

Ein- und zweikernige Ferrocenophane mit aromatischen Thioester-Brücken *

Max Herberhold *, Christine Dörnhöfer, Heidi I. Hayen und Bernd Wrackmeyer

*Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Universitätsstraße 30,
D-8580 Bayreuth (B.R.D.)*

(Eingegangen den 14. April 1988)

Abstract

Sulphur-containing ferrocenophanes containing one or two ferrocene units were prepared using either ferrocene-1,1'-dithiol, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SH})_2$, or ferrocene-1,1'-bis(carbonylchloride), $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{COCl})_2$, as starting materials. Ferrocene-1,1'-dithiol reacts with phthaloyl chloride in an unexpected manner to give 1,3-dithia-(2-phthalido)-[3]ferrocenophane. The structures of the new compounds can be deduced from their ^1H and ^{13}C NMR spectra.

Zusammenfassung

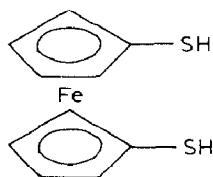
Schwefelhaltige Ferrocenophane mit einer oder zwei Ferrocen-Einheiten wurden ausgehend von Ferrocen-1,1'-dithiol, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SH})_2$, oder Ferrocen-1,1'-bis(carbonylchlorid), $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{COCl})_2$, dargestellt. Ferrocen-1,1'-dithiol reagiert mit Phthalsäuredichlorid in unerwarteter Weise unter Bildung von 1,3-Dithia(2-phthalido)-[3]-ferrocenophan. Die Strukturen der neuen Verbindungen lassen sich aus ihren ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren ableiten.

Einleitung

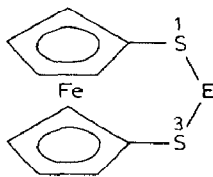
In den letzten Jahren ist – ausgehend von Ferrocen-1,1'-dithiol (**1**) oder seinen Metallderivaten – eine Reihe schwefelhaltiger Ferrocenophane dargestellt worden

* Herrn Professor Ernst Otto Fischer zum 70. Geburtstag gewidmet.

(vgl. [1–4]). Besonders zahlreich sind die einkernigen 1,3-Dithia-[3]ferrocenophane des Typs 2, in denen das Ringglied E in weiten Grenzen variiert werden kann:



(1)



(2)

E = S [3–8], Se und Te [7,8]

PPh, AsPh, P(S)Ph [9]

CH₂ [4,8], CMe₂ und

CPh₂ [4], C(S) [10]

SiMe₂, GeMe₂, SnMe₂ [4]

Pd(PPh₃) [11], Pt(PPh₃) [12]

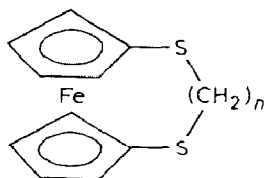
Pt(PPh₃)₂ [12]

Auch die Länge der Kette zwischen den beiden Schwefelatomen ist variabel, und es können aromatische Systeme als Bestandteil der Kette eingebaut werden. Typische 1,*n*-Dithia-[*n*]ferrocenophane dieser Art liegen in den Komplextypen 3 und 4 vor.

Einkernige Polyoxa-1,*n*-dithia-[*n*]ferrocenophane und Polythia-[*n*]ferrocenophane des Typs 5 sind ebenso wie die entsprechenden zweikernigen Polyoxatetrathia-[*n*,*m*]- und Polythia-[*n*,*m*]ferrocenophane des Typs 6 als Thio-Kronenether von Interesse [1,16].

Die Ausgangsverbindung Fe(C₅H₄SH)₂ (1) kann entweder als solche oder in Form ihrer Alkalimetallsalze Fe(C₅H₄SM)₂ (M = Li, Na) eingesetzt werden. Das reaktive Dilithio-Derivat Fe(C₅H₄SLi)₂ · 2THF läßt sich vorteilhaft durch Insertion von Schwefel in das Tetramethylethylendiamin-Addukt des Dilithioferrocens, Fe(C₅H₄-Li)₂ · TMEDA, erhalten [17].

Im folgenden wird über ein- und zweikernige Ferrocenophane berichtet, in denen die Cyclopentadienylringe der Ferrocenbausteine über aromatische Thioester-



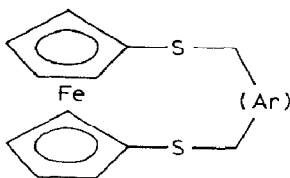
(3)

n = 1 [4,8]

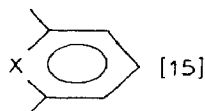
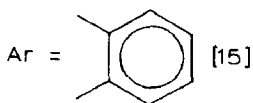
n = 2 [1,14]

(*n* = 3 [cf. 13])

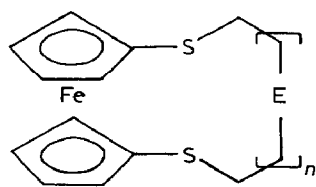
n = 3–8 [14]



(4)

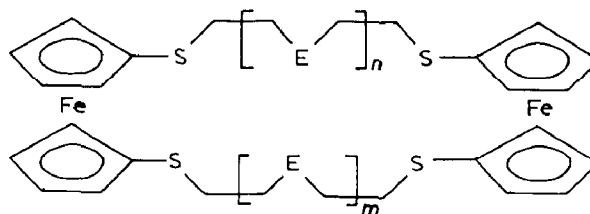


X = CH, N, O



(5)

 $E = O ; n = 1-4$ [16]

 $E = S ; n = 0, 1-3$ [1]


(6)

 $E = O ; n = m = 1-3$ [16]

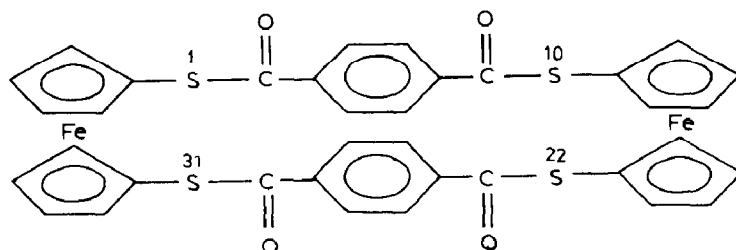
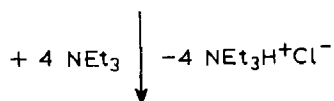
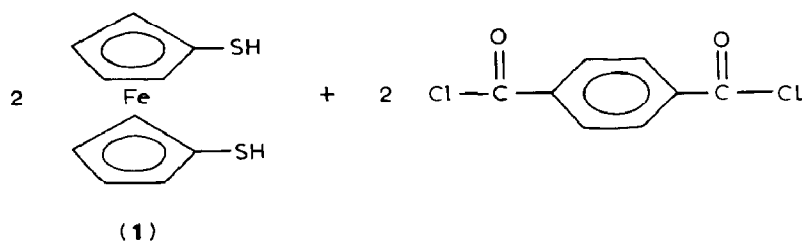
 $E = S ; n = m = 1, 2$ [1]

 $n = 2 ; m = 3$ [1]

Brücken in ein konjugiertes Ringsystem integriert werden. Dabei war insbesondere die Größe der entstehenden Cyclen von Interesse.

Ergebnisse und Diskussion

Es wurden einerseits Ferrocen-1,1'-dithiol, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SH})_2$ (1), mit den Säurechloriden der Phthalsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure, andererseits Ferrocen-1,1'-bis(carbonylchlorid), $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{COCl})_2$ (13), mit Benzol-1,2- und Benzol-1,3-dithiol (Dithiobrenzcatechin bzw. Dithioresorcin) umgesetzt. In Abhängigkeit



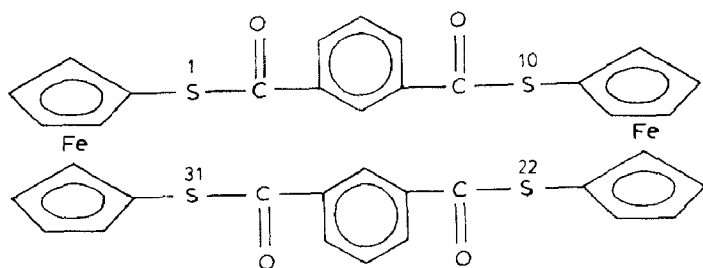
(7)

von der Stellung der Substituenten am aromatischen Sechsring bildeten sich Cyclen mit einer oder zwei Ferroceneinheiten; die Struktur der neuen Ferrocenophane konnte mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie aufgeklärt werden.

Darstellung der Ferrocenophane

Bei der Reaktion von **1** mit Terephthalsäuredichlorid in Gegenwart von Triethylamin wurde nur das zweikernige [8,8]Ferrocenophan **7** erhalten.

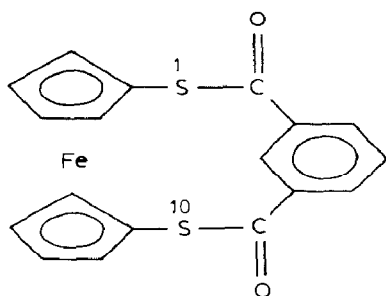
Bei der analogen Umsetzung mit Isophthalsäuredichlorid entstand bevorzugt das [7,7]Ferrocenophan **8**, das (wie **7**) orangefarben ist.



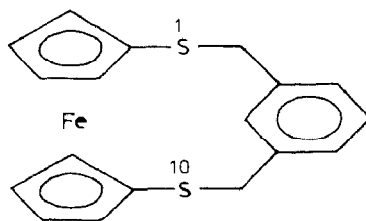
(8)

Neben **8** ließ sich in geringer Menge ein gelbes Produkt **9** isolieren, für das in Analogie zum bekannten [7]Ferrocenophan **10** [15] eine einkernige Struktur anzunehmen ist. Das gelbe [7]Ferrocenophan **9** wandelt sich schon bei gelindem Erwärmen in das orange [7,7]Ferrocenophan **8** um. Es ist daher verständlich, daß das Elektronenstoß-Massenspektrum von **9** neben dem Molekülionenpeak (m/e 380) auch den des zweikernigen Produkts **8** (m/e 760) enthält. Im Gegensatz zum EI-Massenspektrum von **8** ist aber im Falle von **9** der Bereich zwischen m/e 760 und 380 praktisch frei von Fragmenten. Auch die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **8** und **9** stehen mit der vorgeschlagenen Strukturzuordnung in Einklang (s. u.); sie sind (wie auch die IR-Spektren) einander sehr ähnlich, aber nicht identisch.

Während die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **7**–**9** einem symmetrisch substituierten aromatischen Sechsring anzeigen, muß das aus **1** und Phthalsäuredichlorid entstehende Ferrocenophan am Sechsring unsymmetrisch substituiert sein und kann

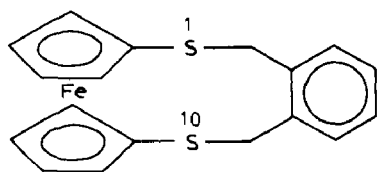


(9)



(10)

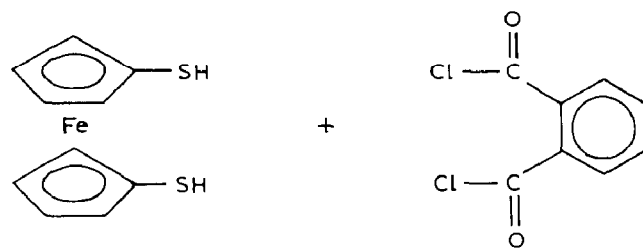
nicht die in der Literatur [17] angegebene Struktur besitzen, die der des bekannten [6]Ferrocenophans **11** [15] entsprechen würde.



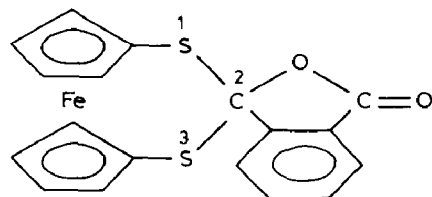
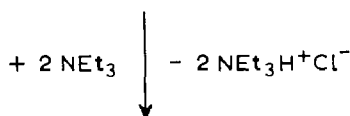
(11)

Insbesondere läßt das ^{13}C -NMR-Spektrum erkennen, daß zwar die Ferrocen-1,1'-di-thiolat-Einheit, aber kein zu einem Schwefelatom benachbarter Carbonylkohlenstoff (Bereich $\delta \approx 190$ ppm) vorhanden ist.

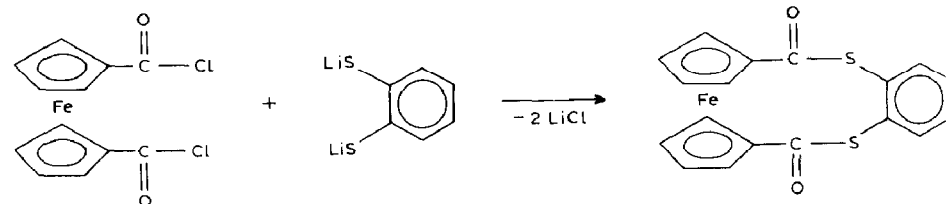
Nach den Ergebnissen einer Röntgenstrukturanalyse [18] ist das aus **1** und Phthalsäuredichlorid in 85% Ausbeute erhaltliche gelbe Produkt **12** als Derivat des



(1)



(12)



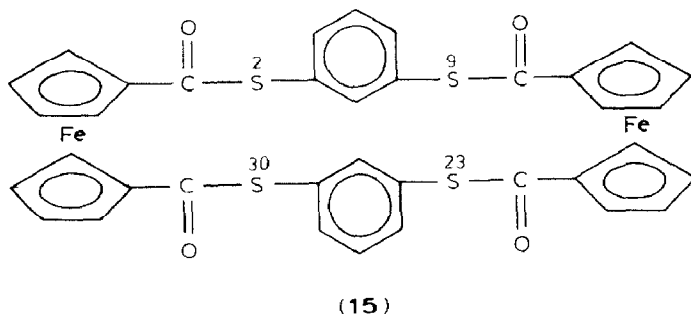
(13)

(14)

Phthalids anzusehen und leitet sich formal von 1,3-Dithia-(2-methylen)-[3]-ferrocenophan [4,8] ab. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren stehen mit Struktur **12** in Einklang. (Der entsprechende Selenkomplex (vgl. [17]) besitzt ebenfalls die Phthalid-Struktur).

Bei der Umsetzung von Ferrocen-1,1'-bis(carbonylchlorid), $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{COCl})$ (**13**), mit Dithiobrenzcatechin (bzw. seinem Dilithio-Derivat) entstand dagegen ein mit **12** isomerer, roter Komplex **14**, der nach den NMR Spektren den erwarteten [6]Ferrocenophan-Ring enthält. Der analoge Komplex, der aus **13** und Brenzcatechin entsteht, ist ebenfalls bekannt [19].

Die Reaktion von **13** mit dem Dilithio-Derivat des Dithioresorcins ergab nur das rote, zweikernige [7,7]Ferrocenophan **15**, das mit **8** isomer ist. Im Gegensatz zu **14**, das sich an Luft zersetzt, ist **15** sehr beständig.



Nach den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren handelt es sich bei dem Bis(ferrocen-1,1'-dicarbonyl)-Komplex **15** um ein chirales Molekül. Im Gegensatz dazu ist das Bis(ferrocen-1,1'-dithiolato)-Derivat **8** symmetrisch gebaut.

NMR-Spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen

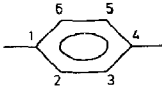
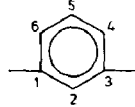
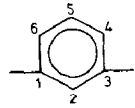
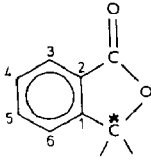
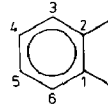
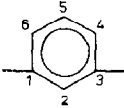
^1H -NMR (Tabelle 1)

Die ^1H -NMR-Spektren des 1,1'-disubstituierten Ferrocenrestes in den einkernigen Komplexen **9** und **14** entsprechen den Erwartungen für ein $[[\text{AB}]_2]_2$ -Spinsystem. In den zweikernigen "symmetrischen" Komplexen **7** und **8** ändert sich das Erscheinungsbild in Einklang mit dem Übergang des Spinsystems zu einem noch komplexeren $[[[\text{AB}]_2]_2]_2$ -Typ. Im Falle von **15** läßt sich aus Molekülmodellen ableiten, daß es sich um ein chirales Molekül handelt, in dem die beiden 1,1'-Ferrocenreste ungefähr senkrecht zueinander stehen. Dies bedingt die Verdoppelung aller ^1H -NMR-Signale, so daß zwei $[[\text{AB}]_2]_2$ -Spinsysteme auftreten, wie sie bei den einkernigen Verbindungen **9** und **14**, vorliegen. Die Struktur des Phthalid-Komplexes **12** bedingt, daß die Wasserstoffatome am 1,1'-Ferrocenrest in 2,3,4,5-Stellung chemisch nicht äquivalent sind, so daß ein $[\text{ABCD}]_2$ -Spinsystem resultiert.

Das ^1H -NMR-Spektrum der am Sechsring-Aromat gebundenen Protonen ergänzt die Strukturzuordnung, wobei für den Phthalid-Komplex **12** ein ABMX -Spinsystem zu analysieren ist. Bei der chiralen, zweikernigen Verbindung **15** lassen sich erwartungsgemäß die ^1H -NMR-Signale für zwei AB_2M -Spinsysteme beobachten. In den übrigen Verbindungen findet man jeweils die erwarteten Muster, nämlich ein Singulett (**7**) und Signale für ein $[\text{AB}_2\text{M}]_2$ - (**8**), für ein AB_2M - (**9**) bzw. für ein $[\text{AB}]_2$ -System (**14**).

Tabelle 1

 ^1H NMR Spektren ^a der Ferrocenophane

	1,1'-Disubstituierter Ferrocenrest		Sechsring-Aromat		
	$\delta(^1\text{H})$ (ppm)	J (Hz)	$\delta(^1\text{H})$ (ppm)	J (Hz)	
7	4.51d ^b 4.53d ^b	1.9 ^c 1.9 ^c		8.04s	
8	4.50d ^b 4.53d ^b	1.5 ^c 1.5 ^c		8.75t (H(2)) 8.05dd (H(4),H(6)) 7.55t (H(5))	1.7[⁴ J] 7.7[³ J], 1.7[⁴ J] 1.7[⁴ J]
9	4.52m ^d			8.75t (H(2)) 8.02dd (H(4),H(6)) 7.55t (H(5))	1.7[⁴ J] 7.7[³ J]; 1.7[⁴ J] 1.7[⁴ J]
12	4.25m ^e 4.46m ^e 4.49m ^e 4.52m ^e			7.97ddd (H(6)) 7.72ddd (H(5)) 7.87m (H(4)) 7.85m (H(3))	7.5[³ J]; 1.0[⁴ J]; 0.9[⁵ J] 7.5[³ J]; 5.7[³ J]; 2.7[⁴ J] 7.5[³ J]; 5.7[³ J]; 1.0[⁴ J] 7.5[³ J]; 2.7[⁴ J]; 0.9[⁵ J]
14	5.1t ^d 4.7t ^d	3.8 ^f 3.8 ^f		7.57m ^g 7.72m ^g	
15	4.53t ^d 4.55t ^d 4.91t ^d 4.99t ^d	3.9 ^f 3.9 ^f 3.9 ^f 3.9 ^f		7.59t (H(2)) 7.73t (H(2)) 7.48dt (H(4),H(6)) 7.48dt (H(4),H(6)) 7.33t (H(5)) 7.29t (H(5))	1.6[⁴ J] 1.6[⁴ J] 7.7[² J]; 1.6[⁴ J] 7.7[² J]; 1.6[⁴ J] 7.7[² J] 7.7[² J]

^a Gesättigte Lösung, T 25 °C, Referenz: CDCl_3 ($\delta(^1\text{H}) = 7.24$); **12** und **14** in CD_2Cl_2 ($\delta(^1\text{H}) = 5.33$).


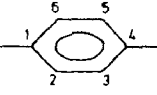
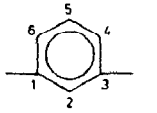
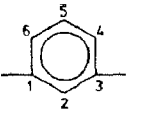
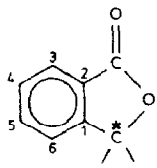
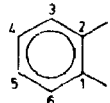
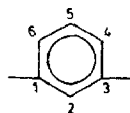
^b Spinsystem: $[[\text{AB}]_2]_2$. ^c Differenz der beiden intensivsten Signale im Spektrum. ^d Spinsystem: $[[\text{AB}]_2]_2$. ^e Spinsystem: $[\text{ABCD}]_2$. ^f $\Sigma^3J(\text{HH}) + ^4J(\text{HH})$. ^g Spinsystem: $[\text{AB}]_2$.

 ^{13}C -NMR (Tabelle 2)

Anzahl und Lage der ^{13}C -Resonanzsignale in den Komplexen **7**, **8**, **9**, **12**, **14** und **15** stehen mit den Strukturvorschlägen völlig in Einklang. Die Resonanzen für die quaternären Kohlenstoffatome wurden aus J -modulierten ^{13}C -NMR-Spektren ermittelt [25,26]. Im 1,1'-Ferrocenrest von **7**, **8**, **9**, **14** und **15** können die $^{13}\text{C}(2,5)$ - bzw. $^{13}\text{C}(3,4)$ -Signale versuchsweise zugeordnet werden [20], wenn man mit analogen Substituenteneffekten für die $^{13}\text{C}(\text{ortho})$ - und $^{13}\text{C}(\text{para})$ -Resonanzen monosubstituierter Benzole [21,22] vergleicht. Das Signal bei 78.7 ppm in der Phthalid-

Tabelle 2

 ^{13}C NMR Spektren ^a der Ferrocenophane

	1,1'-Disubstituierter Ferrocenrest			Sechsring-Aromat	$\delta(^{13}\text{C})$ (ppm)	 $\delta(^{13}\text{C})$ (ppm)
	$\delta(^{13}\text{C})$ (ppm)					
	C(1)	C(2)/C(5)	C(3)/C(4)			
7	72.6	76.2	71.4		127.7 (C(2),C(6),C(3),C(5)) 140.2 (C(1),C(4))	190.9
8	73.4	75.6	71.3		129.6 (C(1),C(3)) 131.6 (C(2)) 137.1 (C(4),C(6)) 126.7 (C(5))	191.2
9^b	72.6	75.5	71.7		129.4 (C(1),C(3)) 131.7 (C(2)) 136.8 (C(4),C(6)) 126.6 (C(5))	190.8
12	83.3	73.0 ^c /78.7	70.6 ^c 73.2 ^c		146.6 (C(1)) 126.6 (C(2)) 131.7 (C(3)) 126.5 (C(4)) 135.4 (C(5)) 123.3 (C(6)) 114.4 (C*)	167.2
14	79.9	74.9	70.8		137.3 (C(1),C(2)) 130.5 ^e 132.9 ^e	189.9
15	81.1 81.5	72.4 ^d 73.0 ^d	71.3 ^d 71.4 ^d		128.1; 128.2 (C(1),C(3)) 139.0; 141.3 (C(2)) 134.7; 135.8 (C(4),C(6)) 128.7; 129.5 (C(5))	188.5 188.6

^a Gesättigte Lösung, T 25 °C, Referenz: CDCl_3 ($\delta(^{13}\text{C}) = 77.0$); **12** in CD_2Cl_2 ($\delta(^{13}\text{C}) = 53.8$). ^b 0 °C.
^c Eine Zuordnung zu C(2), C(3) bzw. C(4) wurde nicht getroffen. ^d Eine Zuordnung zu C(2)/C(5) bzw. C(3)/C(4) wurde nicht getroffen. ^e Eine Zuordnung zu C(3)/C(6) bzw. C(4)/C(5) wurde nicht getroffen.

Verbindung **12** gehört vermutlich zu den beiden Kohlenstoffatomen C(5,5'), deren räumliche Sonderstellung in dem starren Gerüst auch aus der Strukturanalyse folgt. Eine ähnliche Abweichung von der Verschiebung der übrigen $^{13}\text{C}(2-4)$ -Kerne wird auch für $^{13}\text{C}(5)$ beim Komplex 1,2,3-Trithia-[3]ferrocenophan gefunden [4], der in Bezug auf den 1,1'-Ferrocenrest eine vergleichbare Struktureinheit aufweist. Bei hoher Beweglichkeit der Brücke [23] findet man kein derartig abgesetztes ^{13}C -NMR-Signal.

Die Resonanzen der Carbonylgruppen und der aromatischen Kohlenstoffatome in **7**, **8**, **9**, **14** und **15** entsprechen den Vergleichsdaten von Carbonsäurethioestern [22,24].

Die Verdoppelung der Signale der CO-Gruppe und des 1,1'-Ferrocenrestes in **15** läßt wieder auf die Anwesenheit eines Asymmetriezentrums schließen. Das Auftreten von insgesamt 8 aromatischen ^{13}C -Resonanzen bestätigt ebenfalls, daß es sich bei **15** um ein chirales Molekül handeln muß. Die Isomeren **8** und **15** unterscheiden sich demnach nicht nur in der Stellung der Carbonylgruppen, sondern auch in der räumlichen Orientierung der aromatischen Ringe und der Ferroceneinheiten.

Beschreibung der Versuche

Alle Arbeiten wurden routinemäßig in N_2 -Atmosphäre unter Verwendung wasserfreier, N_2 -gesättigter Lösungsmittel durchgeführt. Ferrocen-1,1'-dithiol [5] und Ferrocen-1,1'-bis(carbonylchlorid) [26] wurden nach Literaturvorschrift dargestellt. Alle weiteren Reagenzien waren handelsübliche Produkte.

1. Umsetzungen mit Ferrocen-1,1'-dithiol, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SH})_2$ (**1**)

Allgemeine Vorschrift: Eine Lösung von 250 mg (1 mmol) **1** in 50 ml THF wird mit 0.28 ml (2 mmol) Triethylamin, NEt_3 , versetzt. Zu dieser Lösung wird bei Raumtemperatur langsam eine Lösung von 203 mg (1 mmol) des aromatischen Dicarbonsäurechlorids (Phthal-, Isophthal- oder Terephthalsäuredichlorid) in 10 ml THF zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 2 h gerührt und dann zur Abtrennung von $[\text{NEt}_3\text{H}]\text{Cl}$ über wasserfreies Na_2SO_4 filtriert. Das Solvens THF wird im Vakuum abgezogen und das Rohprodukt durch Chromatographie an einer mit Silicagel (Merck, Kieselgel 60, Korngröße 0.06–0.2 mm) gefüllten Säule (10 × 4 cm) gereinigt.

(a) *Umsetzung von 1 mit Terephthalsäuredichlorid. Darstellung von 1,10,22,31-Tetrathia-([2]-paracyclo-[2])-(1,1'-ferroceno)([2]-paracyclo-[2])-1,1'-ferrocenophan-2,9,23,30-tetraon (7).* Die Elution mit Toluol/Chloroform (1/2) ergab eine Lösung, die 320 mg (84.2%) **7** enthielt. Aus Dichlormethan kristallisierten orange, luftstabile Plättchen, Schmp. 240°C (Zers.). Molmasse 760 (massenspektroskopisch), ber. für $\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{S}_2$ 760.52. IR: $\nu(\text{CO})$ 1676 cm^{-1} (THF). Das [8,8]Ferrocenophan **7** ist in Chloroform und Toluol mäßig, in Dichlormethan und THF gut löslich.

(b) *Umsetzung von 1 mit Isophthalsäuredichlorid. Darstellung von 1,10,22,31-Tetrathia-([2]-metacyclo-[2])-(1,1'-ferroceno)([2]-metacyclo-[2])-1,1'-ferrocenophan-2,9,23,30-tetraon (8).* Bei der Elution mit Toluol/Chloroform (1/2) wurde ein gelber Vorlauf erhalten, der 20 mg (5.3%) 1,10-Dithia-([2]-metacyclo-[2])-1,1'-ferrocenophan-2,9-dion (**9**) enthielt. Gelbes Pulver, Schmp. ca. 96°C (Zers.), das langsam zu **8** dimerisiert. Molmasse 380 (massenspektroskopisch). IR: $\nu(\text{CO})$ 1678 cm^{-1} (THF).

Die anschließende Elution mit Chloroform ergab 260 mg (68.4%) des zweikernigen [7,7]Ferrocenophans **8**, das aus Dichlormethan in Form von orangen, luftstabilen Nadeln kristallisiert. Schmp. 198°C . Gef.: C, 56.83; H, 3.16; S, 16.7; $\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{S}_2$ (760.52) ber.: C, 56.85; H, 3.18; S, 16.86%. Molmasse 760 (massenspektroskopisch), 743 (vaporimetrisch in Chloroform). IR: $\nu(\text{CO})$ 1678 cm^{-1} (THF).

(c) *Umsetzung von 1 mit Phthalsäuredichlorid (vgl. [17]). Darstellung von 1,3-Dithia-(2-phthalido)-[3]ferrocenophan (12).* Elution mit Hexan/Dichlormethan (1/2) ergab 320 mg (84.2%) eines gelben, luftbeständigen Pulvers, das aus Dichlormethan in Form zitronengelber Plättchen kristallisierte. Schmp. 187 °C. Das [3]Ferrocenophan **12** ist im Hochvakuum (10^{-3} bar) bei ca. 170 °C sublimierbar und in Lösungsmitteln wie Toluol, THF, Aceton, Chloroform und Dichlormethan gut löslich. Gef.: C, 56.09; H, 3.29; S, 16.10; $C_{18}H_{12}FeO_2S_2$ (380.26) ber.: C, 56.85; H, 3.18; S, 16.86%. Molmasse 380 (massenspektroskopisch); IR: $\nu(CO)$ 1789 cm^{-1} (THF).

2. Umsetzungen mit Ferrocen-1,1'-bis(carbonylchlorid), $Fe(C_5H_4COCl)_2$ (**13**)

Allgemeine Vorschrift: Zu einer Lösung von 310 mg (1 mmol) **13** in 80 ml Toluol/THF (1/1) wird bei -40 °C eine Lösung von 1 mmol des Dilithio-Derivats eines Benzoldithiols (Dithiobrenzcatechin oder Dithioresorcin) zugetropft. (Die Dilithio-Verbindungen $C_6H_4(SLi)_2$ lassen sich leicht durch Zugabe von 2 mmol einer nBuLi -Lösung (1.6-molare Hexanlösung) zu der Lösung von 1 mmol (142 mg) Benzoldithiol in 20 ml Toluol/THF (1/1) erhalten.) Das dunkle, trübe Reaktionsgemisch wird zur Abtrennung von LiCl über wasserfreies Natriumsulfat filtriert; das dunkelrote Filtrat wird zur Trockne gebracht und das Rohprodukt durch Kristallisation gereinigt.

(d) *Umsetzung von 13 mit Dithiobrenzcatechin. Darstellung von 2,9-Dithia-([2]-orthocyclo-[2])-1,1'-ferrocenophan-1,10-dion (14).* Das Rohprodukt wurde mit Toluol extrahiert, und die dunkelrote Toluol-Lösung wurde zur Trockne gebracht. Bei der Umkristallisation aus Toluol/Ether wurden rote, luft- und lichtempfindliche Kristalle vom Schmp. 137 °C (Zers.) erhalten. Ausbeute 170 mg (44.7%). Molmasse 380 (massenspektroskopisch), ber. für $C_{18}H_{12}FeO_2S_2$ 380.26. IR: $\nu(CO)$ 1666 cm^{-1} (THF).

(e) *Umsetzung von 13 mit Dithioresorcin. Darstellung von 2,9,23,30-Tetrathia-([2]-metacyclo-[2])-1,1'-ferroceno)([2]-metacyclo-[2])-1,1'-ferrocenophan-1,10,22,31-tetraon (15).* Bei der Kristallisation des Rohprodukts aus Chloroform/Hexan entstanden feine, rote Kristalle, Ausbeute 255 mg (67.1%). Das [7,7]Ferrocenophan **15** ist luft- und temperaturbeständig (Schmp. 242 °C, Zers. 260 °C). Gef.: C, 56.31; H, 3.19; O, 8.97; S, 16.80. $C_{36}H_{24}Fe_2O_4S_2$ (760.52) ber.: C, 56.85; H, 3.18; O, 8.42; S, 16.86%. Molmasse 760 (massenspektroskopisch). IR: $\nu(CO)$ 1668 cm^{-1} (THF).

Spektroskopische Messungen

1H - und ^{13}C -NMR-Spektren: JEOL FX 90Q, Bruker AC 300. Massenspektren: Varian MAT CH7 (Ionisierungsenergie 70 eV). IR-Spektren: Perkin-Elmer 983 G.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Förderung unserer Arbeiten.

Literatur

- 1 M. Sato, S. Tanaka, S. Ebine und S. Akabori, Bull. Chem. Soc. Jpn., 57 (1984) 1929.
- 2 M. Sato, K. Suzuki und S. Akabori, Bull. Chem. Soc. Jpn., 59 (1986) 3611, vgl. M. Sato, S. Tanaka, S. Akabori und Y. Habata, Bull. Chem. Soc. Jpn., 59 (1986) 1515.

- 3 A. Davison und J.C. Smart, *J. Organomet. Chem.*, 19 (1967) P7.
- 4 A. Davison und J.C. Smart, *J. Organomet. Chem.*, 174 (1979) 321. Ergänzend zu den ^1H NMR Spektren des 1,2,3-Trithia-[3]ferrocenophans wurden folgende ^{13}C -NMR-Daten gemessen: $\delta(^{13}\text{C})$: 91.1 (C(1)), 68.6, 69.3, 71.7 (C(2)–C(4)), 79.2 (C(5)).
- 5 J.J. Bishop, A. Davison, M.L. Katcher, C.W. Lichtenberg, R.E. Merill und J.C. Smart, *J. Organomet. Chem.*, 27 (1971) 241.
- 6 B.R. Davis und I. Bernal, *J. Cryst. Mol. Struct.*, 2 (1972) 107.
- 7 R.E. Hollands, A.G. Osborne und I. Townsend, *Inorg. Chim. Acta Lett.*, 37 (1979) L541.
- 8 E.W. Abel, M. Booth, C.A. Brown, K.G. Orrell und R.L. Woodford, *J. Organomet. Chem.*, 214 (1981) 93.
- 9 A.G. Osborne, R.E. Hollands, R.F. Bryan und S. Lockhart, *J. Organomet. Chem.*, 288 (1985) 207.
- 10 M. Sato, S. Tanaka, S. Ebine, K. Morinaga und S. Akabori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 58 (1985) 1915.
- 11 D. Seyferth, B.W. Hames, T.G. Rucker, M. Cowie und R.S. Dickson, *J. Organomet. Chem.*, 326 (1987) 269.
- 12 S. Akabori, T. Kumagai, T. Shirahige, S. Sato, K. Kawazoe, C. Tamuro und M. Sato, *Organometallics*, 6 (1987) 526.
- 13 B. Czech, A. Piorko und R. Annunziata, *J. Organomet. Chem.*, 255 (1983) 365.
- 14 M. Sato, S. Tanaka, S. Ebine, K. Morinaga und S. Akabori, *J. Organomet. Chem.*, 282 (1985) 247.
- 15 M. Sato, S. Tanaka, S. Ebine, K. Morinaga und S. Akabori, *J. Organomet. Chem.*, 289 (1985) 91.
- 16 M. Sato, M. Kubo, S. Ebine und S. Akabori, *Tetrahedron Lett.*, 23 (1982) 185.
- 17 R. Broussier, A. Abdulla und B. Gautheron, *J. Organomet. Chem.*, 332 (1987) 165.
- 18 A. Gieren und T. Hübner, persönliche Mitteilung (1987).
- 19 G. Oepen und F. Vögtle, *Liebigs Ann. Chem.*, (1979) 1094.
- 20 A.N. Nesmeyanov, P.V. Petrovskii, L.A. Fedorov, V.I. Robas und E.I. Fedin, *J. Strukt. Chem.*, 14 (1973) 42.
- 21 D.F. Ewing, *Org. Magn. Res.*, 12 (1979) 499.
- 22 D.L. Piette, D. Debergh, M. Baiwir und G. Leabres, *Spectrochim. Acta*, 36A (1980) 769.
- 23 A.G. Osborne, R.E. Hollands, R.F. Bryan und S. Lockhart, *J. Organomet. Chem.*, 226 (1982) 129.
- 24 H.-O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun, ^{13}C NMR Spektroskopie, Thieme, Stuttgart, 1984.
- 25 R. Benn und H. Günther, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 381; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 390.
- 26 H.-J. Lorkowski, R. Pannier und A. Wende, *J. Prakt. Chem.*, 35 (1967) 149.