

Neue Derivate des Ferrocenols und 1,1'-Ferrocendiols

Max Herberhold *, Hans-Dieter Brendel, Albrecht Hofmann, Barbara Hofmann,
Wolfgang Milius

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Postfach 10 12 51, D-95440, Bayreuth, Germany

Received 13 October 1997

Abstract

Starting from the alcohols ferrocenol ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_4\text{-OH})$, Fc-OH) and 1,1'-ferrocenediol ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{-OH})_2$, $\text{fc}(\text{OH})_2$), a series of new ferrocene derivatives has been prepared, in which oxygen is directly connected with the ferrocene unit. The reactions with organoelement chlorides such as Me_3SnCl , ${}^t\text{BuPCl}_2$, ${}^t\text{Bu}_2\text{PCl}$ and ${}^t\text{Bu}_2\text{AsCl}$ lead to complexes containing the heteronuclear groups O–Sn, O–P, and O–As, respectively. The analogous trimethylsiloxy derivatives, Fc-OSiMe_3 and $\text{fc}(\text{OSiMe}_3)_2$, are obtained by the reaction of the lithiated ferrocenes, FcLi or fcLi_2 , with bis(trimethylsilyl)peroxide, $\text{Me}_3\text{Si-OO-SiMe}_3$. The monofunctional ferrocenol reacts with carboxylic acid chlorides to give di- or trinuclear ferrocenol esters depending on the structure of the acid chloride. The corresponding reactions of the bifunctional 1,1'-ferrocenediol lead to either mononuclear $[n]$ ferrocenophanes, or dinuclear $[n,n]$ ferrocenophanes depending on the nature of the acid chloride. The new compounds were characterized by their ${}^1\text{H}$ - and ${}^{13}\text{C}$ -NMR spectra as well as their mass spectra. The molecular structures of diferrocenyl phthalate, $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{Fc})_2$ and of the [6]ferrocenophane $\text{fcO}_2[(\text{CO})_2o\text{C}_6\text{H}_4]$ were determined by single crystal X-ray structure analyses. © 1998 Elsevier Science S.A. All rights reserved.

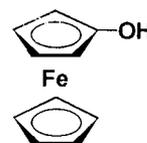
Zusammenfassung

Ausgehend von den Alkoholen Ferrocenol ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_4\text{-OH})$, Fc-OH) und 1,1'-Ferrocenediol ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{-OH})_2$, $\text{fc}(\text{OH})_2$) wurde eine Reihe neuer Ferrocen-Derivate dargestellt, in denen Sauerstoff direkt an die Ferrocen-Einheit gebunden ist. Die Umsetzung mit Organoelementchloriden, wie Me_3SnCl , ${}^t\text{BuPCl}_2$, ${}^t\text{Bu}_2\text{PCl}$ und ${}^t\text{Bu}_2\text{AsCl}$ führt zu Komplexen mit den heteronuklearen Gruppierungen O–Sn, O–P bzw. O–As. Die analogen Trimethylsiloxy-Derivate, FcOSiMe_3 und $\text{fc}(\text{OSiMe}_3)_2$, werden bei der Reaktion der lithiierten Ferrocene, FcLi bzw. fcLi_2 , mit Bis(trimethylsilyl)peroxid, $\text{Me}_3\text{Si-OO-SiMe}_3$, erhalten. Ferrocenol reagiert mit Carbonsäurechloriden — in Abhängigkeit von der Struktur des verwendeten Säurechlorids — zu zwei- oder dreikernigen Ferrocenolestern. Die entsprechenden Umsetzungen des 1,1'-Ferrocendiols führen — je nach Art des Säurechlorids — zu einkernigen $[n]$ Ferrocenophanen oder zweikernigen $[n,n]$ Ferrocenophanen. Die neuen Verbindungen wurden anhand ihrer ${}^1\text{H}$ und ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren sowie ihrer Massenspektren charakterisiert. Die Molekülstrukturen des Diferrocenylphthalats, $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{Fc})_2$ und des [6]Ferrocenophans $\text{fcO}_2[(\text{CO})_2o\text{C}_6\text{H}_4]$ konnten mit Hilfe von Einkristall-Röntgenstrukturanalysen bestimmt werden.

Keywords: Ferrocenol; 1,1'-ferrocenediol; Ferrocenophanes; NMR spectra; X-ray structure analysis

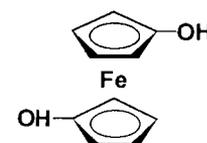
1. Einleitung

Obwohl die beiden Alkohole Ferrocenol **1** und 1,1'-Ferrocenediol **2** durch die Arbeiten von Nesmeyanov et al. [1–3] schon seit 1959–60 zur Verfügung stehen, wurde bisher nur eine begrenzte Anzahl von Derivaten des Typs **3** bzw. **4** beschrieben (Tabelle 1).



Fc-OH [1–3]

1



$\text{fc}(\text{OH})_2$ [2, 3]

2

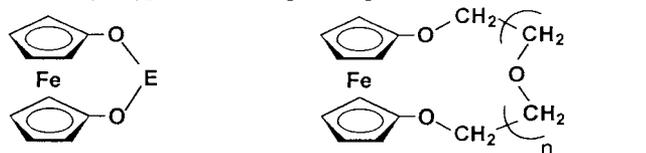
* Corresponding author. Fax: +49 921 552157.

Tabelle 1
Bisher bekannte Derivate des Ferrocenols und 1,1'-Ferrocendiols

<p>Fc-OR (3)</p>	<p>fc(OR)₂ (4)</p>
R = CH ₃ [1,3] C ₂ H ₅ [4] CH ₂ CH=CH ₂ [2,3] CH ₂ COOH [2,3] CH(CH ₂) ₄ O [5] (2-tetrahydropyranyl) phenyl [7,8] 4-bromphenyl [8] 2-biphenyl [8] 2-naphthyl [8]	R = CH ₃ [2,3,6] C ₂ H ₅ [4] CH ₂ COOH [2,3] [CH ₂ CH ₂ O] _n CH ₃ [6] <i>n</i> = 0, 1, 2, 3 phenyl [7]
R = C(O)CH ₃ [1–3,7,9,10] C(O)C ₂ H ₅ [1,3,10] C(O)CH=CHCH ₃ [10] C(O)CH=CHC ₆ H ₅ [10] C(O)C ₆ H ₅ [1–3,9,10] C(O)(C ₆ H ₄ -Z) [10] Z = <i>o</i> -Cl, <i>o</i> -NO ₂ <i>p</i> -Cl, <i>p</i> -NO ₂ , <i>p</i> -CH ₃ C(O) <i>p</i> -CH ₃ , <i>p</i> -OCH ₃ SO ₂ C ₆ H ₅ [1,3]	R = C(O)CH ₃ [2,3] C(O)C ₆ H ₅ [2,3]

Neben einfachen aliphatischen [1–4] und aromatischen [7,8] Ferrocenylethern sind vor allem Ferrocenylester [1–3,9,10] bekannt; die Acetate Fc–OAc [1–3] und fc(OAc)₂ [2,3] können als lagerfähige Vorstufen der oxidationsempfindlichen Alkohole **1** und **2** dienen.

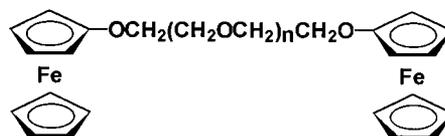
Cyclische Ferrocen-Derivate wie die 1,3-Dioxo- [3]ferrocenophane **5** und die Kronenether **6** lassen sich ausgehend von fc(OH)₂ (**2**) oder dem entsprechenden Salz fc(OK)₂ darstellen [12–14].



E = P ^t Bu (5a) [11]	<i>n</i> = 0 [13]
As ^t Bu (5b) [11]	1, 2, 3, 4 [13, vgl. 14]
Sb ^t Bu [11]	
C = O (5c) [11]	
BPh [11]	
Pd(PPh ₃) [12]	

Es fällt jedoch auf, daß außer den Oligoethylenglykol-Derivaten **7** keine Verbindungen beschrieben wurden,

die mehr als einen Ferrocen-Baustein umfassen. Diferrocenylether, Fc–O–Fc, und Diferrocenylperoxid, Fc–OO–Fc, sind bisher nicht bekannt [15].

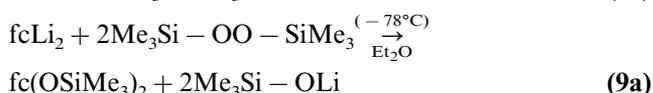
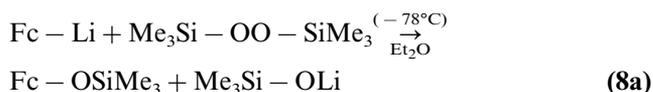


Wir benötigen im Zusammenhang mit Untersuchungen über mehrkernige Ferrocenderivate, die S, Se oder Te in der Brücke enthalten [16,17], Vergleichsverbindungen mit Sauerstoff. Im folgenden wird beschrieben, wie solche Komplexe aus **1** oder **2** und geeigneten Halogeniden in Gegenwart von Triethylamin zugänglich sind.

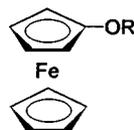
2. Synthesen

2.1. Ferrocen-Derivate mit Heterosubstituenten

Zur Darstellung der Trimethylsilylether Fc–OSiMe₃ (**8a**) und fc(OSiMe₃)₂ (**9a**) wurden die Lithioferrocene Fc–Li und fcLi₂ in Etherlösung mit Bis(trimethylsilyl)peroxid umgesetzt:



1,1'-Disubstituierte Trialkylsiloxy-Derivate können auch durch Umsetzung der entsprechenden Trialkylsiloxy-cyclopentadienyl-lithium-Verbindungen mit Eisen(II)-chlorid dargestellt werden [18]; **9a** läßt sich auf diesem Wege allerdings nicht erhalten. In der Regel wurden in der vorliegenden Arbeit Fc–OH (**1**) und fc(OH)₂ (**2**) als Edukte verwendet. Mit Trimethylchlorstannan, Me₃SnCl, ließ sich **1** in mäßigen Ausbeuten (30%) in gelbes Fc–OSnMe₃ (**8b**) umwandeln. Der Komplex **8b** ist jedoch zu wenig beständig, um als Überträger von Ferrocenoxy-Gruppen eingesetzt werden zu können. Ein analoges 1,1'-Bis(trimethylstannoxy)ferrocen '**9b**' konnte nicht isoliert werden.



8b : R = SnMe₃

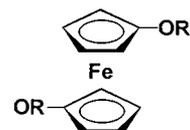


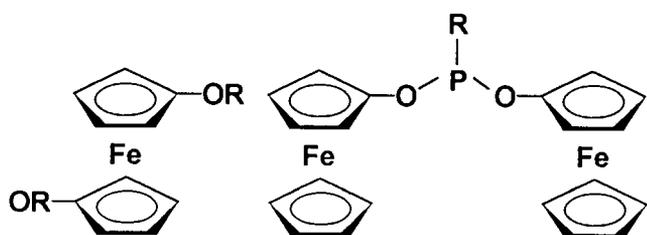
Tabelle 2

NMR-Daten^a der Ferrocen-Derivate mit Heterosubstituenten **8a,b–11a**

	Fc–OSiMe ₃ 8a	Fc–OSnMe ₃ 8b	fc(OSiMe ₃) ₂ 9a	fc(OP ^t Bu) ₂ ^{b,c} 10a	fc(OAs ^t Bu) ₂ 10b	^t BuP(OFc) ₂ ^{b,c} 11a
¹ H-NMR						
δ(Cp)	4.14 s	4.21 s				4.16 s
δ(H ² –H ⁵)	3.99 vt 3.76 vt	4.06 br 3.91 br	4.02 br 3.81 br	4.26 vt ^f 3.92 ^g	4.04 vt ^f 3.77 vt ^g	4.17 (1); 4.20 (1) ^f 3.82 vt (2) ^g
δ(Me)	0.22 s	0.18 s (58.5) ^d	0.28 s	1.08 d [12.2]	1.19 s	1.09 d [13.2]
¹³ C-NMR						
δ(Cp)	68.9	69.5				69.1
δ(C ¹)	121.2	n.b.	121.2	122.8 d [11.0]	129.7	122.8 d [11.2]
δ(C ² –C ⁵)	58.8 61.6	57.6 62.2	59.8 62.7	60.4 d [7.7] ^f 64.8 d [2.5] ^g	59.9 ^f 62.4 ^g	59.53 d [4.9] ^f 59.46 d [9.3] ^f 62.4 s ^g
δ(CH ₃)	0.19	–3.7 (390.2) ^e	0.07	22.9 d [15.4]	27.6	23.1 d [17.4]
δ(CMe ₃)				33.5 d [17.1]	39.4	34.6 d [10.0]
Hetero	δ(²⁹ Si) 20.1	δ(¹¹⁹ Sn) 138.3	δ(²⁹ Si) 20.0	δ(³¹ P) 184.3		δ(³¹ P) 183.8

^a Alle Messungen in CDCl₃ bei Raumtemperatur.^b ⁿJ(³¹P, ¹H) [Hz] in eckigen Klammern.^c ⁿJ(³¹P, ¹³C) [Hz] in eckigen Klammern.^d ²J(¹¹⁹Sn, ¹H) [Hz].^e ¹J(¹¹⁹Sn, ¹³C) [Hz].^f H²/H⁵ bzw. C²/C⁵.^g H³/H⁴ bzw. C³/C⁴.

Mit **8b** ist die Reihe der Trimethylstannylchalkogenidoferrrocene, Fc–ESnMe₃ (E = O (**8b**), S, Se, Te [19]) komplett geworden. Die Trimethylstannylsulfido-, selenido- und tellurido-Derivate, Fc–ESnMe₃ und fc(ESnMe₃)₂ (E = S, Se, Te) [20], sind als reaktive Zwischenverbindungen zur Umsetzung mit Elementchloriden (unter Bildung von Me₃SnCl) geeignet. Mit Di(tert-butyl)monochlor-phosphan und -arsan, ^tBu₂PCl bzw. ^tBu₂AsCl, reagiert fc(OH)₂ (**2**) zu den gelben Produkten **10a,b**, die bei Raumtemperatur unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit beständig sind. Die entsprechende Reaktion von **2** mit tert-Butyldichlorphosphan und -arsan, ^tBuPCl₂ bzw. ^tBuAsCl₂, führt zu den 1,3-Dioxa-[3]ferrocenophanen **5a,b** [11], während **1** zweikernige Derivate wie **11a** ergibt. Die Löslichkeit von **11a** in organischen Solvenzien ist im Vergleich zu **8a–10a** deutlich verringert.

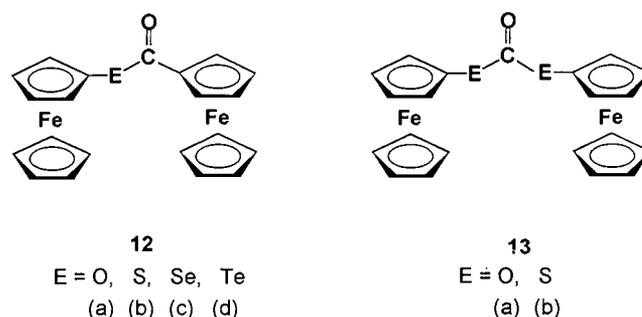
**10a** : R = P^tBu₂**10b** : R = As^tBu₂**11a** : R = ^tBu

R = Ph [21]

Die NMR-spektroskopische Charakterisierung der Komplexe **8a,b–11a** ergibt sich aus Tabelle 2.

2.2. Zwei- und dreikernige Ferrocenylester

Die Umsetzung von Ferrocenol **1** mit Ferrocencarbonsäurechlorid Fc–C(O)Cl, führt glatt zum Ester Fc–OC(O)Fc (**12a**). Durch Vergleich der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von **12a** mit denen von Di(ferrocenyl)carbonat, (Fc–O)₂C=O (**13a**), und Di(ferrocenyl)keton, Fc₂C=O (**14**) [22], lassen sich die Signale von **12a** eindeutig den Ferrocenoxy- bzw. Ferrocenyl-Resten zuordnen (Tabelle 3).

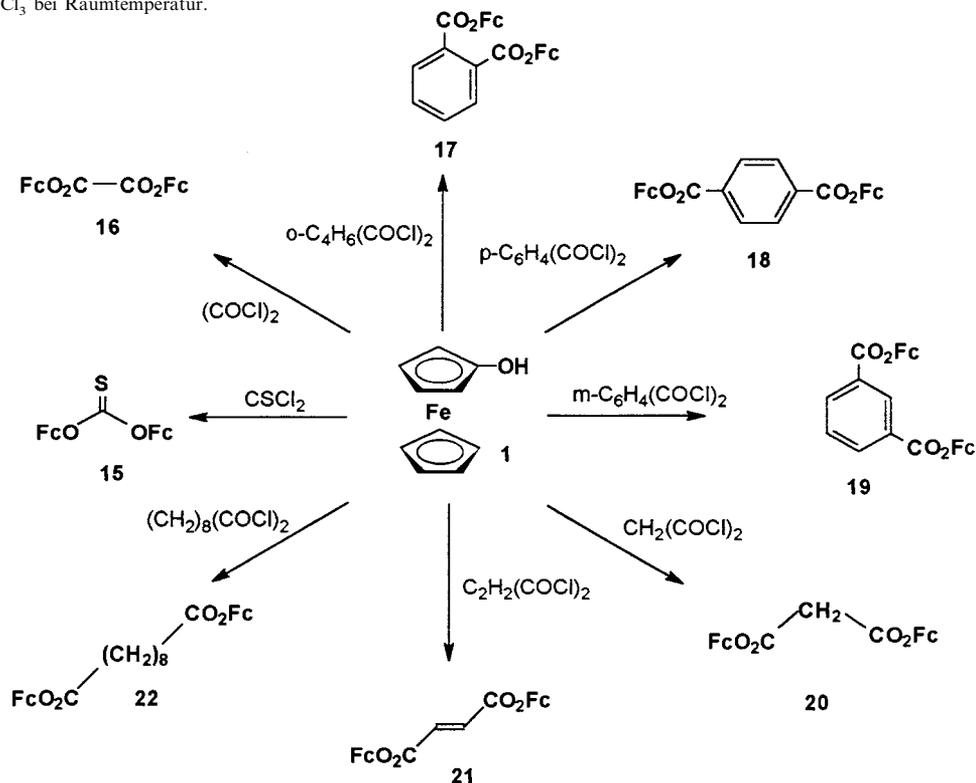


Zweikernige Ferrocenylester wie **15–22** sind problemlos aus FcOH (**1**) und Dicarbonsäuredichloriden zugänglich.

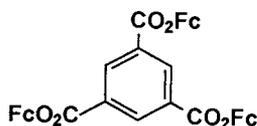
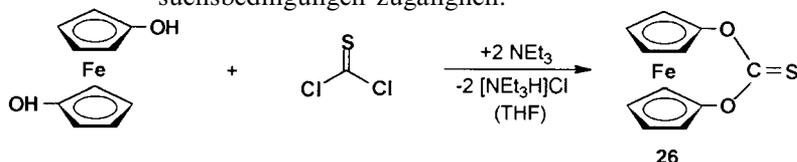
Tabelle 3
NMR-Daten^a der zweikernigen Ferrocenylkomplexe **12a,b–16** und **17–22**

	FcO–C(O)Fc 12a	FcS–C(O)Fc 12b [23]	(FcO) ₂ CO 13a	(FcS) ₂ CO 13b	Fc ₂ CO 14	(FcO) ₂ CS 15	[FcO(O)C] ₂ 16
¹ H-NMR							
FcO–δ(Cp)	4.24 s	4.23 s	4.26 s	4.17 s	4.16 s	4.30 s	4.26 s
δ(H ² –H ⁵)	4.50 vt	4.34 m	4.50 vt	4.35 vt		4.41 vt	4.61 vt
	3.97 vt	4.34 m	3.96 vt	4.14 vt		4.03 vt	4.02 vt
Fc–C(O)–δ(H ^{2'} –H ^{5'})	4.87 vt	4.85 vt			4.97 vt		
	4.44 vt	4.47 vt			4.48 vt		
¹³ C-NMR							
FcO–δ(Cp)	69.3	69.5	69.5	69.5		69.6	69.7
δ(C ¹)	116.0	72.0	117.5	82.1		119.2	116.3
δ(C ² –C ⁵)	63.2	74.2	63.3	74.5		63.7	63.6
	60.8	69.0	60.3	70.6		61.9	60.5
Fc–C(O)–δ(Cp')	69.9	70.6			69.9		
δ(C ^{1'})	73.9	78.9			80.4		
δ(C ^{2'} –C ^{5'})	71.7	71.7			71.4		
	70.4	70.0			70.6		
δ(C=O)	169.9	194.6	151.4	82.1	80.4	δ(C=S) 196.9	154.9
	<i>o</i> -C ₆ H ₄ (CO ₂ Fc) ₂ 17	<i>p</i> -C ₆ H ₄ (CO ₂ Fc) ₂ 18	<i>m</i> -C ₆ H ₄ (CO ₂ Fc) ₂ 19	CH ₂ (CO ₂ Fc) ₂ 20	C ₂ H ₂ (CO ₂ Fc) ₂ 21	(CH ₂) ₈ (CO ₂ Fc) ₂ 22	
¹ H-NMR							
δ(Cp)	4.24 s	4.26 s	4.26 s	4.23 s	4.24 s	4.19 s	
δ(H ² –H ⁵)	4.58 vt	4.59 vt	4.60 vt	4.51 vt	4.51 vt	4.40 vt	
	3.99 vt	4.02 vt	4.02 vt	4.03 vt	3.99 vt	3.92 vt	
δ(Acyl-Rest)	7.62 m	8.22 s	7.62 t	2.25 br	6.99 s	1.35 br	
	7.84 m		8.33 dd			1.66 m	
			8.83 t			2.40 t	
¹³ C-NMR							
δ(Cp)	69.4	69.4	69.4	69.8	69.5	69.2	
δ(C ¹)	116.3	116.1	116.1	114.9	115.8	116.0	
δ(C ² –C ⁵)	63.3	63.5	63.4	61.7	63.5	63.1	
	60.8	60.9	60.9	59.8	60.7	60.7	
δ(Acyl-Rest)	128.7	129.9	128.89	47.6	133.6	24.8	
	131.53	133.9	130.04			28.93	
	131.72		131.2			29.04	
			134.3			34.4	
δ(C=O)	165.4	163.9	164.0	151.2	163.1	171.9	

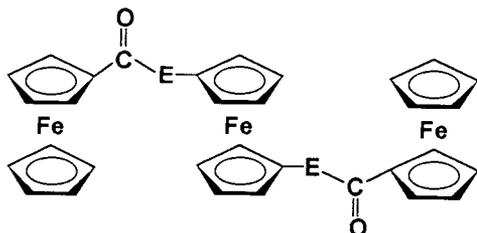
^a Alle Messungen in CDCl₃ bei Raumtemperatur.



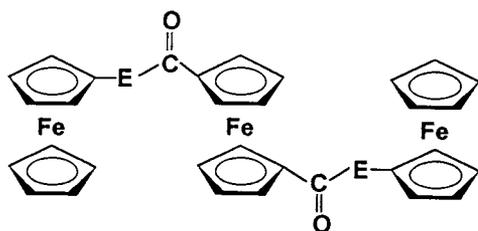
Die analoge Reaktion von Ferrocenol **1** und Trimesinsäuretrichlorid, 1,3,5-C₆H₃(COCl)₃, führt zum dreikernigen Trimesinsäure-triferrocenylester **23**.

**23****26**

Zur Ergänzung der bereits bekannten Dreikernverbindungen fc[E-C(O)Fc]₂ (E = S (**24b**), Se (**24c**), Te (**24d**)) [23] wurde das 1,1'-Ferrocendiol-Derivat **24a** aus Ferrocenoylchlorid (E = O) und 1,1'-Ferrocendiol **2** (im Molverhältnis 2:1) synthetisiert:

**24**

E = O, S, Se, Te
(a) (b) (c) (d)

**25**

E = O, S, Se
(a) (b) (c)

Komplex **24a** unterscheidet sich in seinen IR-, NMR- und Massenspektren, in seiner begrenzten Löslichkeit sowie in seiner Reaktivität nur wenig von der isomeren Verbindung **25a**, die aus 1,1'-Ferrocendicarbonsäurechlorid und Ferrocenol **1** (im Molverhältnis 1:2) zugänglich ist.

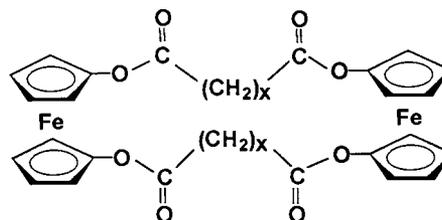
2.3. Ferrocenophane

Bei der Reaktion des bifunktionellen 1,1'-Ferrocendiols **2** mit bifunktionellen Dicarbonsäuredichloriden

können im Prinzip (einkernige) [*n*]Ferrocenophane, (zweikernige) [*n,n*]Ferrocenophane oder (vielkernige) Polymere entstehen.

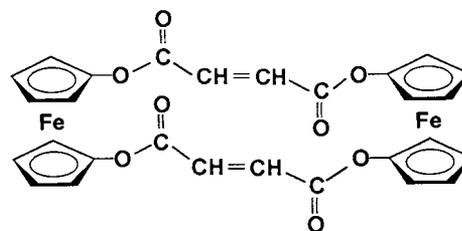
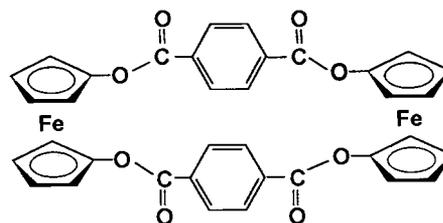
Die Umsetzung von fc(OH)₂ **2** mit Phosgen bzw. dem trimeren Vorläufer (Cl₃CO)₂C=O in Ether bei -78°C ergab das einkernige [3]Ferrocenophan **5c** ('Ferrocenylencarbonat') [11]. Das entsprechende 1,3-Dioxo-[3]ferrocenophan-2-thion, fcO₂CS (**26**), ist aus Thiophosgen, CCl₄, und **2** unter vergleichbaren Versuchsbedingungen zugänglich.

Bei der scheinbar analogen Reaktion von **2** mit Säuredichloriden wie Oxalyl-, Malonyl-, Fumaryl- und Terephthaloylchlorid wurden nur die zweikernigen [*n,n*]Ferrocenophane **27–30** isoliert (*n* = 4, 5, 6 bzw. 8):



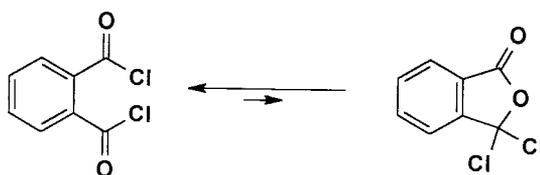
27 : x = 0

28 : x = 1

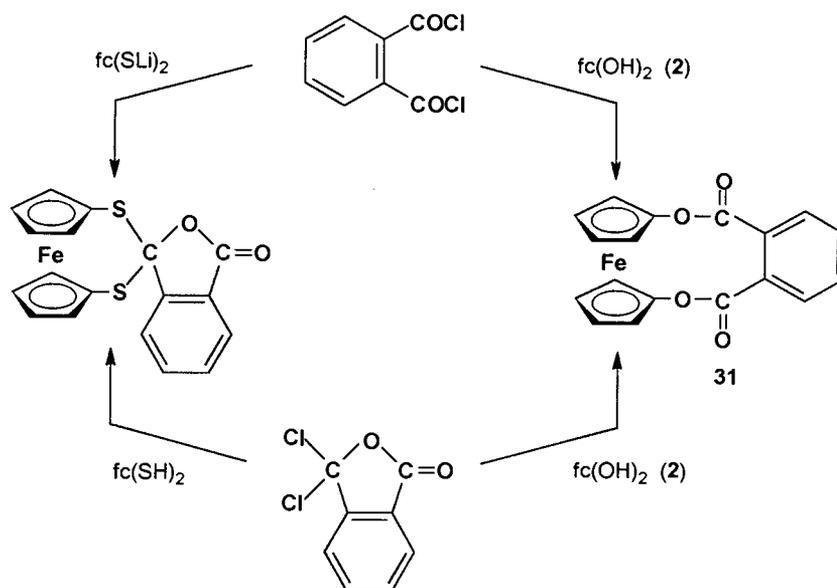
**29****30**

Wie Molekülmodelle erkennen lassen, sind **27–30** ziemlich starr und daher auch in polaren Solvenzien nur mäßig löslich.

Die Umsetzung von 1,1'-Ferrocendithiol, $\text{fc}(\text{SH})_2$, bzw. dessen Dilithiumsalz, $\text{fc}(\text{SLi})_2$, mit aromatischen Dicarbonsäuredichloriden, führt—je nach Stellung der funktionellen Gruppen am Aromaten—zu ein- oder zweikernigen Ferrocenophanen, in denen die Cyclopentadienylringe über aromatische Thioester-Brücken miteinander verbunden sind [24]. Ausgehend von Isophthal- und Terephthalsäuredichlorid werden bevorzugt zweikernige $[n.n]$ Ferrocenophane erhalten ($n=7$ (Isophthaloylchlorid), 8 (Terephthaloylchlorid) [24]). Im Falle der analogen Umsetzung mit Phthalsäuredichlorid bestand zunächst Uneinigkeit hinsichtlich des Reaktionsproduktes. Gautheron, Broussier und Mitarbeiter [25] gingen von der Struktur eines cyclischen Thioesters (a) aus, die sich von der des bekannten [6]Ferrocenophans (b) ableitet [26]. Dagegen konnte in unserem Arbeitskreis mit Hilfe der NMR-Spektroskopie [24] und einer Kristallstrukturanalyse

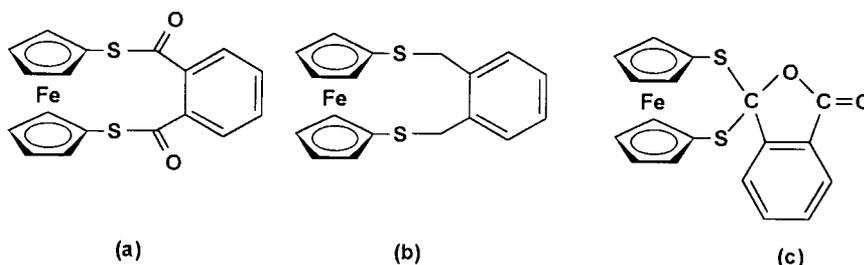


Das 'unsymmetrische Phthaloylchlorid' (Dichlorisobenzofuranon) kann durch Umsetzung des offenkettigen Isomeren mit AlCl_3 als farbloser, kristalliner Feststoff in reiner Form isoliert werden [28]. Es reagiert mit 1,1'-Ferrocendithiol wiederum ausschließlich unter Bildung von 1,3-Dithia-2-phthalido-[3]ferrocenophan (c). Wird dagegen 1,1'-Ferrocendiol **2** mit dem symmetrischen oder dem unsymmetrischen Phthalsäuredichlorid zur Reaktion gebracht, so entsteht in beiden Fällen der cyclische Ester **31**, der der Geometrie eines [6]Ferrocenophans entspricht.



[27] gezeigt werden, daß das bei der Reaktion von $\text{fc}(\text{SLi})_2$ und Phthaloylchlorid gebildete Produkt die [3]Ferrocenophan-Struktur (c) mit einem unsymmetrisch substituierten aromatischen Sechsering besitzt.

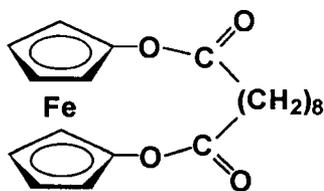
Offensichtlich wird im Falle des 1,1'-Ferrocendiols die Bildung eines größeren Ringes der [3]Ferrocenophan-Struktur vorgezogen. Dies ist möglicherweise auf den im Vergleich zu Schwefel und Selen kleineren Atomradius des Sauerstoffs und die



Es ist bekannt, daß das offenkettige Phthaloylchlorid im Tautomerie-Gleichgewicht mit einem cyclischen Phthalid-Isomeren steht.

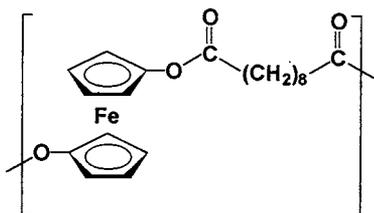
daraus resultierende höhere Ringspannung in einem hypothetischen 1,3-Dioxa-2-phthalido-[3]ferrocenophan zurückzuführen.

Als langkettiges Säurechlorid wurde Sebacin-säuredichlorid, $\text{Cl}(\text{O})\text{C}-(\text{CH}_2)_8-(\text{CO})\text{Cl}$, mit **2** (im Molverhältnis 1:1) bei -78°C in Ether umgesetzt. Das entstehende Gemisch enthielt nach den ^1H -NMR-Spektren zwei Produkte im Verhältnis 30:70; die leichter flüchtige Komponente konnte als [12]Ferrocenophan **32a**, der schwerer flüchtige Hauptbestandteil als [12.12]Ferrocenophan **32b** identifiziert werden.

**32a**

Die Aufheizkurve des Gemisches im EI-Massenspektrometer zeigte zwei deutlich voneinander abgesetzte, scharfe Peaks für **32a** (m/e 384) und **32b** (m/e 768), aber keine höheren Peaks. Die bevorzugte Bildung von zweikernigen Cyclophanstrukturen im Vergleich zu höherkernigen Oligomeren und Polymeren ist in der Organometallicchemie wohlbekannt [24,29]; außer der Löslichkeit können Entropie-Effekte, vgl. [30], als Ursachen diskutiert werden.

Durch Grenzflächen-Polykondensation [31] von Sebacinsäurechlorid mit 1,1'-Ferrocendiol **2** ($\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$) entstand ein oligonukleares Produkt **32c**, das sich in THF löste und beim Eintropfen der THF-Lösung in Methanol als hellgelbes Pulver ausgefällt wurde.

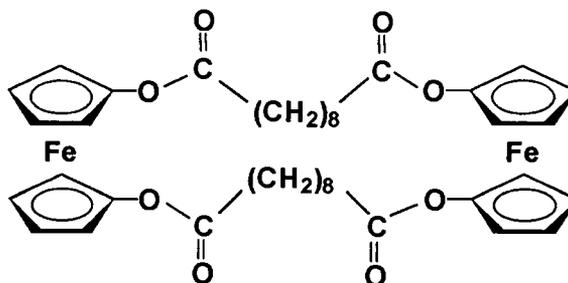
**32c**

Nach dem Gelpermeations-Chromatogramm enthält der THF-lösliche Anteil von **32c** vorwiegend Einheiten mit 3–6 Ferrocenylgruppen, vor allem ein vierkerniges Produkt mit einer Molmasse von ca. 1600, bezogen auf die Eichsubstanz Polystyrol.

3. Spektroskopische Untersuchungen

In den ^1H -NMR-Spektren monosubstituierter Ferrocen-Derivate lassen sich gewöhnlich drei Resonanzsignale im Intensitätsverhältnis 2:2:5 beobachten: ein

Singulett für die fünf Wasserstoffatome des unsubstituierten Ringes sowie zwei triplettartige Signale für die chemisch äquivalenten Protonen H^2/H^5 in α -Stellung und H^3/H^4 in β -Stellung zum Substituenten. Die beiden virtuellen Triplets sind auf ein $[\text{AB}]_2$ -Spinsystem zurückzuführen, in dem die Vicinal- $(^3J(\text{H},^1\text{H}))$ und die Transannular-Kopplungskonstante ($^4J(\text{H},^1\text{H})$) vergle-

**32b**

ichbar groß sind. In einigen Fällen treten jedoch anstelle der triplettartigen Signale mehr oder weniger stark verbreiterte Singulets für H^2/H^5 bzw. H^3/H^4 auf. Ähnliche Verhältnisse liegen in den ^{13}C -NMR-Spektren einfach substituierter Ferrocen-Verbindungen vor. Die insgesamt vier Signale lassen sich den Ring-Kohlenstoffatomen C^2/C^5 und C^3/C^4 , dem substituierten Kohlenstoffatom C^1 sowie den fünf Kohlenstoffkernen des unsubstituierten Cyclopentadienyl-Liganden zuordnen. In den ^1H und ^{13}C -NMR-Spektren der Ferrocenylester stimmen die Resonanzsignale der Ferrocenoxy-Gruppen in ihren chemischen Verschiebungen δ weitgehend überein und werden von der unterschiedlichen Natur der Carbonsäure-Reste praktisch nicht beeinflusst. Eine Zuordnung der Ringsignale zu den α -Positionen (H^2/H^5 bzw. C^2/C^5) und den β -Positionen (H^3/H^4 bzw. C^3/C^4) wurde in der Regel nicht getroffen.

Das ^1H -NMR-Spektrum von $^1\text{BuP}(\text{OFC})_2$ (**11a**) zeigt—wie das des entsprechenden $\text{PhP}(\text{OFC})_2$ [21]—für die Ringprotonen H^2 – H^5 das Aufspaltungsmuster eines $[\text{ABCD}]$ -Spinsystems. Die Resonanzsignale der vier chemisch unterschiedlichen Protonen treten im Intensitätsverhältnis 2:1:1 auf, wobei vermutlich C/D nicht mehr als separate Signale aufgelöst werden; in Analogie hierzu lassen sich im ^{13}C -NMR-Spektrum drei Resonanzen für die chemisch nicht äquivalenten Kohlenstoffatome C^2 – C^5 beobachten. Da die α -Ringpositionen den Heterosubstituenten näherstehen, wird die aufgespaltene Gruppe in **11a** den α -Protonen H^2/H^5 bzw. den α -C-Atomen C^2/C^5 zugeordnet. Dies deckt sich mit den früher [21] getroffenen Zuordnungen für $\text{P}(\text{OFC})_3$ und $\text{PE}(\text{OFC})_3$ (E = O, S) und kann sinngemäß auf **10a** und **10b** (Tabelle 1) übertragen werden.

Die ^1H -NMR-Spektren der offenkettigen 1,1'-disubstituierten Ferrocen-Derivate wie auch die der Ferro-

cenophane enthalten zwei virtuelle Triplets bzw. verbreiterte Singulets für die Protonen H^2/H^5 und H^3/H^4 der Cyclopentadienyl-Liganden ($[[AB]_2]_2$ -Spinsystem). In den ^{13}C -NMR-Spektren treten zwei Resonanzen für die chemisch äquivalenten Kohlenstoffatome C^2/C^5 und C^3/C^4 sowie ein Signal für das quartäre Kohlenstoffatom C^1 auf.

Im Gegensatz zu 1,3-Dichalkogena-2-phosphat[3]ferrocenophanen mit trigonal-pyramidal koordiniertem Phosphor [20,32,33] liegt die trigonal-planare Thiocarbonat-Gruppe von **26** in einer senkrecht zu den Cyclopentadienylringen stehenden Symmetrieebene, die auch das zentrale Eisenatom enthält. Diese Struktur konnte im Festkörper für 1,3-Dithia[3]ferrocenophan-2-on, fcS_2CO , durch Kristallstrukturanalyse bestätigt werden [11,34]. In Einklang mit der symmetrischen Struktur von **26** treten im 1H -NMR-Spektrum die Aufspaltungsmuster eines $[[AB]_2]_2$ -Spinsystems auf; analoge Aufspaltungsmuster lassen sich im ^{13}C -NMR-Spektrum von **26** beobachten. Die chemischen Verschiebungen δ sind vergleichbar mit denen des analogen 1,3-Dioxa[3]ferrocenophan-2-ons, fcO_2CO [11].

Besonders interessant ist der Phthaloyl-Komplex **31**, dessen NMR-Spektren Temperaturabhängigkeit zeigen. Bei Raumtemperatur können im 1H -NMR-Spektrum die zwei virtuellen Triplets eines $[[AB]_2]_2$ -Spinsystems beobachtet werden. Dies ist insofern bemerkenswert, als die Kristallstrukturanalyse von **31** (siehe unten) eine Orientierung des Phthaloyl-Bausteins erkennen läßt, in der alle vier Wasserstoffatome der Cyclopentadienyl-Liganden chemisch verschieden sein sollten. Das Auftreten eines $[[AB]_2]_2$ -Spektrums in Lösung bei Raumtemperatur kann mit einer im Vergleich zur NMR-Zeitskala raschen Bewegung der sechsgliedrigen Brücke erklärt werden, so daß für H^2/H^5 und H^3/H^4 gemittelte Signale erscheinen. Wird die Meßtemperatur schrittweise erniedrigt, so verbreitert sich eine der beiden Resonanzen; in der Nähe des Koaleszenzpunktes bei $-95^\circ C$ läßt sich nur noch ein breiter Signalberg beobachten. Das andere Resonanzsignal zeigt bei Variation der Temperatur nur eine geringfügige Verbreiterung. Bei $-110^\circ C$ schließlich treten für die Wasserstoffatome H^2-H^5 drei verbreiterte Signale im Intensitätsverhältnis 1:1:2 auf ($[ABCD]_2$ -Spinsystem). Die Bewegung der Brücke ist bei dieser Temperatur offensichtlich eingefroren, so daß alle vier Wasserstoffatome chemisch unterschiedlich geworden sind. Das nun aufgespaltene Signal wird den α -Protonen H^2/H^5 zugeordnet. Die Aktivierungsenergie für die Bewegung der Brücke kann mit Hilfe der Eyring-Gleichung abgeschätzt werden, sie ergibt sich für **31** zu 42 kJ mol^{-1} . Abb. 1 zeigt das 1H -NMR-Spektrum von **31** bei verschiedenen Temperaturen im Bereich von -60 bis $-110^\circ C$.

Analoge Veränderungen lassen sich im ^{13}C -NMR-Spektrum von **31** nachweisen. Bei Raumtemperatur treten zwei gemittelte Resonanzsignale für C^2/C^5 und C^3/C^4 auf. Erniedrigung der Temperatur führt zu einer Verbreiterung der Resonanz, die den α -Kohlenstoffatomen C^2/C^5 zuge-

ordnet wird. Bei $-110^\circ C$ lassen sich drei Resonanzsignale für C^2-C^5 beobachten, wobei auch hier die Resonanz von C^3/C^4 deutlich verbreitert ist. Die C^1 Resonanz ändert ihre Lage im Spektrum beim Abkühlen nur unmerklich.

Die NMR-spektroskopischen Daten der neuen Verbindungen sind in den Tabellen 2–6 zusammengefaßt.

4. Molekülstrukturen von Diferrocenylphthalat, $o-C_6H_4(CO_2Fc)$ (**17**), und dem [6]Ferrocenophan $fcO_2[(CO)_2oC_6H_4]$ (**31**)

4.1. Molekülstruktur von Diferrocenylphthalat, $o-C_6H_4(CO_2Fc)$ (**17**)

In einer konzentrierten Chloroform-Lösung von **17** bildeten sich bei $-18^\circ C$ orange Prismen, die für eine

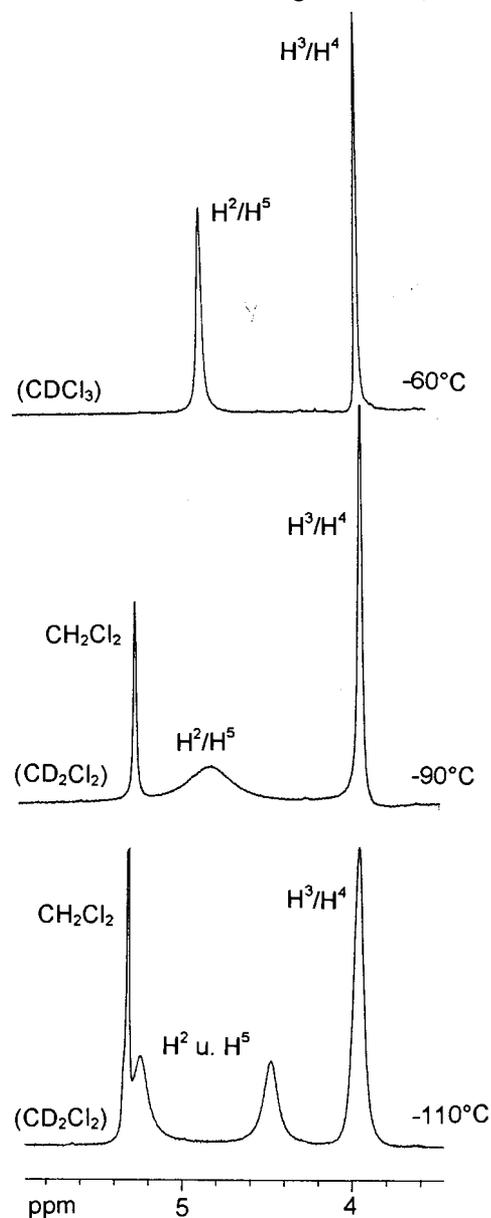


Abb. 1. 1H -NMR-Spektrum von $fcO_2[(CO)_2oC_6H_4]$ (**31**) bei verschiedenen Temperaturen.

Tabelle 4
NMR-Daten^a der dreikernigen Ferrocen-Verbindungen **23**–**25**

	<i>m</i> -C ₆ H ₃ (CO ₂ Fe) ₃ 23	fc[O–C(O)Fe] ₂ 24a	fc[S–C(O)Fe] ₂ 24b [23]	fc[Se–C(O)Fe] ₂ 24c [23]	fc[C(O)–OFe] ₂ 25a	fc[C(O)–SFe] ₂ 25b	fc[C(O)–SeFe] ₂ 25c
¹ H-NMR							
Fc-δ(Cp)	4.29 s	4.23 s	4.25 s	4.26 s	4.25 s	4.23 s	4.20 s
δ(H ² –H ⁵)	4.64 vt	4.85 vt	4.87 vt	4.81 vt	4.52 vt	4.90 vt	4.95 br
	4.05 vt	4.41 vt	4.47 vt	4.50 m	3.98 vt	4.51 vt	4.53 br
δ(Acyl-Rest)	9.02 s						
fc-δ(H ^{2'} –H ^{5'})		4.58 vt	4.42 m	4.39 m	4.92	4.36 br	4.34 br
		4.08 vt			4.23		
¹³ C-NMR							
Fc-δ(Cp)	69.5	69.9	70.6	70.8	69.4	69.5	69.3
δ(C ¹)	116.2	72.6	78.3	80.5	115.9	71.3	n.b.
δ(C ² –C ⁵)	63.6	71.7	71.8	72.1	63.2	74.3	75.3
	60.8	70.4	69.0	68.9	60.9	70.8	70.8
δ(Acyl-Rest)	131.1; 135.3						
fc-δ(C ¹)		116.5	72.8	68.4	72.3	n.b.	n.b.
δ(C ^{2'} –C ^{5'})		64.6	75.7	76.7	73.3	74.2	74.9
		62.1	74.9	71.9	71.9	70.2	70.4
δ(C–O)	163.2	169.9	194.2	193.2	168.6	193.1	194.2

^a Alle Messungen in CDCl₃ bei Raumtemperatur.

Tabelle 5
NMR-Daten der $[n.n]$ Ferrocenophane **27–30** und **32b**

	fc[O ₂ C–CO ₂] ₂ fc ^a 27	fc[O ₂ C–CH ₂ –CO ₂] ₂ fc ^a 28	fc[O ₂ C–CH=CH–CO ₂] ₂ fc ^b 29	fc[O ₂ C– <i>p</i> C ₆ H ₄ –CO ₂] ₂ fc ^a 30	fc[O ₂ C–(CH ₂) ₈ –CO ₂] ₂ fc ^a 32b
¹ H-NMR					
δ(H ² –H ⁵)	4.72 vt 4.17 vt	4.61 vt 4.11 br	6.92 br 4.55 br	4.74 vt 4.13 vt	4.45 vt 3.98 vt
δ(Acylrest)		2.34 br	3.78 s	8.04 s	1.33 m 1.65 m
¹³ C-NMR					
δ(C ¹)	117.3	112.0		116.5	116.4
δ(C ² –C ⁵)	64.8 63.7	60.9 58.0		64.7 62.0	64.1 62.8
δ(Acylrest)		48.8		131.0 135.1	24.6 29.0
δ(C=O)	163.8	159.9		165.0	34.4 172.3

^a Messungen in CDCl₃ bei Raumtemperatur.

^b Messung in Toluol-d₈ bei 50°C.

Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Molekülen pro Elementarzelle. Die wichtigsten Winkel und Bindungslängen sind in Tabelle 7 zusammengefaßt, in Abb. 2 ist die Molekülgeometrie von **17** wiedergegeben.

Die Molekülstruktur von **17** läßt einen zweikernigen, chiralen Komplex erkennen, in dem jeweils ein Cyclopentadienylring der beiden Ferrocen-Bausteine über eine aromatische Ester-Brücke in ein konjugiertes System integriert ist. Die Strukturen der Ferrocenyl-Einheiten weichen nur wenig von der symmetrischen Struktur des Ferrocens ab. Die Cyclopentadienylringe sind planar und nahezu parallel angeordnet (Neigungswinkel α : 1.1° (Fc₁), 4.1° (Fc₂); Deformationswinkel δ (= Winkel Z–Fe–Z): 179.4° (Fc₁), 177.4° (Fc₂)). Die Eisenatome sind—wie im Ferrocen—gleich weit von den Zentren der Cyclopentadienyl-Liganden entfernt. Die Fünfringe der beiden Ferrocenyl-Reste weichen nur geringfügig um den Winkel τ (5.3° (Fc₁) bzw. 2.5° (Fc₂)) von der ekliptischen Konformation ab. Die an die Cyclopentadienylringe gebundenen Sauerstoffatome liegen nicht exakt in der Ebene ihres jeweiligen Ringes, sondern treten um 2.0° (O(1)) bzw. 4.5° (O(3)) aus dieser Ebene heraus. Die Carbonyl-Kohlenstoffatome zeigen eine verzerrt trigonal-planare Koordination (Winkelsumme 359.9°). Die C–O- und C=O-Bindungslängen liegen im erwarteten Bereich. Sie sind vergleichbar mit den Standard-Werten, die für C–O-Einfach- (141 pm) und -Doppelbindungen (122 pm) angegeben werden [35]. Die Orientierung der Ferrocenyl-Reste zum planaren aromatischen Sechsring kann mit Hilfe der Diederwinkel beschrieben werden, die die Cyclopentadienyl-Ringebenen mit der Phenyl-Ebene einschließen; sie betragen 28.9 und 28.5° für Fc₁ bzw. 121.8° und 122.3° für Fc₂. Die räumliche Anord-

nung der Ferrocenyl-Reste zueinander läßt sich durch den Winkel, unter dem sich die fünfzähligen Hauptachsen der Ferrocenylgruppen schneiden, zum Ausdruck bringen. Dieser liegt im Falle von **17** bei 102.8°.

4.2. Molekülstruktur des [6]Ferrocenophans fcO₂[(CO)₂oC₆H₄] (**31**)

Aus einer konzentrierten Dichlormethan-Lösung schieden sich bei –18°C orange Plättchen von **31** ab. Der Komplex kristallisiert monoklin in der Raumgruppe C2/c mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Wichtige Bindungslängen und Winkel können Tabelle 8 entnommen werden, Abb. 3 zeigt die Molekülgeometrie von **31** aus zwei Perspektiven.

Das [6]Ferrocenophan **31** besitzt die Struktur eines cyclischen Esters, in der die beiden Cyclopentadienylringe über eine sechsgliedrige Phthalat-Brücke miteinander verbunden sind. Das Molekül besitzt als einziges Symmetrieelement eine zweizählige Achse, die den aromatischen Ring halbiert und das Eisenatom enthält; der Komplex ist somit chiral. In der Elementarzelle der zentrosymmetrischen Raumgruppe C2/c treten beide Enantiomere von **31** auf. Das Enantiomerenpaar ist in Abb. 4 wiedergegeben.

Der planare aromatische Sechsring in **31** schließt mit einer zu den Cyclopentadienyl-Liganden annähernd senkrecht stehenden Ebene C(1)–Fe–C(1A), die das zentrale Eisenatom enthält, einen Winkel von 45.3° ein. Der C₆H₄-Aromat liegt auf der Winkelhalbierenden eines kartesischen Koordinatensystems, in dessen Ursprung sich das Zentralatom Eisen befindet und dessen Ordinate senkrecht zu den Cyclopentadienyl-Ringebenen steht. Das Carbonyl-Kohlenstoffatom ist verzerrt trigonal-planar koordiniert (Winkelsumme 359.9°). Wie in **17** stimmen auch in **31** die C–O- und

Tabelle 6

NMR-Daten der $[n]$ Ferrocenophane **26**, **31** und **32b**

	fcO ₂ CS ^a 26	fcO ₂ [(CO) ₂ oC ₆ H ₄] 31	fcO ₂ [(CH ₂) ₈ (CO) ₂] ^a 32b	
¹ H-NMR		25°C ^a	–110°C ^b	
δ(H ² –H ⁵)	4.74 vt 4.13 vt	4.92 vt ^c 3.99 vt ^d	4.48 br; 5.24 br ^c 3.96 br ^d	4.30 vt 4.08 vt
δ(Acylrest)		7.65 m 7.81 m	7.71 br 7.79 br	1.33 m 1.65 m 2.44 m
¹³ C-NMR				
δ(C ¹)	113.9	117.3	116.2	116.2
δ(C ² –C ⁵)	69.3 63.2	64.4 ^c 61.9 ^d	63.5; 64.8 ^c 60.9 ^d	64.6 62.0
δ(Acylrest)		129.1 132.1 132.6	128.6 131.0 131.9	24.6 29.0 34.4
δ(C=O)	δ(C=S) 191.5	165.1	164.3	171.8

^a Messungen in CDCl₃ bei Raumtemperatur.^b Messung in CD₂Cl₂.^c H²/H⁵ bzw. C²/C⁵.^d H³/H⁴ bzw. C³/C⁴.

C=O-Abstände gut mit den Standard-Werten [35] überein.

Der 1,1'-Ferrocenyl-Baustein wird unter dem Einfluß des Phthalat-Substituenten leicht verzerrt. Die sechsgliedrige Brücke zieht die beiden exakt ekliptisch angeordneten, planaren Cyclopentadienylringe etwas zusammen (Neigungswinkel α : 7°). Dies kommt auch im Deformationswinkel δ von 174.8°, den das Zentralmetall mit den beiden Ringzentren aufspannt, zum Ausdruck. Die beiden mit der Ferrocenyl-Einheit verknüpften Sauerstoffatome weichen geringfügig (um 4.7°) aus der Ebene ihres zugehörigen Fünfringes in Richtung auf das Fe-Atom ab. Das Eisenatom liegt—wie erwartet—equidistant zwischen den Ringzentren der beiden Cyclopentadienyl-Liganden.

Tabelle 7

Ausgewählte Bindungslängen und Winkel in *o*-C₆H₄(CO₂Fc)₂ (**17**)

Abstände [pm]

O(1)–C(1)	139.7 (3)	^a Fe–Z ¹	163.8
O(1)–C(28)	134.7 (3)	^a Fe–Z ⁶	164.5
O(2)–C(28)	118.9 (3)	^a Fe–Z ¹¹	164.4
O(3)–C(11)	140.6 (3)	^a Fe–Z ¹⁶	165.3
O(3)–C(21)	135.3 (3)		
O(4)–C(21)	119.1 (3)		

Winkel [°]

O(1)–C(28)–O(2)	124.8 (2)	O(3)–C(21)–O(4)	124.4 (2)
O(1)–C(28)–C(27)	111.0 (2)	O(3)–C(21)–C(22)	109.7 (2)
O(2)–C(28)–C(27)	124.1 (2)	O(4)–C(21)–C(22)	125.8 (2)
C(1)–O(1)–C(28)	121.6 (2)	C(11)–O(3)–C(21)	117.6 (2)

^a Z¹: Zentrum des Cyclopentadienylrings mit C(1)–C(5); Z⁶: Zentrum des Cyclopentadienylrings mit C(6)–C(10); Z¹¹: Zentrum des Cyclopentadienylrings mit C(11)–C(15); Z¹⁶: Zentrum des Cyclopentadienylrings mit C(16)–C(20).

5. Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen mit Ferrocenol, Fc-OH (**1**), und 1,1'-Ferrocendiol, fc(OH)₂ (**2**), wurden unter Argon in Diethylether bzw. THF durchgeführt, die Lösungsmittel waren zuvor mehrere Stunden über Na/K-Legierung unter Argon am Rückfluß erhitzt worden.

Die Edukte **1** und **2** wurden nach Nesmeyanov et al. [3] durch alkalische Spaltung der Acetate Fc-OC(O)CH₃ und fc(OC(O)CH₃)₂ dargestellt. Die modifizierte Vorschrift zur Synthese von **2** ist in Ref. [11] angegeben; das im Vergleich zu **2** etwas beständigere **1** wurde in analoger Weise erhalten. Die Ferrocenole **1** und **2** fallen in 70–80% Ausbeute als hellgelbe, luftempfindliche Kristalle an.

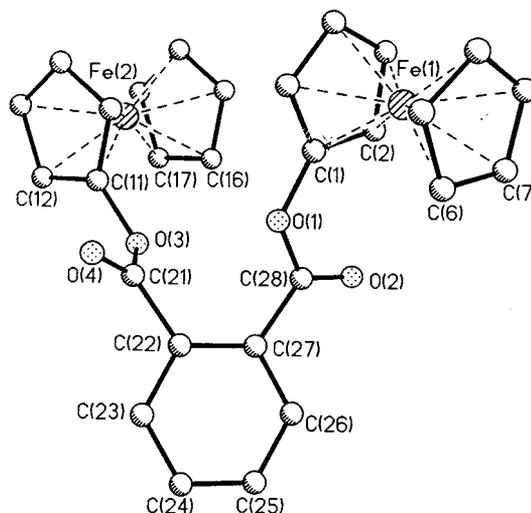
Abb. 2. Molekülstruktur von Diferrocenylphthalat, *o*-C₆H₄(CO₂Fc)₂ (**17**).

Tabelle 8

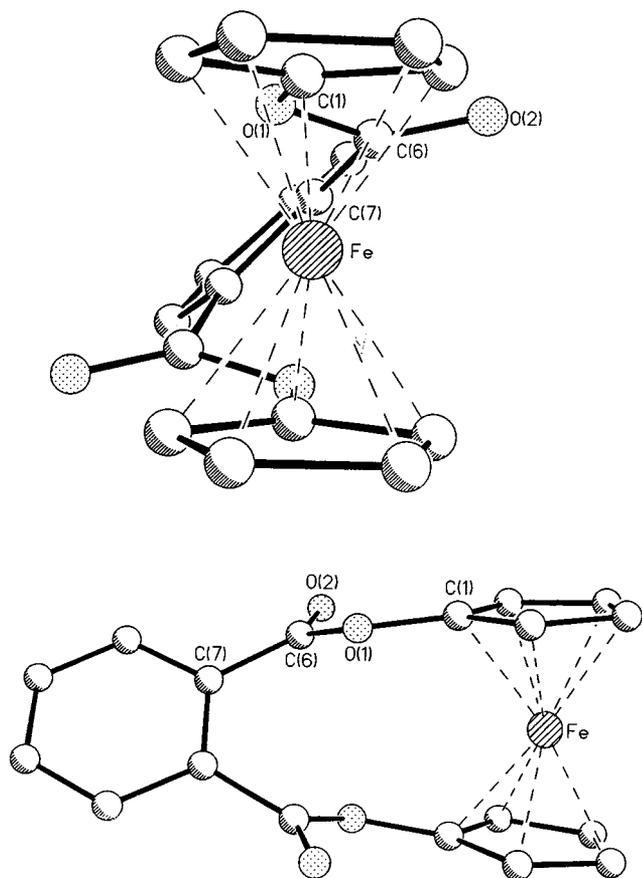
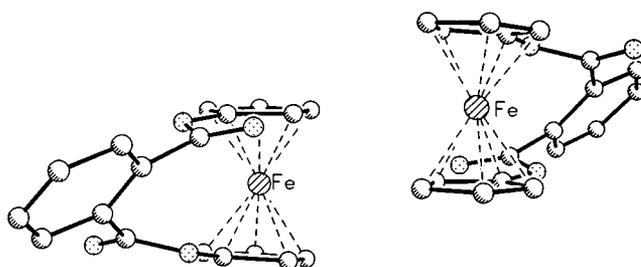
Ausgewählte Bindungslängen und Winkel in $\text{fcO}_2[(\text{CO})_2\text{oC}_6\text{H}_4]$ (**31**)

Abstände [pm]			
O(1)–C(1)	139.6 (2)	O(2)–C(6)	119.2 (2)
O(1)–C(6)	136.2 (2)	Fe–Z ^a	164.9
Winkel [°]			
O(1)–C(6)–O(2)	124.2 (1)	O(2)–C(6)–C(7)	126.1 (2)
O(1)–C(6)–C(7)	109.6 (1)	C(1)–O(1)–C(6)	121.7 (1)

^a Z: Zentrum der Cyclopentadienyrringe.

Die Organoelementchloride ${}^t\text{Bu}_2\text{PCl}$ [36], ${}^t\text{BuPCl}_2$ [36] und ${}^t\text{Bu}_2\text{AsCl}$ [37] sowie die Säurechloride $\text{Fc}-\text{C}(\text{O})\text{Cl}$ [38] und $\text{fc}[\text{C}(\text{O})\text{Cl}]_2$ [38] wurden nach den angegebenen Literaturvorschriften dargestellt. Bis(trimethylsilyl)peroxid, $\text{Me}_3\text{Si}-\text{OO}-\text{SiMe}_3$, wurde aus Me_3SiCl und dem 2:1 Addukt von H_2O_2 an 1,4-Diaza-bicyclo[2.2.2]octan (DABCO) erhalten [39]. Die Ausgangsverbindungen Me_3SiCl , Me_3SnCl , $(\text{Cl}_3\text{CO})_2\text{C}=\text{O}$ ('Triphosgen') und die Säurechloride Oxalyl-, Malonyl-, Fumaryl-, Phthaloyl-, Terephthaloyl-, Isophthaloyl-, Trimesinoyl- und Sebacinoyl-chlorid sowie Thiophosgen waren käufliche Produkte.

Spektroskopische Messungen: ${}^1\text{H}$ - und ${}^{13}\text{C}$ -NMR: Jeol EX 270, Bruker AC 300 und ARX 250; ${}^{29}\text{Si}$, ${}^{31}\text{P}$

Abb. 3. Molekülstruktur des [6]Ferrocenophans $\text{fcO}_2[(\text{CO})_2\text{oC}_6\text{H}_4]$ (**31**).Abb. 4. Molekülstrukturen der Enantiomeren von $\text{fcO}_2[(\text{CO})_2\text{oC}_6\text{H}_4]$ (**31**).

und ${}^{119}\text{Sn}$: Jeol FX 90Q. EI-MS: Finnigan MAT 8500.

5.1. Darstellung der Trimethylsilylether $\text{Fc}-\text{OSiMe}_3$ (**8a**) und $\text{fc}(\text{SiMe}_3)_2$ (**9a**)

Zu einer Lösung von 0.5 mmol (86 mg) $\text{Fc}-\text{Li}$ bzw. 0.5 mmol (99 mg) fcLi_2 in 30 ml Ether wurde bei -78°C ein etwa zweifacher Überschuß [180 mg (1 mmol)] bzw. 360 mg (2 mmol) Bis(trimethylsilyl)peroxid langsam zugetropft. Nach 1 Std. wurde das Kühlbad entfernt, danach wurden bei Raumtemperatur 0.5 ml sauerstoff-freies Wasser und 30 ml Pentan zugegeben. Die organische Phase wurde zur Trockne gebracht.

Trimethylsilyloxy-ferrocen, $\text{Fc}-\text{OSiMe}_3$ (**8a**): orange Kristalle, Ausbeute 112 mg (82%); EI-MS: m/e 274 (100%, M^+).

1,1'-Bis(trimethylsilyloxy)-ferrocen, $\text{fc}(\text{OSiMe}_3)_2$ (**9a**): oranges Öl, das bei -25°C langsam kristallisiert, Ausbeute 94 mg (51%); EI-MS: m/e 362 (100, M^+), 346 (16, M^+-CH_4).

5.2. Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von Ferrocenol **1** und 1,1'-Ferrocendiol **2** mit Organoelementchloriden und Säurechloriden

Es wurden 0.5 mmol (101 mg) $\text{Fc}-\text{OH}$ (**1**) bzw. 1 mmol $\text{Fc}-\text{ELi}$ (E = S, Se) oder 0.5 mmol (109 mg) $\text{fc}(\text{OH})_2$ (**2**) in 20–50 ml Diethylether bzw. THF gelöst. Dann wurden 0.5 bzw. 1 mmol (0.07 bzw. 0.14 ml) Triethylamin, NEt_3 , zugegeben, und die gelbe Lösung wurde auf -78°C gekühlt. Zu der gekühlten Lösung wurde im Laufe einiger Minuten eine Lösung von 0.5 bzw. 1 mmol des jeweiligen Organoelementchlorids oder Säurechlorids in 5 ml Diethylether bzw. THF zugetropft; dabei fällt sofort ein weißer bis gelblicher Niederschlag von $\text{NEt}_3\text{H}^+\text{Cl}^-$ aus. Nach Entfernen des Kühlbades wurde die Reaktionsmischung über Nacht weitergerührt. Die Reaktionslösung wurde vom Niederschlag dekantiert und der Niederschlag zweimal mit je 5–10 ml Diethylether bzw. THF ausgewaschen. Die vereinigten Ether- bzw. THF-Lösungen wurden über Filterflocken filtriert und im Hochvakuum langsam eingengt; dabei kristallisierten die gelben bis

orangefarbenen Produkte aus. Die Reinigung der Ferrocenyl-carbonsäureester erfolgte säulenchromatographisch über Silicagel; die Produkte ließen sich mit Dichlormethan eluieren.

Trimethylstannoxy-ferrocen, Fc-OSnMe_3 (**8b**): gelbe, zersetzliche Kristalle; Ausbeute 53 mg (29%); EI-MS: $m/e = 366$ (M^+ , 100%), 321 ($\text{M}^+ - 3\text{Me}$, 18%), 202 (Fc-OH^+ , 86%), 165 (Me_3Sn^+ , 31%), 121 (CpFc^+ , 29%).

1,1'-Bis(di-tert-butylphosphanyl-oxy)ferrocen, $\text{fc(OP}^t\text{Bu}_2)_2$ (**10a**): orange, luftempfindliche Kristalle, Ausbeute 81 mg (32%); EI-MS: $m/e = 506$ (M^+ , 100%).

1,1'-Bis(di-tert-butylarsanyl-oxy)ferrocen, $\text{fc(OAs}^t\text{Bu}_2)_2$ (**10b**): orange, Ausbeute 83 mg (28%); EI-MS: $m/e = 594$ (M^+ , 100%).

tert-Butyl-bis(ferrocenoxy)phosphan, ${}^t\text{BuP}(\text{OFc})_2$ (**11a**): gelbe Kristalle, Ausbeute 95 mg (78%); EI-MS: $m/e = 490$ (M^+ , 100%), 433 ($\text{M}^+ - {}^t\text{Bu}$, 7%), 289 ($\text{M}^+ - \text{FcO}$, 24%), 233 ($\text{M}^+ - \text{FcO} - \text{C}_4\text{H}_8$, 16%).

Ferrocencarbonsäure-ferrocenylester, FcO-C(O)Fc (**12**): orangerote Kristalle, Ausbeute 133 mg (64%); EI-MS: $m/e = 414$ (M^+ , 52%), 213 (FcCO^+ , 100%).

Diferrocenylcarbonat, $(\text{FcO})_2\text{CO}$ (**13a**): gelbe Kristalle, Ausbeute 72 mg (67%); EI-MS: $m/e = 430$ (M^+ , 100%).

Diferrocenylthiocarbonat, $(\text{FcS})_2\text{CO}$ (**13b**): gelbe Kristalle, Ausbeute 72 mg (67%); EI-MS: $m/e = 217$ (FcS^+ , 100%), 462 (M^+ , 7%).

Diferrocenylthiocarbonat, $(\text{FcO})_2\text{CS}$ (**15**): gelber, luft- und hydrolysebeständiger Feststoff, Ausbeute 61 mg (55%); EI-MS: $m/e = 446$ (M^+ , 100%); 185 (Fc^+ , 75%).

Oxalsäurediferrocenylester, $[\text{FcO(O)C}]_2$ (**16**): orange, luft- und hydrolysebeständige Kristalle, Ausbeute 82 mg (72%); EI-MS: $m/e = 458$ (M^+ , 100%); 201 (FcO^+ , 52%).

Phthalsäurediferrocenylester, $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{Fc})_2$ (**17**): orange, luft- und hydrolysebeständige Kristalle, Ausbeute 75 mg (56%); EI-MS: $m/e = 534$ (M^+ , 100%); 185 (Fc^+ , 100%).

Terephthalsäurediferrocenylester, $p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{Fc})_2$ (**18**): orangegelber, luft- und hydrolysebeständiger Feststoff, Ausbeute 91 mg (68%); EI-MS: $m/e = 534$ (M^+ , 20%); 305 ($\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{Fc}$, 100%).

Isophthalsäurediferrocenylester, $m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{Fc})_2$ (**19**): orange, luft- und hydrolysebeständige Kristalle, Ausbeute 76 mg (57%); EI-MS: $m/e = 534$ (M^+ , 20%); 305 ($\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{Fc}$, 100%).

Malonsäurediferrocenylester, $\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{Fc})_2$ (**20**): orange, luft- und hydrolysebeständige Kristalle, Ausbeute 70 mg (58%); EI-MS: $m/e = 472$ (M^+ , 100%).

Fumarsäurediferrocenylester, $\text{C}_2\text{H}_2(\text{CO}_2\text{Fc})_2$ (**21**): tiefrote, luft- und hydrolysebeständige Kristalle, Ausbeute 40 mg (33%); EI-MS: $m/e = 484$ (M^+ , 53%); 202 (FcOH^+ , 37%); 185 (Fc^+ , 100%); 121 (FcCp^+ , 23%).

Sebacinsäurediferrocenylester, $(\text{CH}_2)_8(\text{CO}_2\text{Fc})_2$ (**22**): gelber, luft- und hydrolysebeständiger Feststoff, Ausbeute 104 mg (73%); EI-MS: $m/e = 570$ (M^+ , 20%); 202 (FcOH^+ , 100%).

Trimesinsäuretriferrocenylester, $m\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{Fc})_3$ (**23**): ockergelber, luft- und hydrolysebeständiger Feststoff, Ausbeute 89 mg (70%).

Di(ferrocencarbonsäure)-ferrocenylendiester, $\text{fc}[\text{O-C(O)Fc}]_2$ (**24a**): gelbes, mikrokristallines Pulver, Ausbeute 279 mg (87%); EI-MS: $m/e = 642$ (M^+ , 94%), 213 (FcCO^+ , 100%).

Ferrocencarbonsäure-di(ferrocenyl)ester, $\text{fc}[\text{C(O)-OFc}]_2$ (**25a**): gelbes, amorphes Pulver, Ausbeute 154 mg (96%); EI-MS: $m/e = 642$ (M^+ , 100%), 441 ($\text{M}^+ - \text{FcO}$, 61%).

Ferrocencarbonsäure-di(thioferrocenyl)ester, $\text{fc}[\text{C(O)-SFc}]_2$ (**25b**): rote, luftstabile Kristalle, Ausbeute 210 mg (65%); EI-MS: $m/e = 674$ (M^+ , 80%), 457 ($\text{M}^+ - \text{FcS}$, 23%), 218 (FcSH^+ , 100%).

Ferrocencarbonsäure-di(selenoferrocenyl)ester, $\text{fc}[\text{C(O)-SeFc}]_2$ (**25c**): orange, luftstabile Kristalle, Ausbeute 110 mg (30%); EI-MS: $m/e = 770$ (M^+ , 5%), 265 (FcSe^+ , 100%), 240 ($\text{M}^+ - 2\text{FcSe}$, 87%).

1,3-Dioxa-[3]ferrocenophan-2-thion, $[\text{FcO}_2]\text{CS}$ (**26**): gelber, luft- und hydrolysebeständiger Feststoff, Ausbeute 130 mg (50%); EI-MS: $m/e = 260$ (M^+ , 100%).

$\text{fc}(\text{O}_2\text{C}-\text{CO}_2)_2\text{fc}$ (**27**): oranges Pulver, Ausbeute 97 mg (71%); EI-MS: $m/e = 544$ (M^+ , 100%).

$\text{fc}(\text{O}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}_2)_2\text{fc}$ (**28**): braunoranges Pulver, Ausbeute 117 mg (82%); EI-MS: $m/e = 572$ (M^+ , 15%), 218 ($\text{fc}(\text{OH})_2^+$, 100%).

$\text{fc}(\text{O}_2\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2)_2\text{fc}$ (**29**): violetter Pulver, Ausbeute 128 mg (86%); EI-MS: $m/e = 596$ (M^+ , 100%).

$\text{fc}[\text{O}_2\text{C}-p\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2]_2\text{fc}$ (**30**): roter, luft- und hydrolysebeständiger Feststoff, Ausbeute 28 mg (8%); EI-MS: $m/e = 696$ (M^+ , 45%); 56 (Fe^+ , 100%).

$\text{fcO}_2[(\text{CO})_2o\text{C}_6\text{H}_4]$ (**31**): orange, luft- und hydrolysebeständige Kristalle, Ausbeute 237 mg (68%); EI-MS: $m/e = 348$ (M^+ , 100%).

$\text{fcO}_2[(\text{CO})_2(\text{CH}_2)_8]$ (**32a**): gelbes Pulver; EI-MS: $m/e = 384$ (M^+ , 96%).

$\text{fc}(\text{O}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_8-\text{CO}_2)_2\text{fc}$ (**32b**): gelbes Pulver; EI-MS: $m/e = 768$ (M^+ , 24%).

5.3. Röntgenstrukturanalysen

In Tabelle 9 sind die charakteristischen Kristalldaten sowie die Verfahren der Datensammlung und der Strukturlösung für die Komplexe **17** und **31** zusammengestellt [40].

Anerkennung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) und dem Fonds der Chemischen Industrie vielmals für die finanzielle Unterstützung

Tabelle 9

Kristalldaten, Datensammlung und Strukturlösung

Komplex	17	31
Kristalldaten		
Summenformel; M_r	$C_{28}H_{22}Fe_2O_4$; 534.2	$C_{18}H_{12}FeO_4$; 348.1
Kristallgestalt	oranges Prisma	oranges Plättchen
Kristallabmessungen [mm]	$0.60 \times 0.28 \times 0.12$	$0.24 \times 0.24 \times 0.40$
Kristallsystem; Raumgruppe	monoklin; $P2_1/c$	monoklin; $C2/c$
a, b, c [pm]	1303.9(2); 1074.7(2); 1626.8(2)	1106.2(2); 1175.3(2); 1170.1(2)
β [°]	103.94(2)°	112.42(2)
V [Å ³]; Z ; $F(000)$	2212.5(6); 4; 1096	1406.2(4); 4; 712
D_{calc} [g cm ⁻³]	1.604	1.644
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.346	1.091
Datensammlung		
	Diffraktometer: Siemens P4, MoK α ; $\lambda = 71.073$ pm, Graphit-Monochromator	
Meßtemperatur [K]; -methode	173; ω	296; ω
Meßbereich [°]	$2 \leq 2\theta \leq 55$	$3 \leq 2\theta \leq 60$
Reflexe (gemessen)	6599	8165
Reflexe (unabhängig)	5044	2068
Reflexe (beobachtet)	4238 ($F > 2.0\sigma(F)$)	2068
Absorptionskorrektur	semi-empirisch (Ψ -Scans)	semi-empirisch (Ψ -Scans)
Min./max. Transmissionsfaktoren	0.2869/0.3529	0.7016/0.8153
Strukturlösung		
	Direkte Methoden (Programm SHELXTL-PLUS)	
Strukturverfeinerung		
Anzahl der Parameter	308	106
R ; wR	0.0455; 0.0236	0.0407; 0.0234
Wichtungsfunktion w^{-1}	$\sigma^2(F)$	$\sigma^2(F)$
Max./min. Restelextronendichte [e Å ⁻³]	0.44/−0.32	0.43/−0.46

Bibliographie

- [1] (a) A.N. Nesmeyanov, V.A. Sazonova, V.N. Drozd, Tetrahedron Lett. 17 (1959) 13. A.N. Nesmeyanov, V.A. Sazonova, V.N. Drozd, Dokl. Akad. Nauk. SSSR 129 (1959) 1060. (b) A.N. Nesmeyanov, V.A. Sazonova, V.N. Drozd, Dokl. Chem. Proc. Acad. Sci. USSR 129 (1959) 1113.
- [2] (a) A.N. Nesmeyanov, V.A. Sazonova, V.N. Drozd, L.A. Nikonova, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 133 (1960) 126. (b) A.N. Nesmeyanov, V.A. Sazonova, V.N. Drozd, L.A. Nikonova, Dokl. Chem. Proc. Acad. Sci. USSR 133 (1960) 751. (c) A.N. Nesmeyanov, V.A. Sazonova, V.N. Drozd, Dokl. Chem. Proc. Acad. Sci. USSR 54 (1960) 24616h.
- [3] A.N. Nesmeyanov, W.A. Ssazonowa, V.N. Drosd, Chem. Ber. 93 (1960) 2717.
- [4] A. Eisenstadt, G. Scharf, B. Fuchs, Tetrahedron Lett. 8 (1971) 679.
- [5] R. Epton, G. Marr, G.K. Rogers, J. Organomet. Chem. 110 (1976) C42.
- [6] S. Akabori, M. Ohtomi, M. Sato, S. Ebine, Bull. Chem. Soc. Japan 56 (1983) 1455.
- [7] (a) V.A. Nefedov, M.N. Nefedova, Zh. Obshch. Khim. 36 (1966) 122. (b) V.A. Nefedov, M.N. Nefedova, J. Gen. Chem. USSR 36 (1996) 127. (c) V.A. Nefedov, M.N. Nefedova, J. Gen. Chem. USSR 64 (1996) 14215a.
- [8] (a) M.D. Rausch, J. Org. Chem., 26 (1961) 1802. (b) M.D. Rausch, US Patent 3064026 (1960/62). M.D. Rausch, J. Org. Chem. 58 (1963) pp. 10241.
- [9] M. Sato, I. Motoyama, K. Hata, Bull. Chem. Soc. Jpn. 43 (1970) 2213.
- [10] M. Sato, Y.P. Lam, I. Motoyama, K. Hata, Bull. Chem. Soc. Jpn. 44 (1971) 808.
- [11] M. Herberhold, H.-D. Brendel, J. Organomet. Chem. 458 (1993) 205.
- [12] S. Akabori, T. Kumagai, T. Shirahige, S. Sato, K. Kawazoe, C. Tamura, M. Sato, Organometallics 6 (1987) 2105.
- [13] S. Akabori, Y. Habata, Y. Sakamoto, M. Sato, S. Ebine, Bull. Chem. Soc. Jpn. 56 (1983) 537.
- [14] J.F. Biernat, T. Wilczewski, Tetrahedron 36 (1980) 2521.
- [15] M. Herberhold, Ferrocene Compounds Containing Heteroelements, in: A. Togni, T. Hayashi (Herausgeber), Ferrocenes: From Catalysis to Materials Science, VCH Verlag, Weinheim, 1995.
- [16] M. Herberhold, H.-D. Brendel, O. Nuyken, Th. Pöhlmann, J. Organomet. Chem. 413 (1991) 65.
- [17] P. Zanello, G. Opromolla, M. Herberhold, H.-D. Brendel, J. Organomet. Chem. 484 (1994) 67.
- [18] H. Plenio, C. Aberle, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1996) 2123.
- [19] M. Herberhold, M. Hübner, B. Wrackmeyer, Z. Naturforsch. 48b (1993) 940.
- [20] M. Herberhold, C. Dörnhöfer, A. Scholz, G.-X. Jin, Phosphorus Sulfur Silicon 64 (1992) 161.
- [21] M. Herberhold, A. Hofmann, W. Milius, J. Organomet. Chem., im Druck.
- [22] D.C. O'Connor Salazar, D.O. Cowan, J. Organomet. Chem. 408 (1991) 219.
- [23] M. Herberhold, P. Leitner, C. Dörnhöfer, J. Ott-Lastic, J. Organomet. Chem. 377 (1989) 281.
- [24] M. Herberhold, C. Dörnhöfer, H.I. Hayen, B. Wrackmeyer, J. Organomet. Chem. 355 (1988) 325.

- [25] R. Broussier, A. Abdulla, B. Gautheron, *J. Organomet. Chem.* 332 (1987) 165.
- [26] M. Sato, S. Tanaka, S. Ebine, K. Morinaga, S. Akabori, *J. Organomet. Chem.* 289 (1985) 91.
- [27] M. Herberhold, Ch. Dörnhöfer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [28] E. Ott, *Org. Synth. Coll.* 2 (1943) 528.
- [29] (a) E. Lindner, W. Wassing, R. Fawzi, M. Steimann, *Angew. Chem.*, 106 (1994) 363. (b) E. Lindner, W. Wassing, R. Fawzi, M. Steimann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 33 (1994).
- [30] B.L. Shaw, *J. Organomet. Chem.* 200 (1980) 307.
- [31] G. Greber, H. Gruber, Polykondensationen, in *Houben-Weyl Methoden der organischen Chemie*, Band E20 (1987) 555.
- [32] A.G. Osborne, R.E. Hollands, A.G. Nagy, *J. Organomet. Chem.* 373 (1989) 229.
- [33] A.G. Osborne, R.E. Hollands, R.F. Bryan, S. Lockhart, *J. Organomet. Chem.* 288 (1985) 207.
- [34] M. Herberhold, H.-D. Brendel, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [35] A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5th edn., Oxford University Press, Oxford, 1984.
- [36] O.J. Scherer, G. Schieder, *Chem. Ber.* 101 (1968) 4184.
- [37] A. Tzschach, W. Deyling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 336 (1965) 36.
- [38] F.W. Knobloch, W.H. Rauscher, *J. Polym. Sci.* 54 (1961) 657.
- [39] P.G. Cookson, A.G. Davies, N. Fazal, *J. Organomet. Chem.* 99 (1975) C31.
- [40] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-408307 (für 17) und CSD-408308 (für 31) angefordert werden.