

Preliminary communication

HETEROFERROCENE

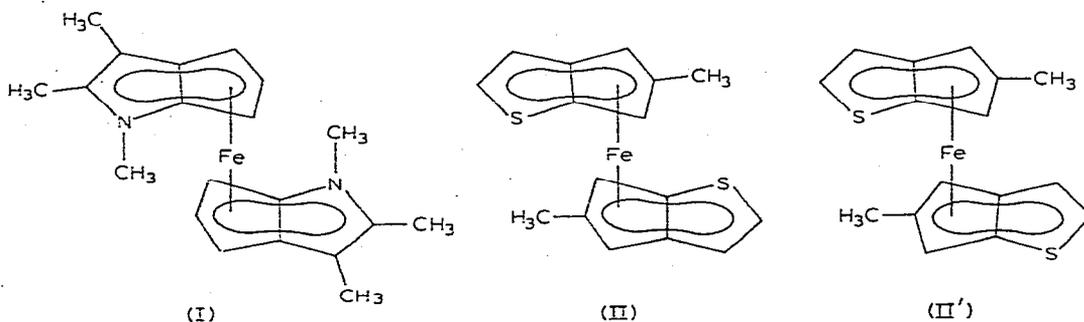
II*. DAS 2,2-DIMETHYL-BIS(THIOPHENO(*b*))FERROCEN

HEINRICH VOLZ* und HEINRICH KOWARSCH

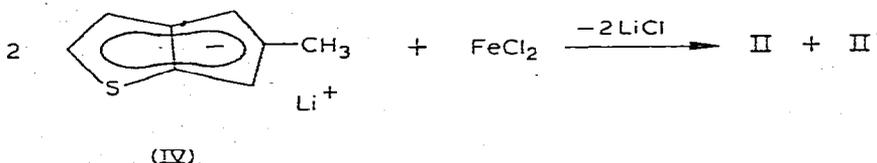
*Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe, Postfach 6380, D-7500
 Karlsruhe 1 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 13. Juni 1977)

Vor kurzem berichteten wir über die Darstellung des Bis(pyrrolo(*b*))ferrocens (I) [1] dem ersten Ferrocen mit ankondensiertem π -Heterocyclus. Inzwischen ist uns nun auch die Synthese eines Bis(thiopheno(*b*))ferrocens (II) bzw. (II') gelungen, über die wir im Rahmen dieser Mitteilung berichten möchten. Die Ferrocene I und II sind isoelektronisch mit dem relativ stabilen Di-indenyl-eisen [2] und dem nur in Lösung herstellbaren Dipentalenyleisen-dianion [3].

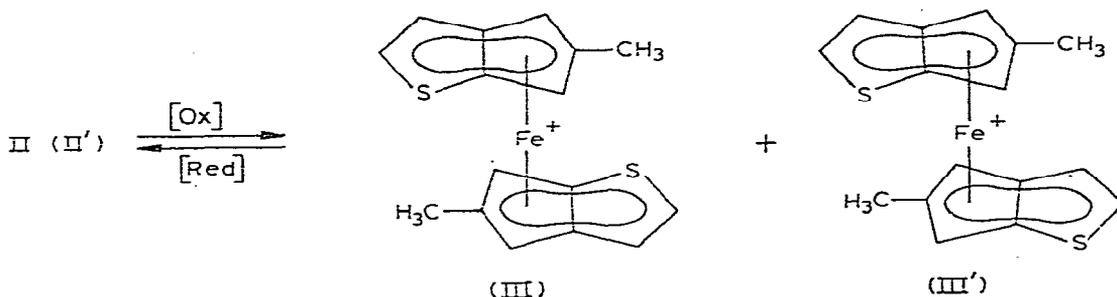


Das Bis(thiopheno(*b*))ferrocen (II, bzw. II') wurde durch Umsetzung des 5-Methyl-1-thiapentalenyanions (IV) [4] mit Eisen(II)-chlorid in Tetrahydrofuran in 67-prozentiger Ausbeute erhalten.

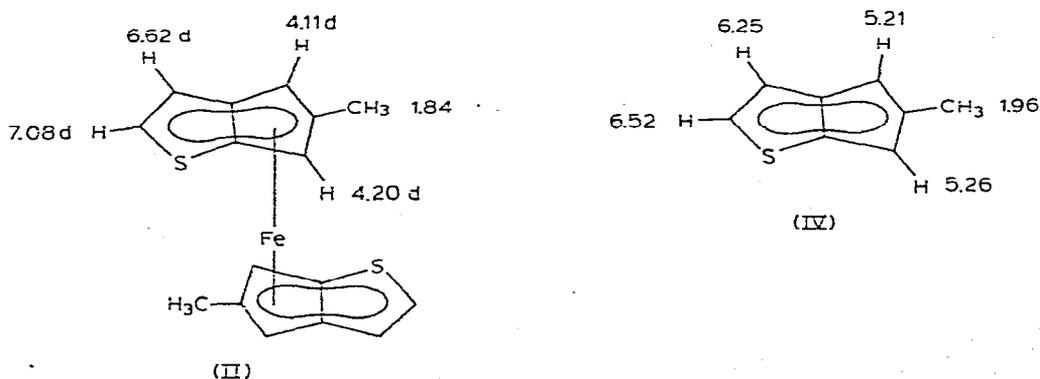


* I. Mitteilung siehe Ref. 1.

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren, in verschiedenen Lösungsmitteln aufgenommen, lassen deutlich das Vorliegen einer Mischung der beiden Isomeren II und II' zu etwa gleichen Anteilen erkennen. Eine Auftrennung des Isomerenmischungs war bisher weder durch Dünnschicht- noch durch HPL-Chromatographie möglich. In festem Zustand ist das Thiopheno-ferrocen stabil. In Lösung tritt in Abhängigkeit von der Natur des Lösungsmittels mehr oder weniger schnell Zersetzung ein. Besonders günstige Lösungsmittel bezüglich Löslichkeit des Bis(thiopheno(*b*))ferrocens und Stabilität seiner Lösung sind Dimethylformamid, Hexametapol (HMPA) und Schwefelkohlenstoff. Das rote Thiopheno-ferrocen (II) lässt sich in Lösung relativ leicht mit FeCl_3 bzw. verd. HNO_3 zum grünen Ferriciniumion III oxidieren. Das Ferriciniumion III wird durch Dithionit wiederum zum Ferrocen II reduziert. Die Untersuchung mittels cyclischer Voltammetrie in Äthanol/Wasser (Phosphatpuffer pH 6) 1/1 ergibt für das System II, III E_0 0.299 V (Referenz-Elektrode AgCl/Ag ; Arbeitselektrode: Goldelektrode). Unter den gleichen Bedingungen finden wir für das System Ferrocen/Ferriciniumion E_0 0.480 V. Das Thiopheno-ferrocen II lässt sich also wesentlich leichter oxidieren als Ferrocen.

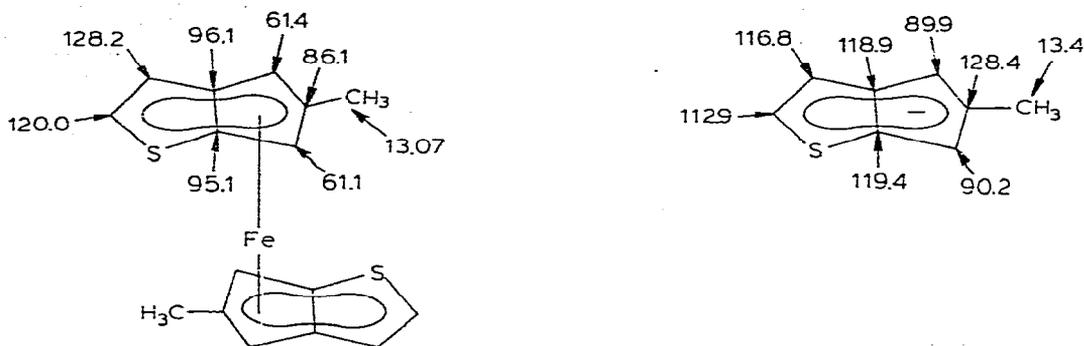


^1H -NMR-Spektrum von II(II') in CS_2 und IV in $\text{THF-}d_8$, δ (ppm) rel. TMS ex:



Wie für den Übergang Indenylanion/Diindenyleisen [5] und 1-Azapentylanion/Bis(pyrrolo(*b*))ferrocen [1] früher festgestellt wurde, beobachten wir auch beim Übergang von Anion IV zu Ferrocen II (II') eine Verschiebung der Signale der Protonen des carbocyclischen Ringes um 1–1.1 ppm nach höherem Feld. Die Signale der Protonen des Thiophenringes erfahren dagegen eine Tieffeldverschiebung.

¹³C-NMR-Spektrum von II (II') in CS₂/Benzol-*d*₆ (2/1) und IV in THF-*d*₈ rel. TMS:



Im ¹³C-NMR-Spektrum ist die Änderung der chemischen Verschiebung für den Übergang von IV nach II noch ausgeprägter als im ¹H-NMR-Spektrum. Die Signale der C-Atome des carbocyclischen Ringes kommen im Ferrocen II (II') um 23–29 ppm bei höherem Feld als in IV. Das C-Atom 2(2') des carbocyclischen Ringes erfährt sogar eine Hochfeldverschiebung von $\Delta\delta$ 42 ppm. Dagegen sind die C-Atome 4(4') und 5(5') des Heteroringes um 11.90 bzw. 7.10 ppm nach tieferem Feld verschoben. Ähnliche Unterschiede in den ¹³C-chemischen Verschiebungen findet man auch beim Übergang vom Indenylanion [6] zum Di-indenyleisen [7].

Experimente

Alle Reaktionen wurden in einer wasserfreien Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

2,2'-Dimethyl-bis(thiopheno(*b*))ferrocen. Zu einer unter Rühren auf -20°C abgekühlten Lösung von 880 mg (6.46 mmol) einer Mischung von 2-Methylthiainden-1 und 2-Methylthiainden-2 werden 3.10 ml (7.11 mmol) einer Lösung von *n*-Buthyllithium in *n*-Hexan zugetropft [4]. Zu der so erhaltenen goldgelben Lösung des Anions IV werden innerhalb 5 min 410 mg (3.23 mmol) Eisen(II)-chlorid portionsweise zugegeben. Unter Rühren lässt man im Verlaufe von 10 min die Reaktionsmischung auf 10°C anwärmen und destilliert dann bei einem Vakuum von 12 Torr das Lösungsmittel ab. Der braune Rückstand wird durch fraktionierte Sublimation aufgearbeitet. Bei 50°C Badtemp. und 10^{-3} Torr gehen restliches Ausgangsolefin und Lösungsmittelreste, bei 100°C Badtemp. und 10^{-3} Torr das Thiophenferrocen II (II') als intensiv dunkelrotes Sublimat über. Ausbeute an II (II') 725 mg (69%). C₁₆H₁₄S₂ Fe (326.27)

dunkelrote Kristalle Schmp. 158–160°C. Gef. C, 59.15; H, 4.36; S, 19.72.
Mol.-Masse 326 (Massenspektr.). Ber. C, 58.90; H, 4.33; S, 19.66%.

UV (n-Hexan): λ_{\max} (ϵ) 235 (17938), 250 (17577), 289 (Sattel) (9992),
494 nm (325).

IR (KBr): 3060, 2900, 1705, 1680, 1503, 1435, 1425, 1372, 1340, 1318,
1265, 1115, 1075, 1028, 970, 920, 828, 805, 750, 720, 710, 680 cm^{-1} .

MS (70 eV): m/e 328 (13.3% M^+), 327 (24.6%), 326 (100%), 273 (14.9%),
272 (64.5%), 271 (12.3%), 270 (14.9%), 258 (14.9%), 257 (55.0%), 255 (32.6%),
240 (12.5%), 229 (16.5%), 227 (12.1%), 192 (13.9%), 190 (19.2%), 184 (13.3%),
167 (12.8%), 161 (12.0%), 152 (20.3%), 151 (21.4%), 149 (16.7%), 147 (13.9%),
136 (35.6%), 135 (59.3%), 134 (35.1%), 121 (14.4%), 97 (18.7%), 95 (13.9%),
91 (34.2%), 85 (22.5%), 83 (17.6%), 81 (13.9%), 71 (39.6%), 69 (27.8%),
57 (66.5%), 55 (33.2%), 45 (26.7%), 43 (53.5%), 41 (34.2%), 39 (24.6%),
32 (14.4%).

Dank

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung
dieser Arbeit.

Herrn Dr. K. Wissner und Herrn Dipl. Chem. F.-P. Bub, Institut für Lebens-
mittelchemie der Universität Karlsruhe danken wir für die Möglichkeit der Durch-
führung der cyclischen Voltammetrie.

Literatur

- 1 H. Volz und H. Kowarsch, *Tetrahedron Lett.*, (1975) 3209.
- 2 (a) E.O. Fischer und D. Seus, *Z. Naturforsch. B*, 8 (1953) 694.
(b) P.L. Pauson und G. Wilkinson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76 (1954) 2024.
- 3 Th. Katz und H. Rosenberger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 2030.
- 4 H. Volz und H. Kowarsch, *Tetrahedron Lett.*, (1976) 4375.
- 5 (a) H.P. Fritz und C.G. Kreiter, *J. Organometal. Chem.*, 4 (1965) 198;
(b) J.H. Osiecki, Ch.J. Hoffmann und D.P. Hollis, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 107.
- 6 J.B. Stothers, *Carbon-13 NMR-Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1972, S. 269.
- 7 F.H. Köhler und G.-E. Matsubayashi, *J. Organometal. Chem.*, 96 (1975) 391.