

Über Ferrocenderivate. III

**Die Synthese von
Methoxy- und Hydroxyaryl-ferrocenen**

Von H.-J. LORKOWSKI

Inhaltsübersicht

Die Synthesemöglichkeiten für Hydroxyarylferrocene werden untersucht, einige Methoxy- und Hydroxyarylferrocene werden dargestellt. Die Ätherspaltung von Methoxyarylferrocenen gelingt nicht mit den üblichen Ätherspaltungsreagenzien, wohl aber mit ätherfreiem Methylmagnesiumjodid. Bis-1,1'-hydroxyarylferrocene sind als Ausgangsprodukte für die technische Herstellung von Polykondensationskunststoffen ungeeignet, weil sie nur in zu schlechten Ausbeuten zugänglich sind.

Die im folgenden beschriebenen Versuche sind unternommen worden, um bifunktionelle Ferrocenderivate in die Hand zu bekommen, die sich für Polykondensationsreaktionen eignen. 1961 wurden von KNOBLOCH und RAUSCHER¹⁾ Grenzflächenpolykondensationen von 1,1'-Ferrocendicarbonsäurechlorid mit Diphenolen und Diaminen durchgeführt. Unser Ziel war es, hydroxylgruppenhaltige Ferrocenderivate für die Synthese von Polykondensaten bzw. Polyaddukten einzusetzen. Das dem Hydrochinon entsprechende 1,1'-Dihydroxyferrocen ist für diese Zwecke ungeeignet, weil es im Gegensatz zu den meisten Ferrocenabkömmlingen eine luftempfindliche, sehr instabile Substanz darstellt, die zudem noch nur in geringer Ausbeute über 3 Reaktionsschritte aus Ferrocen herstellbar ist.

Neben den Hydroxyderivaten mit direkter Ring-Sauerstoffbindung sind Ferrocenverbindungen mit alkoholischer Funktion in der Seitenkette bekannt. Die Synthesen von Bis-hydroxymethylferrocen, Bis- α -hydroxyäthylferrocen und Bis- α -hydroxyisopropylferrocen sind beschrieben. Diese Alkohole sind bis auf die Hydroxymethylverbindung in guten Ausbeuten relativ leicht zugänglich.

¹⁾ F. W. KNOBLOCH u. H. RAUSCHER, J. Polym. Sci. **54**, 651 (1961).

Prinzipiell scheiden jedoch bei diesen Alkoholen einige Reaktionsmöglichkeiten zur Herstellung von Makromolekülen von vornherein aus.

1. Eine Grenzflächenpolykondensation ist wegen der fehlenden Alkaliöslichkeit nicht möglich.

2. Reaktionen, die Oxydationsmittel mit hohem Oxydationspotential erfordern, scheitern an der Oxydierbarkeit des Ferrocenkerns. So gelang es uns nicht, aus dem durch Wasserabspaltung aus Hydroxyäthylferrocen zugänglichen Vinylferrocen durch Oxydation mit Benzopersäure zu dem entsprechenden Epoxyd zu gelangen. Ebenfalls war es uns nicht möglich, Acetylferrocen mit Brom zum α -Bromacetylferrocen umzusetzen, das ebenfalls als Ausgangsprodukt für die Synthese von Epoxyäthylferrocen dienen sollte.

3. Sauer katalysierte Umsetzungen scheiden aus, da Hydroxyalkylferrocene in Gegenwart von starken Säuren oder LEWIS-Säuren mit sich selbst polykondensieren, wie wir schon berichteten²⁾.

So ist z. B. die bekannte Umsetzung von Alkoholen mit Epichlorhydrin in Gegenwart von Bortrifluorid zu den entsprechenden Epoxyäthern nicht möglich. Die Synthesen müssen also im alkalischen oder neutralen Medium in Abwesenheit von starken Oxydationsmitteln durchgeführt werden.

Zunächst wurde versucht, Ferrocenepoxyde mit dem Ziel ihrer Verwendung als Gießharzkomponenten zu synthetisieren.

a) Bei der Reaktion von Ferrocenalkoholen mit Glycidol in Gegenwart geringer Mengen Essigsäure tritt keine Umsetzung ein, obwohl unter analogen Bedingungen die Ferrocenalkohole mit Benzylalkohol unter Ätherbildung reagieren³⁾.

b) Durch Umsetzung des leicht zugänglichen Ferrocenylmethyl-trimethylammoniumjodids mit Epichlorhydrin läßt sich ein Epoxyd herstellen, das bei versuchter Destillation polymerisiert. Das Polymerisat besitzt ein Molekulargewicht von 1750 und kann durch Umfällen gereinigt werden.

c) Ferrocen wird nach FRIEDEL-CRAFTS chloracetyliert und die Chloracetylverbindung mittels Lithiumaluminiumhydrids zum α -Hydroxy- β -chloräthylferrocen reduziert. Bei der HCl-Abspaltung aus diesem Produkt entsteht Epoxyäthylferrocen in unreiner Form, eine Reinigung gelang nicht.

Die Reaktionswege b) und c) wurden nicht weiter verfolgt, da als Ausgangsstoffe nur Monosubstitutionsprodukte des Ferrocens zur Verfügung stehen und für die Ferrocenmonoepoxyde nur geringes Interesse besteht.

²⁾ A. WENDE u. H.-J. LORKOWSKI, *Plaste und Kautschuk* **10**, 32 (1963).

³⁾ A. N. NESMEJANOW, E. G. PEREWALOWA u. a., *Ber. Akad. Wiss. UdSSR*, **133**, 1105 (1960).

Synthesemöglichkeiten von Hydroxyaryl-ferrocenen

Phenolische Ferrocenderivate wären als Ausgangsprodukte für die Herstellung von Polymeren interessant, weil bei ihnen sowohl die Grenzflächenpolykondensation als auch die übliche Umsetzung mit Epichlorhydrin in Gegenwart von Alkali möglich ist. Es wurden daher von uns die Synthesemöglichkeiten von Hydroxyarylferrocenen systematisch untersucht. Am interessantesten wäre dabei die Herstellung von 1,1'-Bis-p-hydroxyphenylferrocen, weil man diese Verbindung als Analoges zum Dian auffassen kann, bei dem die Isopropylgruppe durch den Ferrocenrest ersetzt ist.



Folgende Verbindungstypen sollten synthetisiert werden:

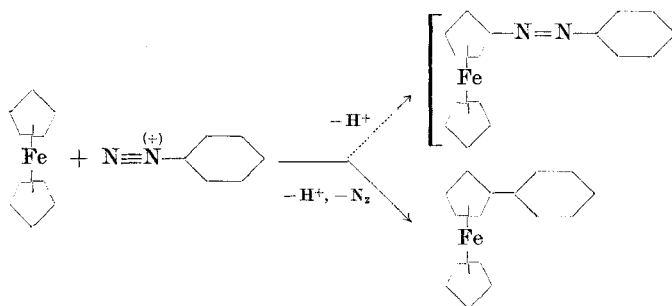
	Formelbeispiel	Bezeichnung	Synthesemöglichkeit
1.		Aryl-ferrocene	Arylierung
2.		Aroyl-ferrocene	Friedel-Crafts
3.		Arylalkyl-ferrocene	Reduktion von 2.
4.		Aryl-ferrocenester	Veresterung

Außerdem wurden noch die Verbindungen in Betracht gezogen, bei denen nur ein Ring des Ferrocens substituiert ist, der aromatische Rest aber zwei

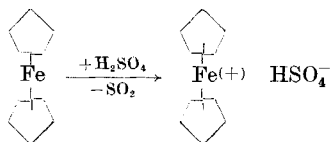
Hydroxylgruppen trägt. Die Einführung der Hydroxylgruppen war in fast allen Fällen nicht direkt möglich. Die Hydroxylgruppen mußten entweder durch Verätherung geschützt werden, oder es wurden primär Nitrogruppen eingeführt, die anschließend durch Reduktion, Diazotierung und Verköchung in Hydroxylgruppen zu überführen waren.

Aryl-ferrocene

A. N. NESMEJANOW⁴⁾ versuchte 1954 Diazoniumsalze mit Ferrocen zu kuppeln, um zu den entsprechenden Azoverbindungen zu gelangen. Statt dessen trat unter Stickstoffabspaltung eine direkte Arylierung des Ferrocenkerns ein.



In mehreren Arbeitskreisen wurde die Reaktion wegen ihrer präparativen Bedeutung für die Ferrocenchemie näher untersucht, wobei sich im wesentlichen drei Arbeitsmethoden herauschälten. Das eine Verfahren arbeitet heterogen; es wird dabei eine wäßrige Diazoniumsalzlösung mit einer ätherischen Ferrocenlösung umgesetzt, wobei kräftig gerührt werden muß⁴⁾. Um zu einer homogenen Reaktion zu gelangen, wird nach einem zweiten Verfahren von BROADHEAD⁵⁾ das Ferrocen in Eisessig gelöst. Die dritte Methode stammt von WEINMAYR⁶⁾. Er aryliert nicht das Ferrocen, sondern das Ferrociniumion, das durch Lösen des Ferrocens in konzentrierter Schwefelsäure leicht erhältlich ist.



⁴⁾ A. N. NESMEJANOW, E. G. PEREWALOWA u. a., Ber. Akad. Wiss. UdSSR **97**, 459 (1954).

⁵⁾ G. D. BROADHEAD u. P. L. PAUSON, J. chem. Soc. London **1955**, 367.

⁶⁾ V. WEINMAYER, J. Amer. chem. Soc. **77**, 3012 (1955).

Die Lösung wird mit Wasser verdünnt und mit einer Diazoniumsulfatlösung in homogener Reaktion umgesetzt. Da nach diesem Verfahren neben einer Monoarylierung auch Polyarylierungen des Ferrocenkerns eintreten, erschien es uns für die Herstellung der Bis-hydroxyaryl-ferrocene besonders geeignet.

Wir setzten zunächst Ferrocen mit diazotiertem p-Aminophenol (im Molverhältnis 1:1 bis 1:4) um mit dem Ziel der Synthese von 1,1'-Bis-p-hydroxyphenyl-ferrocen. Aus dem Reaktionsgemisch ließ sich jedoch nur das schon bekannte Monosubstitutionsprodukt in 50proz. Ausbeute isolieren, das außerdem anfallende Gemisch polysubstituierter Produkte ließ sich nicht in Einzelkomponenten auftrennen.

WEINMAYR⁶⁾ und auch NESMEJANOW⁷⁾ setzten Ferrocen mit diazotiertem p-Nitranilin um und erhielten dabei das 1,1'-Bis-p-nitrophenyl-ferrocen in guten Ausbeuten. Wir konnten das bestätigen, die Reduktion der Nitrogruppen nach NESMEJANOW verlief ebenfalls glatt, doch war eine Diazotierung und Verkochung des Bis-p-amino-phenyl-ferrocens zur entsprechenden Hydroxylverbindung nicht möglich. 1960 hatten LITTLE und CLARK⁸⁾ ebenfalls erfolglos versucht, p-Aminophenyl-ferrocen zu diazotieren.

BROADHEAD und PAUSON⁵⁾ setzten Ferrocen in ätherischer Lösung mit diazotiertem p-Anisidin um, sie erhielten dabei in 35proz. Ausbeute das entsprechende Monosubstitutionsprodukt und in 7proz. Ausbeute das 1,1'-Bis-p-anisylferrocen. Wir führten die Umsetzung der gleichen Komponenten in homogener Reaktion (schwefelsaure Lösung) durch und konnten dabei die Ausbeuten am Monosubstitutionsprodukt verbessern, doch blieb die Ausbeute des für unsere Zwecke wichtigen Disubstitutionsproduktes gleichfalls unbefriedigend. Bei der analogen Reaktion von Ferrocen mit diazotiertem o-Anisidin konnten von uns neben o-Anisyl-ferrocen das 1,1'-Bis-o-anisyl-ferrocen isoliert werden, ein Teil des Ferrocens wurde unverändert zurückgewonnen.

Weil bei allen angeführten Reaktionen die Hauptschwierigkeit bei der Gewinnung der Disubstitutionsprodukte lag, wurde Ferrocen noch mit diazotiertem p-Aminoveratrol umgesetzt, da hierbei schon das leichter isolierbare Monosubstitutionsprodukt zwei Hydroxylfunktionen besitzt. Es konnte hierbei sowohl das 3,4-Dimethoxyphenyl- als auch das 1,1'-Bis-3,4-dimethoxyphenyl-ferrocen isoliert werden.

⁷⁾ A. N. NESMEJANOW, E. G. PEREWALOWA u. a., Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. Chem. Wiss. 1957, 638.

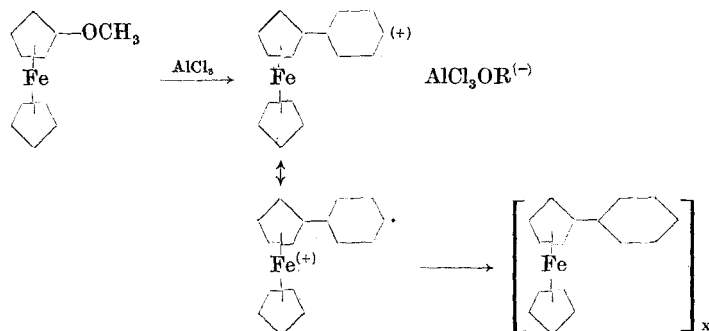
⁸⁾ W. F. LITTLE u. A. K. CLARK, J. Org. Chem. 25, 1979 (1960).

Ätherspaltung der Methoxyaryl-ferrocene

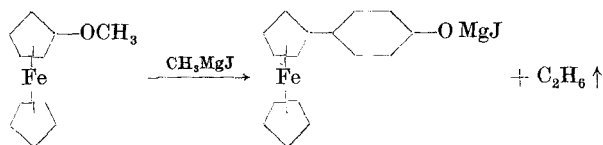
Als Ätherspaltungsreagenzien kommen vor allem in Frage: Natrium, LEWIS-Säuren, Jodwasserstoffsäure, Bromwasserstoff-Eisessig und Pyridinhydrochlorid.

Natrium ist vor allem für die Spaltung von aromatischen Äthern und nicht für Alkoxyverbindungen geeignet.

Die Reaktion mit LEWIS-Säuren wurde am Beispiel der Umsetzung von p-Anisyl-ferrocen mit Aluminiumchlorid untersucht, aus dem Reaktionsgemisch konnten keine alkalilöslichen Produkte, sondern nur ein grünes, neutral reagierendes Pulver isoliert werden, das sich durch Lösen in Benzol und Ausfällen in Petroläther reinigen läßt. Wahrscheinlich handelt es sich bei dem Reaktionsprodukt um ein Oligomeres, das nach folgendem Reaktionsmechanismus entsteht.



Die Umsetzungen mit Jodwasserstoffsäure und Bromwasserstoff-Eisessig verlaufen analog, bei der versuchten Ätherspaltung mit Pyridinhydrochlorid entsteht wegen dessen schwächer saurer Wirkung neben einem Polykondensat vom Molekulargewicht 1050 in geringer Menge alkalilösliches Produkt. Da alle sauren Ätherspaltungsreagenzien offensichtlich zur Spaltung von Alkoxyaryläthern ungeeignet sind, wurde von uns ätherfreies Methylmagnesiumjodid als Spaltungsmittel eingesetzt. Dieses wurde 1914 von H. SIMONIS⁹⁾ erstmals zur Spaltung von Hydrochinondimethyläther verwendet. p-Anisyl-ferrocen läßt sich durch Erhitzen mit Methylmagnesiumjodid auf 220 °C in 70proz. Ausbeute in p-Hydroxyphenyl-ferrocen überführen.



⁹⁾ H. SIMONIS u. P. REMMERT, Ber. **47**, 269 (1914).

Analog kann 1, 1'-Bis-p-anisyl-ferrocen zum 1, 1'-Bis-p-hydroxy-phenyl-ferrocen gespalten werden, das auf anderem Wege bisher nicht zugänglich war. Die Ätherspaltung der entsprechenden o-Anisyl-ferrocene gelang auf analoge Weise nicht. p-Hydroxyphenyl-ferrocen wurde zu seiner Charakterisierung von uns noch in seinen Allyläther überführt.

2. Aroyl-ferrocene

Ferrocen läßt sich nach N. WELIKY¹⁰⁾ mit Anisoylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid zum p-Methoxybenzoyl-ferrocen in 23proz. Ausbeute umsetzen. Während bei der analogen Reaktion mit Benzoylchlorid auch das 1, 1'-Dibenzoyl-ferrocen leicht zugänglich ist, entsteht hier nur das Monosubstitutionsprodukt. Wendet man das Anisoylchlorid in großem Überschuß an, so findet eher eine Anisoylierung des Anisoylrestes als eine Zweitsubstitution des Ferrocengerüsts statt. Die Ergebnisse von N. WELIKY wurden von uns bestätigt, es gelang nicht, mit Hilfe einer FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion zweifach substituierte Alkoxyaroyl-ferrocene zu erhalten. Das Ferrocen wurde daher mit 3, 4-Dimethoxybenzoylchlorid in 45proz. Ausbeute zum 3, 4-Dimethoxybenzoyl-ferrocen umgesetzt. Eine Ätherspaltung mit Methylmagnesiumjodid ist bei dieser Verbindung nicht ohne weiteres möglich, weil die Carbonylgruppe primär eine GRIGNARD-Reaktion eingehen würde. Bei den Alkoxyaroyl-ferrocenen ist jedoch die Ätherspaltung mit Aluminiumchlorid durchführbar. 3, 4-Dimethoxybenzoyl-ferrocen läßt sich in allerdings schlechter Ausbeute mit Aluminiumchlorid zum 3, 4-Dihydroxybenzoyl-ferrocen spalten.

3. Arylalkyl-ferrocene

BROWN und WHITE¹¹⁾ entwickelten 1957 eine neue Reduktionsmethode, nach der es möglich ist, mittels eines Gemisches von Lithiumaluminiumhydrid und Aluminiumchlorid Carbonylgruppen in Methylengruppen zu überführen. Bei Arylketonen verläuft die Reaktion besonders glatt, wenn die Substituenten eine besonders starke Elektronendonatorwirkung auf die Carbonylgruppe ausüben. 3, 4-Dimethoxybenzoyl-ferrocen läßt sich daher in 70proz. Ausbeute zu 3, 4-Dimethoxybenzyl-ferrocen reduzieren. Eine Ätherspaltung dieser Verbindung ist von uns noch nicht durchgeführt worden.

4. Aryl-ferrocenester

Für die Synthese von Hydroxyaryl-ferrocenestern ist der Schutz der Hydroxyarylgruppe durch Verätherung nicht durchführbar, weil die Ester-

¹⁰⁾ N. WELIKY u. E. S. GOULD, J. Amer. chem. Soc. **79**, 2742 (1957).

¹¹⁾ B. R. BROWN u. A. M. S. WHITE, J. chem. Soc. London **1957**, 3755.

bindung bei der nachfolgend notwendigen Spaltung labiler als die Ätherbindung ist. Am Beispiel des Hydroxymethyl-ferrocens wurde untersucht, ob der Weg über Nitroarylester gangbar ist. Es wurde zunächst der Hydroxymethyl-ferrocen-p-nitrobenzoesäureester dargestellt und dieser katalytisch zum entsprechenden p-Aminobenzoesäureester hydriert. Eine Diazotierung und Verkochung zur Hydroxylverbindung gelang jedoch nicht.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß bifunktionelle Hydroxyaryl-ferrocene präparativ sehr schwer zugänglich sind. Es ist daher unwahrscheinlich, daß sie als Ausgangsprodukte für Polykondensationsreaktionen technische Bedeutung erlangen können.

Experimenteller Teil

1. Umsetzung von Ferrocenylmethyltrimethylammoniumjodid (I) mit Epichlorhydrin

12 g I werden mit 12 g Ätznatron und 100 ml frisch destilliertem Epichlorhydrin 12 Stunden unter Rühren auf 100 °C erhitzt. Nach Abfiltration des abgeschiedenen Natriumchlorids und Natriumjodids wird das Filtrat mit Petroläther ausgeschüttelt und der Petroläther mit Wasser, 2proz. Salzsäure und erneut mit Wasser gewaschen. Die Lösung wird mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Zur Entfernung von restlichem Epichlorhydrin wird zum Rückstand Toluol hinzugegeben und erneut im Vakuum abdestilliert. Bei versuchter Hochvakuumdestillation des Rückstandes erstarrt dieser zu einem glasartigen harten Polymerisat, das nach mehrmaliger Reinigung durch Lösen in Benzol und Fällern in Benzin einen Erweichungsbereich von 100 bis 110 °C besitzt.

$(C_{14}H_{16}O_2Fe)_x$ MG: 1750

theoretisch: C 61,80; H 5,89; Fe 20,54;

gef.: C 62,21; H 5,64; Fe 20,4.

2. α -Hydroxy- β -chloräthyl-ferrocen (II)

2,1 g Chloracetyl-ferrocen (hergestellt nach SCHLÖGL¹²) F. 90 bis 91 °C) werden im Dreihalskolben (versehen mit Rückflußkühler, Rührer, Tropftrichter, Stickstoffeinleitungsrohr und Natronkalkrohr) in 50 ml wäßrigem Äther gelöst. Tropfenweise werden 0,150 g Lithiumaluminiumhydrid in 40 ml Äther hinzugegeben, die Farbe der Lösung schlägt hierbei von rot nach gelb um. Es wird eine Stunde zum Sieden erhitzt, danach zur Zerstörung des Lithiumaluminiumhydrids 1 ml Äthylacetat hinzugegeben, die Lösung auf 0 °C gekühlt und nach Zugabe von 2,5 g Ammoniumchlorid in 20 ml Wasser erneut 30 Minuten gerührt. Im Scheidetrichter wird die ätherische Schicht abgetrennt, zweimal mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleiben 1,5 g II. F. 58 bis 63 °C, nach zweimaliger Umkristallisation aus n-Hexan: F. 76 bis 77 °C.

$C_{12}H_{13}OCiFe$ MG: 264, 31;

theoretisch: C 54,27; H 5,32;

gef.: C 54,56; H 5,16.

¹²) K. SCHLÖGL, Mh. Chem. 88, 601 (1957).

3. o-Anisyl-ferrocen (III) und 1,1'-Bis-o-anisyl-ferrocen (IV)

50 g Ferrocen werden unter Rühren in 250 g konzentrierte Schwefelsäure eingetragen, wobei die Temperatur nicht über 50°C ansteigen soll. Es entsteht unter Schwefeldioxydentwicklung eine blaue Lösung von Ferrociniumsulfat. Die Lösung wird 8 Stunden stehen gelassen, dann auf 500 g Eis gegossen, in einen 4-l-Dreihalskolben gebracht und unter Rühren und Stickstoffeinleitung eine aus 33 g o-Anisidin hergestellte Diazoniumsulfatlösung hinzugetropft. Nach 4stündigem Rühren bei Zimmertemperatur wird der Kolbeninhalt filtriert (5 g Rückstand), im Filtrat werden durch Behandeln mit Zinkstaub unter Rühren die Ferrociniumsalze reduziert, dann wird mit Äther ausgeschüttelt, der Äther mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleiben 70 g dunkelbrauner, fester Rückstand. Der Rückstand wird mit Petroläther-Benzol an Aluminiumoxyd chromatographisch aufgetrennt.

1. Fraktion: 15 g Ferrocen

2. Fraktion: 23,6 g (III)

F. 58°C (nach Umkristallisation mit Petroläther)

$C_{17}H_{16}OFe$ MG: 292,15

theoretisch: C 69,88; H 5,52;

gef.: C 69,71; H 5,61.

3. Fraktion: 3,5 g (IV)

F. 99°C (nach Umkristallisation aus n-Hexan)

$C_{24}H_{22}O_2Fe$ MG: 398,27

theoretisch: C 72,37; H 5,57;

gef.: C 72,11; H 5,56.

4. p-Hydroxyphenyl-ferrocen durch Ätherspaltung von p-Anisyl-ferrocen mit Methylmagnesiumjodid

3,2 g Magnesium werden mit 18,9 g Methylmagnesiumjodid in 80 ml Äther in der üblichen Weise zur GRIGNARD-Verbindung umgesetzt. Dann wird der Äther im Stickstoffstrom abdestilliert (Badtemperatur bis 150°C). Zum Rückstand werden 38,5 g p-Anisyl-ferrocen unter Rühren hinzugegeben und in Stickstoffatmosphäre auf 200 bis 210°C erhitzt. Nach dem Abklingen einer stürmisch einsetzenden Reaktion wird das Reaktionsprodukt gemörsert, mit 2-n-Schwefelsäure zersetzt und die saure Lösung ausgeäthert. Durch Extraktion des Äthers mit verdünnter Natronlauge und üblicher Aufarbeitung werden 26 g p-Hydroxyphenyl-ferrocen erhalten. (Ausbeute 71% der Theorie) F. 161 bis 163°C (nach Umkristallisation aus Alkohol).

5. p-Ferrocenylphenyl-allyläther (V)

0,46 g Natrium werden in 30 ml absolutem Alkohol gelöst. Dazu werden 2,42 g Allylbromid und eine Lösung von 5,6g p-Hydroxyphenyl-ferrocen in 50 ml Alkohol gegeben. Dann wird 4 Stunden unter Rühren zum Sieden erhitzt, vom abgeschiedenen Natriumbromid abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Es bleiben 5 g Rückstand (Dünnschichtchromatogramm mit Benzol: wenig p-Hydroxyphenyl-ferrocen Rf. 0,06, viel neues Produkt Rf. 0,64). Der Rückstand wird in Äther aufgenommen, mit 2-n-Natronlauge gewaschen, der Äther getrocknet und abdestilliert.

4 g V, F. 110 bis 111 °C (nach dreimaliger Umkristallisation aus Alkohol).

$C_{19}H_{18}OFe$ MG: 317,85

theoretisch: C 71,72; H 5,71;

gef.: C 71,23; H 5,61.

6. Ätherspaltung von 1,1'-Bis-p-anisyl-ferrocen (VI)

Die Ätherspaltung wird wie unter 4. durchgeführt. Eingesetzte Mengen: 14,6 g VI, 1,75 g Magnesium, 10,3 g Methyljodid. Das Reaktionsprodukt ist unlöslich in Benzin, Cyclohexan, Chloroform, löslich in Alkohol und Dioxan. Durch zweimaliges Lösen in Dioxan und Ausfällen in Benzin sowie durch anschließende Chromatographie an Aluminiumoxyd wird es gereinigt. 100 mg braunes Pulver (Zersetzung 220 °C).

$C_{22}H_{18}O_2Fe$ MG: 369,85

theoretisch für 1,1'-Bis-p-hydroxyphenyl-ferrocen: C 71,35; H 4,90;

gef.: C 71,46; H 4,97.

7. 3,4-Dimethoxyphenyl-ferrocen (VII) und 1,1'-Bis-3,4-dimethoxyphenyl-ferrocen (VIII)

Eine schwefelsaure Diazoniumsalzlösung von 14 g 4-Aminoveratrol wird analog 3. mit einer Lösung von 25 g Ferrocen in Schwefelsäure umgesetzt. Vom entstandenen Rückstand wird abfiltriert und das Filtrat mit Zinkstaub reduziert. Nach dem anschließenden Extrahieren mit Äther und Abdestillieren des Äthers hinterbleiben 27,5 g Festprodukt (orange). Dieses wird säulenchromatographisch mit Cyclohexan-Benzol-Aceton in 3 Fraktionen getrennt.

1. Fraktion: 10 g Ferrocen

2. Fraktion: 7 g VII, F. 105 bis 106 °C (aus Hexan)

$C_{18}H_{18}O_2Fe$ MG: 321,99

theoretisch: C 67,08; H 5,63;

gef.: C 67,07; H 5,64.

3. Fraktion: 1,5 g VIII, F. 140 bis 142 °C (aus Hexan).

$C_{26}H_{26}O_4Fe$ MG: 458,06

theoretisch: C 68,12; H 5,72;

gef.: C 68,00; H 5,80.

8. 3,4-Dimethoxybenzoyl-ferrocen (IX)

32 g Veratroylchlorid werden in 160 ml Methylenchlorid gelöst, die Lösung wird auf -30 °C abgekühlt und 22 g sublimiertes und gepulvertes Aluminiumchlorid eingetragen. Dann wird eine Lösung von 30,2 g Ferrocen in 160 ml Methylenchlorid während einer Stunde zugetröpft und das Gemisch über Nacht stengelassen. Nach Zersetzung mit Eis wird die wäßrige Schicht mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die organischen Schichten werden zweimal mit destilliertem Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels bleibt ein öliger Rückstand, der an Aluminiumoxyd chromatographiert wird.

1. Fraktion: 5 g Ferrocen
2. Fraktion: 22,5 g IX, F. 55 bis 56 °C (aus Cyclohexan)

$C_{19}H_{18}O_3Fe$ MG: 349,85
 theoretisch: C 65,17; H 5,15;
 gef.: C 65,40; H 5,46.

9. 3,4-Dihydroxybenzoyl-ferrocen (X)

12 g IX, 20 g Aluminiumchlorid und 115 ml Benzol werden unter Rühren und Stickstoffeinleitung 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird mit Eis zersetzt, mit Äther ausgeschüttelt und der Äther neutral gewaschen, die ätherische Lösung wird mit 2-n-Natronlauge extrahiert, die wäßrige Phase angesäuert und ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers hinterbleibt ein dunkelrotes Öl, das an Aluminiumoxyd chromatographiert wird.

2 g X, F. 161 bis 163 °C (aus Cyclohexan)

$C_{17}H_{14}O_3Fe$ MG: 321,85
 theoretisch: C 63,39; H 4,35;
 gef.: C 63,37; H 4,67.

10. 3,4 Dimethoxybenzyl-ferrocen (XI)

Analog K. SCHLÖGL¹³⁾. Eine Suspension von 0,4 g Lithiumaluminiumhydrid in 20 ml absolutem Äther wird unter Kühlung portionsweise mit 1,33 g gepulvertem und sublimiertem Aluminiumchlorid versetzt. Hierzu wird bei Zimmertemperatur eine Lösung von 3,5 g X in 40 ml absolutem Äther getropft. Das Gemisch wird über Nacht stehengelassen, mit Eiswasser zersetzt, ausgeäthert und wie üblich aufgearbeitet.

2,2 g XI, gelbe Kristalle, F. 90 bis 91 °C (aus Cyclohexan)

$C_{19}H_{20}O_2Fe$ MG: 336,01
 theoretisch: C 67,86; H 6,00; Fe 16,62;
 gef.: C 67,62; H 5,87; Fe 16,9.

11. Hydroxymethyl-ferrocen-p-nitrobenzoesäureester (XII)

8,64 g Hydroxymethyl-ferrocen werden in 40 ml getrocknetem Pyridin gelöst, die Lösung auf 0 °C abgekühlt und langsam unter Rühren eine Lösung von 8 g p-Nitrobenzoylchlorid in 20 ml Methylenchlorid hinzugegeben. Nach dem Stehenlassen über Nacht wird das Gemisch auf Eiswasser gegossen und wie üblich aufgearbeitet.

14,7 g XII, F. 164 bis 165 °C (aus Benzol)

$C_{18}H_{15}O_4FeN$ MG: 365,15
 theoretisch: C 59,21; H 4,14; N 3,83;
 gef.: C 59,28; H 4,40; N 4,17.

12. Hydroxymethyl-ferrocen-p-aminobenzoesäureester (XIII)

9,1 g XII werden in 60 ml Dioxan gelöst und in Gegenwart von 0,1 g Platindioxyd bei Normaldruck katalytisch hydriert. Nach 3 Stunden ist die Reaktion beendet und die Lösung wird eingengt.

¹³⁾ K. SCHLÖGL, A. MOHAR u. M. PETERLIK, *Mh. Chem.* **92**, 921 (1961).

3 g XIII, F. 147 bis 148°C (aus Toluol)

$C_{18}H_{17}O_2NFe$ MG: 334,85

theoretisch: C 64,29; H 5,40;

gef.: C 64,53; H 5,11.

Berlin - Adlershof, Institut für Kunststoffe.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Januar 1964.