

3. Koenigs E., Freitag W., Lobmayer G., Zscharn A.: Chem. Ber. 59, 321 (1926).
4. Binz A., R ath C.: Ann. 486, 95 (1931).
5. Hashimoto S., Kano K., Nomura M.: Kogyo Kagaku Zasshi 72, 2157 (1969).

Translated by Z. Proch zka.

ARYL- UND ARALKYLFERROCENYLMETHYLSULFIDE UND -SULFONE

M. UHER^a und Š. TOMA^b

^a *Institut f ur organische Chemie,
Chemisch-technologische Fakult at,
Slowakische Technische Hochschule und*

^b *Institut f ur organische Chemie, Komensk y-Universit at, Bratislava*

Eingegangen am 21. September 1970

In der Literatur wurden bisher blo  verschiedene Verfahren zur Darstellung von Alkylferrocenylmethylsulfiden beschrieben, wobei auch die Zersetzung von Ferrocenylmethyltrimethylammoniumjodid in Gegenwart von w briger Natriumsulfidl sung angewendet wurde¹. In der vorliegenden Mitteilung beschreiben wir die neue Darstellung der Aryl- und Aralkylferrocenylmethylsulfide und -sulfone (Tab. I) durch Reaktion von Ferrocenylmethyltrimethylammoniumjodid mit Thiophenolen in alkalischem Milieu bzw. mit Arylsulfins ure-Alkalisalzen. Diese Methode ist einfach und liefert gute Ausbeuten.

Wir versuchten die Oxydation der bereiteten Sulfide zu den Sulfonen unter Anw ndung von 30%igem Wasserstoffperoxid oder auch aktiviertem Braunstein und fanden, da  bei der Oxydation mit diesen Oxydationsmitteln augenblicklich Spaltung der Bindung zwischen Eisen und den Cyclopentadienylringen eintritt (Abscheidung von Fe(OH)₃).

Die Struktur der synthetisierten Verbindungen wurde durch die Elementaranalyse und die IR- und UV-Spektren nachgewiesen. In den IR-Spektren dieser Substanzen treten Banden auf, die den unsubstituierten Cyclopentadienylring charakterisieren (ω_{18} und ω_{10}) und ferner Banden, die den funktionellen Gruppen zugeordnet sind (Tab. II). Im ultravioletten Spektralbereich (200–340 nm) beobachtet man in den Absorptionsspektren 1–3 Maxima, die sich sehr schwer durch einen  bergang zuordnen lassen² (Tab. II). Im sichtbaren Spektralgebiet beobachtet man bei den meisten Derivaten eine Bande bei 440 nm ($\log \epsilon$ 2,18), die dem Ferrocen-Chromophor zukommt (d-d- bergang)².

EXPERIMENTELLER TEIL

Angewandte Substanzen und Verfahren

Thiophenol, Benzylmercaptan und die Benzol- und *p*-Toluolsulfins ure-Natriumsalze waren handels bliche Chemikalien; nach Literaturverfahren wurden *p*-Methylthiophenol³, *p*-Chlor- und *p*-Bromthiophenol⁴, *p*-Nitrothiophenol⁵, *p*-Acetamidobenzolsulfins ure⁶ und Ferrocenyl-

TABELLE I
Eigenschaften und Analysen der Aryl- und Aralkylferrocenylmethylsulfide und -sulfone
Fe—CH₂—X—R

Verbin- dung	X	R	Ausbeute %	Schmelz- punkt °C	Summenformel (Mol.-Gew.)	Berechnet Gefunden	
						% Fe	% S
I	S	Phenyl	85,6	65—68	C ₁₇ H ₁₆ FeS (308,2)	18,12 18,21	10,40 10,30
II	S	4-Methylphenyl	80,0	58—60	C ₁₈ H ₁₈ FeS (322,2)	17,33 17,50	9,95 9,95
III	S	4-Chlorphenyl	83,0	65—67	C ₁₇ H ₁₅ ClFeS (342,7)	16,29 ^a 16,56	9,35 9,26
IV	S	4-Bromphenyl	79,5	76—80	C ₁₇ H ₁₅ BrFeS (387,1)	14,43 ^b 14,63	8,28 8,30
V	S	4-Nitrophenyl	82,3	145—147	C ₁₇ H ₁₅ FeNO ₂ S (353,2)	15,81 15,88	9,08 9,18
VI	S	4-Acetamidophenyl	77,7	134—138	C ₁₉ H ₁₉ FeNOS (365,3)	15,29 15,52	8,78 8,89
VII	S	Benzyl	62,5	58—62	C ₁₈ H ₁₈ FeS (322,2)	17,33 17,47	9,95 9,92
VIII	SO ₂	Phenyl	65,5	157—160	C ₁₇ H ₁₆ FeO ₂ S (340,2)	16,41 16,72	9,42 9,41
IX	SO ₂	4-Methylphenyl	70,6	195—197	C ₁₈ H ₁₈ FeO ₂ S (354,2)	15,77 16,00	9,05 9,15
X	SO ₂	4-Acetamidophenyl	81,6	110—112	C ₁₉ H ₁₉ FeNO ₃ S (397,3)	14,06 14,10	8,07 8,04

^a Berechnet: 10,64% Cl, gefunden: 10,57% Cl. ^b Berechnet: 20,64% Br, gefunden: 20,86% Br.

methyltrimethylammoniumjodid⁷ dargestellt. *p*-Acetamidothiophenol wurde durch Reduktion von *p*-Acetamidobenzolsulfochlorid mit Zinkamalga⁸ bereitet.

Die IR-Spektren der bereiteten Derivate wurden mit einem Zeiss Zweistrahl-Infrarotspektrophotometer, Modell UR-10 im Bereich von 800—3600 cm⁻¹ in 0,025 molarer Chloroformlösung in NaCl-Küvetten der Schichtdicke 0,500 nm aufgenommen. Die UV-Spektren (1 · 10⁻⁴ M methanolische Lösungen in Küvetten der Schichtdicke 0,1 cm bzw. 1 cm) und die Spektren

TABELLE II
IR- und UV-Spektren der synthetisierten Verbindungen

Verbin- dung	ω_{18}	ω_{10}	Andere Banden cm^{-1}	λ_{max} , nm	λ_{max} , nm	λ_{max} , nm
	1000-1010 cm^{-1}	1103-1111 cm^{-1}		(log ϵ)	(log ϵ)	(log ϵ)
I	1 005	1 108	—	—	256 (4,05)	—
II	1 005	1 108	—	—	257 (4,09)	—
III	1 005	1 107	—	227 (4,24)	262 (3,14)	—
IV	—	1 108	—	228 (4,26)	263 (4,23)	—
V	1 005	1 107	1 352, 1 530	—	—	340 (4,26)
VI	1 004	1 109	1 706, 3 450	246 (4,21)	273 (4,29)	—
VII	1 005	1 108	—	—	258 (3,69)	325 (2,08)
VIII	1 003	1 108	1 153, 1 323	—	258 (3,67)	310 (2,49)
IX	1 003	1 109	1 153, 1 322	227 (4,31)	258 (3,62)	310 (2,49)
X	1 006	1 108	1 151, 1 325 1 708, 3 440	—	261 (4,46)	—

im sichtbaren Gebiet ($1 \cdot 10^{-3}$ M methanolische Lösungen) wurden mit einem Zweistrahl-Perkin-Elmer-Spektrophotometer, Modell 450 aufgenommen; Spaltprogramm 1,2; Zeitkonstante 1; Geschwindigkeit 5 (1 : 1).

Bereitung der Sulfide

0,005 mol Ferrocenylmethyltrimethylammoniumjodid, gelöst in der eben notwendigen Menge Wasser, wurden mit einer Lösung von 0,005 mol des betreffenden Thiophenols in 20–50 ml

Äthanol und mit Kalilauge (0,25 g KOH in 12,5 ml Wasser) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 5 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, dann erkalten gelassen und die abgeschiedenen Kristalle am Filter mit Wasser gewaschen und, nach Trocknen, aus Äthanol umkristallisiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle I aufgeführt.

Bereitung der Sulfone

Die wäßrige Lösung von 0,005 mol Ferrocenylmethyltrimethylammoniumjodid wurde mit der wäßrigen Lösung von 0,005 mol des betreffenden Sulfinsäure-Natriumsalzes vermischt und 3 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurden die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt, am Filter mit Wasser gewaschen und, nach Trocknen, aus Äthanol umkristallisiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle I aufgeführt.

Dipl.-Ing. M. Livař danken wir für die Aufnahme der UV-Spektren und Dipl.-Ing. E. Greiplová, Chemisches Institut, Komenský-Universität, für die Ausführung der Analysen.

LITERATUR

1. Nesmejanov A. N., Perevalova E. G., Silovceva L. S., Tjurin V. D.: *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Chim.* 1962, 1997.
2. Rosenblum M.: *Chemistry of the Iron Group Metallocenes*, Teil I, S. 42. Wiley, New York 1965.
3. Hickinbottom W. J.: *Reactions of Organic Compounds*, S. 426. Green, London 1948.
4. Knüsli E.: *Gazz. Chim. Ital.* 79, 621 (1949); 80, 522 (1950).
5. Price Ch. C., Stacy G. W.: *J. Am. Chem. Soc.* 68, 499 (1946).
6. *Org. Syntheses*, Coll. Vol. I, S. 7. Wiley, New York 1948.
7. Lindsay J. K., Hauser Ch. R.: *J. Org. Chem.* 22, 355 (1957).
8. Uher M.: Nichtpublizierte Ergebnisse.

Übersetzt von M. Wichsová.

ÜBER ADAMANTAN UND DESSEN DERIVATE XXI.*

DERIVATE DES 2-METHYLADAMANTANS

S.LANDA und J.HLAVATÝ

*Laboratorium für synthetische Treibstoffe,
Technische Hochschule für Chemie, Prag 6*

Eingegangen am 22. Oktober 1970

In den vorangegangenen Arbeiten¹⁻⁴ haben wir einige in 2-Stellung substituierte Adamantan-Derivate und -Homologe beschrieben. Die vorliegende Mitteilung befaßt sich mit der Darstellung von aus 2-Methyladamantan erhaltenen Derivaten. Wie wir fanden, treten in Erdöl

* XX. Mitteilung: *Z. Chem.* 11, 110 (1971).