

JOM 23668

## 1,3-Dioxa-[3]ferrocenophane

Max Herberhold und Hans-Dieter Brendel

*Anorganisch-chemisches Laboratorium der Universität Bayreuth, Postfach 10 12 51, D-95440 Bayreuth (Deutschland)*

(Eingegangen den 4. März 1993)

**Abstract**

The reaction of 1,1'-ferrocenediol,  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{OH})_2$ , with dihalides ( $\text{E}'\text{Cl}_2$ ) in the presence of triethylamine has been used to synthesize the 1,3-dioxa-[3]ferrocenophanes,  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{O})_2\text{E}'$  ( $\text{E}' = \text{P}^t\text{Bu}, \text{As}^t\text{Bu}, \text{Sb}^t\text{Bu}, \text{BPh}$ ). Starting from triphosgene,  $(\text{Cl}_3\text{CO})_2\text{CO}$ , as a precursor of phosgene ( $\text{COCl}_2$ ), the analogous 1,3-dichalcogena-[3]ferrocenophan-2-ones  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{O})_2\text{CO}$  and  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{S})_2\text{CO}$  were obtained. All new compounds were characterized by their  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra as well as their mass spectra.

**Zusammenfassung**

Durch Umsetzung von 1,1'-Ferrocenediol,  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{OH})_2$ , mit Dihalogeniden ( $\text{E}'\text{Cl}_2$ ) in Gegenwart von Triethylamin wurden 1,3-Dioxa-[3]ferrocenophane,  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{O})_2\text{E}'$  ( $\text{E}' = \text{P}^t\text{Bu}, \text{As}^t\text{Bu}, \text{Sb}^t\text{Bu}, \text{BPh}$ ), synthetisiert. Ausgehend von Triphosgen,  $(\text{Cl}_3\text{CO})_2\text{CO}$ , als Vorstufe von Phosgen ( $\text{COCl}_2$ ) wurden die analogen 1,3-Dichalkogena-[3]ferrocenophan-2-one  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{O})_2\text{CO}$  und  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{S})_2\text{CO}$  erhalten. Alle neuen Verbindungen wurden anhand ihrer  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren sowie ihrer Massenspektren charakterisiert.

**1. Einleitung**

Seit der Entdeckung [1] des 1,2,3-Trithia-[3]ferrocenophans (1) sind zahlreiche [3]ferrocenophane mit Chalkogenen ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) als Brückengliedern beschrieben worden [2]. So sind alle neun möglichen 1,2,3-Trichalkogena-[3]ferrocenophane,  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{E})_2\text{E}'$  (2) ( $\text{E}$  und  $\text{E}' = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ), bekannt [6,7].

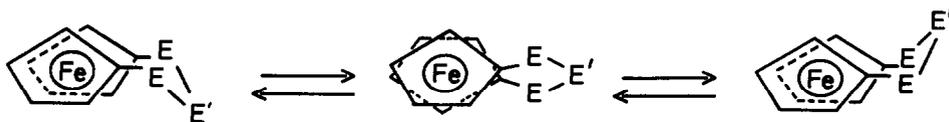
Zwei Ansichten von  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{S})_2\text{S}$  (1)

Die [3]ferrocenophane des Typs  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{E})_2\text{E}'$  (2) ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) sind im Prinzip nicht-starre Moleküle, und mit Hilfe der temperaturabhängigen  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren läßt sich in günstigen Fällen eine gehin-

derte intramolekulare Bewegung in Lösung nachweisen [7–10]. Diese wird meist vereinfachend als Umklappen der dreigliedrigen Brücke interpretiert; nach Berechnungen an den 1,2,3-Trichalkogena-[3]ferrocenophanen ist jedoch anzunehmen, daß im Übergangszustand eine gestaffelte Konformation der Cyclopentadienylringe durchlaufen wird [7], die energetisch günstiger ist als ein Übergangszustand, in dem die  $\text{EE}'\text{E}$ -Brücke mit dem Eisenatom koplanar wird.

Bei den 1,2,3-Trichalkogena-[3]ferrocenophanen  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{E})_2\text{E}'$  (2) ( $\text{E} = \text{E}' = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) nimmt die Aktivierungsbarriere der intramolekularen "Brückeninversions"-Umlagerung mit zunehmender Größe des Chalkogens ab ( $\Delta G^\ddagger(298\text{ K}) = 80.4 \pm 0.2$  [8],  $67.2 \pm 0.1$  [8] und  $51.8 \pm 0.2$   $\text{kJ mol}^{-1}$  [7] für  $\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) [7]. Besonders leicht verläuft die Umlagerung bei den 1,3-Dichalkogena-[3]ferrocenophanen,  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{E})_2\text{CH}_2$ ; die Aktivierungsschwelle konnte nur für  $\text{E} = \text{S}$  ermittelt werden ( $\Delta G^\ddagger(298\text{ K}) = 47.90 \pm 0.23$   $\text{kJ mol}^{-1}$  [9]). Aus den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren ergibt sich, daß die Fluktuation der dreigliedrigen Brücke bei den Komplexen  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{E})_2\text{E}'$  (2) mit  $\text{E}' = \text{CH}_2, \text{SiMe}_2$

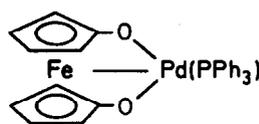
Correspondence to: Prof. Dr. M. Herberhold.



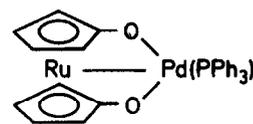
$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{E})_2\text{E}'$  (**2**) (E = S, Se, Te)  
 (E' = S, Se, Te [6,7];  $\text{CH}_2$  [6,9,10,11];  $\text{SiMe}_2$  und  $\text{SnMe}_2$  [3,10,11];  $\text{P}^t\text{Bu}$ ,  $\text{As}^t\text{Bu}$ ,  $\text{Sb}^t\text{Bu}$  [3];  
 $\text{Rh}(\text{L})\text{Cp}^*$  (L =  $\text{PMe}_3$ ) [12];  $\text{Ir}(\text{L})\text{Cp}^*$  (L =  $\text{PMe}_3$ ,  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{CN}^t\text{Bu}$ ) [12])

und  $\text{SnMe}_2$  bei Raumtemperatur (und darunter) bezüglich der NMR-Zeitskala rasch abläuft. Dagegen zeigen die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren für die neun möglichen Verbindungen mit tert-Butylphospha-, tert-Butylarsa- und tert-Butylstiba-Gruppe in der mittleren Brückenposition, daß bei Raumtemperatur in Lösung vorwiegend eine starre Grenzstruktur mit abgewinkelter Brücke vorliegen muß [3]. Dasselbe gilt für die heterobimetallischen [3]Ferrocenophane des Typs  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{E})_2\text{E}'$  (**2**), die Rhodium oder Iridium in der mittleren Brückenposition enthalten [12].

Im Hinblick auf die Fülle von Untersuchungen, die über 1,3-Dithia-, 1,3-Diselena- und neuerdings 1,3-Ditellura-[3]ferrocenophane [3,6,7,12] durchgeführt wurden, ist es überraschend, daß über 1,3-Dioxa-[3]ferrocenophane wenig bekannt ist. In der Literatur findet sich nur der Palladiumkomplex **3**.



$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{O})_2\text{Pd}(\text{PPh}_3)$   
**(3)** [13]



$\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_4\text{O})_2\text{Pd}(\text{PPh}_3)$   
**(3a)** [13]

Für das isomorphe [3]Ruthenocenophan **3a** kann aufgrund der Röntgenstrukturanalyse eine Ru-Pd-Bindung (269,2(1) pm) angenommen werden [13].

Im folgenden berichten wir über die ersten 1,3-ioxo-[3]ferrocenophane, die Hauptgruppenelemente in der mittleren Brückenposition enthalten.

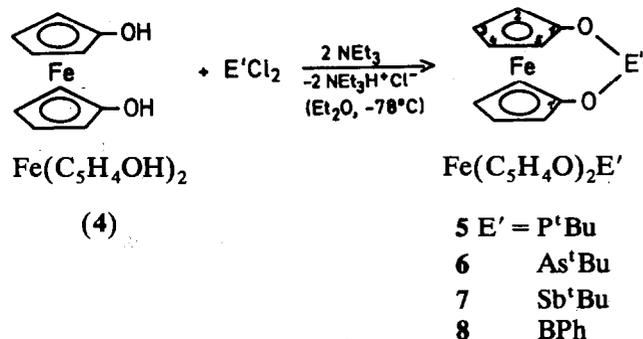
TABELLE 1. NMR-Daten <sup>a</sup> der 1,3-Dioxa-[3]ferrocenophane (in  $\text{CDCl}_3$ , Raumtemperatur)

[3]Ferrocenophan $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{O})_2\text{E}'$	$^1\text{H}$ -NMR		$^{13}\text{C}$ -NMR			Sonstige
	Cyclop. Ringe	E'	$\delta$ ( $\text{C}^1$ )	$\delta$ ( $\text{C}^2$ - $\text{C}^5$ )	E'	
(5)	3.87m (2H) 3.97m (2H) 4.25m (4H)	1.10d (9H) [12.3]	112.6	60.5d [8.2] 64.7 65.0 66.3	33.4d [18.0] 23.0d [15.8]	$^{13}\text{P}$ : 200.1
(6)	3.82m (2H) 3.90m (2H) 4.03m (2H) 4.21m (2H)	1.22s (9H)	116.7	59.8 64.9 65.1 65.2	41.6 23.6	
(7)	3.76m (4H) 3.90m (4H)	1.31s (9H)	130.9	62.2 60.1	39.5 28.6	
(8)	4.00br (4H) 4.23br (4H)	7.40m (3H) 7.95m (2H)	114.3	62.7 64.4	134.7 131.5 127.7	$^{11}\text{B}$ : 29.6
(9)	4.17m (4H) 4.27m (4H)		111.4	62.7 69.0	151.5	

<sup>a</sup> Chemische Verschiebungen  $\delta(^1\text{H})$  und  $\delta(^{13}\text{C})$  in ppm sowie Kopplungskonstanten [ $^3J(\text{P},\text{H})$ ] bzw. [ $^nJ(\text{P},\text{C})$ ] in Hz.

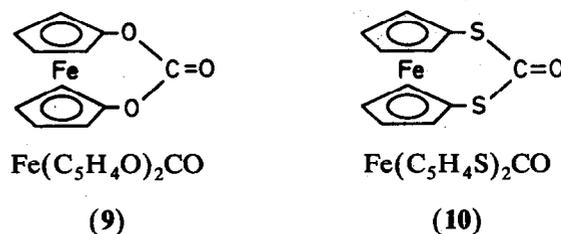
## 2. Ergebnisse und Diskussion

Bei der Umsetzung des hellgelben 1,1'-Ferrocendiols (4) mit Elementdichloriden  $E'Cl_2$  in Gegenwart von Triethylamin wurden die 1,3-Dioxa-[3]ferrocenophane 5–8 erhalten:



Die Produkte 5–8 sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich und auch thermisch wenig belastbar; 7 und 8 ließen sich nur unterhalb 0°C einige Zeit am Leben halten. Bei der Zersetzung in Gegenwart von Luft entstehen unter anderem 2,4-Cyclopentadienon und dessen Dimere [14] sowie ein dunkelbrauner  $Fe^{III}$ -haltiger Schlamm. Etwas beständiger ist 1,3-Dioxa-[3]ferrocenophan-2-on ("Ferrocenylencarbonat", 9), das aus 4 und "Triphosgen",  $(Cl_3CO)_2CO$ , erhalten

wurde. In ähnlicher Weise entstand 1,3-Dithia-[3]ferrocenophan-2-on ("Ferrocenylendithiocarbonat", 10).



Die Zusammensetzung der Ferrocenophane 5–10 ergibt sich aus den EI-Massenspektren, die in allen Fällen das Molekülion als Basispeak enthalten. Bei 5–7 ist die Abspaltung des Butylrestes ( $-C_4H_9$ ,  $m/e$  57), bei 5 und 6 auch die Freisetzung von Isobuten ( $-C_4H_8$ ,  $m/e$  58) deutlich zu erkennen.

Die  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-spektroskopischen Daten von 5–9 sind in Tabelle 1 angegeben. Bei 5 und 6 werden bei Raumtemperatur im Bereich der Cyclopentadienyl-Absorptionen die Muster von  $[ABCD]_2$ -Spinsystemen beobachtet, die eine starre Struktur anzeigen; bei abgewinkelter Brücke sind die vier Ringprotonen und die vier unsubstituierten Ringkohlenstoffe jeweils verschieden. Dagegen tritt bei der 2-Stiba-Verbindung 7 das Muster des  $[[AB]_2]_2$  Spinsystems auf, das auch bei tiefer Temperatur (bis  $-90^\circ C$  in  $CD_2Cl_2$ -Lösung) erhalten bleibt.

TABELLE 2. NMR-Daten <sup>a</sup> der 1,3-Dichalkogena-2-tert.butylphospha-[3]ferrocenophane (in  $C_6D_6$ , Raumtemperatur)

[3]Ferrocenophan $Fe(C_5H_4E)_2P^tBu$	$^1H$ -NMR		$^{13}C$ -NMR			
	Cyclop. Ringe	$^tBu$ [ $^3J(P,H)$ ]	Cyclopentadienyl-Ringe		tert-Butyl	
			$\delta(C^1)$	$\delta(C^2-C^5)$	$\delta(CMe_3)$ [ $^1J(P,C)$ ]	$\delta(CH_3)$ [ $^2J(P,C)$ ]
	3.69m (2H) 3.81m (2H) 4.21m (2H) 4.27m (2H)	1.15d [12.4]	113.1s	61.0 [8.2] 65.2 65.4 66.7	33.6 [18.0]	23.1 [16.4]
	3.95m (2H) 4.17m (4H) 4.24m (2H)	1.46d [11.6]	82.7d [9.0]	68.7d [1.7] 70.3 71.7d [4.5] 75.5d [1.7]	34.6 [27.7]	29.3 [13.0]
	3.95m (2H) 4.16m (2H) 4.20m (2H) 4.22m (2H)	1.44d [11.6]	78.1d [9.6]	69.1d [1.7] 70.0 72.9d [3.4] 76.0d [1.7]	35.4 [34.5]	30.7 [13.0]
	3.91m (2H) 3.96m (2H) 4.12m (2H) 4.17m (2H)	1.40d [11.7]	60.7d [12.8]	70.5 70.6d [1.6] 77.7 79.4	35.5 [39.8]	32.8 [11.9]

<sup>a</sup> Chemische Verschiebungen  $\delta(^1H)$  und  $\delta(^{13}C)$  in ppm sowie Kopplungskonstanten [ $^3J(P,H)$ ] bzw. [ $^nJ(P,C)$ ] in Hz.

Tabelle 2 enthält die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der nun vollständigen Reihe der 1,3-Dichalkogena-2-tert-butylphospha-[3]ferrocenophane  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{E})_2\text{P}^t\text{Bu}$  (E = O (5), S [15], Se [15] und Te [16]). Die Sonderstellung der 1,3-Dioxa-Verbindung 5 wird besonders an den Signalen des tert-Butyl-Substituenten deutlich. Es überrascht, daß das  $^{13}\text{C}$ -Signal des *ipso*-Kohlenstoffs  $\text{C}^1$  in 5 keine Kopplung zum Phosphor [ $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$ ] erkennen läßt.

Erwartungsgemäß entsprechen die Muster der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von 8–10 einem  $[[\text{AB}]_2]_2$ -System. Bei 9 und 10 muß das Eisenatom in der Ebene der Carbonat-bzw. Dithiocarbonat-Brücke liegen. Nach einer vorläufigen Röntgenstrukturanalyse [17] besitzt das Molekül von 10 eine (nicht kristallographische) Spiegelebene, die außer den vier Atomen der Dithiocarbonat-Brücke auch das Eisen- und die beiden an Schwefel gebundenen Kohlenstoffatome  $\text{C}^1$  und  $\text{C}^{1'}$  enthält. Die Dithiocarbonat-Brücke zieht die beiden exakt ekliptisch angeordneten Cyclopentadienylringe etwas zusammen (Verkantungswinkel *ca.*  $5^\circ$ ); die Schwefelatome weichen geringfügig (um 10 pm und 12.5 pm) aus der Ebene ihres zugehörigen Cyclopentadienylringes nach außen ab.

In Tabelle 3 sind die spektroskopischen Daten von 9 und 10 sowie die des homologen Ferrocenylentri-thiocarbonats,  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{S})_2\text{CS}^t$  (11) [18], zusammengestellt. Die beiden Pseudotriplets der Cyclopentadienylprotonen  $\text{H}^2/\text{H}^5$  und  $\text{H}^3/\text{H}^4$  liegen in 9 nahe beieinander ( $\delta(\text{H})$  4.17 und 4.27 ppm), während in den heterobimetallischen Komplexen 3 ( $\delta(\text{H})$  3.00 und 4.90 ppm) und 3a ( $\delta(\text{H})$  3.60 und 4.99 ppm) große Differenzen in den chemischen Verschiebungen auftreten, die dem Anisotropieeffekt der Metall-Metall-Bindung zugeschrieben wurden [13].

### 3. Experimenteller Teil

#### 3.1. Allgemeines

Die Versuche wurden durchwegs unter Argon in Ar-gesättigten, trockenen Lösungsmitteln durchgeführt. 1,1'-Ferrocendiol,  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{OH})_2$  (4), wurde in Anlehnung an eine Literaturvorschrift [14] aus 1,1'-Ferrocendiacetat,  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3)_2$ , erhalten. Dazu wurde 1 mmol (302 mg) Diacetat in *ca.* 10 ml Ethanol gelöst und mit 2 ml 2 N KOH-Lösung versetzt. Das schwarze Reaktionsgemisch wurde 10 min auf dem Wasserbad erwärmt, über Filterflocken filtriert und das Filtrat dann rasch in 2 ml 2N HCl-Lösung eingetroffen. Dabei bildete sich ein gelber Niederschlag von 4, der schnell nachdunkelte. Das Gemisch wurde auf *ca.*  $40^\circ\text{C}$  erwärmt, und die Lösungsmittel (Ethanol, Wasser) wurden in Hochvakuum möglichst schnell abgezogen. Der Rückstand wurde mit Diethylether extrahiert, die entstehende Lösung wurde filtriert und im Hochvakuum zur Trockne gebracht. Das zurückbleibende 1,1'-Ferrocendiol (4) sollte hellgelb sein; falls die Farbe braun ist, muß erneut mit Ether extrahiert und filtriert werden.

Die Dichloride  $^t\text{BuPCl}_2$  [19],  $^t\text{BuAsCl}_2$  [20],  $^t\text{BuSbCl}_2$  [21] und  $\text{PhBCl}_2$  [22] wurden nach den angegebenen Vorschriften erhalten. Als Vorstufe von Phosgen wurde das im Handel (Merck) erhältliche "Triphosgen" (Bis(trichlormethyl)carbonat) eingesetzt.

Spektroskopische Messungen:  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR: Bruker AC 300;  $^{11}\text{B}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR: Jeol FX 90 Q; EI-MS: Finnigan MAT 8500.

#### 3.2. Darstellung der 1,3-Dioxa-[3]ferrocenophane

Allgemeine Vorschrift: Eine frisch bereitete Lösung von 0,5 mmol (109 mg) 1,1'-Ferrocendiol (4) in 20 ml

TABELLE 3. Charakterisierung von 1,1'-Ferrocenylencarbonat und -thiocarbonaten ( $\text{CDCl}_3$ , Raumtemperatur)

[3]Ferrocenophan	$^1\text{H}$ -NMR Cyclop. Ringe	$^{13}\text{C}$ -NMR			IR (KBr) $\nu(\text{C}=\text{O})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	EI-MS ( $\text{M}^+$ )
		$\delta(\text{C}^1)$	$\delta(\text{C}^2-\text{C}^5)$	$\delta(\text{CO})$		
 (9) Fe	4.17 vt 4.27 vt	111.4	62.7 69.9	151.5	1761	244 (100%)
 (10) Fe	4.21 vt 4.53 vt	100.0	73.6 75.7	209.6	1614	276 (100%)
 (11 <sup>a</sup> ) Fe	4.36 vt 4.54 vt				(975 $\nu(\text{C}=\text{S})$ )	292 (100%)

<sup>a</sup> Ref. 18.

Diethylether wird mit 1 mmol (101 mg, 0,138 ml) Triethylamin versetzt und auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Dann wird eine Lösung von 0,5 mmol des jeweiligen Dichlorids in 5 ml Ether im Laufe einiger Minuten zugetropft und eine Stunde bei  $-78^{\circ}\text{C}$  gerührt. Das Kühlbad wird entfernt, so daß sich die Reaktionslösung (über Nacht) auf Raumtemperatur erwärmen kann; dabei fällt  $[\text{NEt}_3\text{H}]\text{Cl}$  als feiner Niederschlag aus. Die überstehende Lösung wird dekantiert, der Niederschlag wird zweimal mit 5 ml Diethylether ausgewaschen, und die vereinigten Ether-Lösungen werden im Hochvakuum zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird aus Diethylether bei  $-78^{\circ}\text{C}$  umkristallisiert.

1,3-Dioxa-2-<sup>t</sup>butylphospha-[3]ferrocenophan,  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{O})_2\text{P}^t\text{Bu}$  (5): gelbe, luftempfindliche Kristallnadeln, Ausb. 123 mg (81%).

EI-MS:  $m/e$  304 (100%,  $\text{M}^+$ ); 248 (60%,  $\text{M}^+-\text{C}_4\text{H}_8$ ); 247 (74%,  $\text{M}^+-\text{C}_4\text{H}_9$ ); 167 (38%,  $\text{M}^+-\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}_4\text{H}_4\text{CO}$ ); 57 (82%,  $\text{C}_4\text{H}_9^+$ ).

1,3-Dioxa-2-<sup>t</sup>butylarsa-[3]ferrocenophan,  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{O})_2\text{As}^t\text{Bu}$  (6): gelbe, luftempfindliche Kristalle, Ausb. 160 mg (92%).

EI-MS:  $m/e$  348 (88%,  $\text{M}^+$ ); 292 (13%,  $\text{M}^+-\text{C}_4\text{H}_8$ ); 291 (25%,  $\text{M}^+-\text{C}_4\text{H}_9$ ); 57 (100%,  $\text{C}_4\text{H}_9^+$ ).

1,3-Dioxa-2-<sup>t</sup>butylstiba-[3]ferrocenophan,  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{O})_2\text{Sb}^t\text{Bu}$  (7): oranges, licht- und luftempfindliches Pulver, Ausb. 45 mg (23%).

EI-MS:  $m/e$  394 (100%,  $\text{M}^+$ ); 337 (80%,  $\text{M}^+-\text{C}_4\text{H}_9$ ).

1,3-Dioxa-2-phenylbora-[3]ferrocenophan,  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{O})_2\text{BPh}$  (8): gelbe Kristalle, sehr luftempfindlich, Ausb. 109 mg (72%).

EI-MS:  $m/e$  = 304 (100%,  $\text{M}^+$ ).

1,3-Dioxa-[3]ferrocenophan-2-on,  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{O})_2\text{CO}$  (9): gelbe Kristalle, luftstabil, Zers. ab  $134^{\circ}\text{C}$ , Ausb. 76 mg (62%).

EI-MS:  $m/e$  = 244 (100%,  $\text{M}^+$ ).

### 3.3. Darstellung von 1,3-Dithia-[3]ferrocenophan-2-on, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{S})_2\text{CO}$ (10)

Zu einer Lösung von 1 mmol (406 mg)  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SLi})_2 \cdot 2\text{THF}$  in 20 ml THF wurde bei  $-78^{\circ}\text{C}$  eine Lösung von 0,33 mmol (98 mg) "Triphosgen",  $(\text{Cl}_3\text{CO})_2\text{CO}$ , in 5 ml THF tropfenweise zugegeben. Nach dem Auftauen wurde die Lösung vom Salz  $\text{LiCl}$  abdekantiert, über Filterflocken filtriert und im

Vakuum zur Trockne gebracht. Umkristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ergab hellorange gefärbte Kristalle, Zers. ab  $194^{\circ}\text{C}$ , Ausb. 224 mg (82%).

EI-MS:  $m/e$  = 276 (68%,  $\text{M}^+$ ); 248 (100%,  $\text{M}^+-\text{CO}$ ).

### Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für finanzielle Förderung, Herrn Prof. B. Wrackmeyer für zahlreiche Diskussionen sehr dankbar.

### Literatur

- 1 A. Davison und J.C. Smart, *J. Organomet. Chem.*, 19 (1969) P7.
- 2 Literaturangaben über einkernige [3]Ferrocenophane mit Chalkogenatomen in direkter Bindung an den Cyclopentadienylringen finden sich u.a. in Refs. 3–6.
- 3 M. Herberhold, C. Dörnhöfer, A. Scholz und G.-X. Jin, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, 64 (1992) 161.
- 4 M. Herberhold, C. Dörnhöfer, H.I. Hayen und B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.*, 355 (1990) 325.
- 5 M. Herberhold, M. Schrepfermann und A.L. Rheingold, *J. Organomet. Chem.*, 394 (1990) 113.
- 6 M. Herberhold und P. Leitner, *J. Organomet. Chem.*, 411 (1991) 233.
- 7 E.W. Abel, K.G. Orrell, A.G. Osborne, V. Šik und W. Guoxiong, *J. Organomet. Chem.*, 411 (1991) 239.
- 8 E.W. Abel, M. Booth und K.G. Orrell, *J. Organomet. Chem.*, 208 (1981) 213.
- 9 E.W. Abel, M. Booth, C.A. Brown, K.G. Orrell und R.L. Woodford, *J. Organomet. Chem.*, 214 (1981) 93.
- 10 A. Davison und J.C. Smart, *J. Organomet. Chem.*, 174 (1979) 321.
- 11 A.G. Osborne, R.E. Hollands, R.F. Bryan und S. Lockhart, *J. Organomet. Chem.*, 226 (1982) 129.
- 12 M. Herberhold, G.-X. Jin, A.L. Rheingold und F. Sheats, *Z. Naturforsch.*, 47b (1992) 1091.
- 13 S. Akabori, T. Kumagai, T. Shirahige, S. Sato, K. Kawazoe, C. Tamura und M. Sato, *Organometallics*, 6 (1987) 2105.
- 14 A.N. Nesmeyanow, W.A. Ssasonowa und V.N. Drosd, *Chem. Ber.*, 93 (1960) 2717.
- 15 C. Dörnhöfer, *Dissertation*, Universität Bayreuth, 1991.
- 16 A. Scholz, Universität Bayreuth, unveröffentlichte Arbeiten.
- 17 W. Milius, Universität Bayreuth, persönliche Mitteilung.
- 18 M. Sato und S. Akabori, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 58 (1985) 1615.
- 19 O.J. Scherer und G. Schieder, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 4184.
- 20 A. Tzschach und W. Deylig, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 336 (1965) 336.
- 21 H.J. Breunig und W. Kanig, *Chem.-Ztg.*, 102 (1978) 263.
- 22 H. Nöth und H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.*, 11 (1968) 399.