

Journal of Organometallic Chemistry, 413 (1991) 65–78
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21720

Mehrkernige Ferrocenderivate mit Chalkogenbrücken *

Max Herberhold *, Hans-Dieter Brendel

*Laboratorium für Anorganische Chemie, Universität Bayreuth, Postfach 10 12 51,
 W-8580 Bayreuth (Deutschland)*

Oskar Nuyken und Thomas Pöhlmann

*Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie I, Universität Bayreuth, Postfach 10 12 51,
 W-8580 Bayreuth (Deutschland)*

(Eingegangen den 11. Januar 1991)

Abstract

Oligonuclear ferrocene derivatives containing either sulfur or disulfur bridges were obtained by three methods **: 1.) The reaction of 1,1'-dilithioferrocene, fcLi_2 , with diferrocenyldisulfane, Fc-SS-Fc (**1a**), can be used to prepare trinuclear 1,1'-bis(ferrocenylthiolato)ferrocene, Fc-S-fc-S-Fc (**9a**); the selenium- and tellurium-bridged complexes Fc-E-fc-E-Fc ($\text{E} = \text{Se}$ (**9b**), Te (**9c**)) are accessible in an analogous manner. 2.) 1,2,3-Trithia[3]ferrocenophane, $\text{fc}(\text{S}_3)$, reacts with organolithium compounds, RLi , to give (after air oxidation) bis(1'-organylthiolato-ferrocenyl)disulfanes, RS-fc-SS-fc-SR ($\text{R} = \text{n-butyl}$ (**11a**) and phenyl (**12a**)); in the case of lithioferrocene ($\text{R} = \text{Fc}$) a tetranuclear product, FcS-fc-SS-fc-SFc (**13a**), is formed. 3.) Radical-initiated (AIBN) reactions of 1,1'-ferrocenedithiol, $\text{fc}(\text{SH})_2$, often lead to oligonuclear ferrocene derivatives containing disulfur bridges. The AIBN induced reaction between $\text{fc}(\text{SH})_2$ and ferrocenethiol, FcSH , gives yellow products the majority of which are insoluble in organic solvents. The fraction soluble in hexane/ethylacetate (10:1) contained small amounts of Fc-SS-Fc (**1a**) and Fc-SS-fc-SS-Fc (**15a**). The AIBN induced reaction of $\text{fc}(\text{SH})_2$ with norbornadiene (1:1) gives oligomers $\text{C}_7\text{H}_9\text{S-fc-S-[S-fc-S]}_{n-2}\text{-S-fc-SC}_7\text{H}_9$ (**16a**) in which the chain consists of disulfur-bridged 1,1'-ferrocenylene units and the end groups are either 3-nortricycyl or 5-exo-norborn-2-enyl substituents. Oligomers with a chain length of $n = 2-12$ were observed by gel permeation chromatography (GPC), the average number (\bar{n}) of ferrocene building blocks being close to $\bar{n} = 3$. The new compounds were identified by their EI mass spectra and characterized by their ^{13}C NMR spectra.

Zusammenfassung

Mehrkernige Ferrocenderivate mit Schwefel- oder Dischwefel-Brücken wurden nach drei Methoden erhalten **: 1.) Die Reaktion von 1,1'-Dilithioferrocen, fcLi_2 , mit Diferrocenyldisulfan, Fc-SS-Fc (**1a**), läßt sich zur Darstellung des dreikernigen 1,1'-Bis(ferrocenylthiolato)ferrocens, Fc-S-fc-S-Fc (**9a**), verwenden; die Selen- und Tellur-verbrückten Komplexe Fc-E-fc-E-Fc ($\text{E} = \text{Se}$ (**9b**), Te (**9c**)) sind auf analoge Weise zugänglich. 2.) 1,2,3-Trithia[3]ferrocenophan, $\text{fc}(\text{S}_3)$, reagiert mit Organolithium-Verbin-

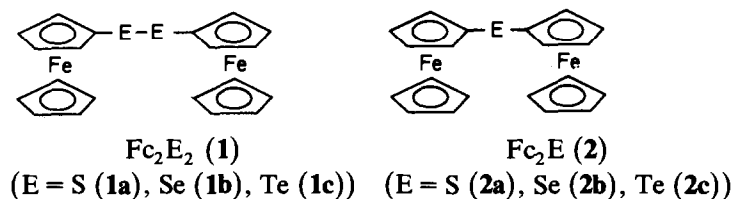
* Herrn Professor Peter L. Pauson gewidmet.

** Abkürzungen: Cp = Cyclopentadienyl, $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$; Fc = Ferrocenyl, $\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4$; fc = 1,1'-Ferrocenyl, $\text{Fc}(\text{C}_5\text{H}_4)_2$; ⁿBu = n-Butyl, C_4H_9 ; Ph = Phenyl, C_6H_5 ; AIBN = Azodiisobutyronitril, $[(\text{CH}_3)_2(\text{CN})\text{C}]_2\text{N}_2$; TMEDA = Tetramethylethylenediamin, $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$.

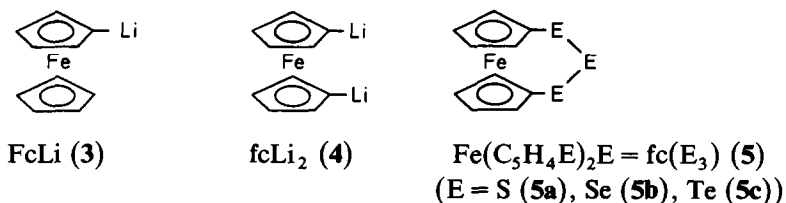
dungen, RLi, wobei (nach Luftoxidation) Bis(1'-organylthiolatferrocenyl)disulfane, RS-fc-SS-fc-SR (R = ⁿbutyl (**11a**) und phenyl (**12a**)) erhalten werden; im Falle von Lithioferrocen (R = Fc) bildet sich ein vierkerniges Produkt, FcS-fc-SS-fc-SFc (**13a**). 3.) Radikalisch (AIBN) initiierte Reaktionen des 1,1'-Ferrocendithiols, fc(SH)₂, führen häufig zu oligonuklearen Ferrocenderivaten mit Dischwefel-Brücken. Die AIBN-induzierte Umsetzung zwischen fc(SH)₂ und Ferrocenthiole, FcSH, ergibt gelbe Produkte, die überwiegend in organischen Solvenzien unlöslich sind. Die in Hexan/Ethylacetat (10:1) lösliche Fraktion enthielt geringe Mengen an Fc-SS-Fc (**1a**) und Fc-SS-fc-SS-Fc (**15a**). Die durch AIBN induzierte Reaktion von fc(SH)₂ mit Norbornadien (1:1) ergibt Oligomere C₇H₉S-fc-S-[S-fc-S]_{n-2}-S-fc-SC₇H₉ (**16a**), in denen die Kette aus S₂-verbrückten 1,1'-Ferrocenyl-Einheiten besteht und die Endgruppen 3-Nortricyclyl- oder 5-*exo*-Norborn-2-enyl-Substituenten sind. Durch Gelpermeationschromatographie (GPC) wurden Oligomere mit einer Kettenlänge von n = 2–12 beobachtet; die durchschnittliche Anzahl (\bar{n}) der Ferrocenbausteine lag nahe bei $\bar{n} = 3$. Alle neuen Verbindungen wurden anhand ihrer EI-Massenspektren identifiziert und anhand der ¹³C-NMR-Spektren charakterisiert.

Einleitung

Schon wenige Jahre nach der Entdeckung des Ferrocens [1,2] wurden auch die beiden Prototypen schwefelverbrückter Zweikern-Ferrocene, Fc₂S₂ (**1a**) und Fc₂S (**2a**), beschrieben (vgl. [3]). Diferrocenyldisulfan (**1a**) entsteht nach Knox und Pauson [4] sowie Nesmeyanov et al. [5] leicht durch Oxidation von Ferrocenylmercaptan, FcSH; auch durch hydrolytische Spaltung von Ferrocenylthiocyanat, Fc-SCN, ist **1a** zugänglich [6,7]. Diferrocenylsulfan (**2a**) wurde erstmals von Rausch [8] aus dem Thiolat FcSNa mit FcI in Gegenwart von Kupferbronze bei 150 °C dargestellt.

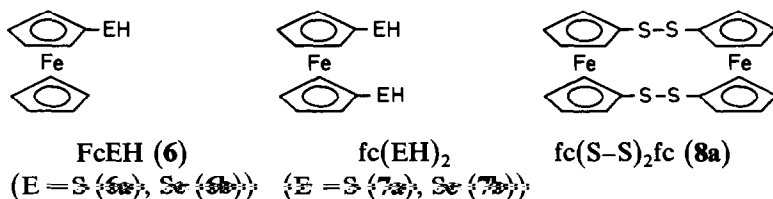


Eine verallgemeinerungsfähige Synthese für **1a** verläuft über die Insertion von Schwefel in Monolithioferrocen, FcLi (**3**), und nachfolgende Oxidation des gebildeten Ferrocenthiolets (mit Luftsauerstoff in Lösung) [9]. Bei der analogen Insertion von Schwefel in 1,1'-Dilithioferrocen, fcLi₂ (**4**), und nachfolgender Oxidation des 1,1'-Ferrocendithiolets in Gegenwart von überschüssigem Schwefel bildet sich dagegen 1,2,3-Trithia[3]ferrocenophan (**5a**) [10,11].



Über die beiden Lithiometalloocene **3** und **4** lassen sich die vollständigen Reihen der Chalkogenderivate **1**, **2** und **5** des Ferrocens (einschließlich der Tellurverbindungen Fc_2Te_2 (**1c**) [9], Fc_2Te (**2c**) [9] und $\text{fc}(\text{Te}_3)$ (**5c**) [12]) darstellen.

Diferrocenyldisulfan, Fc_2S_2 (**1a**), und 1,2,3-Trithia[3]ferrocenophan, $\text{fc}(\text{S}_3)$ (**5a**), können als lagerfähige Vorstufen der oxidationsempfindlichen Mercaptoferrocene, Ferrocenethiol (**6a**) und 1,1'-Ferrocendithiol (**7a**), verwendet werden; zur Darstellung von **6a** [4,13] und **7a** [11,14] durch hydrierende Spaltung der S-S-Bindungen in **1a** bzw. **5a** hat sich LiAlH_4 bewährt. Bei der Synthese von **7a** wurde in geringer Menge ein gelbes Produkt isoliert, das in organischen Solvenzien nahezu unlöslich ist und aufgrund des EI-Massenspektrums für das {2,2}Ferrocenophan $\text{fc}(\text{SS})_2\text{fc}$ (**8a**) gehalten wurde [14]; eine polymere Struktur mit Dischwefel-Brücken wäre ebenfalls denkbar.



Erstaunlicherweise ist bisher wenig über Chalkogen-verbrückte Ferrocenderivate bekannt, die mehr als zwei Metallocen-Einheiten enthalten. Im folgenden berichten wir über einige charakteristische Beispiele, die als Modellverbindungen für Schwefel-verbrückte Ferrocen-Polymere [13,15] von Interesse waren.

Ergebnisse und Diskussion

1. Dreikernkomplexe mit zwei Monochalkogen-Brücken Fc-E-fc-E-Fc (E = S (**9a**), Se (**9b**), Te (**9c**))

Bei der Umsetzung von 1,1'-Dilithioferrocen, fcLi_2 (**4**), mit Dialkyl- und Diaryldisulfanen, R_2S_2 , wird die S-S-Bindung unter Bildung von 1,1'-Bis(alkylthiolato)- und 1,1'-Bis(arylthiolato)ferrocenen gespalten [16]; die auf diesem Wege leicht zugänglichen Ferrocen-bis(thioether), $\text{Fc}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SR})_2$, sind als Chelatliganden von Interesse [16-19]. Die analoge Reaktion mit Fc_2S_2 (**1a**) ergibt 1,1'-Bis(ferrocenylthiolato)ferrocen (**9a**):

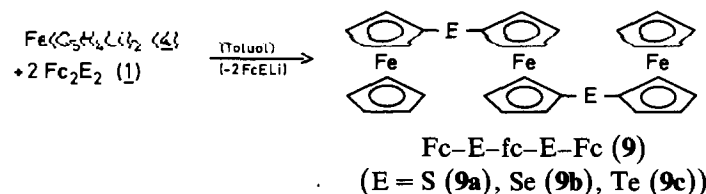
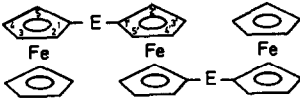
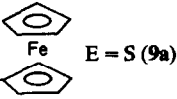
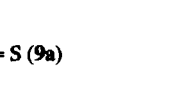


Tabelle I enthält die ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten für **9a** und für die entsprechenden Selen- und Tellur-Verbindungen, **9b** bzw. **9c**. Das bei der Spaltung gebildete Lithiochalkogenolat, FcELi , wird bei der Aufarbeitung wieder zu Fc_2E_2 (**1**) oxidiert.

Nach den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren handelt es sich bei **9a-c** um symmetrische 1,1'-Bis(ferrocenylchalkogenolato)ferrocene. Bereits früher war ein Drei-

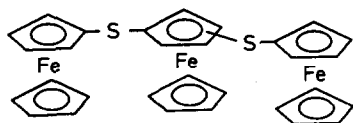
Tabelle 1

 ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren ^a von **9a-c**

			
	E = S (9a)	E = Se (9b)	E = Te (9c)
$^1\text{H-NMR}$			
$\delta(\text{Cp})$	4.18s	4.16s	4.15s
$\delta(\text{H}^2, \text{H}^5)$ und $\delta(\text{H}^{2'}, \text{H}^{5'})$	4.25vt; 4.26vt	4.27vt; 4.29vt	4.30vt; 4.35vt
$\delta(\text{H}^3, \text{H}^4)$ und $\delta(\text{H}^{3'}, \text{H}^{4'})$	4.13vt; 4.14vt ^b	4.13m ^b	4.12vt; 4.16vt
$^{13}\text{C-NMR}$			
$\delta(\text{Cp})$	69.4	69.2	69.1
$\delta(\text{C}^1)$	82.4	74.1	48.5
$\delta(\text{C}^2, \text{C}^5)$	72.7	74.2	78.4
$\delta(\text{C}^3, \text{C}^4)$	68.9	69.3	70.8
$\delta(\text{C}^{1'})$	84.1	75.4	49.6
$\delta(\text{C}^{2'}, \text{C}^{5'})$	73.5	75.1	79.4
$\delta(\text{C}^{3'}, \text{C}^{4'})$	70.5	70.8	72.1

^a Messungen in CDCl_3 bei Raumtemperatur am Gerät Bruker AC 300. ^b Zwei sich überlagernde virtuelle Triplets.

kernkomplex **10a** als Komponente eines Gemisches schwefelhaltiger Ferrocenderivate erwähnt worden [20], die bei der Reaktion von Ferrocen (FcH) mit Schwefel (S_8) in Gegenwart von $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ in siedendem Benzol entstehen; dabei wurden außer den zweikernigen Komplexen Fc_2S_x ($x = 1$ (**2a**, Hauptprodukt), 2 (**1a**) und 5) auch Einkernkomplexe $\text{CpFe}[1,2-\text{S}_y\text{C}_5\text{H}_3]$ ($y = 5-7$) und viel Schwefelwasserstoff (H_2S) erhalten [20]. Alle Produkte sind offenbar nur an einem der beiden Cyclopentadienylringe des Ferrocenkerns substituiert.

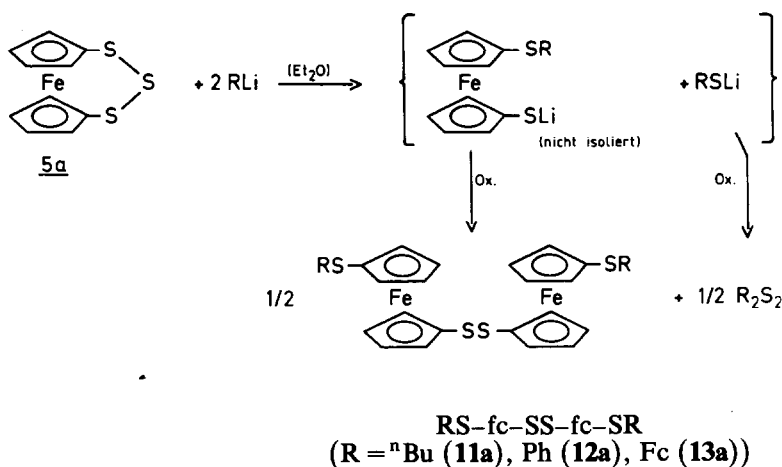
 $\text{FcS-C}_5\text{H}_3(\text{FcCp})\text{-SFc}$ (**10a**)

Aus den für **10a** angegebenen Daten (Molekülion m/e 618 (M^+) im Massenspektrum, Schmp. 132°C) [20] geht nicht hervor, ob es sich um eine Reinsubstanz oder ein Isomerengemisch von $\text{CpFe}[1,2-\text{C}_5\text{H}_3(\text{SFc})_2]$ und $\text{CpFe}[1,3-\text{C}_5\text{H}_3(\text{SFc})_2]$ gehandelt hat. Auf jeden Fall liegt der Schmelzpunkt von **9a** ($186-188^\circ\text{C}$ (Zers.)) wesentlich höher.

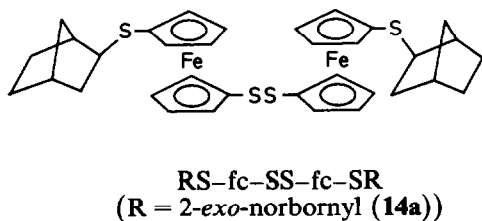
Der Dreikernkomplex **9a** entspricht als lösliches, kurzketziges Oligomeres dem unlöslichen Polymeren "Poly(ferrocenylsulfid)", $\text{FcS}(\text{fc-S})_n\text{Fc}$, das aus 1,1'-Diodferrocen und dem Kupfersalz des 1,1'-Ferrocendithiols, $\text{fc}(\text{SCu})_2$, in siedendem Pyridin entsteht [21].

2. Disulfan-Komplexe RS-fc-SS-fc-SR (11a-14a)

Durch Einwirkung von Organolithium-Verbindungen, RLi, auf 1,2,3-Trithia[3]-ferrocenophan, fc(S₃) (**5a**), und anschließende Oxidation (mit Luftsauerstoff oder Schwefel) lassen sich Diferrocenyldisulfane des Typs RS-fc-SS-fc-SR (**11a-13a**) erhalten:



Bei Verwendung von FcLi (**3**) entsteht der Vierkernkomplex FcS-fc-SS-fc-SFc (**13a**). Der entsprechende 2-*exo*-Norbornyl-Komplex (**14a**) war schon früher durch Reaktion von fc(SH)₂ (**7a**) mit überschüssigem Norbornen erhalten worden [13].



In Tabelle 2 sind die ¹H- und ¹³C-NMR-Daten der Disulfane **11a-14a** zusammengestellt.

3. Mehrkernkomplexe mit Dischwefel-Brücken

Oligonukleare und polynukleare Ferrocenderivate mit S₂-Brücken werden generell bei radikalisch (AIBN) initiierten Umsetzungen des 1,1'-Ferrocendithiols, fc(SH)₂ (**6a**), gebildet.

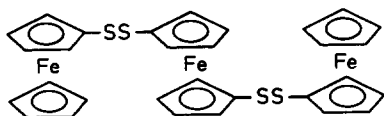
Das dem dreikernigen 1,1'-Bis(ferrocenylthiolato)ferrocen (**9a**) analoge Dreikern-Ferrocenderivat mit zwei S₂-Brücken, **15a**, konnte in geringer Ausbeute bei der radikalischen Reaktion von fc(SH)₂ (**7a**) mit FcSH (**6a**) (im Molverhältnis 2:1) neben Fc₂S₂ (**1a**) isoliert werden. Der überwiegende Teil des eingesetzten Dithiols **7a** endet allerdings in höherkernigen, schwefelhaltigen Produkten, die mit zunehmender Zahl von Metallocen-Einheiten rasch in organischen Solvenzien unlöslich werden.

Tabelle 2

 ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren ^a von 11a-14a

	R = "butyl"	R = 2- <i>exo</i> -norbornyl	R = phenyl	R = ferrocenyl
	δ γ β α $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-S-}$			
11a	4.15-4.48m	14a [13]	12a	13a
$^1\text{H-NMR}$				
Protonen der Ferrocen-Bausteine	4.15-4.48m	4.15-4.27m	4.30vt, 4.34-4.38m	4.09vt, 4.12vt, 4.21vt, 4.23vt, 4.28m
Protonen der Substituenten R	S-CH ₂ (α) 2.56m CH ₂ (β) 1.47m CH ₂ (γ) 1.35m CH ₃ (δ) 0.85t	H ³ , H ⁷ } 0.8-1.7m H ⁵ , H ⁶ } H ⁴ 2.10br H ¹ 2.18br H ^{2a} 2.65ddd	Ph 6.96-7.16m	Cp 4.16s
$^{13}\text{C-NMR}$ ^b	(81.7) 74.6 70.5 (82.6) 75.0 72.0 S-CH ₂ (α) 37.0 CH ₂ (β) 31.7 CH ₂ (γ) 21.7 CH ₃ (δ) 13.7	(81.93) 74.70/74.86 70.46/70.63 (82.91) 74.95/75.09 72.05/72.09 C ¹ 42.4 C ² 52.0 C ³ 35.1 C ⁴ 36.5 C ⁵ /C ⁶ 28.7 C ⁷ 38.5	77.70 75.19 71.64 83.35 76.10 72.16 <i>i</i> 140.05 <i>o</i> 128.62 <i>m</i> 126.11 <i>p</i> 125.03	(85.22) 73.15 70.19 (82.93) 74.99 72.05 C ¹ (81.65) C ² , C ⁵ 72.86 C ³ , C ⁴ 68.99 Cp 69.40

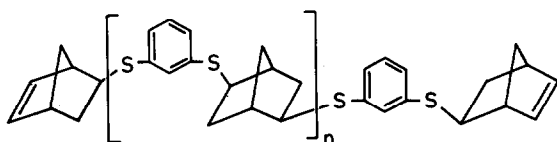
^a Messungen in CDCl₃ bei Raumtemperatur. ^b Versuchswweise Zuordnung. Bei den eingeklammerten Werten für die chemischen Verschiebungen $\delta(\text{C}^1)$, $\delta(\text{C}^{1'})$ und $\delta(\text{C}^4)$ ist eine Zuordnung nicht möglich.

Fc-SS-fc-SS-Fc (**15a**)

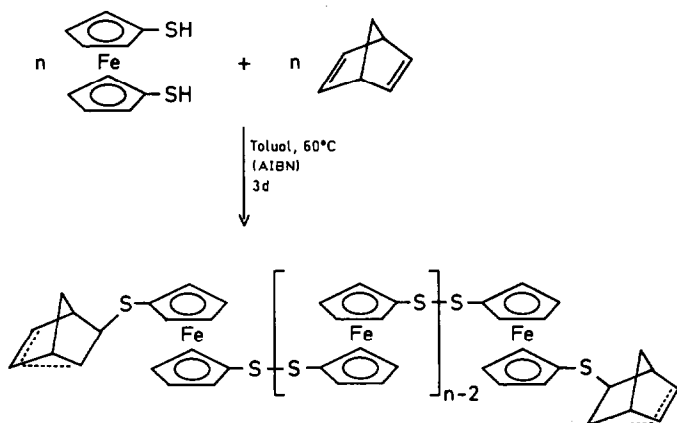
Das Massenspektrum von **15a** enthält erwartungsgemäß neben dem Molekülion (m/e 682, 9%) und dem Fragment fcS_2^+ (m/e 248, 12%) das Bruchstück FcS^+ (m/e 217, 100%) mit höchster Intensität, dazu das Rekombinationsprodukt $Fc_2S_2^+$ (m/e 434, 10%).

Höherkernige Ferrocenderivate mit Dischwefel-Brücken werden auch bei der Reaktion von 1,1'-Ferrocendithiol (**7a**) mit Norbornadien erhalten [15].

Die Polyaddition von aromatischen Dithiolen an Diolefine wird zur Zeit ausführlich untersucht [22,23]. Bei der Reaktion von 1,3-Dimercaptobenzol mit Norbornadien im Molverhältnis 1:1 entstehen wärmostabile Polymere, die aus alternierenden, schwefelverbrückten Norbornan- und Benzol-Einheiten bestehen [23], z.B.



Es war geplant, ein entsprechendes Polymeres durch radikalisch (AIBN) initiierte Umsetzung des metallorganischen Dithiols $fc(SH)_2$ (**7a**) mit Norbornadien (1:1) darzustellen. Die Felddesorptions-Massenspektren (FD-MS) lassen aber zweifelsfrei erkennen, daß das Produkt **16a** kein Polymeres aus alternierenden Ferrocen- und Norbornan-Bausteinen sein kann, sondern im wesentlichen S_2 -verbrückte Ferrocen-



$$C_7H_9S-fc-S-[S-fc-S]_{n-1}-S-fc-SC_7H_9$$
 (**16a**)

Einheiten enthält; die von Norbornadien abgeleiteten Bausteine treten offenbar nur als Endgruppen auf. Die bevorzugte Bildung von Dischwefel-Brücken bei der Umsetzung von Ferrocendithiolen ist ein häufig beobachtetes Phänomen [4,9,13,14].

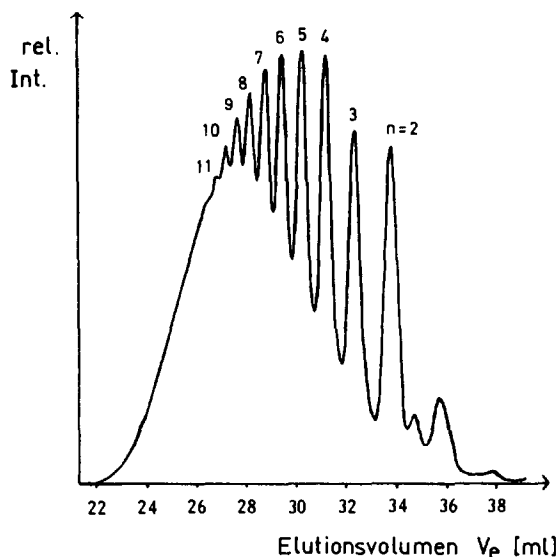


Fig. 1. GPC-Diagramm der Oligomeren **16a** (Detektion durch UV-Absorption).

Durch Eintropfen der Reaktionslösung von **16a** in Methanol wird ein hellgelber Feststoff ausgefällt, dessen Gelpermeationschromatogramm (GPC) in Fig. 1 dargestellt ist. Mit Hilfe der FD-Massenspektren konnten drei Peaks des GPC-Diagramms definierten Molmassen zugeordnet und für eine Eichgerade verwendet werden (Fig. 2). Die Übereinstimmung zwischen den mit der Eichgerade bestimmten und den nach der Strukturformel (**16a**) errechneten Molmassen ist gut. Nach der Elementaranalyse für den gelben Feststoff liegt die durchschnittliche Zahl (\bar{n}) der Ferrocen-Einheiten im Oligomergemisch nahe bei $\bar{n} = 3$.

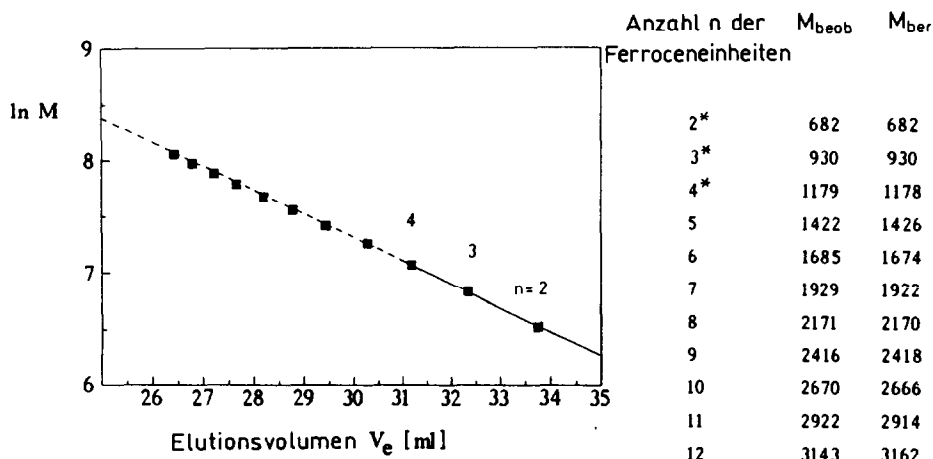


Fig. 2. GPC-Eichgerade zur Ermittlung der Molmassen der Oligomeren **16a** für $n = 2-12$ (* Die Molmassen der Peaks mit $n = 2, 3$ und 4 wurden anhand von FD-MS-Spektren bestimmt).

Tabelle 3

 ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten ^a der Oligomeren $\text{RS-fc-S-[S-fc-S]}_{n-2}\text{-S-fc-SR}$ (**16a**)

		Ferrocen-Einheiten ^1H -NMR: 4.10–4.30m ^{13}C -NMR: 70.47; 70.57; 70.72 (C^3, C^4) 71.78; 72.01 (C^3, C^4) 74.64; 74.93; 74.98 (C^2, C^5 und $\text{C}^{2''}, \text{C}^{5''}$) 81.56 (C^1) 82.75; 83.30; 83.50 ($\text{C}^{1'}$)	
^1H -NMR	1.10–1.30m (6H) ($\text{H}^1, \text{H}^2, \text{H}^{3n}, \text{H}^{5x}, \text{H}^6, \text{H}^{7b}$)		
	1.82s (H^4) 1.84d (H^{7a}) 2.73s (H^{3m}) $^2J(\text{H}^{7a}, \text{H}^{7b}) = 11.4 \text{ Hz}$		
^{13}C -NMR	10.5 (C^6), 12.4 (C^1) 15.4 (C^2), 29.7 (C^7) 32.8 (C^5), 34.7 (C^4) 56.1 (C^3)		
	1.36m (2H) ($\text{H}^{6x}, \text{H}^{7a}$) 1.49m (H^{6n}) 1.63d (H^{7a}) 2.55m (H^{5n}) 2.70br (H^1) 2.82br (H^4) 5.90m (H^2) 6.04m (H^5) $^2J(\text{H}^{7a}, \text{H}^{7b}) = 8.6 \text{ Hz}$		
^{13}C -NMR	21.9 (C^5, C^6) 45.6 (C^1, C^4) 66.1 (C^7) 136.3 (C^2, C^3)		
	33.9 (C^6), 42.8 (C^1) 46.8 (C^4), 48.6 (C^7) 49.1 (C^5) 133.4 (C^2), 137.4 (C^3)		

^a Messungen in CDCl_3 bei Raumtemperatur am Gerät Bruker AC 250.

Zur Charakterisierung des Oligomeregemisches **16a** sind auch die ^{13}C -NMR-Spektren hilfreich (Tab. 3). Es kann vereinfachend angenommen werden, daß nur zwei Arten von Cyclopentadienyl-Ringen vorhanden sind, solche die eine Endgruppe tragen ($\text{C}_5\text{H}_4\text{SR}$, $\text{R} = \text{C}_7\text{H}_9$) und solche, die einem Di(cyclopentadienyl)disulfan-Bauteil ($\text{C}_5\text{H}_4\text{-SS-C}_5\text{H}_4$) angehören. Mit Hilfe der bekannten Modellverbindungen, die durch Addition von FcSH (**6a**) an Norbornen oder Norbornadien bzw. von $\text{fc}(\text{SH})_2$ (**7a**) an Norbornen erhalten wurden [13], lassen sich die in Tabelle 3 gegebenen Zuordnungen treffen. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten zeigen darüber hinaus, daß Endgruppen etwas unterschiedlicher Struktur auftreten. Dies ist zu erwarten, wenn das primär gebildete 5-*exo*-Norborn-2-en-6-yl-Radikal Umlagerungen eingeht [13]. Nach den Signalintensitäten in den ^{13}C -NMR-Spektren dominieren Nortricyclyl- und 5-*exo*-Norborn-2-enyl-Substituenten, während 7-*anti*-Norborn-2-enyl- und 5-*endo*-Norborn-2-enyl-Reste selten sind; die Häufigkeit nimmt in der genannten Reihenfolge etwa im Verhältnis 20 : 8 : 2 : 1 ab.

4. Spektroskopische Messungen

Die Identifizierung der mehrkernigen Ferrocenderivate mit Chalkogenbrücken gelingt in der Regel anhand der EI-Massenspektren sowie der ^{13}C -NMR-Spektren (in CDCl_3 - bzw. C_6D_6 -Lösung). Schwefelverbrückte Komplexe mit drei oder vier Ferrocen-Einheiten zeigen im Massenspektrum stets den Molekülpeak. Dischwefelbrücken werden bei Elektronenstoß-Ionisation bevorzugt an der SS-Bindung homolytisch gespalten; so ist der Basispeak (100%) der Disulfane **11a**–**14a** immer $(M/2)^+$.

Die Zuordnung der ^{13}C -NMR-Signale der Ferrocen-Einheiten schließt sich an die früher getroffene Zuordnung [9] in den Serien Fc-EE-Fc (**1a**–**c**) und Fc-E-Fc (**2a**–**c**) an, wo bei Variation des Chalkogens in der Reihe S, Se, Te der Schweratomeffekt zur Identifizierung der α - und der β -ständigen Positionen (C^2, C^5 und C^3, C^4) herangezogen werden konnte. Demnach sollte das bei niedrigerem Feld beobachtete Signal den Kohlenstoffatomen C^2, C^5 , das bei etwas höherem Feld den Kohlenstoffatomen C^3, C^4 entsprechen (vgl. aber Ref. 16). Eine analoge Zuordnung hatte auch bei Chalkogenol-Derivaten des Typs Fc-EC(O)R und $\text{fc}(\text{EC(O)R})_2$ ($\text{C(O)R} = \text{benzoyl, 2-thenoyl und ferrocenyl}$) zu einem konsistenten Bild geführt [24]. Im Falle von PhS-fc-SS-fc-SPh (**12a**) konnte mit den Literaturdaten für $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SPh})_2$ ($\hat{=}$ $\text{fc}(\text{SPh})_2$) [16] verglichen werden.

In Tabelle 4 ist angegeben, wie sich die NMR-Spektren der neuen Dreikernkomplexe $\text{fc}(\text{Sfc})_2$ (**9a**) und $\text{fc}(\text{SSfc})_2$ (**15a**) zu denen der bekannten Zweikernkomplexe **2a** und **1a** in Beziehung setzen lassen.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden routinemäßig unter N_2 -Atmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel Toluol, Diethylether und Tetrahydrofuran wurden über Na/K-Legierung, Methylenechlorid über P_2O_{10} getrocknet und jeweils im N_2 -Strom destilliert. Die Ausgangsverbindungen Lithioferrocen, FcLi (**3**) [25] (vgl. Ref. 9), 1,1'-Dilithioferrocen, fcLi_2 (**4**) [26], Diferrocenyldichalcogenan, Fc_2S_2 (**1a**) [4,9,13], Fc_2Se_2 (**1a**) und Fc_2Te_2 (**1c**) [9]; 1,2,3-Trithia[3]ferrocenophan (**5a**) [10,11,27], Ferrocenthiole, FcSH (**6a**) [4,13], und 1,1'-Ferrocendithiole, $\text{fc}(\text{SH})_2$ (**7a**) [11,27], wurden nach Literaturangaben erhalten. Norbornadien wurde unter Schutzgas destilliert und aufbewahrt.

Tabelle 4
 ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren ^a von **1a**, **2a**, **9a** und **15a**

	9a ^a	2a [9] ^b	1a [9] ^b	15a ^c
^1H -NMR				
$\delta(\text{Cp})$	4.18s	4.19s	4.14s	4.12s
$\delta(\text{H}^2-\text{H}^5)$	4.25vt; 4.26vt 4.13vt; 4.14vt	4.22m; 4.27m	4.27s	4.23-4.25m
^{13}C -NMR				
$\delta(\text{Cp})$	69.4	69.3	69.4	69.4
$\delta(\text{C}^1)$	82.4	82.6	82.3	81.5
$\delta(\text{C}^2, \text{C}^5)$	72.7	72.6	73.8	73.8
$\delta(\text{C}^3, \text{C}^4)$	68.9	68.9	70.2	70.1
$\delta(\text{C}^1')$	84.1			83.0
$\delta(\text{C}^2', \text{C}^5')$	73.5			74.9
$\delta(\text{C}^3', \text{C}^4')$	70.5			71.8

^a Messungen in CDCl_3 bei Raumtemperatur am Gerät Bruker AC 300. ^b Messungen in CDCl_3 bei 0°C am Gerät JEOL FX 90Q. ^c Messungen in CDCl_3 bei Raumtemperatur am Gerät Bruker AC 250.

Geräte: NMR-Spektrometer: JEOL FX 90Q, Bruker AC 250 und AC 300. Massenspektrometer: Finnigan MAT 8500 und Varian MAT 311A (FD). GPC: Waters, Säule mit PL-Gel 5 μ , mittlere Porengröße 100 und 500 Å, UV-Detektor 440 und RI-Detektor 410.

1. 1,1'-Bis(ferrocenylchalkogenolato)ferrocene (9a–c)

Zu einer Lösung von 210 mg (0.67 mmol) $\text{fcLi}_2 \cdot \text{TMEDA}$ [26] in 10 ml Toluol wurde bei -78°C eine Lösung von 1.33 mmol Fc_2E_2 (1a–c) in 10 ml Toluol gegeben. Danach wurde das Kühlbad entfernt, so daß sich das Reaktionsgemisch über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen konnte. Nach Zugabe von 10 ml Wasser wurde 5 min an Luft gerührt und dann das Solvens abgezogen. Der Rückstand wurde mit Toluol extrahiert, die Toluol-Lösung über Na_2SO_4 getrocknet, eingeeengt und auf eine mit Kieselgel (Merck 60) in Pentan gefüllte Chromatographiersäule (20 \times 4 cm) gegeben. Mit Pentan wurden zunächst geringe Mengen an Ferrocen (FcH) ausgewaschen; mit CH_2Cl_2 -haltigen Solvensgemischen ließen sich als zweite und dritte Zone Fc_2E_2 (1a–c) und zuletzt die Dreikernkomplexe Fc-E-fc-E-Fc (9a–c) eluieren.

1,1'-Bis(ferrocenylthiolato)ferrocen (9a): Elution mit Pentan/ CH_2Cl_2 (1:1). Hellgelbes Pulver, Schmp. 186–188 $^\circ\text{C}$ (Zers.), Ausbeute 137 mg (33%). Molmasse gef.: m/e 618 (massenspektrometrisch, Basispeak). $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{Fe}_3\text{S}_2$ ber.: 617.97.

1,1'-Bis(ferrocenylselenolato)ferrocen (9b): Elution mit CH_2Cl_2 /THF (10:1). Gelboranges Pulver, Schmp. 193–194 $^\circ\text{C}$ (Zers.), Ausbeute 258 mg (54%). Molmasse gef.: m/e 714 (massenspektrometrisch., bez. auf ^{80}Se ; Basispeak 712). $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{Fe}_3\text{Se}_2$ ber.: 711.87.

1,1'-Bis(ferrocenyltellurolato)ferrocen (9c): Elution mit CH_2Cl_2 /THF (10:1). Oranges Pulver, Ausbeute 173 mg (32%). Molmasse gef.: m/e 810 (massenspektrometrisch, bez. auf ^{128}Te). $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{Fe}_3\text{Te}_2$ ber.: 809.83.

2. Bis(1'-organylthiolato-ferrocenyl)disulfane (11a–13a)

Eine Lösung von 1–2 mmol 1,2,3-Trithia[3]ferrocenophan, $\text{fc}(\text{S}_3)$ (5a), in 30 ml Diethylether wurde bei Raumtemperatur mit der doppelten molaren Menge des jeweiligen Organolithium-Reagenz versetzt. Das orange-braune Reaktionsgemisch wurde ca. 12–15 h (über Nacht) gerührt und danach weitere 20 min an Luft belassen, damit die noch vorhandenen Thiolate zu Disulfanen oxidiert wurden. Die Reaktionsgemische wurden durch Säulenchromatographie (Merck, Kieselgel 60) aufgetrennt. Das Ausgangsmaterial, $\text{fc}(\text{S}_3)$ (5a), läßt sich vorweg als gelbe Zone mit Pentan auswaschen.

Bis(1'- n -butylthiolato-ferrocenyl)disulfan (11a): Bei der Chromatographie wurde mit CH_2Cl_2 eine orange Zone eluiert. Nach Abziehen des Methylenchlorids blieb ein Öl zurück, das bei mehrmaligem Waschen mit Pentan in ein gelbes Pulver überging. Ausgehend von 468 mg (1.6 mmol) 5a und 2 ml (3.2 mmol) $n\text{BuLi}$ -Lösung (in Hexan) wurden 126.9 mg (13%) 11a isoliert. Molmasse gef.: m/e 610 (massenspektrometrisch); $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{Fe}_2\text{S}_4$ ber.: 610.03.

Bis(1'-phenylthiolato-ferrocenyl)disulfan (12a): Elution mit Pentan/THF (10:1), gelbes Pulver. Ausbeute 124.8 mg (12%). Molmasse gef.: m/e 650 (massenspektrometrisch); $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{Fe}_2\text{S}_4$ ber.: 650.52.

Bis(1'-ferrocenylthiolato-ferrocenyl)disulfan (13a): Bei der Elution mit Pentan/THF (10:1) wurde zunächst Fc_2S_2 (1a), danach 13a eluiert. Hellgelbes

Pulver, Schmp. 173–175°C (Zers.), Ausbeute 236 mg (17%). Molmasse gef.: m/e 866 (massenspektrometrisch); $C_{40}H_{34}Fe_4S_4$ ber.: 865.91.

Oligomere aus 1,1'-Ferrocendithiol (7a)

Umsetzung von 1,1'-Ferrocendithiol (7a) mit Ferrocenthiol (6a). Zu einer Lösung von 90 mg (0.41 mmol) **6a** in 10 ml THF wurde langsam eine Lösung von 55 mg (0.22 mmol) **7a** in 20 ml THF zugetropft. Nach Zugabe von 5 mg AIBN wurde die Reaktionslösung 2.5 h am Rückfluß (66°C) gehalten. Dann wurden das Solvens abgezogen, der feste, gelbe Rückstand im Hochvakuum getrocknet und mit Hexan/Essigester (10:1) extrahiert. Die Lösung wurde über Kieselgel filtriert und durch MPLC (vgl. Ref. 13) mit Hexan/Essigester (92:8) getrennt. Die beiden ersten Zonen enthielten Fc–SS–Fc (**1a**, R_f 0.56) und Fc–SS–fc–SS–Fc (**15a**, R_f 0.39) im ungefähren Mengenverhältnis 3 : 1. Es wurden 6 mg **15a** (ca. 4% bezogen auf **7a**) als gelbes Pulver isoliert.

Umsetzung von 1,1'-Ferrocendithiol (7a) mit Norbornadien. Eine Lösung von 908 mg (3.63 mmol) **7a** in 4 ml Toluol wurde mit 0.37 ml (335 mg, 3.64 mmol) Norbornadien sowie 6 mg AIBN versetzt und 3 Tage bei 60°C gerührt. Dann wurde die Reaktionslösung in 80 ml Methanol eingetropft. Dabei schieden sich 470 mg eines hellgelben Feststoffs ab, der nach dem GPC-Diagramm (Fig. 1) ein Gemisch von Oligomeren **16a** enthielt. Verschiedene DSC-Messungen zeigten jeweils einen Zersetzungspik im Bereich von 266–274°C. (Gef.: C, 56.90; H, 4.53; Fe, 17.3; S, 19.1. Ein dreikerniges Produkt ($\bar{n} = 3$) $C_{44}H_{42}Fe_3S_6$ (930.69) ber.: C, 56.78; H, 4.55; Fe, 18.00; S, 20.67%).

Aus der Methanol-Lösung wurden beim Einengen 510 mg eines gelb-orangen Öls erhalten, das nach dem GPC-Diagramm Oligomere **16a** mit niedrigerer Molekülmasse enthielt als der gelbe Feststoff.

Dank

Die beschriebenen Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Den Chemischen Betrieben Pluto GmbH, Herne 2, danken wir für die Überlassung von Ferrocen.

Literatur

- 1 T.J. Kealey und P.L. Pauson, *Nature* (London), 168 (1951) 1039.
- 2 S.A. Miller, J.A. Tebboth und J.F. Tremaine, *J. Chem. Soc.*, (1952) 632.
- 3 Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Auflage, Band 41. Eisen-Organische Verbindungen, Teil A, Ferrocen, 6, Springer-Verlag, Berlin, 1977, S. 183–186.
- 4 G.R. Knox und P.L. Pauson, *J. Chem. Soc.*, (1958) 692.
- 5 A.N. Nesmeyanov, E.G. Perevalova, S.S. Churanov und O.A. Nesmeyanova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 119 (1958) 949; idem, *Proc. Acad. Sci. USSR, Chem. Sect.*, 119 (1958) 281; *C.A.*, 52 (1958) 17225b.
- 6 G.R. Knox, I.G. Morrison und P.L. Pauson, *J. Chem. Soc. (C)*, (1967) 1842.
- 7 M. Sato, I. Motoyama und K. Hata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 43 (1970) 2213.
- 8 M.D. Rausch, *J. Org. Chem.*, 26 (1961) 3579.
- 9 M. Herberhold und P. Leitner, *J. Organomet. Chem.*, 336 (1987) 153.
- 10 A. Davison und J.C. Smart, *J. Organomet. Chem.*, 19 (1969) P7.

- 11 J.J. Bishop, A. Davison, M.L. Katcher, D.W. Lichtenberg, R.E. Merrill und J.C. Smart, *J. Organomet. Chem.*, 27 (1971) 241.
- 12 M. Herberhold, P. Leitner und U. Thewalt, *Z. Naturforsch. B*, 45 (1990) 1503.
- 13 M. Herberhold, O. Nuyken und Th. Pöhlmann, *J. Organomet. Chem.*, 405 (1991) 217.
- 14 E.G. Perevalova, T.V. Baukova, M.M. Sazonenko und K.I. Grandberg, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1985) 1873; idem, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, 34 (1985) 1722; *C.A.*, 105 (1985) 97597x.
- 15 O. Nuyken, V. Burkhardt, Th. Pöhlmann und M. Herberhold, *Makromol. Chemie, Macromol. Symp.*, im Druck.
- 16 B. McCulloch, D.L. Ward, J.D. Woollins und C.H. Brubaker, Jr., *Organometallics*, 4 (1985) 1425.
- 17 E.W. Abel, N.J. Long, K.G. Orrell, A.G. Osborne, V. Sik, P.A. Bates und M.B. Hursthouse, *J. Organomet. Chem.*, 367 (1989) 275.
- 18 E.W. Abel, N.J. Long, K.G. Orrell, A.G. Osborne und V. Sik, *J. Organomet. Chem.*, 378 (1989) 473.
- 19 E.W. Abel, N.J. Long, K.G. Orrell, A.G. Osborne, V. Sik, P.A. Bates und M.B. Hursthouse, *J. Organomet. Chem.*, 383 (1990) 253; vgl. auch dieselben, *J. Organomet. Chem.*, 394 (1990) 455.
- 20 N.S. Nametkin, V.D. Tyurin, S.A. Sleptsova, A.M. Krapivin und A. Ya. Sideridu, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1982) 955; idem, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, 31 (1982) 848; *C.A.*, 97 (1982) 110 145m.
- 21 J.C.W. Chien, R.D. Gooding und C.P. Lillya, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, 49 (1983) 107; *C.A.*, 100 (1984) 149187g.
- 22 O. Nuyken und Th. Völkel, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 11 (1990) 365; idem, *Makromol. Chem.*, 191 (1990) 2465.
- 23 O. Nuyken, Th. Pöhlmann und Th. Völkel, *Makromol. Chem.*, im Druck.
- 24 M. Herberhold, P. Leitner, C. Dörnhöfer und J. Ott-Lastic, *J. Organomet. Chem.*, 377 (1989) 281.
- 25 F.L. Hedberg und H. Rosenberg, *Tetrahedron Lett.*, (1969) 4011; vgl. F.D. Popp und E.B. Moynahan, *J. Org. Chem.*, 34 (1969) 454.
- 26 M.D. Rausch und D.J. Ciappenelli, *J. Organomet. Chem.*, 10 (1967) 127.
- 27 R. Broussier, A. Abdulla und B. Gautheron, *J. Organomet. Chem.*, 332 (1987) 165.