

N/S- und As/S-verbrückte [3]- und [5]- Ferrocenophane

G. Utri und K.-E. Schwarzhans*

Institut für Allgemeine, Anorganische und Theoretische Chemie, Universität Innsbruck, A-6020 Innsbruck, Österreich

Zusammenfassung. Es wurden neue heterocyclische Ferrocenophane isoliert. 1,1'-Dilithioferrocen reagiert mit den elektronenreichen Heterocyclen S_4N_4 und As_4S_4 zu 1,3-Dithia-2-aza[3]ferrocenophan (**1**) bzw. 1,5-Diarsa-2,3,4-trithia[5]ferrocenophan (**2**). Beide Verbindungen wurden mittels 1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie, EI-Massenspektroskopie und CV-Messungen charakterisiert. Die Hauptprodukte aller Reaktionen sind Oligomere und Polymere.

N/S- and As/S-bridged [3]- and [5]-Ferrocenophanes

Summary. New heterocyclic ferrocenophanes have been isolated. 1,1'-Dilithioferrocene reacts with the electron rich heterocycles S_4N_4 and As_4S_4 to give 1, 3-dithia-2-aza[3]ferrocenophane (**1**) and 1,5-diarsa-2,3,4-trithia[5]ferrocenophane (**2**), respectively. Both compounds were characterized by 1H and ^{13}C NMR spectroscopy as well as by EI mass spectrometry and CV measurements. The main products of all reactions were oligomers and polymers.

Keywords. Heterocyclic ferrocenophanes; Preparation; Structure.

Einleitung

Trotz kontinuierlicher Bearbeitung von Chalkogenid-Ferrocenophanen [1] fanden Synthesen mit heterocyclischen Stickstoff/Schwefel- sowie Arsen/Schwefelsystemen wie S_4N_4 oder As_4S_4 als Reaktionspartner wenig Beachtung [2, 3]. Gerade das S_4N_4 -Molekül sollte wegen seiner guten Elektronenakzeptoreigenschaften einen guten Reaktionspartner darstellen. Als neue Vertreter dieser Substanzklasse werden die Verbindungen **1** und **2** vorgestellt.

Ergebnisse und Diskussion

Die Reaktionssysteme 1,1'-Dilithioferrocen/ S_4N_4 und 1,1'-Dilithioferrocen/ As_4S_4

Die charakteristische Käfigstruktur des S_4N_4 -Moleküls besitzt D_{2d} -Symmetrie [4]. Die S-N-Bindungspolarität ist durch zusätzliche Übertragung von 30–40% der Elektronendichte vom Schwefel auf den Stickstoff erhöht [5]. Daher ist es nicht

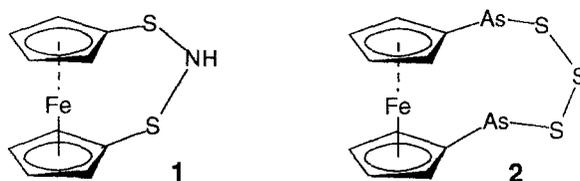


Abb. 1. Heterocyclische Ferrocenophane: 1,3-Dithia-2-aza[3]ferrocenophan (**1**) und 1,5-Diarsa-2,3,4-trithia[5]ferrocenophan (**2**)

verwunderlich, daß der nukleophile Angriff des Ferrocenyl-Dianions an den Schwefelatomen des S_4N_4 -Moleküls erfolgt. Dafür spricht auch die Tatsache, daß sowohl auf Grund von *ab-initio*-Berechnungen [5] als auch von röntgenfluoreszenzspektroskopischen Messungen [6] das HOMO im S_4N_4 einem Orbital des einsamen Elektronenpaars des Stickstoffs zuzuweisen ist und nicht einem σ -(S-S)-Orbital, während das LUMO dem σ^* -(S-S)-Orbital zugeschrieben wird. Die überraschend guten Elektronenakzeptoreigenschaften elektronenreicher Heterozyklen wie S_4N_4 haben *Fukui et al.* vor allem auf die energetisch niedrig liegenden LUMOs zurückgeführt [7]. Bezüglich der Umsetzung mit As_4S_4 ist es wahrscheinlich, daß der nukleophile Angriff an zwei Arsenatomen erfolgt, weil diese im As_4S_4 -Molekül partiell positive Ladungen aufweisen. Dies spricht für ein Vorliegen einer symmetrischen $As=S-S-S=As$ -Brücke im gebildeten Ferrocenophan.

Spektroskopische Strukturhinweise

Die Energiebarriere für den bei [3]-Ferrocenophanen charakteristischen Brückenumkehrprozeß [8] ist im allgemeinen relativ hoch; die 1H -NMR-Spektren zeigen daher bezüglich der Cyclopentadienylprotonen bei Raumtemperatur meist das Erscheinungsbild eines ABCD-Spinsystems. Erst bei höheren Temperaturen treten die für ein A_2B_2 -Spinsystem charakteristischen zwei Pseudotriplets auf. Unter diesen Voraussetzungen könnte das 1H -NMR-Spektrum von **1** auch auf eine unsymmetrische -NH-S-S-Brücke mit einer relativ niedrigen Energiebarriere für den Brückenumkehrprozeß zurückgeführt werden. In diesem Fall sollte jedoch das ^{13}C -NMR-Spektrum mindestens sechs Signale aufweisen, davon zwei mit deutlich geringerer Intensität (quaternäre Brückenkopf-C-Atome). Da dies nicht der Fall ist, stehen 1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum im Einklang mit dem Strukturvorschlag für **1**.

Die Fragmentierung von **2** im EI-MS weist auf das Vorhandensein einer symmetrischen $As=S-S-S=As$ -Brücke hin. Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **2** zeigt keine quaternären Brückenkopf-C-Atomen zuzuordnende Signale. Dies kann auf das Quadrupolmoment des Arsen zurückgeführt werden und deutet ebenfalls auf C-As-Bindungen hin.

Bemerkenswert sind die Ergebnisse der Elektrodenpotentialmessungen; es zeigt sich, daß Verbindung **1** nur um 281 mV schwerer oxidierbar ist als Ferrocen. Demgegenüber ist der $E_{1/2}$ -Wert von 1,2,3-Trithia[3]ferrocenophan um 314 mV, derjenige des -S-P(C_6H_5)(S)-S-verbrückten Ferrocenophans um 371 mV größer als der von Ferrocen, obwohl die Ionisierungsenergien sowohl von Schwefel als auch von Phosphor im Vergleich zu Stickstoff geringer sind [9, 10].

Experimentelles

Allgemeine Angaben über die Durchführung der präparativen Arbeiten, die Darstellung von Ausgangsverbindungen und über Meßgeräte und Aufnahmebedingungen finden sich in Lit. [11].

Umsetzung von 1,1'-Dilithioferrocen mit S_4N_4 (1,3-Dithia-2-aza-[3]ferrocenophan, 1)

2.70 g 1,1'-Dilithioferrocen-*TMEDA* (8.60 mmol) wurden in 2200 ml Toluol suspendiert und auf -45°C abgekühlt. Zur Dilithioferrocen-Suspension wurde 9 h lang unter Rühren eine Lösung von 1.15 g S_4N_4 (6.24 mmol) in 1200 ml Toluol zutropft, wobei sich ein brauner Niederschlag bildete. Während 20 h wurde unter Rühren das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmt. DC-Kontrollen ergaben die Oxidationsbeständigkeit der gebildeten Produkte. Die Filtration des Produktgemischs erfolgte an der Luft (Frittendichte G3), ebenso das Einengen des Filtrats bis zur Trockene. Luftfeuchtigkeit bewirkte langsame Hydrolyse der Produkte. Die anschließende Produktisolierung wurde mittels präparativer Mitteldruck-Säulenchromatographie (Silicagel/*n*-Hexan) durchgeführt. Die Fraktion mit der größten Retentionszeit enthielt Verbindung **1** (Abb. 1), welche nach der Elution im Ölpumpenvakuum bei 98°C sublimiert wurde. Es entstand ein DC-reines Produkt.

Gelbe Kristalle; Ausbeute: 22.3 mg (0.98% d.Th.); Fp.(Benzol): 203°C – 204°C (unkorrigiert); MS (EI, 90°C): $m/z = 263$ (M^+ , 100%), 230 (M^+ -SH, 6%), 216 (M^+ -SNH, 12%), 198 (M^+ -S₂H, 6%), 184 (M^+ -S₂NH, 24%); ¹H-NMR (C_6D_6): $\delta = 4.30$ (m, 2H(α)), 3.94 (*pseudo-t*, 4H(β)), 3.28 (m, 2H(α)), 4.24 (s, 1H(Amin))ppm; ¹³C-NMR (C_6D_6), $\delta = 91.08, 79.16, 71.76, 69.39, 68.61$ ppm; IR (KBr) $\nu = 3252$ m (ν NH), 1650 w (δ ;NH), 1158 s, 1032 s (δ CH), 810 (δ CH), 560 m (ν NS), 545 m (ν NS), 510 (ν NS) cm^{-1} ; CV (H_3CCN): $E_{1/2} = +685$ mV; $\Delta E_{1/2\text{fec}} = +281$ mV ($E_{1/2}$ von Ferrocen in CH_3CN : 404 mV, in CH_2Cl_2 : 424 mV); $C_{10}H_9FeNS_2$ (263.2); ber.: C+S 70.0, N 5.3; gef.: C+S 71.5 N 5.6. Als Hauptprodukte bei den Umsetzungen mit S_4N_4 entstanden in organischen Lösungsmitteln schwer lösliche oligomere und polymere Verbindungen. Daneben konnten in kleinen Mengen Ferrocen, Biferrocen, Diferrocenylsulfid und Diferrocenyldisulfid isoliert werden. Die Bildung der beiden letzten Verbindungen dürfte auf die Reaktion von S_4N_4 mit Spuren von Monolithioferrocen zurückzuführen sein.

Umsetzung von 1,1'-Dilithioferrocen mit As_4S_4 (1,5-Diarsa-2,3,4-trithia[5]ferrocenophan, 2)

Eine Suspension von 0.48 g As_4S_4 (1.12 mmol) wurde in 550 ml Benzol vorgelegt und 10 h unter Rühren am Rückfluß gekocht. Daraufhin wurde eine Lösung von 0.48 g 1,1'-Dilithioferrocen-*TMEDA* (1.53 mmol) in 250 ml *THF* bei -15°C über einen kühlbaren Tropftrichter zutropft. Zwischen Tropftrichter und Reaktionskolben befand sich ein Intensivkühler, sodaß das Reaktionsgemisch während des fünfständigen Zutropfens ständig am Rückfluß kochen konnte. Aufarbeitung und Isolierung des Reaktionsgemischs erfolgte im wesentlichen in Analogie zu den Umsetzungen mit S_4N_4 . Bei der Mitteldruck-Säulenchromatographie diente *n*-Hexan als Eluens. Hauptprodukte waren wieder oligomere und polymere Verbindungen, die den Filtrationsrückstand bildeten. Geringe Mengen an Schwefel, Ferrocen und Biferrocen konnten säulenchromatographisch abgetrennt werden, bevor Verbindung **2** (Abb. 1) als DC-reines Produkt erhalten wurde.

Orange Kristalle; Ausbeute: 24.3 mg (3.69% d. Th.); MS (EI, 150°C): $m/z = 430$ (M^+ , 79%), 398 (M^+ -S, 7%), 366 (M^+ -2S, 100%), 333 (M^+ -3S, 6%), 258 (M^+ -S₃As, 14%), 184 (M^+ -S₃As₂, 16%); ¹H-NMR (C_6D_6): $\delta = 3.84$ (m, 4H(β)), 3.82 (m, 2H(α)), 3.54 (m, 2H(α)) ppm; ¹³C-NMR (Toluol-*d*₈): $\delta = 74.00, 71.10, 70.50$ ppm; CV (CH_3CN): $E_{1/2} = +700$ mV; $\Delta E_{1/2\text{fec}} = +296$ mV; $C_{10}H_8As_2FeS_3$ (430.1); ber.: C+S 50.3; gef.: C+S 50.7.

Dank

Wir danken Herrn *G. Allmaier* (Universität Wien) für die ^{252}Cf -PD-Massenspektren. Dem *Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* danken wir für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- [1] Herberhold M, Brendel H-D, Thewalt U (1991) *Angew Chem* **103**: 1664
- [2] Allcock HR, Lavin KD, Riding GH (1985) *Macromolecules* **18**: 1340
- [3] Spang C, Edelmann FT, Noltemeyer M, Roesky HW (1989) *Chem Ber* **122**: 1247
- [4] Roesky HW (1979) *Angew Chem* **91**: 112
- [5] Chivers T (1984) *Acc Chem Res* **17**: 166
- [6] Dolenko GN, Zibarev AV, Pykhov VZ (1981) *Zh Neorg Khim* **26**: 1476
- [7] Tamaka K, Yamabe T, Tachibana A, Kato H, Fukui KJ (1978) *J Phys Chem* **82**: 2121
- [8] a) Davison A, Smart JC (1979) *J Organomet Chem* **174**: 321; b) Abel EW, Booth M, Orrell KG (1981); *J Organomet Chem* **208**: 213; c) Rinehart KL Jr, Frerichs AK, Kittle PA, Westman LF, Gustafson DH, Pruett RR, McMahon JE (1960) *J Am Chem Soc* **82**: 4111
- [9] Osborne AG, Hollands RE, Nagy AG (1989) *J Organomet Chem* **373**: 229
- [10] Dean JA (1979) *Lange's Handbook of Chemistry*, 12. Aufl. McGraw-Hill, New York, Tabelle 3-2: Ionisations-Potentiale der Elemente
- [11] Utri G, Schwarzahns K-E, Allmaier GM (1990) *Z Naturforsch* **45b**: 755

Received February 11, 1997. Accepted February 19, 1997