

GÜNTHER DREFAHL, GERHARD PLÖTNER und ILSE WINNEFELD

Untersuchungen über Stilbene, XLVI¹⁾

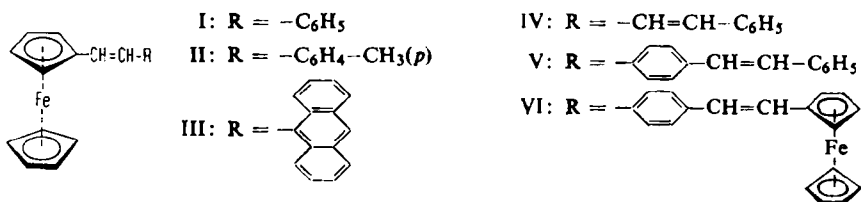
Aryläthylenverbindungen des Ferrocens

Aus dem Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Jena

(Eingegangen am 21. Mai 1962)

Darstellung und Eigenschaften von Aryläthylenverbindungen des Ferrocens werden beschrieben und die Ergebnisse der UV-spektroskopischen Untersuchungen diskutiert.

Im Zusammenhang mit den Untersuchungen über konjugierte Kohlenwasserstoffe interessierten analoge Verbindungen, die das Ferrocen als „Quasiaromaten“ enthalten. Bekannt waren aus dieser Substanzklasse das Vinylferrocen, eine rote, niedrig schmelzende, polymerisationsfähige Verbindung²⁾ und das 1-Ferrocenyl-butadien-(1.3)³⁾. Von uns wurden Äthylene folgender Struktur synthetisiert:



Zur Darstellung der Arylvinyl-ferrocene eignen sich prinzipiell die gleichen Synthesewege, die zu den üblichen Aryl-äthylenen führen⁴⁾. Nach entsprechenden Vorversuchen verwendeten wir ausschließlich die WITTIG-Reaktion. Sie hat den Vorteil, unter äußerst schonenden Bedingungen sofort sehr reine kristalline Produkte zu liefern.

Übersicht über die dargestellten Verbindungen

Verbindung	Aussehen	Schmp.
Styryl-ferrocen (I)	rote Nadeln	118°
[4-Methyl-styryl]-ferrocen (II)	rote glitzernde Nadeln	131°
1-[Anthranyl-(9)]-2-ferrocenyl-äthylen (III)	gelbrote Nadeln	168°
1-Phenyl-4-ferrocenyl-butadien (IV)	rote Blättchen	192°
1-[Stilbenyl-(4)]-2-ferrocenyl-äthylen (V)	feine rote Nadeln	220°
1.4-Bis-[β-ferrocenyl-vinyl]-benzol (VI)	dunkelrote Nadeln	141–142°

1) XLV. Mittel.: G. DREFAHL, D. LORENZ und R. BRENG, J. prakt. Chem., im Druck.

2) F. S. ARIMOTO und A. C. HAVEN JR., J. Amer. chem. Soc. 77, 6295 [1955].

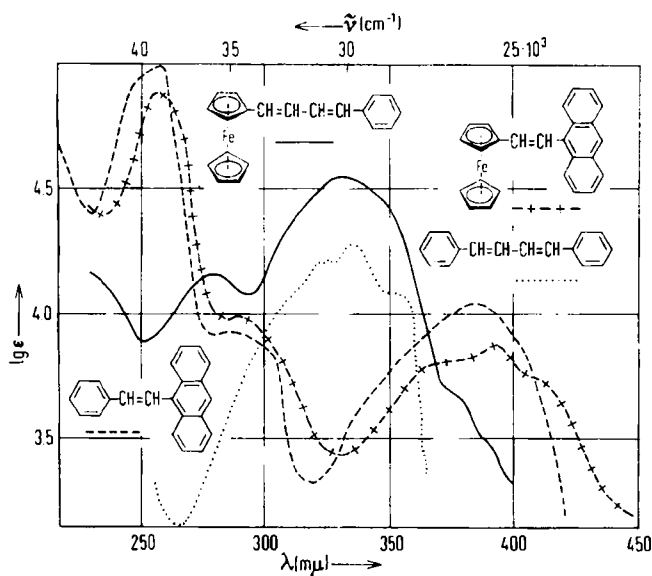
3) J. M. OSGERBY und P. L. PAUSON, J. chem. Soc. [London] 1961, 4604.

4) G. DREFAHL und G. PLÖTNER, Chem. Ber. 93, 990 [1960].

Als Carbonylkomponente wurde der nach VILSMEIER leicht darstellbare Ferrocen-aldehyd⁵⁾ eingesetzt. Der umgekehrte Weg, d. h. die Umsetzung von [Ferrocenyl-methyl]-triphenyl-phosphoniumhalogenid mit verschiedenen Aldehyden konnte nicht beschritten werden, da bis jetzt die Isolierung von Halogenmethyl-ferrocen nicht gelungen ist. Sämtliche Umsetzungen wurden in Äthanol mit Lithiumäthylat als basischer Komponente vorgenommen. Die betreffenden Kohlenwasserstoffe fielen entweder sofort oder nach Zugabe von Wasser aus. Sie zeichnen sich durch besonders gutes Kristallisationsvermögen aus. Wie die Doppelbindungen in Konjugation zum Ferrocenkern erwarten lassen, sind die Verbindungen alle mehr oder weniger rot (nichtkonjugierte Ferrocene sind gelb).

UV-ABSORPTIONSSPEKTREN

Die UV-Spektren der beschriebenen Ferrocenkohlenwasserstoffe wurden mit einem „Uvispek“-Spektralphotometer aufgenommen. Als Lösungsmittel diente in allen Fällen Dioxan. Die Absorptionsintensität der Arylvinyl-ferrocene ist im ultravioletten Bereich groß, während die Banden im sichtbaren nur eine geringe Intensität aufweisen.



Absorptionsspektren in Dioxan von

--- 1-[Anthranlyl-(9)]-2-phenyl-äthylen, + + + 1-[Anthranlyl-(9)]-2-ferrocenyl-äthylen (III),
 1,4-Diphenyl-butadien und ——— 1-Phenyl-4-ferrocenyl-butadien (IV)

Sieht man von diesen Banden geringer Intensität ab, so besteht eine sehr gute Übereinstimmung mit den Spektren der entsprechenden Stilbenkohlenwasserstoffe. Die Ähnlichkeit der Kurventypen wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß es sich in diesen Fällen um den Austausch eines Phenylrestes gegen einen „Quasiarom-

⁵⁾ G. D. BROADHEAD, J. M. OSGERBY und P. L. PAUSON, J. chem. Soc. [London] 1958, 650.

maten“ handelt. Zur Veranschaulichung des Vergleiches sind in der Abbild. den Spektren von 1-Phenyl-4-ferrocenyl-butadien (IV) und 1-[Anthranyl-(9)]-2-ferrocenyl-äthylen (III) diejenigen von 1.4-Diphenyl-butadien und 1-[Anthranyl-(9)]-2-phenyl-äthylen gegenübergestellt.

Mit zunehmender Anzahl der konjugierten Doppelbindungen erfolgt wie bei den entsprechenden Stilbenverbindungen eine bathochrome Verschiebung der Hauptbande.

Die nachstehende Übersicht enthält die Lagen der Hauptbanden der Ferrocenylkohlenwasserstoffe und die der entsprechenden Vergleichssubstanzen.

Hauptbanden von Ferrocenylkohlenwasserstoffen und Vergleichsverbindungen

	λ_{\max} (m μ)
Styryl-ferrocen (I)	308
[4-Methyl-styryl]-ferrocen (II)	307
Stilben ^{6, 7)}	295
1-[Anthranyl-(9)]-2-ferrocenyl-äthylen (III)	393
1-[Anthranyl-(9)]-2-phenyl-äthylen ⁸⁾	388
1-Phenyl-4-ferrocenyl-butadien (IV)	332
1.4-Diphenyl-butadien ⁹⁾	335
1-[Stilbenyl-(4)]-2-ferrocenyl-äthylen (V)	350
1.4-Distyryl-benzol ¹⁰⁾	352

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Styryl-ferrocen (I): Der Lösung von 1 g *Ferrocenaldehyd* in 30 ccm absol. Äthanol setzt man 3 g *Triphenyl-benzyl-phosphoniumchlorid* und die äquiv. Menge einer 0.2 m Li-Äthylatlösung zu. Nach Beendigung der Reaktion wird der Kohlenwasserstoff mit Wasser ausgefällt. Man stellt die Lösung einige Zeit in den Eisschrank, wobei sich feine, rote Kristalle abscheiden. Die Verbindung ist in der Hitze in Methanol und Äthanol, in der Kälte in Benzol, Xylol, Toluol und Dioxan gut löslich. Aus Methanol erhält man rote Nadeln bis zu 2 cm Länge vom Schmp. 118°. Ausb. 45%.

$C_{18}H_{16}Fe$ (288.3) Ber. C 75.03 H 5.59 Gef. C 75.19 H 5.53

UV-Absorptionsmaxima: λ 308 m μ (log ϵ = 4.45), λ 265 m μ (log ϵ = 4.20) in Dioxan.

[4-Methyl-styryl]-ferrocen (II): Die Lösung von 1 g *Ferrocenaldehyd* und 2.5 g *Triphenyl-p-xylyl-phosphoniumchlorid* wird mit 30 ccm einer 0.2 m frisch angesetzten Li-Äthylatlösung versetzt. Nachdem die Mischung einige Zeit gestanden hat, kühlt man sie in einem Eisbad ab. Rote Kristalle fallen dabei aus. Die Ferrocenverbindung ist in Methanol und Äthanol mäßig, in Benzol, Toluol, Xylol und Dioxan sehr gut löslich. Aus Methanol rote, goldglitzernde Nadelchen vom Schmp. 131°. Ausb. 53%.

$C_{19}H_{18}Fe$ (302.2) Ber. C 75.52 H 6.00 Gef. C 75.53 H 6.12

UV-Absorptionsmaxima: λ 307 m μ (log ϵ = 4.37), λ 267 m μ (log ϵ = 4.16) in Dioxan.

⁶⁾ J. DALE, Acta chem. scand. 11, 971 [1957].

⁷⁾ R. N. BEALE und E. M. F. ROE, J. chem. Soc. [London] 1953, 2755.

⁸⁾ G. DREFAHL und K. PONSOLD, Chem. Ber. 93, 472 [1960].

⁹⁾ G. DREFAHL und G. PLÖTNER, Chem. Ber. 91, 1285 [1958].

¹⁰⁾ G. DREFAHL und G. PLÖTNER, Chem. Ber. 93, 990 [1960].

1-[Anthranyl-(9)]-2-ferrocenyl-äthylen (III): Mit 20 ccm absol. Äthanol werden 3 g [*Anthranyl-(9)-methyl*]-triphenyl-phosphoniumchlorid in Lösung gebracht. Dazu fügt man die Lösung von 1 g *Ferrocen*aldehyd in 20 ccm absol. Äthanol und 28 ccm einer 0.2 m Li-Äthylatlösung. Nach wenigen Minuten bildet sich ein Niederschlag. Die Abscheidung läßt sich durch Abkühlen in einer Eis/Kochsalz-Mischung vervollständigen.

Aus absol. Äthanol kleine gelbrote Nadeln. Die Substanz ist in Benzol, Dioxan und Chloroform leicht, in Äthanol, Methanol, Aceton mäßig und in Äther und Hexan schwer löslich. Schmp. 168°. Ausb. 23%.

$C_{26}H_{19}Fe$ (388.3) Ber. C 80.42 H 5.19 Gef. C 80.55 H 5.37

UV-Absorptionsmaxima: λ 393 m μ (log ϵ = 3.88), λ 290 m μ (log ϵ = 3.99), λ 257 m μ (log ϵ = 4.88) in Dioxan.

1-Phenyl-4-ferrocenyl-butadien (IV): 3 g *Triphenyl-cinnamyl-phosphoniumchlorid* und 1 g *Ferrocen*aldehyd löst man in 50 ccm absol. Äthanol. Mit der äquiv. Menge Li-Äthylatlösung wird die Reaktion eingeleitet. Das Butadien fällt nach wenigen Minuten in glitzernden Blättchen aus. Es wird abgetrennt und aus n-Hexan umkristallisiert: Rote, metallisch glänzende Blättchen vom Schmp. 192°. Ausb. 35%. Die Kristalle lösen sich in Benzol, Aceton und Chloroform gut. In Hexan, Äthanol und Methanol ist die Löslichkeit gering.

$C_{20}H_{18}Fe$ (314.2) Ber. C 76.45 H 5.78 Gef. C 76.75 H 5.99

UV-Absorptionsmaxima: λ 332 m μ (log ϵ = 4.55), λ 280 m μ (log ϵ = 4.16) in Dioxan.

1-[Stilbenyl-(4)]-2-ferrocenyl-äthylen (V): 3 g *Triphenyl-[4-styryl-benzyl]-phosphoniumbromid*, das sich nur sehr schwer in Alkohol löst, werden durch Erwärmen in 50 ccm absol. Äthanol aufgelöst. Die Lösung wird mit 1 g *Ferrocen*aldehyd in 20 ccm Äthanol versetzt. Nach Zugabe der äquiv. Menge einer 0.2 m Li-Äthylatlösung fällt sofort ein ziegelroter Niederschlag aus. Dieser wird über Nacht stehengelassen und dann aus wenig Benzol umkristallisiert. Der Ferrocenkohlenwasserstoff bildet feine Nadeln vom Schmp. 220°. Ausb. 33%. Die Verbindung ist in den meisten Lösungsmitteln, wie Methanol, Äthanol, Hexan, Äther, schwer löslich.

$C_{26}H_{22}Fe$ (390.3) Ber. C 80.01 H 5.68 Gef. C 80.01 H 5.90

UV-Absorptionsmaximum: λ 350 m μ (log ϵ = 4.73) in Dioxan.

1.4-Bis-[\beta-ferrocenyl-vinyl]-benzol (VI): 1 g *Ferrocen*aldehyd und 3 g *p-Xylylen-bis*-[triphenyl-phosphoniumchlorid] werden mit 50 ccm 0.2 m Li-Äthylatlösung zur Reaktion gebracht. Man stellt die Mischung in den Eisschrank, wo die Verbindung langsam auskristallisiert. Aus absol. Äthanol erhält man dunkelrote Kristalle, die in Benzol und Dioxan mäßig löslich sind, dagegen lösen sie sich in Hexan, Methanol und Äther fast nicht. Schmp. 141–142°. Ausb. 31%.

$C_{30}H_{26}Fe_2$ (498.2) Ber. C 72.32 H 5.26 Gef. C 72.08 H 5.36

UV-Absorptionsmaximum: λ 332 m μ (log ϵ = 4.15) in Dioxan.