N,N'-Di(*t*-butyl)-S-ferrocenyl-sulfinsäureimidamid – ein neuer Ligand für die Synthese von Metallkomplexen

N,N'-Di(*t*-butyl)-S-ferrocenylsulfonic Acid Imidoamide –
a New Ligand for the Synthesis of Metal Complexes

Herbert W. Roesky*, Anne Grünhagen, Frank T. Edelmann und Mathias Noltemeyer

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

Z. Naturforsch. **44b**, 1365–1368 (1989); eingegangen am 14. Juni 1989

Ferrocenyl, Tin, Metal Complex

N-Lithio-N,N'-di(*t*-butyl)-S-ferrocenylsulfonic acid imidoamide (**1**) has been synthesized from $C_5H_5FeC_5H_4Li$ and Bu^tNSNBu^t . Treatment of **1** with $SnCl_4$ results in the formation of $C_{18}H_{27}Cl_3FeN_2SSn$ (**2**), an orange solid containing a four-membered SN_2Sn ring. Complex **2** crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/c$ with cell constants $a = 1035.7(5)$, $b = 1403.7(7)$, $c = 1591.5(8)$ pm; $\beta = 92.79(3)^\circ$.

Seit langem ist die Ferrocenylgruppe als interessanter Ligand für Übergangsmetallverbindungen bekannt [1]. Wir konnten kürzlich zeigen, daß die Ferrocenylgruppe als Substituent an einem Ligandensystem Metalle in hohen Oxidationsstufen stabilisiert [2]. Das von uns synthetisierte N-Lithio-N,N'-di(*t*-butyl)-S-ferrocenylsulfinsäureimidamid besitzt als zweizähliger Ligand gute Donoreigenschaften. Nach Scherer *et al.* [3] ist N-Lithio-N,N'-di(*t*-butyl)-S-phenylsulfinsäureimidamid leicht aus Di-*t*-butylschwefeldiimid und Phenyllithium darstellbar. Hänssgen *et al.* [4] berichteten über Sulfinsäureamidimidostanane, die sie nach folgender Gleichung erhielten:

Die Autoren hatten aufgrund von spektroskopischen Untersuchungen die cyclische Struktur mit fünffach koordiniertem Zinn vorgeschlagen.

Wir berichten hier über die Synthese und Struktur des entsprechenden ferrocenylsubstituierten viergliedrigen SN_2Sn -Rings, bei dem die Fünffachkoordination am Zinnatom röntgenstrukturanalytisch eindeutig nachgewiesen werden konnte.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden in heiß zusammengesetzten und im Vakuum abgekühlten Glasapparaturen unter N_2 -Atmosphäre in sorgfältig getrocknetem Lösungsmittel durchgeführt.

Bu^tNSNBu^t [5] und $C_5H_5FeC_5H_4Li$ [6] wurden nach Literaturmethoden dargestellt.

Darstellung von N-Lithio-N,N'-di(*t*-butyl)-S-ferrocenylsulfinsäureimidamid (**1**)

Zu 3,0 g (16 mmol) Ferrocenyllithium in 50 ml THF suspendiert, werden mit einer Spritze 3,0 g (21 mmol) Bu^tNSNBu^t gegeben. Anschließend rührt man 24 h lang und zieht danach das THF im Vakuum ab. Der verbleibende ockerfarbene Feststoff wird mit *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 3,5 g (62%), Schmp. $164^\circ C$. – IR (KBr, Nujol): 1350 m, 1200 m, 1180 m, 1000 s, 950 s, 830 s, 825 s, 500 m cm^{-1} . – 1H -NMR [$(CD_3)_2CO$, TMS ext.]: δ 1,25 (s, 18H, Me); 4,26 (s, 5H, Cp); 4,26–4,35 (t, 2H, C_5H_4 , $J = 2$ Hz); 4,5–4,6 (t, 2H, C_5H_4 , $J = 2$ Hz) ppm. – ^{13}C -NMR [$(CD_3)_2CO$]: δ 31,5 (Me); 69,1 (Cp); 70,1 (C_5H_4); 209,9 (C') ppm. – MS (FI): m/z 360 (M–Li, 100%).

Darstellung von $C_{18}H_{27}Cl_3FeN_2SSn$ (**2**) aus $SnCl_4$ und **1**

1,0 g (2,7 mmol) **1** werden in 100 ml Toluol gelöst und auf $0^\circ C$ gekühlt. Dazu tropft man 0,7 g (2,7 mmol) $SnCl_4$ in 20 ml Toluol. Es wird ein sofortiger Farbumschlag von braun nach dunkelgrün beobachtet. Die Lösung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 12 h bei dieser Temperatur gerührt. Danach filtriert man den entstandenen grünbraunen Niederschlag ab und engt das Filtrat auf 20 ml ein. Bei $-20^\circ C$ scheiden sich aus dem Filtrat orangefarbene Kristalle ab, von denen das Lösungs-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. W. Roesky.

mittel vorsichtig abdekantiert wird. Man erhält 0,2 g (12%) analysenreine Substanz. Hieraus konnte ein Einkristall für eine Röntgenstrukturanalyse ausgewählt werden. – Zer.-P. 140 °C.

$C_{18}H_{27}Cl_3FeN_2SSn$ (584,4)

Ber. C 37,0 H 4,6 N 4,8,

Gef. C 35,9 H 4,7 N 4,5.

IR (KBr, Nujol): 1360 m, 1150–1200 m, 1100 s, 1010 s, 935 m cm^{-1} . – 1H -NMR (C_6D_6 , TMS ext.): δ 1,32 (s, 18H, Me); 3,99 (s, 5H, Cp); 3,85–3,90 (t, 2H, C_5H_4); 4,35–4,45 (t, 2H, C_5H_4) ppm. – ^{13}C -NMR (C_6D_6 , TMS ext.): δ 32,2 (Me); 66,4, 70,6 (Fc); 125,6 (C–S); 129,3 (C–Me₃) ppm. – MS (FI) m/z (M, 56%); 549 (M–Cl, 10%).

Strukturbestimmung

Die Kristalldaten sowie Angaben zur Intensitätsmessung und Verfeinerung sind in Tab. I zusammengefaßt.

Atomkoordinaten, Bindungslängen und -winkel sind in den Tab. II und III aufgeführt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik und Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53914, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Ergebnisse und Diskussion

Die Reaktion von Ferrocenyllithium mit Di-*t*-butylschwefeldiimid im Molverhältnis 1:1 führt zum N-Lithio-N,N'-di(*t*-butyl)-S-ferrocenylsulfinsäureimidamid (**1**).

Die Synthese wurde in THF durchgeführt, da das entstehende Lithiumsalz darin gut löslich ist. Anhand des 1H -NMR-Spektrums konnte gezeigt werden, daß **1** mit THF koordiniert anfällt, man beob-

Formel	$C_{18}H_{27}Cl_3FeN_2SSn$
Molmasse	584,4
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Gitterkonstanten (pm, °)	$a = 1035,7(5)$ $b = 1403,7(7)$ $c = 1591,5(8)$ $\beta = 92,79(3)$
Zellvolumen (nm ³)	2,31088
Formeleinheiten	$Z = 4$
Dichte ρ (Mg m ⁻³)	1,68
Absorptionskoeffizient $\mu_{Mo-K\alpha}$ (mm ⁻¹)	2,16
STOE Vierkreisdiffraktometer (AED2, Rev. 6.2)	MoK_{α} , $T = 20\text{ °C}$
Profiloptimierte $2\theta, \omega$ -Abtastungen	
Kristallgröße (mm ³)	$0,2 \cdot 0,2 \cdot 0,6$
Absorptionskorrektur durch azimuthale Abtastungen R_{ψ}	$0,05 \rightarrow 0,02$
Reflexe bis $2\theta_{max}$ (°)	45
Gemessen	5186
Symmetrieunabhängig	3004
R_{int}	0,021
Mit $ F_o > p \sigma(F_o)$	$p = 3$
beobachtete Reflexe m	2696
Verfeinerte Parameter n	235
Goodness of fit	
$[\sum w(F_o - F_c)^2 / (m - n)]^{1/2}$	1,45
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	0,031
$wR = R_g = [\sum w(F_o - F_c)^2 / \sum w F_o ^2]^{1/2}$	0,033
Wichtungsschema	
$w^{-1} = [\sigma^2(F_o) + g F_o ^2]$	$g = 0,0002$
Restelektronendichte (10 ⁶ e pm ⁻³)	
Maximum	0,3
Minimum	-0,4
Programme	SHELXS-86, Göttingen 1986 SHELX-76, Cambridge 1976

Tab. I. Kristalldaten, Intensitätsmessungen, Verfeinerung.

Tab. II. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Thermalparameter ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$).

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
Sn	2242(1)	2287(1)	269(1)	38(1)
Cl(1)	2084(2)	3604(1)	1184(1)	91(1)
Cl(2)	244(1)	1617(1)	512(1)	73(1)
Cl(3)	3731(1)	1550(1)	1228(1)	67(1)
N(1)	2139(3)	3071(2)	− 852(2)	36(1)
S	3063(1)	2386(1)	− 1421(1)	32(1)
N(2)	3045(3)	1492(2)	− 756(2)	35(1)
C(1)	1545(4)	3986(3)	− 1154(3)	41(1)
C(11)	2334(5)	4836(3)	− 833(3)	64(2)
C(12)	1446(5)	3988(3)	− 2107(3)	58(2)
C(13)	194(4)	4010(3)	− 820(3)	59(2)
C(2)	2620(4)	542(3)	− 1090(3)	39(1)
C(21)	1252(5)	564(3)	− 1492(3)	58(2)
C(22)	3566(5)	226(3)	− 1741(3)	59(2)
C(23)	2700(5)	− 144(3)	− 349(3)	55(2)
C(31)	4653(4)	2821(3)	− 1225(2)	34(1)
C(32)	5567(4)	2500(3)	− 578(3)	46(2)
C(33)	6638(5)	3121(3)	− 583(3)	55(2)
C(34)	6399(5)	3819(3)	− 1209(3)	51(2)
C(35)	5182(4)	3642(3)	− 1615(3)	41(1)
Fe	6348(1)	2492(1)	− 1739(1)	41(1)
C(41)	7967(6)	1709(4)	− 1917(4)	76(2)
C(42)	6852(6)	1134(4)	− 2030(4)	73(2)
C(43)	6084(5)	1524(3)	− 2696(3)	58(2)
C(44)	6714(5)	2338(4)	− 2990(3)	61(2)
C(45)	7878(5)	2450(4)	− 2513(4)	70(2)

* Äquivalente isotrope *U* berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen *U*_{ij}-Tensors.

achtet zwei typische Resonanzsignale bei δ 1,50 und 3,60 ppm.

Die Monosubstitution am Ferrocen ist aus dem ¹H-NMR-Spektrum eindeutig zu erkennen. Bei δ 4,26 ppm erscheint ein Singulett für die Protonen des unsubstituierten Cp-Rings, für die jeweils zwei äquivalenten Protonen des C₅H₄-Rings findet man zwei Triplets.

Die Reaktion von **1** mit SnCl₄ im Molverhältnis 1:1 führt unter Farbänderung von braun nach grün zu C₁₈H₂₇Cl₃FeN₂SSn (**2**). **2** ist ein orangefarbener, kristalliner Feststoff.

Im FI-Massenspektrum kann bei **1** das Anion und bei **2** das Molekülion beobachtet werden.

Die viergliedrige Ringstruktur mit fünffach koordiniertem Zinn konnte durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse von **2** aufgeklärt werden (Abb. 1). Man ersieht deutlich aus Abb. 1, daß das N–S–N-Gerüst als einwertiger, zweizähniger Ligand fungiert. Die Sn–N-Abstände sind merklich unterschiedlich (Sn–N(1)) 209,5(3), Sn–N(2) 217,4(3) pm). Man kann daraus auf eine verzerrte trigonal bipyramidale Anordnung schließen, obwohl der axiale Sn–Cl(1)-Abstand (236,4(2) pm) gegenüber den äquatorialen Sn–Cl-Abständen

Tab. III. Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und -winkel (°).

Sn–Cl(1)	236,4(2)	Sn–Cl(2)	232,2(2)
Sn–Cl(3)	235,5(4)	Sn–N(1)	209,5(3)
Sn–S	286,3(2)	Sn–N(2)	217,4(3)
N(1)–S	165,6(3)	N(1)–C(1)	149,4(5)
S–N(2)	164,2(3)	S–C(31)	177,0(4)
N(2)–C(2)	149,5(5)		
Cl(1)–Sn–Cl(2)	97,2(1)	Cl(1)–Sn–Cl(3)	90,4(1)
Cl(2)–Sn–Cl(3)	105,9(1)	Cl(1)–Sn–N(1)	96,4(1)
Cl(2)–Sn–N(1)	110,2(1)	Cl(3)–Sn–N(1)	141,9(1)
Cl(1)–Sn–S	125,0(1)	Cl(2)–Sn–S	118,9(1)
Cl(3)–Sn–S	114,5(1)	N(1)–Sn–S	34,9(1)
Cl(1)–Sn–N(2)	154,7(1)	Cl(2)–Sn–N(2)	107,1(1)
Cl(3)–Sn–N(2)	89,9(1)	N(1)–Sn–N(2)	68,7(1)
S–Sn–N(2)	34,8(1)	Sn–N(1)–S	98,8(2)
Sn–N(1)–C(1)	136,8(3)	Sn–S–N(2)	49,0(1)
Sn–S–N(1)	46,3(1)	Sn–S–C(31)	99,6(1)
		Sn–N(2)–C(2)	127,5(3)

Abb. 1. Molekülstruktur von **2** im Kristall.

(Sn–Cl(2) 232,2(2), Sn–Cl(3) 235,5(2) pm) nicht merklich größer ist. Die Größe der Verzerrung wird durch die Abweichung des Cl(1)–Sn–N(2)-Winkels (154,7(1)°) von 180° deutlich. Man beobachtet eine Sn–S-Wechselwirkung, wobei der transannulare Abstand zwischen beiden Atomen (286,3(2) pm) merklich unter dem van-der-Waals-Abstand (380 pm) liegt. Die Cp-Ringe sind gegen-

einander um 3,5° geneigt. Die Abstände zu den Zentren der fünfgliedrigen Ringe A[C(31)⋯(35)] und B[C(41)⋯(45)] betragen 164,5 pm und 166,0 pm.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung der Arbeit.

-
- [1] Gmelin-Handbuch der Anorganischen Chemie, Bd. 14, „Eisen-Organische Verbindungen, Teil A, Ferrocen“, Springer Verlag, Berlin – Heidelberg – New York (1974).
- [2] H. W. Roesky, K. Swarat und F. Edelmann, *Z. Naturforsch.* **43b**, 231 (1988); M. Wedler, H. W. Roesky und F. Edelmann, *Z. Naturforsch.* **43b**, 1461 (1988).
- [3] O. J. Scherer und R. Schmitt, *J. Organomet. Chem.* **16**, P11 (1969).
- [4] D. Hänssgen und R. Steffens, *J. Organomet. Chem.* **236**, 53 (1982).
- [5] O. J. Scherer und G. Wolmershäuser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **432**, 173 (1977).
- [6] R. A. Benkeser, D. Goggin und G. Schroll, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 4025 (1954).