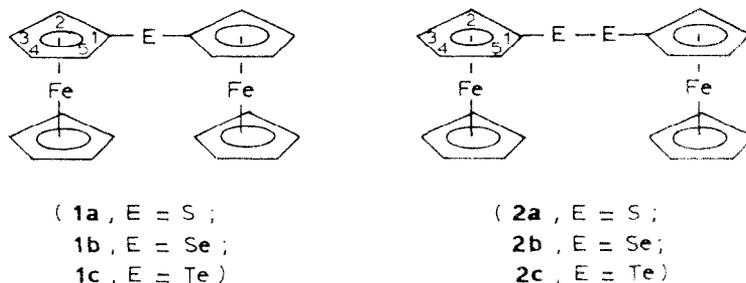
(**5c(p)**)

Dass die nukleophile Addition des Lithiumorganyls RLi an Te_2Fc_2 (**2c**) zur partiellen Rückbildung der Zwischenstufe $\{FcTeLi\}$ führt, lässt sich aus der Erfahrung ableiten, dass nach anschließender Oxidation der Reaktionsansätze stets nebeneinander $FcTeR$ und Te_2Fc_2 (**2c**) im ungefähren Verhältnis 2/1 vorliegen:



Die Umsetzung von Te_2Fc_2 (**2c**) mit Ferrocenyllithium, $FcLi$, ist demnach ein Weg zu Diferrocenyltellurid, $TeFc_2$ (**1c**). Die entsprechenden Sulfid- und Selenid-Verbindungen SFc_2 (**1a**) und SFc_2 (**1b**) entstehen in analoger Weise; allerdings

waren die Ausbeuten (9–17%) gering.



Spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen

Die Diferrocenylchalkogenide und Diferrocenyldichalkogenide, EFc_2 (**1a–c**) bzw. E_2Fc_2 (**2a–c**), bilden luftbeständige, orange gefärbte Kristalle. Bei den Methylenverbindungen $\text{FcE}(\text{CH}_2)\text{EFc}$ (**3a–c**) nimmt die Beständigkeit in der Reihe $\text{S} > \text{Se} > \text{Te}$ ab.

In allen Massenspektren liess sich das Molekölion M^+ beobachten. Aus den Dichalkogeniden E_2Fc_2 (**2a–c**) wird beim Elektronenstoss-induzierten Zerfall zuerst ein Chalkogen E eliminiert; das Ion EFc_2^+ wird jeweils mit höherer Intensität beobachtet als das Molekölion E_2Fc_2^+ . Für die Massenspektren der Diferrocenylverbindungen **1a–c** und **2a–c** ist das Auftreten des Ions Fc_2^+ (m/e 370) und seiner Fragmente typisch.

In Tabelle 1 sind die charakteristischen ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der Ferrocenylverbindungen zusammengestellt. In den ^1H -NMR-Spektren der drei Reihen EFc_2 (**1a–c**), E_2Fc_2 (**2a–c**) und $\text{FcE}(\text{CH}_2)\text{EFc}$ (**3a–c**) wird die chemische

Tabelle 1

^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Ferrocenylchalkogenide

Verbindung	^1H -NMR-Spektren ^a			^{13}C -NMR-Spektren ^a				
	$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$	$\delta(\text{H}^3-\text{H}^5)$	$\delta(\text{CH}_2)$	$\delta(\text{Cp})$	$\delta(\text{C}^1)$	$\delta(\text{C}^2, \text{C}^5)$	$\delta(\text{C}^3, \text{C}^4)$	$\delta(\text{CH}_2)$
FcSfc (1a)	4.19	4.22; 4.27		69.3	82.6	72.6	68.9	
FcSeFc (1b)	4.16	4.13; 4.29		69.2	70.8	74.2	69.3	
FcTeFc (1c)	4.12	4.16; 4.34		69.05	48.5	78.4	70.9	
FcSSFc (2a)	4.14	4.22		69.4	82.3	73.8	70.2	
FcSeSeFc (2b)	4.13	4.28; 4.29		69.2	73.0	75.3	70.7	
FcTeTeFc (2c)	4.12	4.25; 4.35		69.2	40.8	78.9	71.5	
$\text{FcS}(\text{CH}_2)\text{Sfc}$ (3a)	4.17	4.21; 4.33	3.67	69.3	78.6	73.8	69.1	46.3
$\text{FcSe}(\text{CH}_2)\text{SeFc}$ (3b)	4.15	4.20; 4.32	3.64	69.2	71.3	75.1	69.7	24.0
$\text{FcTe}(\text{CH}_2)\text{TeFc}$ (3c)	4.14	4.14; 4.35	3.51	68.9	47.2	79.2	71.3	-35.1
FcTe^nBu (4c)	4.18	4.24; 4.38		69.1	42.9	79.2	70.9	
$\text{FcTeC}_6\text{H}_4(p\text{-OCH}_3)$ (5c(p))	4.17	4.25; 4.43		69.1	46.8	79.1	71.5	
$\text{FcTeC}_6\text{H}_4(o\text{-OCH}_3)$ (5c(o))	4.22	4.35; 4.44		69.1	43.2	80.3	72.2	

^a Messungen in CDCl_3 -Lösung bei 0°C .

Verschiebung der C_3H_5 -Ringprotonen nur geringfügig von der Natur des Chalkogens (S (**a**), Se (**b**), Te (**c**)) beeinflusst. Die virtuellen Triplets, die den beiden α -Protonen H^2, H^5 und den beiden β -Protonen H^3, H^4 des substituierten Cyclopentadienylrings entsprechen, liegen nahe beieinander; eine Zuordnung zu den α - bzw. β -Positionen ist ohne zusätzliche Information nicht möglich.

Die ^{13}C -NMR-Spektren der Ferrocenyl-Verbindungen zeigen ein nahezu lagekonstantes Signal für die Ringatome des unsubstituierten Cp-Liganden bei δ 69 ppm. Besonders ausgeprägt ist der Einfluss des Chalkogenatoms auf die chemische Verschiebung von C^1 ; das Signal wird in der Reihe S–Se–Te deutlich zu höherem Feld verschoben. Dieser Schweratomeffekt ermöglicht eine Zuordnung der beiden verbleibenden ^{13}C -NMR-Ringsignale zu den C-Atomen C^2, C^5 und C^3, C^4 des substituierten Cyclopentadienylrings (Tabelle 1).

Nach Nesmeyanov und Mitarbeitern [13] lässt sich der Einfluss eines Substituenten auf die chemische Verschiebung der Ring-Kohlenstoffatome in monosubstituierten Ferrocen-Derivaten und in monosubstituierten Benzol-Derivaten vergleichen; dabei entspricht der Substituenteneffekt auf C^2, C^5 im Ferrocen-Derivat dem auf die *ortho*-Positionen im Benzol-Derivat, der Substituenteneinfluss auf C^3, C^5 im Ferrocen-Derivat dem auf die *para*-Position im Benzol-Derivat. Als vergleichbare aromatische Chalkogenderivate können die Schwefel-, Selen- und Tellur-Homologen sowohl des Diphenylethers, Ph–E–Ph [14], als auch des Anisols, Ph–E–CH₃ [15] herangezogen werden (E = O, S, Se, Te). In beiden Serien bewirkt der Schweratomeffekt eine schrittweise starke Verschiebung der aromatischen ^{13}C -Signale am direkt ans Chalkogen gebundenen Kohlenstoff zu höherem Feld sowie eine mässige Verschiebung der *ortho*-ständigen Kohlenstoffe und eine geringe Verschiebung des *para*-ständigen Kohlenstoffs zu niedrigerem Feld. Die Effekte lassen sich im Sinne der Nesmeyanov'schen Analogiebetrachtung [13] sehr gut mit denen in den Ferrocenyl-Derivaten **1a–c**, **2a–c** und **3a–c** (Tabelle 1) in Beziehung setzen.

Besonders stark nimmt die Abschirmung des Methylenkohlenstoffatoms in der Reihe der 1,1-Bis(ferrocenylchalkogeno)methane $FcE(CH_2)EFc$ (**3a–c**) (E = S (46.3 ppm), Se (24.0 ppm) und Te (–35.1 ppm)) zu, in denen die Methylengruppe einem zweifachen Schweratomeffekt ausgesetzt ist.

Die Signale in den 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der gemischt-substituierten Telluride $FcTeR$ (R = *n*-Butyl (**4c**), *o*- und *p*-Anisyl (**5c(o)** und **5c(p)**)) wurden mit Hilfe von Vergleichsspektren aus der Literatur zugeordnet (Tabelle 2). Obwohl die den Ferrocenyltellur-Verbindungen entsprechenden Phenyltellur-Verbindungen wie $PhTe(CH_2)TePh$ [8,9,16] oder $PhTe^nBu$ [17,18] durchaus bekannt sind, wurden systematische ^{13}C -NMR-Untersuchungen bisher offenbar nur für Derivate des Typs TeR_2 bzw. Te_2R_2 (R = Phenyl, *p*-Anisyl) [19] und $PhTeCH_3$ [15] durchgeführt.

Experimenteller Teil

Die Arbeiten wurden unter N_2 -Atmosphäre in gut getrockneten, N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. (Die Kohlenwasserstoffe (Pentan, Cyclohexan, Toluol) und die Ether (Diethylether, Tetrahydrofuran) wurden über Na/K-Legierung, Dichlormethan über P_4O_{10} getrocknet.)

Zur Säulenchromatographie wurde Kieselgel 60 (Merck), zur Dünnschichtchromatographie TLC-Kieselgel 60 GF₂₅₄ (Merck) verwendet.

Tabelle 2

 ^1H und ^{13}C -NMR-Spektren ^{a,b} für Komplexe des Typs Fe-Te-R

		(4c)		(5c: o)		(5c: p)	
				vgl.			
<i>¹H-NMR:</i>							
$\delta(\text{CH}_2)$, α	2.59t	$\delta(\text{H}^{3'}-\text{H}^{6'})$	7.2--6.6m	$\delta(\text{H}^{2'}, \text{H}^{6'})$	7.50d	7.53d	
$\delta(\text{CH}_2)$, β, γ	1.27--2.37(m)	$\delta(\text{OCH}_3)$	3.86s	$\delta(\text{H}^{3'}, \text{H}^{5'})$	6.70d	6.68d	
$\delta(\text{CH}_3)$, δ	0.86t			(A, A', B, B'-System)			
				$^3J(\text{H}, \text{H})$	8.8 Hz		
				$\delta(\text{OCH}_3)$	3.73s	3.74s	
		vgl.					
<i>¹³C-NMR:</i>							
$\delta(\text{C}_\alpha)$	8.8	$\delta(\text{C}^{1'})$	109.3	$\delta(\text{C}^{1'})$	105.8	82.6	
$\delta(\text{C}_\beta)$	33.9	$\delta(\text{C}^{2'})$	157.6	$\delta(\text{C}^{2'}, \text{C}^{6'})$	137.5	138.0	
$\delta(\text{C}_\gamma)$	24.8	$\delta(\text{C}^{3'}-\text{C}^{6'})$	109.1; 122.1; 127.4; 132.4	$\delta(\text{C}^{3'}, \text{C}^{5'})$	114.9	116.2	
$\delta(\text{C}_\delta)$	13.4	$\delta(\text{OCH}_3)$	56.7	$\delta(\text{C}^{4'})$	159.0	159.3	
				$\delta(\text{OCH}_3)$	55.0	55.1	
		vgl.					

^a Messungen in CDCl_3 -Lösung. ^b Die NMR-Daten für den Ferrocenyl-Substituenten der Verbindungen FeTeR sind in Tab. 1 angegeben. ^c ^1H -NMR-Spektrum von *p*-Iodanisol: W.W. Simons, The Sadtler Handbook of Proton NMR Spectra, Nr. 1521; Sadtler Research Laboratories Inc., 1978. ^{13}C -NMR-Spektrum von *p*-Iodanisol: L.F. Johnson and W.C. Jankowski, Carbon-13 NMR Spectra, Nr. 239; Wiley-Interscience, 1972. ^d ^{13}C -NMR-Spektrum von ⁿButylthioacetat: L.F. Johnson and W.C. Jankowski, Carbon-13 NMR Spectra, Nr. 192; Wiley-Interscience, 1972.

Ferrocenyllithium, FcLi , wurde in Anlehnung an eine Literaturvorschrift [20] dargestellt. Es wurden jeweils 0.50 g (1.89 mmol) Ferrocenylbromid, FcBr , in 20 ml Diethylether bei -78°C mit der äquivalenten Menge ⁿButyllithium (1.18 ml einer 1.6-molaren Hexanlösung, Fluka) umgesetzt. Die Reaktionslösung wurde unter Rühren auf 0°C gebracht, wobei FcLi als oranger Feststoff ausfiel, der nach Abgiessen der überstehenden Lösung im Hochvakuum getrocknet wurde. Ausbeute ca. 0.33 g (91%).

Darstellung der Diferrocenyldichalkogenide, E_2Fc_2

Se_2Fc_2 (2b) und Te_2Fc_2 (2c). In ein trockenes Schlenkrohr wurden 2.6 mmol Selen oder Tellur gegeben. Dazu wurde bei Raumtemperatur eine Lösung von 0.50 g (2.6 mmol) Ferrocenyllithium in 60 ml THF zugetropft. Nach 1 h wurde die Lösung vorsichtig vom nicht umgesetzten Chalkogen E abdekantiert und dann 0.5 h unter Luftzutritt gerührt. Die oxidierte Lösung wurde zur Trockne gebracht und der Rückstand dreimal mit je 20 ml Dichlormethan extrahiert. Die roten Extrakte wurden konzentriert und das Rohprodukt auf eine mit Kieselgel (in Pentan) gefüllte Chromatographiersäule gegeben. Mit Pentan liessen sich geringe Mengen an Ferro-

cen (FcH) und Biferrocen (Fc₂), mit Dichlormethan das Produkt E₂Fc₂ eluieren, das anschliessend noch über Dünnschichtplatten (0.5 mm TLC-Kieselgel) chromatographiert wurde; als Lösungsmittelgemische wurden für Se₂Fc₂ Cyclohexan/Dichlormethan (5/2), für Te₂Fc₂ Pentan/Toluol (7/1) verwendet.

Diferrocenyldiselenid, Se₂Fc₂ (**2b**), wurde in Form oranger Kristalle vom Schmp. 185–187 °C (Lit. 181–183 °C [4]) erhalten, Ausbeute 0.625 g (91%), Molmasse 530 (massenspektroskopisch, bez. auf ⁸⁰Se). C₂₀H₁₈Fe₂Se₂ (527.98).

Diferrocenylditellurid, Te₂Fc₂ (**2c**), bildet rotorange Kristalle, die sich bei 136 °C zersetzen, Ausbeute 0.41 g (50%). (Gef.: C, 38.79; H, 3.00; Fe, 17.5; Te, 40.6%, Molmasse 630 (massenspektroskopisch, bez. auf ¹³⁰Te). C₂₀H₁₈Fe₂Te₂ (625.26) ber.: C, 38.42; H, 2.90; Fe, 17.86; Te, 40.8%.)

Diferrocenyldisulfid, S₂Fc₂ (**2a**), entsteht rasch, wenn THF-Lösungen von Schwefel und von Ferrocenyllithium zusammen oxidiert werden. Es wurden eine Lösung von 0.032 g (1 mmol) Schwefel in 10 ml THF und eine Lösung von 0.20 g (1.04 mmol) FcLi in 15 ml THF vereinigt. Die Reaktion wurde unmittelbar durch Zugabe von 5 ml Wasser abgebrochen und das Reaktionsgemisch 5 min an Luft gerührt. Das Produkt **2a** wurde in Diethylether aufgenommen, die Etherlösung über Na₂SO₄ getrocknet, konzentriert und über TLC-Platten aufgetrennt. Aus der mit Cyclohexan/Dichlormethan (5/2) entwickelten Hauptzone wurden 0.175 g gelbe Kristalle von S₂Fc₂ (80%) erhalten, Schmp. 187–189 °C (Lit. 192 °C [2]), Molmasse 434 (massenspektroskopisch). C₂₀H₁₈Fe₂S₂ (434.10).

Darstellung der Diferrocenylchalkogenide, EFc₂ (1a–c)

Er wurden jeweils 0.10 g (0.52 mmol) Ferrocenyllithium in 25 ml THF gelöst und mit 0.26 mmol des Diferrocenyldichalkogenids E₂Fc₂ versetzt. Die Lösung wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt und dann zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde in wenig Dichlormethan aufgenommen und zunächst über eine mit Kieselgel (in Pentan) gefüllte Säule chromatographiert, wobei Ferrocen (FcH) und Biferrocen (Fc₂) mit Pentan vor den mit Dichlormethan eluierten Chalkogenverbindungen E₂Fc₂ und EFc₂ ausgewaschen wurden. Bei der anschliessenden Dünnschichtchromatographie (TLC) konnte das Diferrocenylchalkogenid EFc₂ vom etwas langsamer laufenden Diferrocenyldichalkogenid E₂Fc₂ getrennt werden. (Lösungsmittelgemische wie bei der Reinigung von E₂Fc₂.)

SFc₂ (1a), gelb, Schmp. 160–162 °C (Lit. 161.5–162 °C [1]). Ausbeute 17 mg (16%). Molmasse 402 (massenspektroskopisch). C₂₀H₁₈Fe₂S (402.04).

SeFc₂ (1b), gelborange, Schmp. 156–158 °C (Lit. 161–162 °C [4]), Ausbeute 15 mg (13%). Molmasse 450 (massenspektroskopisch, bez. auf ⁸⁰Se). C₂₀H₁₈Fe₂Se (449.02).

TeFc₂ (1c), orange, Schmp. 164–166 °C, Ausbeute 12 mg (9%). Molmasse 500 (massenspektroskopisch, bez. auf ¹³⁰Te). C₂₀H₁₈Fe₂Te (497.66).

Darstellung der Bis(ferrocenylchalkogeno)methane, FcE(CH₂)EFc

FcS(CH₂)SFC (3a) und FcSe(CH₂)SeFC (3b). Eine Lösung von 0.5 mmol E₂Fc₂ (**2a,b**) in 20 ml THF wurde auf –78 °C gekühlt und tropfenweise mit 1 ml (1 mmol) einer käuflichen 1-molaren LiEt₃BH-Lösung in THF versetzt. Die Lösung wurde 0.5 h bei –78 °C gerührt, danach wurden 0.134 g (40 μl, 0.5 mmol) Methyleniodid, CH₂I₂, zugegeben. Nachdem sich das Reaktionsgemisch auf 0 °C erwärmt hatte, wurde noch 1 h bei 0 °C gerührt, dann zur Trockne gebracht und das Rohprodukt

durch Dünnschichtchromatographie (unter Verwendung von Cyclohexan/Dichlormethan (5/2)) aufgetrennt.

FcS(CH₂)SFe (**3a**), rotorange. Schmp. 105–107 °C, Ausbeute 175 mg (78%). Molmasse 448 (massenspektroskopisch). C₂₁H₂₀Fe₂S₂ (448.13).

FcSe(CH₂)SeFe (**3b**), ockerfarben, Schmp. 96–98 °C, Ausbeute 135 mg (48%). Molmasse 544 (massenspektroskopisch, bez. auf ⁸⁰Se). C₂₁H₂₀Fe₂Se₂ (542.01).

FcTe(CH₂)TeFe (**3c**). Es wurden 0.21 g (0.33 mmol) Te₂Fc₂ (**1c**) in 50 ml Toluol gelöst. Zu der auf –78 °C gekühlten, roten Lösung wurden 0.7 ml (0.7 mmol) einer 1-molaren LiEt₃BH-Lösung in THF zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 0.5 h bei –78 °C und eine weitere 0.5 h bei 0 °C gerührt. Die orangegelbe Suspension wurde im Hochvakuum zur Trockne gebracht und der Rückstand mit 50 ml CH₂Cl₂ versetzt. Nach 1 h wurde Dichlormethan wieder abgezogen, der Rückstand in wenig THF aufgenommen und (unter Verwendung von Pentan/Toluol (7/1) als Solvensgemisch) einer TLC-Reinigung unterworfen. Die gelbe Zone von **3c** wandert etwas langsamer als die rotorange von **1c**.

FeTe(CH₂)TeFe, (**3c**), oranges Pulver, Schmp. 98–101 °C, Ausbeute 26 mg (12 %). Molmasse 644 (massenspektroskopisch, bez. auf ¹³⁰Te). C₂₁H₂₀Fe₂Te₂ (639.28).

Darstellung von Verbindungen des Typs FcTeR

Umsetzung von Te₂Fc₂ (2c) mit ⁿButyllithium. Eine Lösung von 0.21 g (0.33 mmol) **2c** in 20 ml Toluol wurde mit 0.4 ml (0.64 mmol) einer 1.6-molaren ⁿBuLi-Lösung in Hexan versetzt. Die Lösung wurde 0.5 h bei –78 °C gerührt und dann zur Trockne gebracht. Das Produktgemisch wurde in wenig THF gelöst und durch TLC mit Pentan in die drei Hauptzonen FcTeⁿBu (**4c**, gelb), Fc₂ (violett) und Te₂Fc₂ (**2c**, rotorange) aufgetrennt. Das Produkt **4c** wurde mit Toluol vom Kieselgel gelöst; nach Abziehen des Solvens blieb ein hellbraunes, übelriechendes Öl zurück.

Ausbeute: 90 mg (37%, bez. auf Te₂Fc₂ (**2c**)), Molmasse 372 (massenspektroskopisch, bez. auf ¹³⁰Te). C₁₄H₁₈FeTe (369.75).

Umsetzung von Te₂Fc₂ (2c) mit Anisyllithium. Die Lösung von 0.21 g (0.33 mmol) **2c** wurde auf –78 °C gekühlt und mit 1.2 ml (1.05 mmol) einer 0.88 M Lösung von Anisyllithium versetzt, die aus *p*-Bromanisol und Lithium in Diethylether erhalten worden war. Nach 15 min wurde das Solvens im Hochvakuum abgezogen und das Rohprodukt über eine kurze Säule (20 × 1.5 cm) chromatographiert; mit Pentan liessen sich dabei Ferrocen (FcH) und Biferrocen (Fc₂) abtrennen. Die mit Toluol eluierte rote Zone wurde anschliessend über Dünnschichtplatten (TLC-Kieselgel, Pentan/Toluol (5/3) als Lösungsmittelgemisch) in vier Zonen getrennt, die Te₂Fc₂ (**2c**, rotorange) FcTeC₆H₄(*o*-OCH₃) (**5c(o)**, gelb), FcTeC₆H₄(*p*-OCH₃) (**5c(p)**, gelb) und Anisol (gelb) enthielten.

2-Methoxyphenyl-ferrocenyltellurid (5c(o)), orangefarbene Kristalle, Schmp. 141–143 °C, Ausbeute 45 mg (16%).

4-Methoxyphenyl-ferrocenyltellurid (5c(p)), ockerfarbene Kristalle, Schmp. 81–83 °C, Ausbeute 60 mg (21%).

Die Massenspektren der beiden isomeren Anisyl-ferrocenyltelluride (**5c(o)** und **5c(p)**) sind nahezu identisch, *m/e* 422 (*M*⁺, bez. auf ¹³⁰Te). C₁₇H₁₆FeOTe (419.76).

Spektroskopische Messungen

¹H- und ¹³C-NMR-Spektren: JEOL FX 90Q (CDCl₃-Lösungen). Massenspektren: Varian MAT CH7 (Ionisierungsenergie 70 eV).

Dank

Herrn Prof. B. Wrackmeyer danken wir für ausführliche Diskussionen. Dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die Förderung unserer Untersuchungen zu grossem Dank verpflichtet.

Literatur

- 1 M.D. Rausch, *J. Org. Chem.*, 26 (1961) 3579.
- 2 G.R. Knox und P.L. Pauson, *J. Chem. Soc.*, (1958) 692.
- 3 A.N. Nesmeyanov, E.G. Perevalova und O.A. Nesmeyanova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 119 (1958) 288.
- 4 P. Shu, K. Beechgard und D.E. Cowan, *J. Org. Chem.*, 41 (1976) 1849.
- 5 J.A. Kramer, F.H. Herbstein und D.N. Hendrickson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102 (1980) 2293; M.J. Cohn, M.D. Timken und D.N. Hendrickson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 106 (1984) 6683.
- 6 L. Engman und M.P. Cava, *Organometallics*, 1 (1982) 470.
- 7 W.S. Haller und K.J. Irgolic, *J. Organomet. Chem.*, 38 (1972) 97.
- 8 D. Seebach und A.K. Beck, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 314.
- 9 E.G. Hope, T. Kemmitt und W. Levason, *Organometallics*, 6 (1987) 206.
- 10 J. Meinwald, D. Dauplaise, F. Wudl und J.J. Hauser, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 255; vgl. auch J. Meinwald, D. Dauplaise und J. Clardy, *ibid.*, 99 (1977) 7743.
- 11 M. Sato und T. Yoshida, *J. Organomet. Chem.*, 87 (1975) 217.
- 12 D. Mohr, H. Wienand und M.L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.*, 134 (1977) 281.
- 13 A.N. Nesmeyanov, P.V. Petrovskii, L.A. Fedorov, V.I. Robas und E.I. Fedin, *J. Struct. Chem.*, (USSR), 14 (1973) 42; *C.A.* 78 (1973) 158509t.
- 14 G. Llabres, M. Baiwir, L. Christiaens und J.-L. Piette, *Can. J. Chem.*, 57 (1979) 2967.
- 15 G. Llabres, M. Baiwir, L. Christiaens, J. Denoel, L. Laitem und J.-L. Piette, *Can. J. Chem.*, 56 (1978) 2008.
- 16 C.H.W. Jones und R.D. Sharma, *Organometallics*, 5 (1986) 805.
- 17 Y. Okamoto und T. Yano, *J. Organomet. Chem.*, 29 (1971) 99.
- 18 K.J. Irgolic, P.J. Busse, R.A. Grigsby und M.R. Smith, *J. Organomet. Chem.*, 88 (1975) 175.
- 19 R.K. Chadha und J.M. Miller, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1982) 117.
- 20 F.L. Hedberg und H. Rosenberg, *Tetrahedron Lett.*, (1969) 4011.