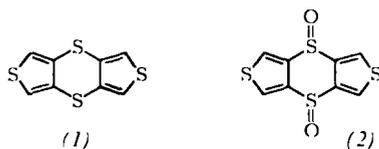


- [3] K. Ley u. U. Eholzer, Dtsch. Pat.-Anm. Nr. P 16-70-900.5 (7. Aug. 1967), Farbenfabriken Bayer.
 [4] R. Nast u. K. Ley, Dtsch. Pat.-Anm. Nr. P 16-70-903.8 (8. Aug. 1967), Farbenfabriken Bayer.
 [5] F. Seng, R. Nast u. K. Ley, Dtsch. Pat.-Anm. Nr. P 16-70-743.0 (26. Aug. 1966), Farbenfabriken Bayer.
 [6] F. Seng u. K. Ley, Dtsch. Pat.-Anm. Nr. P 16-70-981.2 (30. Jan. 1968) u. P 16-70-991.4 (27. Febr. 1968), Farbenfabriken Bayer.
 [7] F. Seng u. K. Ley, Dtsch. Pat.-Anm. Nr. P 16-70-994.7 (4. Apr. 1968), Farbenfabriken Bayer.
 [8] D. L. Vivian, J. Amer. chem. Soc. 71, 1139 (1949).
 [9] I. J. Pachter u. M. C. Klotzel, J. Amer. chem. Soc. 73, 4958 (1951).

Dithieno[3,4-*b*,3',4'-*e*]-[1,4]-dithiin

Von M. J. Janssen und J. Bos^[*]

Kürzlich berichteten Woronkow und Pereferkowitsch^[1] über die Darstellung des Dithieno[2,3-*b*,3',2'-*e*]-[1,4]-dithiins. Wir haben jetzt die isomere Verbindung Dithieno[3,4-*b*,3',4'-*e*]-[1,4]-dithiin (1)^[2] durch Erhitzen von 3-Brom-4-thiophen-thiol (15.6 g, 0.08 mol)^[3] mit 4.5 g KOH (0.08 mol) und 5.7 g Cu₂O (0.04 mol) in 300 ml Dimethylformamid während 20 Std. auf 130 °C erhalten (Ausbeute 3.7 g = 40%, nach Umkristallisieren aus Cyclohexan Fp = 145–146 °C). NMR: δ = 7.40 ppm (s), λ_{max} (Äthanol) = 270 nm (ε = 9100).



Durch Oxidation von (1) mit einem Äquivalent Wasserstoffperoxid in Methylenchlorid/Essigsäure (2:1) (6 Tage bei Zimmertemperatur) erhält man das 4-Monoxid (Ausbeute 66%, nach Umkristallisieren aus CHCl₃/CCl₄ Fp = 183.5 bis 184 °C). Das NMR-Spektrum zeigt zwei Dubletts bei δ = 8.04 und 7.36 ppm/J = 3 Hz. Dieses Spektrum ist nur mit der angegebenen Struktur vereinbar, weil die Kopplungskonstante von 3 Hz charakteristisch für die Wasserstoffatome im Thiophen ist^[4]. λ_{max} (Äthanol) = 244 nm (ε = 15400). Wenn (1) mit zwei Äquivalenten (oder das 4-Oxid mit einem Äquivalent) H₂O₂ in Essigsäure/Methylenchlorid 24 Std. unter Rückfluß gekocht wird, bildet sich das 4,8-Dioxid (2). Umkristallisieren aus Essigsäure gibt das Produkt in 40-proz. Ausbeute [aus (1)]. Fp = 230 °C, λ_{max} (Äthanol) = 250 nm (Schulter) (ε = ca. 8600).

Das NMR-Spektrum von (2) zeigt in [D₆]-DMSO zwei scharfe Signale von ungleicher Höhe bei δ = 8.50 und 8.60 ppm. Bei 120 °C sind die Signale verbreitert, bei 180 °C gibt es nur eine scharfe Absorption (δ = 8.55). Offenbar bildet (2) zwei Isomere, in denen die SO-Gruppen *cis* und *trans* fixiert sind^[5] und die bei höherer Temperatur schnell ineinandergehen. Beim Wiederabkühlen der Lösung erhält man die beiden ursprünglichen Signale im gleichen Intensitätsverhältnis wie zuvor. Auch längeres Erhitzen auf 200 °C ändert das Verhältnis der Komponenten nicht.

Eingegangen am 27. Mai 1969 [Z 19]

[*] Prof. Dr. M. J. Janssen und cand. chem. J. Bos
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Groningen (Niederlande), Bloemsingel 10

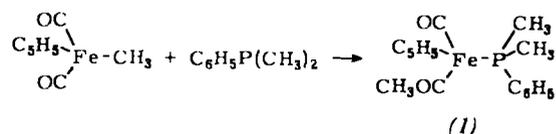
- [1] M. G. Woronkow u. A. N. Pereferkowitsch, Angew. Chem. 81, 257 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 272 (1969).
 [2] Tetraacetylderivat von (1) s. O. Scherer u. F. Kluge, Chem. Ber. 99, 1973 (1966).
 [3] S. Gronowitz, P. Moses u. A. B. Hörnfeldt, Ark. Kemi 17, 237 (1961).
 [4] R. A. Hoffman u. S. Gronowitz, Ark. Kemi 16, 515 (1960).
 [5] Dies ist auch beim 5,10-Thianthrendioxid der Fall; s. K. F. Purcell u. J. R. Berscheid, J. Amer. chem. Soc. 89, 1579 (1967).

Magnetische Nichtäquivalenz von Methylene- Protonen und *gem*-Methyl-Gruppen in asymmetrischen Eisenkomplexen

Von H. Brunner und E. Schmidt^[*]

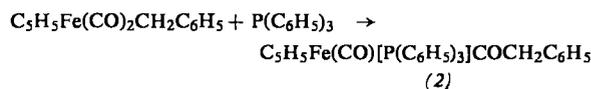
Nach der Trennung diastereomerer Verbindungen mit asymmetrischem Mn-Atom^[1] gelang es uns, asymmetrische Metallzentren auch ¹H-NMR-spektroskopisch nachzuweisen. Die Protonen von Methylene- oder *gem*-Methyl-Gruppen in Verbindungen vom „Äthan-Typ“ sind magnetisch nicht-äquivalent, wenn diese Gruppen mit einem optisch aktiven Zentrum verbunden sind^[2]. Die Nichtäquivalenz kommt dadurch zustande, daß sich die H-Atome bzw. CH₃-Gruppen in allen Konformationen wegen der Asymmetrie am benachbarten Atom in verschiedener Umgebung befinden. Auch durch rasche Rotation wird die magnetische Nichtäquivalenz nicht aufgehoben.

Bei der Umsetzung von Dicarboxylcyclopentadienylmethyl-eisen(II) mit Dimethylphenylphosphin in siedendem THF wandert die Methylgruppe vom Fe-Atom an einen der Carbonyl-Liganden^[3], und man erhält eine Verbindung vom „Äthan-Typ“ mit zwei *gem*-Methylgruppen am P- und einem Asymmetriezentrum am Fe-Atom.



Die orangegelben Kristalle von (1) lösen sich monomer in Benzol. Im KBr-Spektrum tritt die Bande der Metall-CO-Gruppe bei 1894 cm⁻¹, die der Acetyl-CO-Gruppe bei 1597 cm⁻¹ auf. Das ¹H-NMR-Spektrum (s. Abb. und Tabelle) zeigt neben den Signalen der Phenyl-Protonen des Phosphins, den Cyclopentadienyl-Protonen und den Protonen der Acetylgruppe vier Signale, die den beiden nicht-äquivalenten Methylgruppen zuzuordnen sind. Nimmt man das Spektrum statt bei 60 MHz bei 100 MHz auf, so rücken das innere und das äußere Linienpaar weiter auseinander, was für die Zuordnung entscheidend war. Bei erhöhter Temperatur wird der Abstand zwischen den beiden Dubletts kleiner, bei niedriger Temperatur größer. Diese Verschiebungen sind auf die unterschiedlichen Populationen der drei gestaffelten Konformationen, die verschiedene Energieinhalte haben, zurückzuführen. Dabei sollte Temperaturerhöhung die Populationsunterschiede ausgleichen. Bei -100 °C beginnen die Methyl-Signale sich zu verbreitern; Aufspaltung in die Signale der drei verschiedenen Konformationen ist also bei noch tieferer Temperatur zu erwarten.

Im KBr-Spektrum des nach



dargestellten orangegelben Komplexes (2) erscheint die Metall-CO-Schwingung bei 1912 cm⁻¹, die CO-Schwingung der Phenylacetylgruppe bei 1603 cm⁻¹. In (2) ist die Methylene-

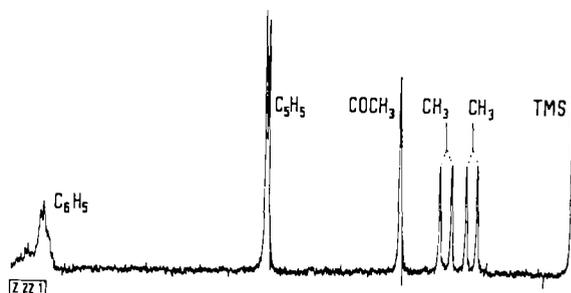


Abb.: ¹H-NMR-Spektrum von C₅H₅Fe(CO)(COCH₃)C₆H₅P(CH₃)₂ (1) in CS₂-Lösung.