

## Modellreaktionen zur Umsetzung von Ferrocen-1,1'-dithiol mit Diolefinen: II. <sup>☆</sup> Die Säuren- und Basenkatalysierten Reaktionen von Ferrocenthiolen mit aktivierten Olefinen

Max Herberhold <sup>a,\*</sup>, Oskar Nuyken <sup>b,1</sup>, Thomas Pöhlmann <sup>b</sup>

<sup>a</sup> *Laboratorium für Anorganische Chemie, Universität Bayreuth, Postfach 10 12 51, D-95440 Bayreuth, Deutschland*

<sup>b</sup> *Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie I, Universität Bayreuth, Postfach 10 12 51, D-95440 Bayreuth, Deutschland*

Eingegangen den 9. November 1994

### Abstract

Both ferrocenethiol and ferrocene-1,1'-dithiol,  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_4\text{SH})$  and  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SH})_2$ , add to activated olefins to give 1:1 and 1:2 adducts, respectively. The base-catalysed ( $\text{NEt}_3$ ) reactions of the monofunctional ferrocenethiol with the mono-olefins methyl methacrylate, methyl vinyl sulfone and benzylidene acetone lead to the expected 1:1 adducts whereas 2:1 adducts are obtained with bifunctional olefins such as divinyl sulfone and dibenzylidene acetone. The corresponding bifunctional ferrocene-1,1'-dithiol gives 1:2 adducts with methyl methacrylate, methyl vinyl ketone and benzylidene acetone. For comparison, the aliphatic 2-ferrocenyl-ethanethiol,  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH})$ , was reacted with methyl vinyl sulfone and divinyl sulfone. In all cases, the disulfides  $\text{Fc}-\text{SS}-\text{Fc}$  and  $\text{Fc}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SS}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Fc}$ , respectively, are also formed. The acid-catalysed (HCl) reactions of ferrocenethiol and ferrocene-1,1'-dithiol,  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_4\text{SH})$  and  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SH})_2$ , with *isobutyl* vinyl ether produce the expected 1:1 and 1:2 adducts although the formation of dimercaptals is also possible. Thus the reaction of ferrocene-1,1'-dithiol with *isobutyl* vinyl ether leads to both the 1:2 adduct and the 2-methyl 1,3-dithia-[3]ferrocenophane,  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{S})_2\text{CH}(\text{CH}_3)$ , and the HCl-catalysed addition of ferrocenethiol to 1,4-butanediol divinyl ether gives 1,1-di(ferrocenylmercapto) ethane,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{SFC})_2$ . The new sulfur derivatives of ferrocene were characterized by <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectroscopy.

### Zusammenfassung

Sowohl Ferrocenthiol als auch Ferrocen-1,1'-dithiol,  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_4\text{SH})$  und  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SH})_2$ , lassen sich an aktivierte Olefine unter Bildung von 1:1 und 1:2 Addukten anlagern. Die basenkatalysierten ( $\text{NEt}_3$ ) Reaktionen des monofunktionellen Ferrocenthiols mit den Monoolefinen Methylmethacrylat, Methylvinylsulfon und Benzylidenacetone führen zu den erwarteten 1:1 Addukten, während mit bifunktionellen Olefinen wie Divinylsulfon und Dibenzylidenacetone 2:1 Addukte erhalten werden. Das entsprechende bifunktionelle Ferrocen-1,1'-dithiol liefert 1:2 Additionsverbindungen mit Methylmethacrylat, Methylvinylketon und Benzylidenacetone. Zu Vergleichszwecken wurde das aliphatische 2-Ferrocenylethanethiol,  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH})$ , mit Methylvinylsulfon und Divinylsulfon zur Umsetzung gebracht. In allen Fällen entstanden auch die jeweiligen Disulfide,  $\text{Fc}-\text{SS}-\text{Fc}$  bzw.  $\text{Fc}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SS}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Fc}$ . Die säurekatalysierten (HCl) Reaktionen von Ferrocenthiol und Ferrocen-1,1'-dithiol,  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_4\text{SH})$  und  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SH})_2$ , mit Isobutylvinylether liefern die erwarteten 1:1 und 1:2 Addukte, obwohl die Bildung von Dithiomercaptalen ebenfalls möglich ist. So führt die Reaktion des Ferrocen-1,1'-dithiols mit Isobutylvinylether sowohl zum 1:2 Addukt als auch zum 2-Methyl-1,3-dithia-[3]ferrocenophan,  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{S})_2\text{CH}(\text{CH}_3)$ , und die HCl-katalysierte Addition von Ferrocenthiol an 1,4-Butandiol-divinylether ergibt 1,1-Di(ferrocenylmercapto)ethan,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{SFC})_2$ . Die neuen Schwefelderivate des Ferrocens wurden anhand ihrer <sup>1</sup>H und <sup>13</sup>C NMR-Spektren charakterisiert.

**Keywords:** Iron; Ferrocene; Ferrocene thiol; Addition to olefins; NMR

<sup>☆</sup> Teil 1: Ref. [21]. Herrn Professor Herbert Schumann zum 60. Geburtstag gewidmet.

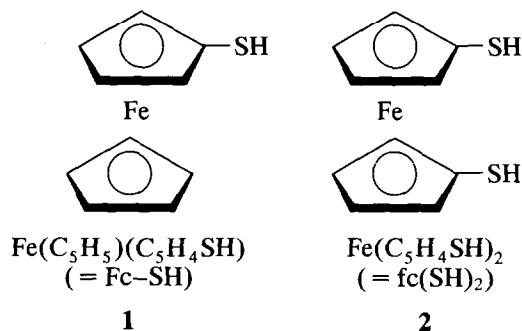
\* Corresponding author.

<sup>1</sup> Neue Adresse; Lehrstuhl für Makromolekulare Stoffe, Technische Universität München, Lichtenbergstr. 4, 85747 Garching, Deutschland.

## 1. Einleitung

Additionsverbindungen aus Thiolen und Olefinen sind seit Beginn des 20. Jahrhunderts bekannt. Th. Posner [1–3] und S. Ruhemann [4,5] beschrieben 1901–1905 die Reaktion zwischen Thiolen und ungesättigten Ketonen, und B.H. Nicolet [6–8] untersuchte 1931–1935 die Umsetzung von Mercaptanen mit ungesättigten Estern und Ketonen. Ab etwa 1950 wurde diese—der Michael-Addition ähnliche—Reaktion auch unter Verwendung bifunktionaler Komponenten zur Synthese von Polymeren eingesetzt [9,10]; neben  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen lassen sich Acrylamide [11–13], Acrylester [13,14–16], Vinylsulfone [13,14,17–19] und Vinylsulfoxide [20] als aktivierte Olefine verwenden.

Wir haben in früheren Arbeiten über die radikalische Addition von Ferrocen-thiol (1) und Ferrocen-1,1'-dithiol (2) an die bicyclischen Olefine Norbornen und Norbornadien berichtet [21–23]. R. Broussier et al. [24] haben inzwischen die Addition von Ferrocen-1,1'-dithiolat und -diselenolat,  $fc(ELi)_2$  (E = S, Se), an die Dreifachbindung von Propinsäureestern,  $R-C\equiv C-COOEt$  (R = H, Ph), untersucht. In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir nun die Additionsverbindungen, die bei der Umsetzung von 1 und 2 mit Olefinen entstehen, deren Doppelbindung durch benachbarte funktionelle Gruppen aktiviert ist. (Eine Übersicht über Umsetzungen von 1 und 2 findet sich in Ref. [25].)



## 2. Ergebnisse und Diskussion

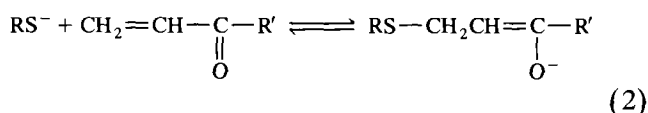
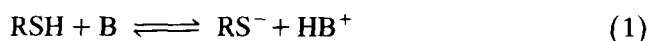
Ziel unserer Untersuchungen ist die Synthese von Polymeren, die den redox-aktiven Baustein Ferrocen enthalten. Die im folgenden vorgestellten Ferrocenderivate sind Modellverbindungen, mit deren Hilfe die Möglichkeit und die Grenzen der Polyaddition von  $fc(SH)_2$  (2) an bifunktionelle Olefine überprüft werden sollte. Es wurden zum einen das monofunktionelle Ferrocen-thiol (1) mit mono- und bifunktionellen Olefinen und zum andern das bifunktionelle Ferrocen-1,1'-dithiol (2) mit monofunktionellen Olefinen—in Gegenwart von basischen oder sauren Katalysatoren—umgesetzt. Dazu wurde jeweils ein typisches Monoolefin aus der Klasse der Ester (Methylmethacrylat), Sulfone (Methylvinyl-

sulfon), Ketone (Benzylidenaceton) und Ether (Isobutylvinylether) verwendet.

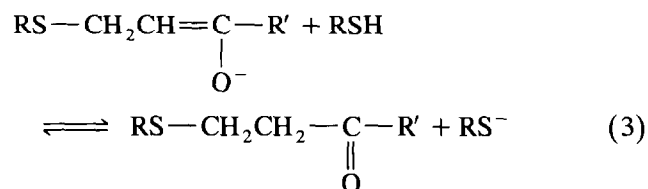
### 2.1. Basenkatalysierte Additionen

#### 2.1.1. Allgemeiner Reaktionsverlauf

Unter der Einwirkung von Basen (B) wie Triethylamin werden Thiole zu Thiolaten deprotoniert (Gl. (1)), die sich in einer Michael-ähnlichen Reaktion an das terminale Kohlenstoffatom einer aktivierten Doppelbindung anlagern können (Gl. (2)):



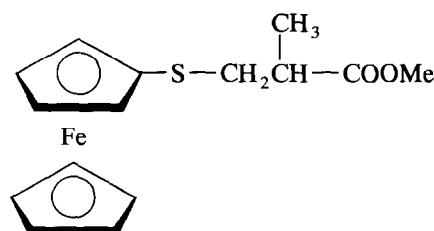
Das entstehende Enolat-Anion kann von einem weiteren Thiol wieder ein Proton abziehen und ein Sulfid bilden, das (wie bei der radikalischen Addition) *Anti*-Markownikoff-Struktur aufweist (Gl. (3)). Das neue Thiolat-Anion setzt die Reaktionsfolge fort.



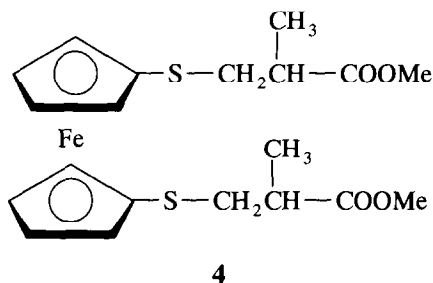
Neben dieser Additionsreaktion wird als Nebenreaktion in der Regel die Bildung von Disulfid,  $R-SS-R$ , beobachtet.

#### 2.1.2. Additionsreaktionen von Ferrocen-thiol (1) und Ferrocen-1,1'-dithiol (2)

*Umsetzungen mit Methylmethacrylat.* Bei der Reaktion von 1 und 2 mit Methylmethacrylat,  $CH_2=CH(CH_3)-COOMe$ , in THF-Lösung bei 0°C in Gegenwart von Triethylamin entstehen die Additionsverbindungen 3 bzw. 4, die bei der Säulenchromatographie an Kieselsigel mit Toluol/Essigester (10:1) als orange-braune Öle eluiert wurden. Beim Stehen im Kühlschrank erstarrte 4 allmählich zu einem Produkt, das bei der DSC-Messung bei 37.7°C schmolz.

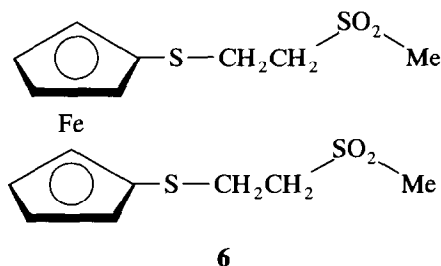
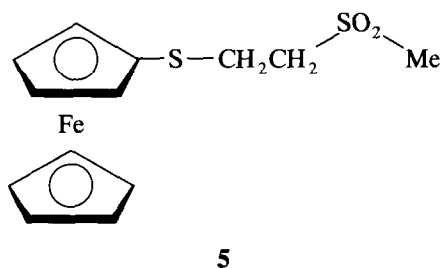


**3**

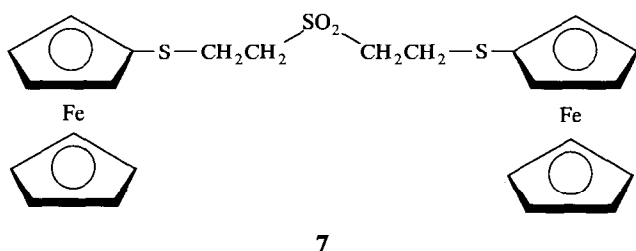


Die Reaktion von **1** mit 1,4-Butandiol-dimethacrylat ergab neben Zersetzungsprodukten nur Diferrocenyldisulfid, Fc-SS-Fc.

*Umsetzungen mit Vinylsulfonen.* Wie erwartet reagierten **1** und **2** mit Methylvinylsulfon, Me-SO<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>, in DMSO-Lösung bei Raumtemperatur zu **5** und **6**. Die Produkte fielen als gelb-orange Feststoffe an.

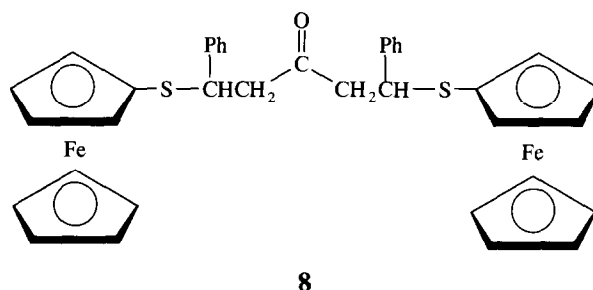


Das entsprechende 2:1 Addukt von **1** mit Divinylsulfon ist ein hellgelber Feststoff **7**.

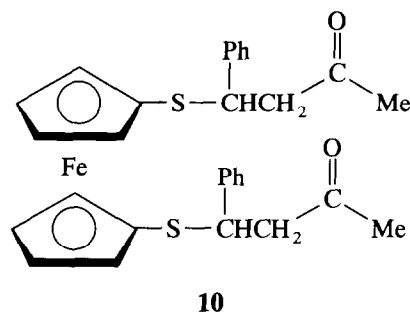
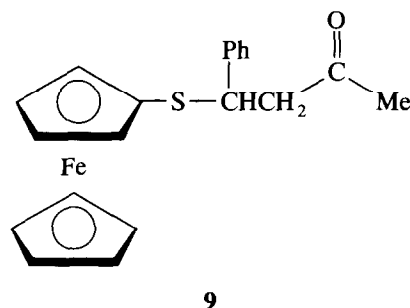


*Umsetzungen mit α,β-ungesättigten Ketonen.* Bei der NEt<sub>3</sub>-katalysierten Addition von Ferrocenethiol (**1**) an 1,5-Diphenyl-penta-1,4-dien-3-on (= Dibenzylidenace-

ton) in THF-Lösung entstand neben wenig Fc-SS-Fc als Hauptprodukt **8**.



Die entsprechenden Additionsprodukte **9** und **10** wurden bei der Umsetzung von **1** bzw. **2** mit 4-Phenyl-but-3-en-2-on (Benzylidenacetone) erhalten.

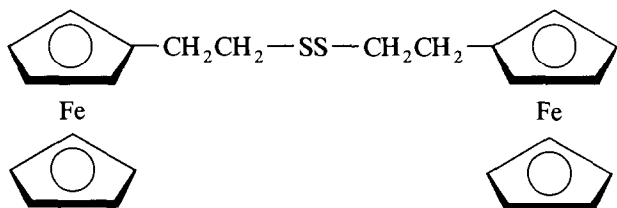
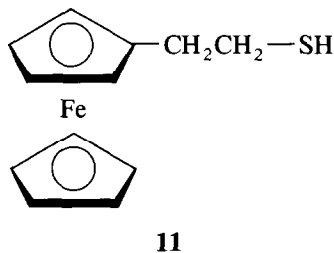


Die Produkte **8–10** fielen zunächst als orange-braune Öle an, die nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Elution mit Toluol) allmählich kristallisierten; die Feststoffe zeigten bei DSC-Messungen jedoch immer nur beim ersten Aufheizen breite Schmelzpeaks (bei 88.1°C (**8**), 61.6°C (**9**) bzw. 58.8°C (**10**)).

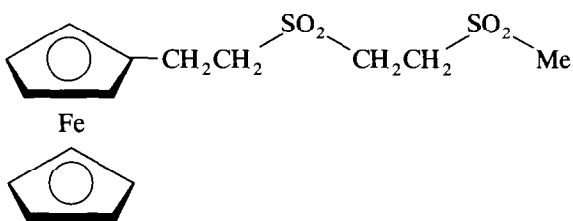
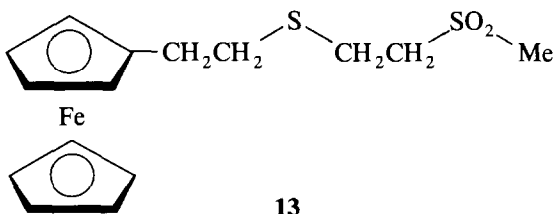
### 2.1.3. Umsetzungen von 2-Ferrocenyl-ethanthiol (**11**) mit Vinylsulfonen

Zum Vergleich mit **1** wurde das aliphatische Thiol **11** mit Methylvinylsulfon in Toluol zur Reaktion gebracht. Als Nebenprodukt entstand Bis(2-ferrocenylethyl)disul-

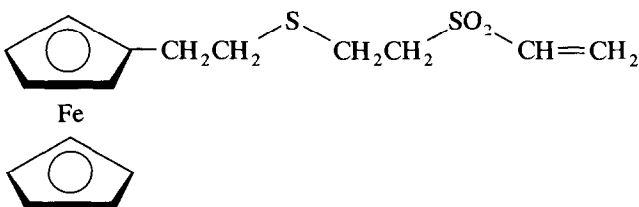
fid (12) in wechselnden Anteilen neben dem erwarteten Produkt 13.



Bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung des primär entstandenen Produktgemisches 12/13 (Kieselgel, Elution mit Hexan/THF (1:1)) wurde jedoch anstelle von 13 nur das oxidierte Derivat 14 isoliert.



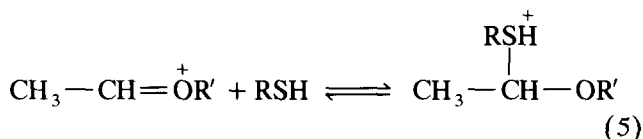
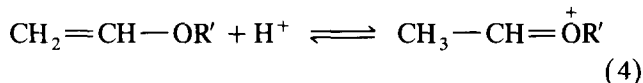
Die Umsetzung von 11 mit Divinylsulfon (1:1) ergab das 1:1 Addukt 15 ( $m/e$  364) neben geringen, massenspektroskopisch nachweisbaren Anteilen des 2:1 Addukts,  $[\text{Fc}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2]_2\text{SO}_2$  ( $m/e$  610). Wenn 11 und Divinylsulfon im Molverhältnis 2:1 umgesetzt werden, entstand das 2:1 Addukt als Hauptprodukt.



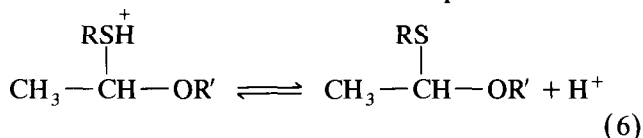
## 2.2. Säurekatalysierte Additionen

### 2.2.1. Allgemeiner Reaktionsverlauf

Anders als bei der radikalischen und der basenkatalysierten Addition von Thiolen an Olefine gibt es bisher nur wenig Literatur [14] über die säurekatalysierte Reaktion von Thiolen mit Olefinen. Elektronenreiche Alkene vom Typ der Vinylether reagieren mit Thiolen in Gegenwart von Protonensäuren. Dabei wird primär die Doppelbindung am endständigen C-Atom protoniert (Gl. (4)), danach wird das Thiol addiert (Gl. (5)).



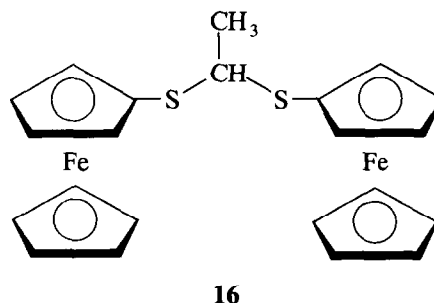
Im abschließenden Schritt führt die Eliminierung des Protons zum Markownikoff-Additionsprodukt (Gl. (6)).



Das entstehende Produkt ist ein S,O-gemischtes Acetal und damit hydrolyseempfindlich; es kann leicht zu einem Dimercaptal des Acetaldehyds,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{SR})_2$ , weiterreagieren.

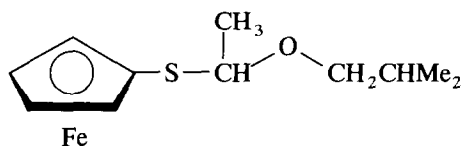
### 2.2.2. Additionsreaktionen von Ferrocenethiol (1) und Ferrocen-1,1'-dithiol (2)

*Umsetzungen mit Vinylethern.* Die Reaktion von 1 mit dem bifunktionellen 1,4-Butandiol-divinylether in Dichlormethanlösung in Gegenwart von wenig HCl führt wohl primär zu einem Additionsprodukt; bei der Chromatographie wurde jedoch das Dimercaptal 16 (gelb, Schmp. 92.8°C) neben Diferrocenyl-disulfid,  $\text{Fc}-\text{SS}-\text{Fc}$ , isoliert.

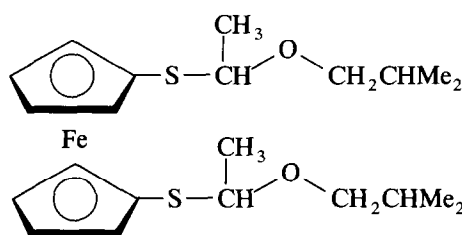


Demgegenüber ließ sich bei der Umsetzung von 1 mit Isobutyl-vinylether neben wenig  $\text{Fc}-\text{SS}-\text{Fc}$  das erwartete Additionsprodukt 17 in Ausbeuten von 85–90% erhalten.

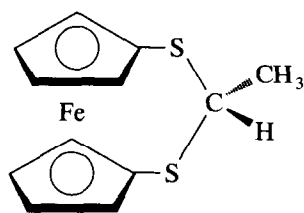
In analoger Weise entstand ausgehend von **2** das Additionsprodukt **18** das als orange-braunes Öl isoliert wurde; zusätzlich wurde durch intramolekulare Cyclisierung das Dimercaptal 2-Methyl-1,3-dithia-[3]ferrocenophan (**19**) gebildet. Als gemeinsame Vorstufe für **18** und **19** kommt das primär aus **2** und Isobutyl-vinylether entstehende Monoadditionsprodukt in Betracht, das noch eine reaktive SH-Gruppe enthält.



17



18



19

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **19** wird für die Cyclopentadienyling-Protonen bei Raumtemperatur erwartungsgemäß ein ABCD-Spinsystem beobachtet, weil durch die relativ zur SFeS-Ebene abgewinkelte  $\text{CH}(\text{CH}_3)$ -Brücke alle 4 Ringprotonen ( $\text{H}^2/\text{H}^2'$ ,  $\text{H}^3/\text{H}^3'$ ,  $\text{H}^4/\text{H}^4'$  und  $\text{H}^5/\text{H}^5'$ ) unterschiedliche Umgebung haben. Bei vergleichbaren [3]Ferrocenophanen wie den 1,2,3-Trichalkogena-[3]ferrocenophanen,  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{E})_2\text{E}'$  (E und  $\text{E}' = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ), läßt sich bei höheren Temperaturen eine Koaleszenz der vier Protonensignale und Ausbildung eines  $\text{A}_2\text{B}_2$ -Spinmusters beobachten, das eine zunehmend rascher verlaufende intramolekulare Umklappbewegung der dreigliedrigen Brücke ("bridge inversion") anzeigt [26]. Bei 1,3-Dithia-[3]ferrocenophan,  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{S})_2\text{CH}_2$ , tritt die Koaleszenz der Ringprotonen- und der Methylenprotonen-Signale schon bei  $-80^\circ\text{C}$  auf [27,28]; auch das temperaturabhängige  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Dimethylderivats  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{S})_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$  [27] läßt bereits oberhalb  $-80^\circ\text{C}$  die zunehmende Beweglichkeit der dreigliedrigen Brücke erkennen. Dagegen ändern sich die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren

der monosubstituierten Derivate des 1,3-Dithia-[3]ferrocenophans,  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{S})_2\text{CH}(\text{CH}_3)$  (**19**) (in  $\text{DMSO-}d_6$  bis  $170^\circ\text{C}$ ) und  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{S})_2\text{CH}(\text{Ph})$  [27] (in Toluol bis  $110^\circ\text{C}$ ) bei Temperaturerhöhung nicht. Da das Kohlenstoffatom im Zentrum der Brücke von  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{S})_2\text{CH}(\text{R})$  ( $\text{R} = \text{CH}_3$  (**19**), Ph) ein prochirales Zentrum ist, kann auch ein rasches Durchschwingen der Brücke—wie es in Analogie zu  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{S})_2\text{CR}_2$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$ ) bei Raumtemperatur anzunehmen ist—nicht zu einer Äquivalenz der  $\alpha$ -Protonen ( $\text{H}^2/\text{H}^5$  und  $\text{H}^2'/\text{H}^5'$ ) bzw.  $\beta$ -Protonen ( $\text{H}^3/\text{H}^4$  und  $\text{H}^3'/\text{H}^4'$ ) führen, d.h. die Ebene SFeS kann auch im Falle eines nichtstarrten Moleküls keine Symmetrieebene werden.

### 2.3. Schlußfolgerungen

Die aktivierten Monoolefine Methylmethacrylat, Methylvinylsulfon und Benzylidenaceton reagieren unter Basenkatalyse ( $\text{NEt}_3$ ) glatt mit Ferroceniol (**1**) zu 1:1 Addukten; mit Ferrocen-1,1'-dithiol (**2**) entstehen über das 1:1 Addukt hinweg die 2:1 Addukte. Aktivierte Diolefine wie Divinylsulfon und Dibenzylidenaceton ergeben mit  $\text{Fc-SH}$  (**1**) die erwarteten 1:2 Addukte; mit dem bifunktionellen Ferrocen-1,1'-dithiol (**2**) bilden sich Oligo- und Polymere. Über die Polyadditionen wird gesondert berichtet werden [33]. Am Beispiel der Reaktionen mit Methylvinylsulfon und Divinylsulfon konnte gezeigt werden, daß sich Ferrocen-thiol (**1**) und 2-Ferrocenyl-ethanthiol (**11**) chemisch analog verhalten. Beide Monothiole neigen zur Bildung von Thiylradikalen,  $\text{Fc-S}\cdot$  bzw.  $\text{Fc-CH}_2\text{CH}_2\text{-S}\cdot$ , die zu den entsprechenden Disulfiden dimerisieren. Die Thiylradikale entstehen auch bei rigorosem Ausschluß von Sauerstoff, etwa durch thermisch induzierte Homolyse ("molecule-assisted homolysis", vgl. [34]) oder durch sekundäre Radikalreaktionen. In Gegenwart von Luft-sauerstoff fällt die oxidative Dimerisierung von **1** und **11** zunehmend stärker ins Gewicht.

Der monoolefinische Ether Isobutyl-vinylether reagiert unter Säurekatalyse ( $\text{HCl}$ ) mit  $\text{Fc-SH}$  (**1**) und  $\text{fc}(\text{SH})_2$  (**2**) zu den erwarteten 1:1 und 2:1 Addukten. Als Nebenreaktion tritt hier neben der Disulfid-Bildung die säure-katalysierte Bildung von Dimercaptalen auf, die im Falle des Ferrocen-1,1'-dithiols zum 2-Methyl-1,3-dithia-[3]ferrocenophan (**19**) führt.

Zur Synthese von Polyadditionsverbindungen aus Ferrocen-1,1'-dithiol eignen sich als bifunktionelle Olefine offenbar besonders Divinylsulfon und Dibenzylidenaceton.

### 3. Experimenteller Teil

Sämtliche Umsetzungen wurden unter Verwendung der Schlenktechnik routinemäßig in trockener Stickstoff- oder Argon-Atmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel Toluol und THF wurden über  $\text{Na/K-}$

Legierung am Rückfluß erhitzt und dann unter Schutzgas abdestilliert. Dimethylsulfoxid (DMSO) wurde über Molekularsieb (10 Å), Dichlormethan über  $P_4O_{10}$ , Hexan und Methanol über  $CaH_2$  getrocknet.

Die Monoolefine Methylmethacrylat (MMA), Methylvinylketon (MVK) und Isobutylvinylether sowie die Diolefine 1,4-Butandiol-dimethacrylat und 1,4-Butandiol-divinylether wurden im Hochvakuum umkondensiert. Methylvinylsulfon und Divinylsulfon wurden ohne vorherige Reinigung eingesetzt.

Synthese und Reinigung von Ferrocen-thiol, Fc-SH (**1**) [21,29], und Ferrocen-1,1'-dithiol, fc(SH)<sub>2</sub> (**2**) [30,31], sind in der Literatur beschrieben. Eine erprobte Vorschrift zur Darstellung von Fc-SH (**1**) nach der Methode von Knox und Pauson [29] ist im folgenden angegeben.

### 3.1. Synthese der Thiole

#### 3.1.1. Darstellung von Ferrocen-thiol, Fc-SH (**1**) (vgl. Ref. [29])

Ammonium-ferrocensulfonat: 40 g Ferrocen (215 mmol) werden in 700 ml Acetanhydrid gelöst. Zu dieser Lösung läßt man langsam 14.5 ml Chlorsulfonsäure (218 mmol) zutropfen. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht (20 h) gerührt und dann durch vorsichtiges Eintragen in ein mit 1 l Eiswasser gefülltes und zusätzlich von außen mit Eiswasser gekühltes Becherglas hydrolysiert. Das ausfallende Ferrocen wird abfiltriert; die Lösung wird im Vakuum zur Trockne gebracht und der Rückstand mit Methanol in der Soxhlet-Apparatur extrahiert. Die methanolische Lösung wird eingeengt und mit konz. Ammoniaklösung (p.a.) auf einen pH-Wert von 10 eingestellt. Der sich bildende flockige, braune Niederschlag wird abfiltriert, und die Lösung wird eingeengt; dabei wurden 35 g  $NH_4[Fc-SO_3] \cdot H_2O$  in Form des Monohydrats erhalten (116 mmol, entsprechend 54%). <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta = 7.09$  (br, 4 H,  $NH_4^+$ ); 4.29 und 4.05 (jeweils vt, jeweils 2 H,  $C_5H_4$ ), 4.17 (s, 5 H, Cp).

Ferrocen-sulfonsäurechlorid: 24.58 g (81.6 mmol) Ammonium-ferrocensulfonat (als Monohydrat) und 200 ml Phosphortrichlorid werden 4 h auf dem Wasserbad auf 70°C erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird dann über Nacht auf -25°C abgekühlt, wobei sich rote Kristalle abscheiden. Die Lösung wird über Kieselgel filtriert und eingeengt. Insgesamt ließen sich 15.3 g (53.8 mmol, 66%) Fc-SO<sub>2</sub>Cl in Form roter Plättchen erhalten. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 4.84$  und 4.58 (jeweils vt, jeweils 2 H,  $C_5H_4$ ), 4.43 (s, 5 H, Cp).

Ferrocen-sulfonsäuremethylester: 3.10 g (10.9 mmol) des Säurechlorids Fc-SO<sub>2</sub>Cl werden mit überschüssigem (10 ml) Methanol versetzt. Die Lösung wird über Kieselgel filtriert und eingeengt. Das zurückbleibende braune Öl wird durch Säulenchromatographie an Silicagel gereinigt (Elution mit Toluol). Es wurden 2.74 g

Fc-SO<sub>3</sub>Me (9.8 mmol, 90%) als gelb-oranges Öl erhalten. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 4.70$  und 4.43 (jeweils vt, jeweils 2 H,  $C_5H_4$ ), 4.39 (s, 5 H, Cp); 3.67 (s, 3 H, OMe).

Ferrocen-thiol (**1**): Die gesamte Menge an Ferrocen-sulfonsäurechlorid (15.3 g, 53.8 mmol) wird mit überschüssigem LiAlH<sub>4</sub>-Pulver (4 g, 105 mmol) ca. 2 h in THF-Lösung am Rückfluß erhitzt. Dann wird eine Ar-gesättigte Mischung aus konz. Salzsäure und destilliertem Wasser (1:5) zugegeben und mit Toluol ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und eingeengt; dabei wurden 7.98 g Fc-SH (**1**) (36.6 mmol, 68%) in Form eines orangebraunen Feststoffs erhalten (vgl. [21]). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 4.31$  (vt, 2 H, H<sup>2</sup>, H<sup>5</sup>) und 4.14 (vt, 2 H, H<sup>3</sup>, H<sup>4</sup>) ( $C_5H_4$ -Ring), 4.17 (s, 5 H, Cp); 2.57 (s, 1 H, SH). Anstelle von Fc-SO<sub>2</sub>Cl kann Fc-SO<sub>3</sub>Me in gleicher Weise mit LiAlH<sub>4</sub> zu Fc-SH (**1**) reduziert werden.

#### 3.1.2. Darstellung von 2-Ferrocenyl-ethanthiol, Fc-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-SH (**11**) (vgl. Ref. [32])

2-Ferrocenylethyl-thioacetat, Fc-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-SAc: Zu 10 ml Toluol wurden 790 mg (3.7 mmol) resublimiertes Vinylferrocen, 310 mg (1.89 mmol) AIBN und 0.272 ml (3.7 mmol) Thioessigsäure zugegeben, und das Reaktionsgemisch wurde 33 h bei 60°C gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels blieb ein dunkel-braunes Öl zurück, das durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Elution mit Hexan/Ethylacetat (9:1) gereinigt wurde. Ausbeute 1005 mg (94%).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 4.12$  (s, 5 H, Cp), 4.07 (m, 4 H, H<sup>2</sup>-H<sup>5</sup> im  $C_5H_4$ -Ring); 3.00 (t, 2 H, FcCH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz), 2.57 (t, 2 H, CH<sub>2</sub>S, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz), 2.32 (s, 3 H, Me). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 86.75$  (C<sup>1</sup>), 68.58 (Cp), 68.09 und 67.44 (C<sup>2</sup>, C<sup>5</sup> und/oder C<sup>3</sup>, C<sup>4</sup>); 30.7 und 30.0 (jeweils CH<sub>2</sub>), 29.9 (Me).

2-Ferrocenyl-ethanthiol (**11**): Zu einer Lösung von 990 mg (3.4 mmol) 2-Ferrocenylethyl-thioacetat in 30 ml Methanol wurden 5 ml einer 25% wäßrigen NaOH-Lösung gegeben. Dann wurde 10 min lang Argon durchgeleitet und 5 h bei 50°C gerührt. Nach Zugabe von 10 ml konz. Salzsäure und 10 ml dest. Wasser wurde das Reaktionsgemisch mehrmals mit jeweils 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ausgeschüttelt. Die organische Phase enthielt 840 mg **11** (entspr. 99%).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 4.10$  (s, 5 H, Cp), 4.08 (m, 4 H, H<sup>2</sup>-H<sup>5</sup>), 2.64 (d, 4 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>,  $\Sigma$  (<sup>3</sup>J + <sup>4</sup>J) = 3.8 Hz); 1.42 (m, 1 H, SH). <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 86.88$  (C<sup>1</sup>), 68.87 (Cp), 68.52 und 67.77 (C<sup>2</sup>, C<sup>5</sup> und/oder C<sup>3</sup>, C<sup>4</sup>); 34.8 (CH<sub>2</sub>), 25.9 (CH<sub>2</sub>).

### 3.2. Basenkatalysierte Additionen mit Ferrocen-thiol (**1**) und Ferrocen-1,1'-dithiol (**2**)

#### 3.2.1. Umsetzung von **1** mit Methylmethacrylat

Eine Lösung von 125 mg (0.57 mmol) Fc-SH (**1**) in 5 ml THF wurde bei 0°C mit 30 mg LiCl und 0.7 ml

(6.5 mmol) Methylmethacrylat versetzt. Nach Zugabe von 2 Tropfen Triethylamin ( $\text{NEt}_3$ ) wurde 2 h bei  $0^\circ\text{C}$  gerührt. Dann wurde das Solvens entfernt und das ölige Rohprodukt durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Elution mit Toluol/Ethylacetat (10:1)) gereinigt. Es wurden 180 mg 3-Ferrocenylmercapto-2-methyl-propansäuremethylester (**3**) als orange-braunes Öl erhalten, Ausbeute 99%. (Gef.: C, 56.60; H, 5.97; Fe, 17.55; S, 9.91.  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{FeO}_2\text{S}$  (318.22) ber.: C, 56.61; H, 5.70; Fe, 17.55; S, 10.07%). EI-MS:  $m/e = 318$  ( $\text{M}^+$ , 100%), 217 ( $\text{FcS}^+$ , 37%), IR:  $\nu(\text{C}=\text{O})$   $1734\text{ cm}^{-1}$  (Ester-carbonyl).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.29$  und  $4.26$  (jeweils m, jeweils 1 H,  $\text{H}^2/\text{H}^5$  im  $\text{C}_5\text{H}_4$ -Ring),  $4.17$  (vt, 2 H,  $\text{H}^3$ ,  $\text{H}^4$  im  $\text{C}_5\text{H}_4$ -Ring),  $4.16$  (s, 5 H, Cp);  $3.63$  (s, 3 H, OMe),  $2.87$  (m, 1 H,  $\text{SC}(\text{H})\text{H}$ ),  $2.56$  (m, 2 H, CH und  $\text{SCH}(\text{H})$ ),  $1.17$  (d, 3 H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J = 7.1$  Hz).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 175.2$  (CO);  $78.74$  ( $\text{C}^1$ ),  $73.81$  und  $73.51$  ( $\text{C}^2/\text{C}^5$ ),  $69.20$  (Cp),  $69.02$  ( $\text{C}^3$ ,  $\text{C}^4$ );  $51.4$  (OMe),  $40.7$  ( $\text{CH}_2$ ),  $39.6$  (CH),  $16.4$  ( $\text{CH}_3$ ).

### 3.2.2. Umsetzung von **2** mit Methylmethacrylat

In Analogie zur Vorschrift 3.2.1 wurden 395 mg (1.58 mmol)  $\text{fc}(\text{SH})_2$  (**2**) in 5 ml THF bei  $0^\circ\text{C}$  mit 65 mg LiCl, 1.3 ml (12.2 mmol) Methylmethacrylat und 3 Tropfen  $\text{NEt}_3$  umgesetzt. Die Aufarbeitung ergab 635 mg 3,3'-(1,1'-Ferrocenylendimercapto)-bis(2-methyl-propansäuremethylester) (**4**) als orange-braunes Öl, Ausbeute 89%. (Gef.: C, 53.05 H, 5.88; Fe, 12.26; S, 14.30.  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{FeO}_4\text{S}_2$  (450.38) ber.: C, 53.33; H, 5.82; Fe, 12.40; S, 14.24%). EI-MS:  $m/e = 450$  ( $\text{M}^+$ , 100%). IR:  $\nu(\text{C}=\text{O})$   $1734\text{ cm}^{-1}$  (Ester-carbonyl).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.29$  und  $4.26$  (jeweils m, jeweils 2 H,  $\text{H}^2/\text{H}^5$ ),  $4.19$  (vt, 4 H,  $\text{H}^3$ ,  $\text{H}^4$ );  $3.63$  (s, 6 H, OMe),  $2.87$  (m, 2H,  $\text{SC}(\text{H})\text{H}$ ),  $2.56$  (m, 4 H, CH und  $\text{SCH}(\text{H})$ ),  $1.17$  (d, 6 H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J = 6.7$  Hz).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 175.3$  (CO);  $80.22$  ( $\text{C}^1$ ),  $75.03/75.00$  und  $74.80/74.75$  ( $\text{C}^2/\text{C}^5$ ),  $70.80$  ( $\text{C}^3$ ,  $\text{C}^4$ );  $51.6$  (OMe),  $40.6$  ( $\text{CH}_2$ ),  $39.8$  (CH),  $16.5$  ( $\text{CH}_3$ ).

### 3.2.3. Umsetzung von **1** mit Methylvinylsulfon

Zu 3 ml Dimethylsulfoxid (DMSO) wurden bei Raumtemp. 70 mg (0.32 mmol)  $\text{Fc-SH}$  (**1**) und 0.1 ml (1.13 mmol) Methylvinylsulfon sowie 20 mg LiCl gegeben. Kurz nach Zugabe von 2 Tropfen Triethylamin ( $\text{NEt}_3$ ) ließ sich mittels Dünnschicht-Chromatographie (DC) kein Thiol **1** mehr nachweisen. Es wurde 1 h gerührt, dann im Hochvakuum eingengt und das Rohprodukt chromatographiert (Elution mit Toluol/THF (10:1)). Dabei wurden 97 mg gelb-oranges (2-Ferrocenylmercaptoethyl)-methyl-sulfon (**5**) (0.30 mmol, 93%) erhalten. (Gef.: C, 48.24; H, 4.98; Fe, 17.29; S, 20.01.  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{FeO}_2\text{S}_2$  (324.23) ber.: C, 48.15; H, 4.97; Fe, 17.23; S, 19.78%). EI-MS:  $m/e = 324$  ( $\text{M}^+$ , 100%), 217 ( $\text{FcS}^+$ , 90%). DSC:  $T_m = 102.5^\circ\text{C}$  (breiter Peak beim 2. Aufheizen).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.31$  und  $4.26$  (jeweils m, jeweils 2 H,  $\text{H}^2$ ,  $\text{H}^3$  und/oder  $\text{H}^3$ ,  $\text{H}^4$ ),  $4.20$  (s, 5 H, Cp);  $3.11$  (m, 2 H,  $\text{CH}_2\text{SO}_2$ ),  $2.89$  (m, 2 H,  $\text{SCH}_2$ ),  $2.83$  (s, 3 H, Me).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\text{C}^1$  nicht beobachtet,  $\delta = 74.16$  und  $70.07$  ( $\text{C}^2$ ,  $\text{C}^5$  und  $\text{C}^3$ ,  $\text{C}^4$ ),  $69.67$  (Cp);  $54.9$  ( $\text{CH}_2\text{SO}_2$ ),  $41.1$  (Me),  $29.6$  ( $\text{SCH}_2$ ).

### 3.2.4. Umsetzung von **2** mit Methylvinylsulfon

Entsprechend Reaktion 3.2.3 wurden zu 3 ml DMSO bei Raumtemp. 175 mg (0.70 mmol)  $\text{fc}(\text{SH})_2$  (**2**) und 0.2 ml (2.3 mmol) Methylvinylketon sowie 30 mg LiCl gegeben. Die Umsetzung läuft nach Zugabe von 2 Tropfen  $\text{NEt}_3$  rasch ab. Die chromatographische Aufarbeitung lieferte 315 mg (0.68 mmol, 97%) 2,2'-(1,1'-Ferrocenylendimercapto-ethyl)-bis-methylsulfon (**6**), das aus Aceton in Form von gelb-orangen Nadeln kristallisierte. DSC:  $T_m = 138.4^\circ\text{C}$  (beim 2. Aufheizen). (Gef.: C, 42.02; H, 4.82; Fe, 11.80; S, 27.37.  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{FeO}_4\text{S}_4$  (462.45) ber.: C, 41.55; H, 4.80; Fe, 12.08; S, 27.73%). EI-MS:  $m/e = 462$  ( $\text{M}^+$ , 100%).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.33$  (m, 8 H, Ringprotonen  $\text{H}^2\text{-H}^5$ );  $3.11$  (m, 4 H,  $\text{CH}_2\text{SO}_2$ ),  $2.96$  (m, 4 H,  $\text{SCH}_2$ ),  $2.86$  (s, 6 H, Me).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\text{C}^1$  nicht beobachtet,  $\delta = 75.50$  und  $71.72$  ( $\text{C}^2$ ,  $\text{C}^5$  und  $\text{C}^3$ ,  $\text{C}^4$ );  $54.9$  ( $\text{CH}_2\text{SO}_2$ ),  $41.2$  (Me),  $29.5$  ( $\text{SCH}_2$ ).

### 3.2.5. Umsetzung von **1** mit Divinylsulfon

In 5 ml DMSO wurden 297 mg (1.36 mmol)  $\text{Fc-SH}$  (**1**) und 0.068 ml (0.68 mmol) Divinylsulfon gelöst. Nach Zugabe von 2 Tropfen  $\text{NEt}_3$  wurde 4 h bei Raumtemp. gerührt. Nach 3 h fiel ein gelber Niederschlag aus. Das Reaktionsgemisch wurde mit 10 ml DMSO verdünnt und in eine 5:1 Mischung aus Methanol und dest. Wasser eingetroppt. Der entstehende gelbe Niederschlag wurde getrocknet; er enthielt 310 mg (0.56 mmol) Di(2-ferrocenylmercapto-ethyl)sulfon (**7**), entsprechend 82% Ausbeute. Das Produkt schmolz bei der DSC-Messung bei  $170.8^\circ\text{C}$  (beim 2. Aufheizen). EI-MS:  $m/e = 554$  ( $\text{M}^+$ , 82%), 217 ( $\text{FcS}^+$ , 100%).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.25$  (m, 8 H, Ringprotonen  $\text{H}^2\text{-H}^5$ ),  $4.19$  (s, 10 H, Cp);  $3.06$  (m, 4 H,  $\text{CH}_2\text{SO}_2$ ),  $2.80$  (m, 4 H,  $\text{SCH}_2$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\text{C}^1$  nicht beobachtet,  $\delta = 74.23$  und  $70.00$  ( $\text{C}^2$ ,  $\text{C}^5$  und  $\text{C}^3$ ,  $\text{C}^4$ ),  $69.55$  (Cp);  $53.4$  ( $\text{CH}_2\text{SO}_2$ ),  $29.3$  ( $\text{SCH}_2$ ).

### 3.2.6. Umsetzung von **1** mit Dibenzylidenaceton

Die Lösungen von 172 mg (0.78 mmol)  $\text{Fc-SH}$  (**1**) in 5 ml THF und von 91 mg (0.39 mmol) Dibenzylidenaceton,  $(\text{PhCH}=\text{CH})_2\text{C}=\text{O}$ , in 3 ml THF wurden vereinigt und in Gegenwart eines Tropfens  $\text{NEt}_3$  24 h bei Raumtemp. gerührt. Bei der Säulenchromatographie (Elution mit THF) wurden 17 mg Diferrocenyl-disulfid (0.039 mmol, 10%) und 238 mg 1,5-Di(ferrocenylmercapto)-1,5-diphenyl-pentan-3-on (**8**) (0.355 mmol, 90%) isoliert. **8** ist ein orange-braunes Öl, das langsam er-

startt. DSC:  $T_m = 88.1^\circ\text{C}$  (beim ersten Aufheizen). EI-MS:  $m/e = 670$  ( $\text{M}^+$ , 7%), 452 ( $\text{M}^+ - \text{FcSH}$ , 17%), 218 ( $\text{FcSH}^+$ , 100%). IR:  $\nu(\text{C}=\text{O})$   $1713\text{ cm}^{-1}$  (Keto-carbonyl).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.10$  (m, 10 H, Ph); 4.12 (m, 20 H, Fc-SCH); 2.8 (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 204.5$  (CO); 141.02/140.90 ( $\text{C}^1$ -Phenyl), 128.10, 127.41/127.35, 126.92 ( $\text{C}^2$ - $\text{C}^6$ -Phenyl), 76.03 ( $\text{C}^1$ ), 75.00/74.91 und 69.57/69.41 ( $\text{C}^2/\text{C}^5$  und  $\text{C}^3/\text{C}^4$ ), 69.20 (Cp); 48.5 ( $\text{CHCH}_2$ ).

### 3.2.7. Umsetzung von 1 mit Benzylidenaceton

Eine THF-Lösung (10 ml) von 414 mg (1.90 mmol) Fc-SH und 278 mg (1.90 mmol) Benzylidenaceton,  $\text{PhCH}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{Me}$  wurde nach Zugabe von 3 Tropfen  $\text{NEt}_3$  22 h bei Raumtemp. gerührt. Chromatographie des Rohprodukts an Silicagel (Elution mit Toluol) ergab 145 mg Diferrocenyl-disulfid und 465 mg 4-Ferrocenylmercapto-4-phenyl-butan-2-on (**9**) (Ausbeuten 33 bzw. 67%). **9** verfestigte sich langsam zu einem orange-braunen Feststoff. DSC:  $T_m = 61.6^\circ\text{C}$  (beim ersten Aufheizen). EI-MS:  $m/e = 364$  ( $\text{M}^+$ , 58%), 217 ( $\text{FcS}^+$ , 100%). IR:  $\nu(\text{C}=\text{O})$   $1717\text{ cm}^{-1}$  (Keto-carbonyl).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.17$  (m, 5 H, Ph); 4.28 (t, 1 H, CH,  $^3J = 7.4$  Hz); 4.11 (s, br, 8 H) und 4.04 (m, 1 H) (Fc); 2.93 (m, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.95 (s, 3 H, Me).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 204.8$  (CO); 140.95 ( $\text{C}^1$ -Phenyl), 127.81, 127.18, 126.65 ( $\text{C}^2$ - $\text{C}^6$ -Phenyl); 75.89 ( $\text{C}^1$ ), 74.68/74.56 und 69.30/69.13 ( $\text{C}^2/\text{C}^5$  und  $\text{C}^3/\text{C}^4$ ), 68.94 (Cp); 48.51/48.39 ( $\text{CHCH}_2$ ), 30.1 (Me).

### 3.2.8. Umsetzung von 2 mit Benzylidenaceton

In Analogie zu Vorschrift 3.2.7 wurde eine THF-Lösung (10 ml) von 405 mg (1.62 mmol)  $\text{fc}(\text{SH})_2$  (**2**) und überschüssigem (ca. 6.5 mmol) Benzylidenaceton mit 4 Tropfen  $\text{NEt}_3$  versetzt und 20 h bei Raumtemp. gerührt. Bei der Säulenchromatographie wurden zunächst mit Toluol die Nebenprodukte ausgewaschen und dann mit Essigester das erwartete 1,1'-Bis(1-phenyl-3-oxo-butanthiolato)ferrocen (**10**) eluiert (1.5 mmol, 92% Ausbeute). Das orange-braune Öl erstarrte langsam zu einem gelben Feststoff. DSC:  $T_m = 58.8^\circ\text{C}$  (beim ersten Aufheizen). IR:  $\nu(\text{C}=\text{O})$   $1715\text{ cm}^{-1}$  (Keto-carbonyl).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.16$  (m, 10 H, Ph); 4.24 (t, 2 H, CH,  $^3J = 7.4$  Hz); 4.11 (br, 4 H), 4.06 (br, 2 H) und 3.98 (br, 2 H) ( $\text{H}^2 - \text{H}^5$ ); 2.93 (d, 4 H,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J = 7.4$  Hz), 2.00 (s, 6 H, Me).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 205.1$  (CO); 140.89 ( $\text{C}^1$ -Phenyl), 127.98, 127.34, 126.66 ( $\text{C}^2$ - $\text{C}^6$ -Phenyl); 77.33 ( $\text{C}^1$ ), 75.93/75.81 und 71.12/70.97 ( $\text{C}^2/\text{C}^5$  und  $\text{C}^3/\text{C}^4$ ); 48.62/48.56 ( $\text{CHCH}_2$ ), 30.2 (Me).

## 3.3. Basenkatalysierte Additionen mit 2-Ferrocenyl-ethanthiol (**11**)

### 3.3.1. Umsetzung von 11 mit Methylvinylsulfon

Es wurden 120 mg (0.49 mmol)  $\text{Fc}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SH}$  (**11**) und 0.043 ml (0.49 mmol) Methylvinylsulfon in 4 ml Toluol gelöst; die Lösung wurde mit 0.5 ml  $\text{NEt}_3$  versetzt und 94 h bei  $60^\circ\text{C}$  gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels blieb ein oranger Rückstand zurück, dessen zwei Hauptbestandteile Bis(2-ferrocenyl-ethyl)disulfid (**12**) und (2-Ferrocenyl-ethylmercapto)ethyl-methyl-sulfon (**13**) durch Säulenchromatographie an Kieselgel getrennt werden sollten (Elution mit Hexan/THF (1:1,  $R_f$ -Werte 0.78 bzw. 0.51). Dabei fiel **12** wie erwartet als gelber Feststoff an (33 mg, entspr. 14%;  $R_f = 0.79$ ), die zweite Zone enthielt jedoch anstelle von **13** nach NMR- und Massenspektren (2-Ferrocenyl-ethylsulfonyl)ethyl-methyl-sulfon (**14**) (138 mg, 0.36 mmol, entspr. 73%;  $R_f = 0.06$ ). EI-MS:  $m/e$  384 ( $\text{M}^+$ , 9%), 368 ( $\text{M}^+ - \text{O}$ , 9%), 262 ( $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{FeSO}^+$ , 17%), 212 ( $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Fe}^+$ , 100%).

NMR-Spektren: **12**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.12$  (s, 10 H, Cp), 4.09 und 4.08 (jeweils vt, jeweils 4 H,  $\text{H}^2$ ,  $\text{H}^5$  und/oder  $\text{H}^2$ ,  $\text{H}^3$ ); 2.9–2.7 (m, 8 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 87.21$  ( $\text{C}^1$ ), 68.52 (Cp), 68.11 und 67.39 ( $\text{C}^2$ ,  $\text{C}^5$  und/oder  $\text{C}^3$ ,  $\text{C}^4$ ), 39.6 ( $\text{CH}_2\text{-SSCH}_2$ ), 30.3 ( $\text{Fc}-\text{CH}_2$ ). **13**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.09$  (s, 5 H, Cp), 4.07 (br, 4 H,  $\text{H}^2 - \text{H}^5$ ); 3.05 (m, 4 H,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2$ ), 2.91 (s, 3 H, Me), 2.65 (s, 4 H,  $\text{Fc}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 86.48$  ( $\text{C}^1$ ), 68.54 (Cp), 68.20 und 67.56 ( $\text{C}^2$ ,  $\text{C}^5$  und/oder  $\text{C}^3$ ,  $\text{C}^4$ ); 54.9 ( $\text{CH}_2\text{SO}_2$ ), 41.3 (Me), 33.7 ( $\text{Fc}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$ ), 30.2 ( $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2$ ), 24.5 ( $\text{Fc}-\text{CH}_2$ ). **14**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.12$  (s, 9 H, Fc); 3.45 (t, 2 H,  $\text{CH}_2\text{SO}_2\text{Me}$ ,  $^3J = 7.6$  Hz); 3.3–2.9 (m, 4 H,  $\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_2$ ), 2.99 (s, 3 H, Me), 2.83 (br, 2 H,  $\text{Fc}-\text{CH}_2$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 85.00$  ( $\text{C}^1$ ), 68.77 (Cp), 68.00 und 67.93 ( $\text{C}^2$ ,  $\text{C}^5$  und/oder  $\text{C}^3$ ,  $\text{C}^4$ ); 54.3 ( $\text{CH}_2-\text{SO}_2\text{Me}$ ) 47.9 ( $\text{Fc}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2$ ), 43.3 ( $\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{Me}$ ), 41.6 (Me), 22.9 ( $\text{Fc}-\text{CH}_2$ ).

### 3.3.2. Umsetzung von 11 mit Divinylsulfon

In einem 5 mm NMR-Rohr wurden 37 mg (0.15 mmol)  $\text{Fc}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SH}$  (**11**) in 1 ml  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst. Nach Zugabe von 0.01 ml (0.1 mmol) Divinylsulfon und 1 Tropfen  $\text{NEt}_3$  wurde 90 h auf  $60^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach Abziehen des Solvens blieben 48 mg (69%) (2-Ferrocenyl-ethylmercapto)ethyl-vinyl-sulfon (**15**) zurück. EI:  $m/e$  364 ( $\text{M}^+$ , 100%), 299 ( $\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_5$ , 100%), 212 ( $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Fe}^+$ , 57%).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.35$  (m, 3 H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $^3J(\text{trans})$  16.4 Hz,  $^3J(\text{cis})$  8.6 Hz,  $^2J(\text{gem.})$  1.2 Hz); 4.09 (s, 5 H, Cp), 4.07 (br, 4 H,  $\text{H}^2 - \text{H}^5$ ); 3.00 (m, 4 H,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2$ ), 2.63 (s, 4 H,  $\text{Fc}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 136.2$  ( $\text{SO}_2\text{CH}=\text{}$ ), 130.9 ( $=\text{CH}_2$ );



86.52 (C<sup>1</sup>), 68.54 (Cp), 68.20 und 67.56 (C<sup>2</sup>, C<sup>5</sup> und/oder C<sup>3</sup>, C<sup>4</sup>); 54.6 (CH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>), 33.6 (Fc-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S), 30.2 (SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>), 24.4 (Fc-CH<sub>2</sub>).

### 3.4. Säurekatalysierte Additionen mit Ferrocenethiol (1) und Ferrocen-1,1'-dithiol (2)

#### 3.4.1. Umsetzung von 1 mit 1,4-Butandiol-divinylether

Eine Dichlormethanolösung (4 ml) von 270 mg (1.24 mmol) Fc-SH (1) und 0.088 ml (0.62 mmol) 1,4-Butandiol-divinylether wurde mit 2 Tropfen konz. HCl versetzt und dann 21 h bei Raumtemp. gerührt. Bei der chromatographischen Aufarbeitung wurden Hexanlösungen eluiert, die Gemische aus Diferrocenyl-disulfid, Fc-SS-Fc (22%), und 1,1-Di(ferrocenylmercapto)ethan, (Fc-S)<sub>2</sub>CH-CH<sub>3</sub> (16, 72%) enthielten (insgesamt 240 mg), EI-MS von 16: *m/e* = 462 (M<sup>+</sup>, 100%), 244 (M<sup>+</sup>-FcSH, 85%), 218 (FcSH<sup>+</sup>, 76%), 212 (C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>Fe, 100%). DSC-Messung: *T*<sub>m</sub> 92.8°C (nur beim 1. Aufheizen).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.32 und 4.22 (jeweils vt, jeweils 4 H, (H<sup>2</sup>, H<sup>5</sup> und/oder H<sup>3</sup>, H<sup>4</sup>), 4.17 (s, 10 H, Cp); 3.70 (q, 1 H, CH, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz), 1.34 (d, 3 H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 76.60 (C<sup>1</sup>), 75.22/75.03 und 69.58 (C<sup>2</sup>/C<sup>5</sup> und C<sup>3</sup>, C<sup>4</sup>), 69.41 (Cp); 53.8 (CH), 22.6 (CH<sub>3</sub>).

#### 3.4.2. Umsetzung von 1 mit Isobutyl-vinylether

Zu einer Lösung von 114 mg (0.52 mmol) Fc-SH (1) in 5 ml Dichlormethan wurden 20 mg LiCl, ein Überschuß (ca. 5 mmol) an <sup>1</sup>Bu-OCH=CH<sub>2</sub> und 1 Tropfen konz. Salzsäure gegeben. Das Gemisch wurde 3.5 h bei Raumtemp. gerührt, dann zur Trockne gebracht und der Rückstand durch Chromatographie getrennt. Elution mit Toluol ergab 7 mg Diferrocenyl-disulfid (6%) und 144 mg (1-Ferrocenylmercapto)ethylisobutylether (17, 87%). EI-MS: *m/e* 318 (M<sup>+</sup>, 69%), 218 (FcSH<sup>+</sup>, 100%).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.28 (m, 2 H), 4.20 (m, 1 H) und 4.19 (m, 1 H) (H<sup>2</sup>-H<sup>5</sup>), 4.18 (s, 5 H, Cp); 4.44 (q, 1 H, SCH, <sup>3</sup>J = 6.3 Hz), 3.55 (dd, 1 H, OC(H)H, <sup>2</sup>J = 9.1 Hz, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz), 3.08, (dd, 1 H, OCH(H), <sup>2</sup>J = 9.1 Hz, <sup>3</sup>J = 6.4 Hz), 1.80 (sept., 1 H, CH, <sup>3</sup>J = 6.7 Hz), 1.37 (d, 3 H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J = 6.3 Hz), 0.89 und 0.88 (jeweils d, 6 H, CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 6.7 Hz). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 75.28 (C<sup>1</sup>), 75.20/75.01 und 69.56/69.12 (C<sup>2</sup>/C<sup>5</sup> und/oder C<sup>3</sup>/C<sup>4</sup>), 69.36 (Cp); 85.0 (SCH), 75.2 (OCH<sub>2</sub>), 28.3 (CH), 22.6 (CH<sub>3</sub>), 19.53 und 19.48 (CHMe<sub>2</sub>).

#### 3.4.3. Umsetzung von 2 mit Isobutyl-vinylether

In Analogie zu Vorschrift 3.4.2 wurde eine Lösung von 445 mg (1.78 mmol) fc(SH)<sub>2</sub> in 10 ml Dichlormethan mit 130 mg LiCl, einem Überschuß (ca. 10 mmol) an Isobutyl-vinylether und 1 Tropfen konz.

Salzsäure versetzt. Das Gemisch wurde 3.5 h bei Raumtemp. gerührt.

Bei der chromatographischen Aufarbeitung wurde mit Toluol in der ersten Zone 2-Methyl-1,3-dithia-[3]ferrocenophan (19) (128 mg, 26%) eluiert. (Gef.: C, 52.23%; H, 4.37%; Fe, 20.08; S, 23.29. C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>FeS<sub>2</sub> (276.19) ber.: C, 52.18; H, 4.38; Fe, 20.22; S, 23.24%). EI-MS: *m/e* = 276 (M<sup>+</sup>, 100%). DSC-Messung: *T*<sub>m</sub> = 82.8°C (2. Aufheizen).

Die zweite Zone, die mit Toluol ausgewaschen wurde, enthielt 510 mg (64%) 1,1'-Bis(1-isobutoxy-ethylmercapto)ferrocen (18). EI-MS: *m/e* = 450 (M<sup>+</sup>, 22%), 350 (M<sup>+</sup> - C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O (<sup>1</sup>Bu-OCH=CH<sub>2</sub>), 12%), 250 (fc(SH)<sub>2</sub><sup>+</sup>, 100%).

NMR-Spektren: 18: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.24 und 4.18 (jeweils br, jeweils 4 H, H<sup>2</sup>-H<sup>5</sup>); 4.42 (q, 2 H, SCH, <sup>3</sup>J = 6.1 Hz), 3.52 (dd, 2 H, OC(H)H, <sup>2</sup>J = 8.7 Hz, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz), 3.04 (dd, 2 H, OCH(H), <sup>2</sup>J = 8.9 Hz, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz), 1.76 (sept., 2 H, CH, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz), 1.32 (d, 6 H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J = 6.2 Hz), 0.85 und 0.84 (jeweils d, jeweils 6 H, CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 6.4 Hz). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 76.20/76.19 (C<sup>1</sup>), 76.32/76.31, 76.06/76.02, 71.10/71.08, 70.64/70.60 (C<sup>2</sup>-C<sup>5</sup>); 84.6 (SCH), 75.0 (OCH<sub>2</sub>), 28.1 (CH), 22.4 (CH<sub>3</sub>), 19.44 und 19.39 (CHMe<sub>2</sub>). 19: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.35, 4.30, 4.27 und 3.78 (jeweils m, jeweils 2 H, H<sup>2</sup>-H<sup>5</sup>); 4.27 (1 H, CH), 1.84 (d, 3 H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J = 6.0 Hz). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 84.53 (C<sup>1</sup>), 77.82, 71.45, 69.62, 68.94 (C<sup>2</sup>-C<sup>5</sup>); 67.47 (CH), 18.5 (CH<sub>3</sub>).

### 3.5. Verwendete Geräte

IR-Spektroskopie: Bio-Rad Digilab Division FTS-40, (KBr-Verreibungen). NMR-Spektroskopie: Jeol FX-90Q, Bruker AC 250, AC 300, AM 500. Massenspektroskopie (EI-MS): Varian MAT 8500 (Ionisierungsenergie 70 eV). DSC-Messungen: Perkin-Elmer DSC7 (Heizrate für Schmelztemperaturen (*T*<sub>m</sub>) 10° min<sup>-1</sup>). Elementaranalysen: Mikroanalytische Laboratorien I. Beetz oder E. Pascher.

### Dank

Die beschriebenen Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

### Literatur

- [1] Th. Posner, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 34 (1901) 1395.
- [2] Th. Posner, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 35 (1902) 799.
- [3] Th. Posner, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 37 (1904) 502.
- [4] S. Ruhemann, *J. Chem. Soc.*, 87 (1905) 17.
- [5] S. Ruhemann, *J. Chem. Soc.*, 87 (1905) 461.
- [6] B.H. Nicolet, *J. Am. Chem. Soc.*, 53 (1931) 3066.
- [7] B.H. Nicolet, *J. Biol. Chem.*, 95 (1932) 389.

- [8] B.H. Nicolet, *J. Am. Chem. Soc.*, 57 (1935) 1098.
- [9] C.S. Marvel und A.H. Markart, Jr., *J. Polym. Sci.*, 6 (1951) 711.
- [10] C.S. Marvel und H. Wexler, *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (1953) 6318.
- [11] D.L. Murfin, K. Hayashi und L.E. Miller, *J. Polym. Sci., Part A-1*, 8 (1970) 1967.
- [12] Y. Imai, Y. Sato, Y. Asamidori und M. Ueda, *Polym. J.*, 13 (1981) 803.
- [13] F. Danusso und P. Ferruti, *Polymer*, 11 (1970) 88.
- [14] O. Nuyken und Th. Völkel, *Makromol. Chem.*, 191 (1990) 2465.
- [15] P. Ferruti und E. Ranucci, *J. Polym. Sci., Part C*, 26 (1988) 357.
- [16] L.J. Mathias und A.O. Kress, *Polym. Commun.*, 29 (1988) 302.
- [17] Y. Imai, Y. Asamidori, T. Inoue und M. Ueda, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 19 (1981) 583.
- [18] P. Ferruti, E. Ranucci und L. Depero, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 9 (1988) 807.
- [19] Y. Imai, H. Shimizu, Y. Sato und M. Ueda, *J. Polym. Sci., Chem. Ed.*, 19 (1981) 3031.
- [20] Y. Imai, Y. Asamidori und M. Ueda, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 1 (1980) 659.
- [21] M. Herberhold, O. Nuyken und Th. Pöhlmann, *J. Organomet. Chem.*, 405 (1991) 217.
- [22] M. Herberhold, H.-D. Brendel, O. Nuyken und Th. Pöhlmann, *J. Organomet. Chem.*, 413 (1991) 65.
- [23] O. Nuyken, V. Burkhardt, Th. Pöhlmann und M. Herberhold, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 44 (1991) 195.
- [24] R. Broussier, M. El Mijdi und B. Gautheron, *J. Organomet. Chem.*, 408 (1991) 381.
- [25] M. Herberhold, Ferrocene compounds containing heteroelements, in: A. Togni and K. Hayashi (eds.), *Ferrocenes: Homogeneous Catalysis, Organic Synthesis, Materials Science*, VCH, Weinheim, 1995.
- [26] (a) E.W. Abel, M. Booth und K.G. Orrell, *J. Organomet. Chem.*, 208 (1981) 213; (b) E.W. Abel, K.G. Orrell, A.G. Osborne, V. Šik und W. Guoxiong, *J. Organomet. Chem.*, 411 (1991) 239.
- [27] A. Davison und J.C. Smart, *J. Organomet. Chem.*, 174 (1979) 321.
- [28] E.W. Abel, M. Booth, C.A. Brown, K.G. Orrell und R.L. Woodward, *J. Organomet. Chem.*, 214 (1981) 93.
- [29] G.R. Knox und P.L. Pauson, *J. Chem. Soc.*, (1958) 692.
- [30] J.J. Bishop, A. Davison, M.L. Katcher, D.W. Lichtenberg, R.E. Merrill und J.C. Smart, *J. Organomet. Chem.*, 27 (1971) 241.
- [31] R. Broussier, A. Abdulla und B. Gautheron, *J. Organomet. Chem.*, 332 (1987) 165.
- [32] C. Gotzmer, Jr., US Patent 4,219,490 (26 August 1980), *Chem. Abstr.*, 93 (1980) 239659d.
- [33] O. Nuyken, Th. Pöhlmann und M. Herberhold, in Vorbereitung.
- [34] W.A. Pryor, J.H. Coco, W.H. Daly und K.N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.*, 76 (1974) 5591.