

FERROCEN-ACETYLENE

VI*. SYNTHESE UND LICHTABSORPTION VON FERROCENYL-POLYINEN

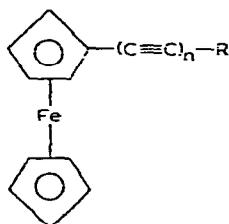
KARL SCHLÖGL UND WOLFGANG STEYRER

Organisch-Chemisches Institut der Universität Wien (Österreich)

(Eingegangen den 9. Februar 1966)

EINLEITUNG

In Fortsetzung unserer Untersuchungen über die Darstellung und Lichtabsorption von ungesättigten Ferrocenderivaten, vor allem aber von Ferrocenyl-polyenen^{3,4} und Ferrocenyl-acetylenen⁵, haben wir jetzt (da Ferrocenylacetylen zu einem gut zugänglichen Ausgangsmaterial geworden ist)¹ die Ferrocenyl-polyine (I)–(V) dargestellt und ihre Eigenschaften, besonders aber ihre Lichtabsorption, mit denen von Phenylpolyinen (vgl. Ref. 6) verglichen.



(Fc-)

	R	n
(I):	H	1 ¹ , 2–4
(II):	COOH	1 ¹ , 2–4
(III):	COOCH ₃	1 ¹ , 2, 3
(IV):	C ₆ H ₅	1 ⁸ , 2 ⁷ , 3, 4
(V):	Fc	1 ⁸ , 2 ⁷ , 4, 6, 8

DARSTELLUNG

Wie schon zur Synthese der beiden Diacetylene (IV) und (V) ($n = 2$)⁷, haben wir auch für die Darstellung der höheren Glieder mit geradzahligem n die oxydative Kupplung (Dimerisierung) in wasserfreiem Medium – sei es der Ferrocenyl-acetylene (I) mit terminaler Dreifachbindung oder der entsprechenden Carbonsäuren (II) – herangezogen. Letztere (II) lassen sich durch "decarboxylierende oxydative Kupplung"¹ in (V) umwandeln. Verwendung von Phenyl-mono- bzw. -diacetylen als zweiter Komponente führte unter "gemischter" Kupplung zu den Ferrocenylphenyl-polyinen (IV).

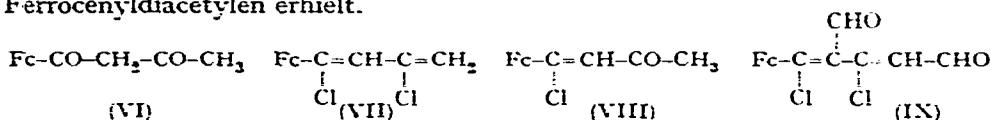
Die Darstellung der Ferrocenyl-acetylene (I) (bis $n = 4$) erfolgte, ausgehend von Ferrocenylacetylen ($n = 1$)¹ durch schrittweise Kettenverlängerung um (C≡C), d.h. $n \div 1$: Kupplung mit Brompropionsäure nach Ref. 9 und 10 ergab Ferrocenyl-pentadiänsäure (II, $n = 2$), deren Decarboxylierung¹⁰ das kristalline Ferrocenyl-

¹ Zugleich 29. Mitteilung über Ferrocenderivate. V. Mitteilung siehe Ref. 1; 28. Mitteilung, siehe Ref. 2.

diacetylen (I, $n = 2$) lieferte. Von diesem aus führte zweimalige Wiederholung dieser Reaktionsfolge in recht befriedigenden Ausbeuten zum Ferrocenyl-octatetrain [-tetraacetylen, (I), $n = 4$].

Ferrocenylbutadiin (I, $n = 2$) war ausser durch Decarboxylierung von (II) ($n = 2$) noch auf einem 2. Weg zugänglich. Dabei konnte auch die Anwendbarkeit der kürzlich entwickelten Methode zur Darstellung von Ferrocenyl-acetylenen (durch Chlorformylierung von Acyl-ferrocenen)¹ auf 1,3-Diketone demonstriert werden.

Bei der Behandlung von Ferrocenylaceton (VI)¹¹ mit dem Komplex aus Dimethylformamid und POCl_3 erhielt man ein Gemisch, aus dem durch präparative Dünnschichtchromatographie (DC) drei Verbindungen isoliert und als (VII), (VIII) und (IX) identifiziert werden konnten. In Analogie zu (Chlorvinyl)ferrocen und Ferrocenylchloracrolein (vgl. Ref. 1) mussten (VII) bzw. (IX) bei der HCl-Eliminierung bzw. Fragmentierung das Diacetylen (I) ($n = 2$) liefern. Der Dialdehyd (IX) ist einigermaßen instabil. Man erhielt daher bei seiner Behandlung mit NaNH_2 in flüssigem NH_3 nur sehr wenig Ferrocenylbutadiin; gleichzeitig erfolgte weitergehende Fragmentierung zu Ferrocenylacetylen (I, $n = 1$). Aus (VII) hingegen konnten mit NaNH_2 etwa 50% Diacetylen (I, $n = 2$) gewonnen werden, aber auch hier lag daneben als Spaltprodukt $\text{Fc-C}\equiv\text{CH}$ vor. Die Fragmentierung (vgl. auch S. 401) konnte durch Verwendung von NaOH in Dimethylsulfoxid (DMSO) zur HCl-Eliminierung (vgl. Ref. 1) soweit unterdrückt werden, dass man dabei aus (VII) fast quantitativ Ferrocenyldiacetylen erhielt.



Die Polyacetylene (I) und (II) ($n = 2-4$) sind in Lösung in der Kälte recht stabil, in Substanz unbeständig und werden ab $n = 3$ beim Abdampfen einer Lösung rasch dunkel. Die Diacetylene ($n = 2$) können noch isoliert werden und zeigen einen halbwegs definierten Schmelzpunkt. Zur Charakterisierung der Säuren (II) (bis $n = 3$) wurden durch kurze Reaktion bei 0° mit Diazomethan die kristallinen Methylester (III) dargestellt. Aus der Tetraacetylen-carbonsäure (II, $n = 4$) entsteht dabei ein komplexes Gemisch, aus dem kein Ester (III) isoliert werden konnte. Die Ferrocenyl-acetylene (I) lassen sich durch Chromatographie gut reinigen und können durch ihre IR-Absorption bei $3300-3310 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}\equiv\text{H}$) identifiziert werden. Bei den höheren Gliedern (ab $n = 3$) ist die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bande bereits aufgespalten (vgl. Tabelle 1).

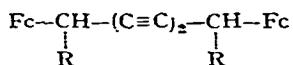
Oxydative Kupplung von (I) ($n = 1-4$) mit Kupferacetat in Methanol/Pyridin/Äther lieferte die symmetrischen Diferrocenyl-polyine (V) ($n = 2, 4, 6, 8$) in hohen Ausbeuten und bereits recht rein. Die endgültige Reinigung erfolgte durch Chromatographie. Bei der "decarboxylierenden oxydativen Kupplung" der Säuren (II) entstehen zwar unter Umgehung einer Stufe, (II) \rightarrow (I), die gleichen Produkte, (V), jedoch in geringerer Reinheit; es ist daher der Weg über die Acetylene (I) vorzuziehen.

Kupplung der Ferrocenyl-diacetylen-carbonsäure (II) ($n = 2$) mit (einem Überschuss von) Phenylacetylen bzw. -diacetylen-carbonsäure ergab die Ferrocenyl-phenyl-polyine (IV) ($n = 3$ und 4 ; $n = 2^7$). Die Adsorptionsunterschiede zwischen den drei entstehenden Produkten [zwei symmetrische und das "gemischte" Polyin (IV)] sind so ausgeprägt, dass eine Isolierung von (IV) durch Chromatographie (an Kieselgel oder Al_2O_3) möglich ist.

Viel ungünstiger liegen die Verhältnisse bei der Darstellung z.B. von Diferrocenylhexatriin (V, $n = 3$) durch Kupplung von Ferrocenylacetylen mit -diacetylen (I, $n = 1$ bzw. 2). Trotz mehrfacher Bemühungen konnte das Gemisch der Polyine (V) ($n = 2, 3$ und 4) nicht völlig aufgetrennt werden, da sich die R_F -Werte nur wenig unterscheiden. Laut Massen- und IR-Spektrum (Tabelle 1) lag aber in einer mittleren Fraktion das gewünschte Triacetylen vor.

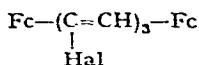
Es wurde dann noch die Darstellung dieser Verbindung (V, $n = 3$) über das Diacetylen-glykol (X)¹² versucht; in (X) sollten die OH-Gruppen durch Halogen substituiert und dann [aus (XI)] H-Hal eliminiert werden. (Zur analogen Synthese von Diphenylhexatriin vgl. Ref. 9, 13 und 14.)

Wegen der Unbeständigkeit von am α -C durch Halogen substituierten Ferrocenen¹⁵, die durch die Stabilität von α -Ferrocenyl-carboniumionen bedingt ist (vgl. Ref. 16), haben wir die Substitution von (X) unter sehr milden Bedingungen vorgenommen (HCl in abs. THF bei etwa -70° und in Gegenwart von Al_2O_3). [Die Reaktion von (X) mit $SOCl_2$ oder $POCl_3$, auch unter Pyridinzusatz, hatte zur weitgehenden Verharzung geführt.] Mit HCl erhielt man in 80% Ausbeute ein stabiles Produkt, dem auf Grund der Massen-, IR- und UV-Spektren die Struktur eines Trichlordiferrocenylhexatriens (XII) zukommt. Ein analoges, wenn auch weniger stabiles Tribromid (XIII) erhielt man bei HBr-Behandlung von (X). In beiden Fällen war also neben Substitution von OH (XI) auch Addition von H-Hal unter Umlagerung zum stabilen, konjugierten Triensystem erfolgt.



(X, R = OH)

(XI, R = Hal)



(XII, Hal = Cl)

(XIII, Hal = Br)

Versuche zur Eliminierung von H-Hal aus (XII) bzw. (XIII) (mit $NaNH_2$, NaOH in DMSO, KOH in Alkohol) verliefen sehr unbefriedigend. Es entstanden stets nur sehr geringe Mengen des Triacetylens (V, $n = 3$), das zwar durch Massen- und IR-Spektren nachgewiesen, aber nicht in genügender Reinheit für das UV-Spektrum erhalten wurde. [Am günstigsten war noch die Reaktion von (XIII) mit KOH/Alkohol]. Mit $NaNH_2$ trat auch wieder Fragmentierung zu Ferrocenylacetylen ein (vgl. S. 400). Diese C-C-Spaltung ist nicht nur auf die halogenierten Produkte [(VII), (IX), (XII) und (XIII)] beschränkt, sondern erfolgt auch bei Polyinen, wie (V) ($n = 4$) oder (I) ($n = 3$). Ersteres lieferte bei einstündiger Behandlung mit $NaNH_2$ in flüss. NH_3 überwiegend, letzteres nur in geringerem Ausmass Ferrocenylacetylen.

Eine solche Fragmentierung von Polyinen ist unseres Wissens bisher noch nicht beobachtet worden.

Im Hinblick auf diese Ergebnisse haben wir nicht versucht, die relativ leicht zugänglichen Aldehyde $Fc(C\equiv C)_nCHO$ ($n = 1$ und 2)⁵ zur Synthese von Ferrocenylpolyinen (über Acetylen-glykole als Zwischenstufen)⁶ einzusetzen.

EIGENSCHAFTEN

Wie die Ferrocenyl-polyene³ zeigen auch die Diferrocenyl-polyine (V) eine regelmässige Abhängigkeit ihrer physikal. Eigenschaften von n . Die Schmelzpunkte

von (V) sind nicht signifikant, da durchwegs Zersetzung eintritt. Die Zunahme der Labilität dokumentiert sich im massenspektroskopischen Verhalten. Während in den Spektren der Polyine (IV) und (V) bis $n = 4$ noch Molekulargewichtsspitzen auftreten, erfolgt ab $n = 6$ spontane Zersetzung im Gerät; damit ist die massenspektroskopische Molekulargewichtsbestimmung nicht mehr möglich.

Gegenüber anderen Polyinen (auch Diphenyl-polyinen) sind jedoch Ferrocenyl-derivate (V) deutlich stabiler. So ist z.B. das Octain (V, $n = 8$) im Gegensatz zum Phenylderivat⁶ in Substanz (im Dunkeln) längere Zeit haltbar. Dafür mag verantwortlich sein, dass sich in den Ferrocenyl-polyinen (V) wegen der raumerfüllenden Fc-Reste die Acetylenketten einander nicht soweit nähern können, wie etwa in Dimethyl- oder selbst in Di-tert-Butyl-polyinen. Die Polymerisation von Polyacetylenen soll ja durch Wechselwirkung zwischen den (parallelen) Ketten zustande kommen⁶.

Die R_F -Werte von (V) nehmen am DC etwa linear mit n zu (Fig. 1). Mit steigendem n tritt auch eine Farbvertiefung von gelborange ($n = 1, 2$) über rot ($n = 4$) bis zu tiefviolett ($n = 6, 8$) auf. (Vgl. hierzu auch die Lichtabsorption, Tabelle 2.)

Auffällig gegenüber den Diferrocenyl-polyenen³ sind die viel besseren Löslichkeiten der Polyine (V), die hier überdies mit steigendem n zunehmen. So lösen sich von Diferrocenyloctatetraen 2.8 mg³, von Diferrocenyloctatetraen (V, $n = 4$) jedoch 5300 mg in 100 ml CHCl_3 bei Raumtemp.

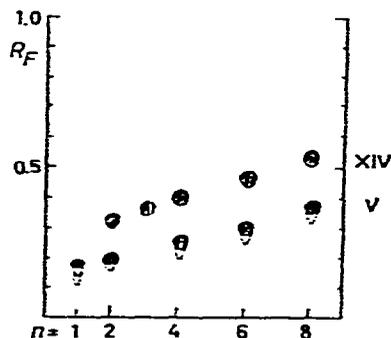


Fig. 1. Dünnschichtchromatogramm von Diferrocenyl-polyinen (V) und Diferrocenyl-alkanen (XIV). (Hexan, Kieselgel-G).

Die Hydrierung aller Polyine (V) führte zu den α, ω -Diferrocenyl-alkanen (XIV). Davon waren einige Vertreter ($n = 1, 2$ und 3)^{7, 8, 12, 17} schon bekannt. Auch hier ist wieder eine lineare Beziehung zwischen R_F und n festzustellen (Fig. 1).



ABSORPTIONSSPEKTREN

Infrarotspektren

Wie aus der Tabelle 1 zu entnehmen ist, tritt bei den symmetrischen Polyinen (V) ab $n = 6$ eine Aufspaltung der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bande ein, die bei den unsymmetrischen Polyinen (I), (III) und (IV) erwartungsgemäss schon früher, nämlich ab $n = 2$ [(III), (IV)] bzw. ab $n = 3$ (I) erfolgt. In allen Fällen nimmt die Intensität der $\text{C}\equiv\text{C}$ -

Banden mit n zu. Diese Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit den Befunden bei Diphenyl-polyinen¹⁸.

TABELLE 1

C≡C-IR-ABSORPTIONSBANDEN VON FERROCENYL-POLYINEN (cm⁻¹, in CCl₄)

n	(I)	(III)	(IV)	(V)	Diphenyl-polyine ¹⁸
1	2120	2220	2237		
2	2215	2220 (s) 2150 (w)	2200 2130	2150	2220
3	2195 (s) 2175 (m)	2180 (s) 2110 (m)	2210 (s) 2185 (s) 2135 (m)	2185	2200
4	2190 (m) 2145 (s) 2130 (m)		2205 (s) 2172 (m) 2135 (s)	2200	2205
6				2170 (m) 2150 (s)	2180 2166
8				2182 (s) 2150 (m) 2123 (s) 2100 (s)	

Elektronenspektren*

Im Messbereich (250–550 $m\mu$, Chloroform) treten drei Bandensysteme in Erscheinung (Fig. 2, 3; Tabelle 2): (1) zwischen 440 und 510 $m\mu$ die langwellige "Ferrocenbande" (vgl. hierzu Ref. 4, 5, 21); (2) das dem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang zuzuordnende Bandensystem zwischen etwa 250 und 400 $m\mu$ ("Hauptbanden"); und (3) dazwischenliegende Banden (um 350 $m\mu$), die in einigen Fällen (I, IV, $n = 4$) besonders deutlich ausgeprägt sind. Dabei handelt es sich sehr wahrscheinlich um die längerwelligen "Vorbanden" des Polyin-systems^{19, 20}. Ob darunter auch eine Ferrocenbande vorliegt, die beim Ferrocen selbst intensitätsschwach bei 325 $m\mu$ auftritt, aber mit zunehmender Konjugation intensiver und zugleich bathochrom verschoben wird⁴, konnte nicht entschieden werden.

Wie schon bei den Ferrocenyl-polyenen, verursacht auch bei den hier untersuchten Polyinen die Einführung von Ferrocenyl-resten – wahrscheinlich wegen der durch den "schweren" Rest bedingten strukturlöschenden Torsionsschwingungen (vgl. Ref. 4 und 5) – den Verlust oder zumindest eine deutliche Unterdrückung der Bandenfeinstruktur der Haupt- und Vorbanden. Daher sind die Spektren der Ferrocenyl-polyine viel schwächer strukturiert (vgl. Fig. 2, 3) als die der aliphatischen^{6, 19, 20}, oder selbst der Phenyl-polyine¹⁸. Dies erschwert die Identifizierung der Teilbanden des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Überganges, besonders aber der, dem reinen Elektronenübergang zuzuordnenden, längstwelligen Teilbande²⁰. Diese ist gegenüber analogen Ferrocenyl-phenyl- und Diferrocenyl-polyenen⁴ in (IV) und (V) um 50–80 $m\mu$ hypsochrom verschoben (Tabelle 2).

Bei (IV) und (V) nehmen die λ_{max} -Werte für diese Bande (besonders ab $n = 2$) ziemlich regelmässig zu; die Verschiebung gehorcht auch hier annähernd der \sqrt{n} -

* Für eine ausführliche Diskussion von Polyin-Spektren vgl. z.B. Ref. 18, 19 und 20.

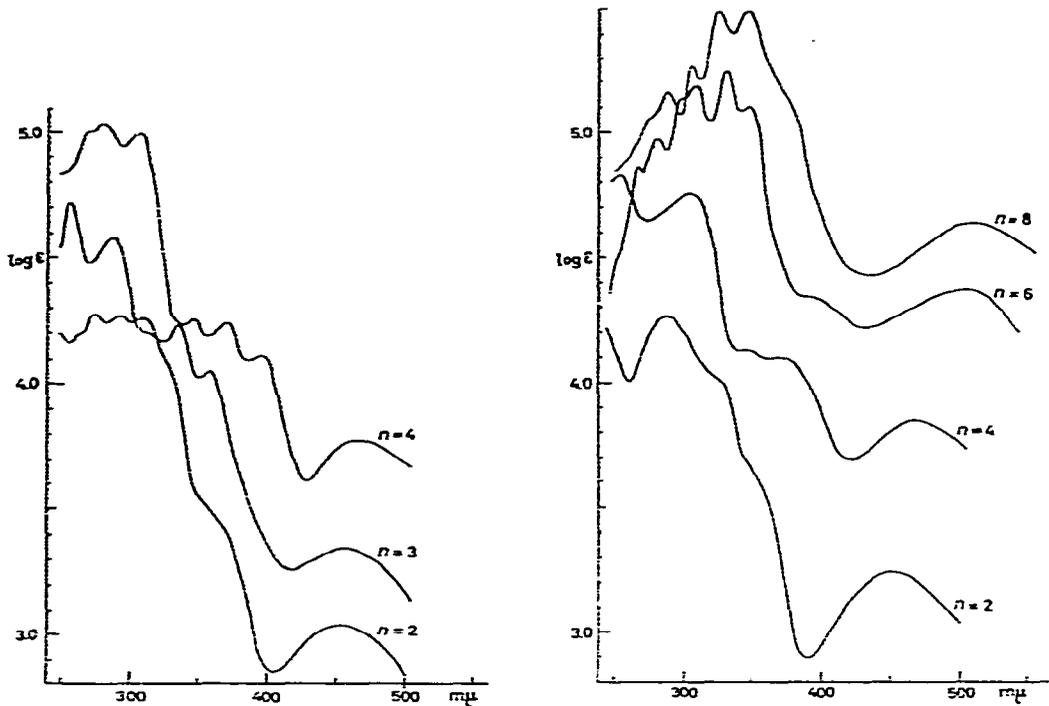


Fig. 2. Absorptionsspektren von Ferrocenyl-phenyl-polyinen (IV) in Chloroform. Der Ordinatenmassstab ($\log \epsilon$) gilt für $n = 2$ und $n = 3$. Das Spektrum des Tetracetylens ($n = 4$) ist um 0.2 Einheiten nach oben verschoben.

Fig. 3. Absorptionsspektren von Diferrocenyl-polyinen (V) in Chloroform. Der Ordinatenmassstab ($\log \epsilon$) gilt für $n = 2$ und $n = 4$. Die Spektren der beiden höheren Glieder ($n = 6$ bzw. 8) sind um 0.2 bzw. 0.4 Einheiten nach oben verschoben.

Beziehung^{1,6,20}. In einigen Fällen liess sich die längstwellige Hauptbande erst auf Grund dieser Beziehung sowie durch den Vergleich der Spektren von (I), (IV) und (V) mit anderen Polyinen (z.B. Phenyl- oder aliphatischen Polyinen, vgl. Tabelle 2 und Ref. 6 und 20) und mit Diferrocenyl- und Ferrocenyl-phenyl-polyenen⁴ identifizieren.

Der Ersatz von Phenyl durch Ferrocenyl hat wieder (vgl. Ref. 4) nur einen geringen Einfluss auf die Lage der Maxima (Tabelle 2). Wie bei anderen Polyinen betragen auch bei den Ferrocenyl-derivaten die Abstände der Teilbanden (entsprechend den mittleren C-C-Abständen von 1.29 Å) etwa 2000 cm^{-1} (vgl. Ref. 6, 19 und 20).

Beim Ferrocenyl-octatetrain (I, $n = 4$) lässt sich bei deutlich ausgeprägten Vorbanden die längstwellige Hauptbande bei 287 $m\mu$ gerade noch erkennen; bei $n = 3$ liegt noch eine Schulter um 265 $m\mu$ vor, und darunter ($n = 2, 1$) verschwindet sie bereits in der Endabsorption des Ferrocenchromophors.

Über die Bandenintensitäten können kaum exakte Aussagen gemacht werden. Einerseits waren in einigen Fällen [(I, $n = 3, 4$) oder (V, $n = 8$)] die Konzentrationen (und damit die ϵ -Werte) einigermaßen unsicher; andererseits konnten wegen der geringen Strukturierung die zur Berechnung von $\int \epsilon \, d\nu$ (für die Oszillatorenstärken)⁴ und damit für einen exakten Vergleich nötigen Halbwertsbreiten nicht ermittelt

TABELLE 2

ABSORPTIONSSPEKTREN VON FERROCENYL-POLYINEN IN CHLOROFORM

Maxima λ_{\max} in $m\mu$: ($\epsilon_{\max} \cdot 10^{-3}$); Schultern in []

Polyin	n	Hauptbanden ($\pi \rightarrow \pi^*$)	Vorbanden	"Ferrocen- bande"	
(I)	1		264 (5.3)	440 (0.18)	
	2		Anstieg 260 285 311 (3.22) (2.35) (1.96)	448 (0.27)	
	3	[264] (8.3)	293 310 330 (4.80) (5.62) (4.35)	455 (0.72)	
	4	287 (21.0)	328 348 374 (3.98) (3.88) (3.57)	465 (1.47)	
(IV)	1			[297] [340] (14.75) (1.7)	
	2	252 (18.3)	292 310 [355] (18.0) (17.8) (3.1)	444 (0.50)	
	3	255 289 (52.2) (37.4)	[312] 334 356 (16.0) (16.9) (11.0)	446 (1.10)	
	4	[265] 280 308 (60.0) (67.0) (61.5)	345 368 394 (11.3) (11.1) (8.25)	450 (2.24)	
(V)	1		258 300 [345] (10.4) (7.15) (1.15)	444 (0.79)	
	2		287 [330] [355] (17.9) (9.8) (1.4)	450 (1.70)	
	4	254 (66.0)	306 345 [375] (56.2) (13.5) (12.5)	470 (7.14)	
	6	283 301 312 333 350 (57.0) (84.0) (92.5) (106) (94.4)	398 (13.5)	~ 506 (14.5)	
	8	290 307 327 347 [385] (53.8) (67.5) (110) (112) (48.0)	Anstieg	~ 508 (15.8)	
	Diphenyl-polyine ¹⁸	2		288 306 327 (22.0) (31.0) (27.8)	
		3		312 330 358 (23.0) (30.3) (20.2)	
		4		318 341 368 397 (27.3) (33.8) (34.0) (21.2)	
6			361 392 424 460 (25.0) (17.4) (17.7) (8.75)		
8			395 430 466 509 (33.0) (12.3) (9.6) (4.45)		

werden. Wie schon früher beobachtet^{4,5,21}, werden aber auch hier die Extinktionen durch die Einführung von Fc deutlich erniedrigt (Tabelle 2). Für die Hauptbanden ist bei (IV) und (V) (bis $n = 6$) ein ziemlich regelmässiger Anstieg von ϵ mit n zu erkennen [bei (V) tritt bei $n = 8$ nur mehr eine Schulter auf].

Die *Vorbanden* sind bei deutlich geringerer Intensität ähnlichen Gesetzmässigkeiten wie die Hauptbanden unterworfen.

Die *Ferrocenbande* wird in allen Fällen bei steigendem n mit wachsender Intensität bathochrom verschoben.

Nach den experimentellen Erfahrungen wäre es wahrscheinlich möglich gewesen, auch höhere Difercocenyl-polyine [etwa (V, $n = 10$)] darzustellen. Wir haben aber darauf nicht zuletzt deshalb verzichtet, weil aus den Spektren keine zusätzlichen Informationen zu erwarten gewesen wären.

Trichlor- bzw. Tribromdiferrocenylhexatrien, (XII), (XIII)

Die Einführung von drei Halogenatomen in das konjugierte System von Diferrocenylhexatrien hat (wegen der Abweichung von der Koplanarität und der dadurch gestörten Konjugation) erwartungsgemäss eine hypsochrome Verschiebung und Intensitätsabnahme der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande zur Folge: $\lambda_{max}(\epsilon_{max})$: $\text{Fc}(\text{CH}=\text{CH})_3\text{Fc}$, 368 $m\mu$ (28170)⁴; (XII), 314 $m\mu$ (15000); und (XIII), 296 $m\mu$ (17000).

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Schmelzpunkte wurden nach Kofler (Thermometerablesung) bestimmt. Von den zersetzlichen Verbindungen [z.B. (I), (II)] konnten keine Verbrennungsanalysen ausgeführt werden. Bei der Säulenchromatographie wurde Aluminiumoxid, stand. nach Brockmann (Akt. Stufe II–III), bei der DC Kieselgel-G (Merck) als Adsorbens verwendet. Die NMR-Spektren wurden mit dem Varian-Spektrometer A-60A, die Massenspektren mit dem Gerät CH-4 (Atlas-Werke), die IR-Spektren mit einem Spektrophotometer 237 (Perkin-Elmer) und die UV-Spektren mit dem registrierenden Spektrophotometer "Spectronic 505" (Bausch und Lomb) gemessen. Die Lösungen für die UV-Spektren (in Chloroform, da dieses Lösungsmittel schon bei den Ferrocenyl-polyenen* verwendet worden war) wurden kurz vor der Messung bereit und vor Licht geschützt. War eine Einwaage nicht möglich [z.B. bei (I), ab $n = 2$], haben wir die Substanzen aus der Petroläther-Lösung (Chromatographie) vorsichtig in CHCl_3 übergeführt, und das Gewicht durch Eindampfen aliquoter Teile ermittelt (polymerer Rückstand!)

Allgemeine Arbeitsvorschriften

(a) *Kupplung von (I) mit Brompropionsäure: (II)*. Acetylen (I) (2 mMol), 4 mg Cu_2Cl_2 und 50 mg $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ werden in 5–15 ml Lösungsmittel (Methanol oder Methanol/THF) aufgenommen. Dazu gibt man unter Rühren und Erwärmen auf 30–35° unmittelbar hintereinander 0.44 ml 40 %-ige wässr. Äthylaminlösung und eine mit 0.25 ml der Äthylaminlösung neutralisierte Lösung von 300 mg Brompropionsäure** in 3–4 ml Methanol. Dann wird 1.5–2.5 Stdn. gerührt, in Wasser und Äther aufgenommen und zur Entfernung von unumgesetztem (I) mehrfach ausgeäthert. Rückgewonnenes (I) ist rein und kann wieder eingesetzt werden. Hierauf setzt man die Säure (II) mit H_3PO_4 (85 %) unter guter Kühlung in Freiheit, äthert aus und trocknet über MgSO_4 . Ab $n = 3$ sind die freien Säuren recht unbeständig, in Ätherlösung bei –10° bis 0° jedoch einige Tage haltbar. Die Ausbeuten wurden durch Eindampfen einer aliquoten Menge der Lösung ermittelt.

(b) *Methylester (III) der Säuren (II) ($n = 2, 3$)* haben wir durch kurzes Behandeln der ätherischen Lösung von (II) mit einer ätherischen Diazomethanlösung bei 0° erhalten. Mit zunehmendem n verläuft die Darstellung immer unbefriedigender, da in steigendem Mass Addition von CH_2N_2 an die Dreifachbindungen erfolgt. Es war deshalb auch der Ester (III, $n = 4$) nicht mehr zugänglich. Die Isolierung bzw. Reinigung erfolgte durch Eindampfen der Lösung und präparative DC (Benzol).

(c) *Decarboxylierung von (II): (I)*. Säure (II) (1 mMol), die nach der Darstellung in ätherischer Lösung vorliegt, wird vorsichtig in 30 ml Aceton übergeführt. Nach Zusatz von 0.8 g fein gepulvertem Cu-tetrammin-sulfat erhitzt man die Mischung unter kräftigem Rühren 10–15 Min auf 60–65°. Ausgeschiedene Kupplungsprodukte,

(V), werden zusammen mit dem Cu-Salz abfiltriert, das Filtrat wird im Vak. eingedampft, der Rückstand rasch mehrfach mit Petroläther (PÄ) ausgekocht und die PÄ-Lösung an Al_2O_3 chromatographiert.

Andere Decarboxylierungsversuche, z.B. mit Cu-Bronze in siedendem Dioxan, verliefen sehr unbefriedigend.

(d) *Oxydative Kupplung von (I):(V)*. Acetylen (I) (1 mMol) wird in einer Mischung von abs. Äther (16 ml), Methanol (6 ml) und abs. Pyridin (8 ml) mit 0.6 g gepulvertem, im Vak. getrocknetem Cu(II)-Acetat 3 Std. erwärmt (25° bis Rückflusstemp.). Es wird mit Äther verdünnt, filtriert und gut mit Äther nachgewaschen. Nach Abdampfen (Vak.) wird der Rückstand in 1 N HCl und CH_2Cl_2 aufgenommen, mehrfach mit CH_2Cl_2 extrahiert, die organische Phase mit 1 N HCl und NaHCO_3 -Lösung gewaschen, getrocknet (MgSO_4) und abgedampft. Den Rückstand reinigt man durch Chromatographie an Al_2O_3 (PÄ, Benzol).

5-Ferrocenylpentadiensäure (II, $n = 2$)

Aus 0.84 g (4 mMol) Ferrocenylacetylen¹ in 7 ml Methanol und 0.60 g (4 mMol) Brompropionsäure (2.5 Std. bei $30\text{--}35^\circ$) erhält man 0.55 g (49 % d.Th.). Schmp. $52\text{--}55^\circ$ (PÄ). Der Rückstand wird ab 55° dunkler und zersetzt sich von 150 bis 160° unter Blasenbildung. ($\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{FeO}_2$). IR (in CCl_4): $3650\text{--}2500$, 2220 , 2200 und 1700 cm^{-1} .

Methylester (III, $n = 2$). Aus PÄ rote Nadeln, Schmp. $101\text{--}102^\circ$. (Gef.: C, 65.52 ; H, 4.20 . $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{FeO}_2$ ber.: C, 65.76 ; H, 4.14 %) IR (in CCl_4): 2220 , 2150 und 1715 cm^{-1} .

Ferrocenylbutadiin (I, $n = 2$)

Aus II ($n = 2$), 15 Min, Ausb. 49 % d.Th. (24 %, bezogen auf Ferrocenylacetylen). Schmp. $62\text{--}66^\circ$. ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Fe}$). IR (in CCl_4): 3310 und 2215 cm^{-1} .

Hg-Salz, aus Benzol orange Kristalle, Schmp. $190\text{--}200^\circ$ (Zers.).

1,8-Diferrocenyl-octatetraen (V, $n = 4$)

Aus I, $n = 2$ erhielt man nach (d) 86 % d.Th. Tetraacetylen. Schmp. (aus PÄ) ca. 200° (Zers.) ($\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{Fe}_2$). Das Massenspektrum zeigte im wesentlichen nur Spitzen bei M und $M/2$ (466 und 233). (V, $n = 4$) konnte auch aus (II, $n = 2$) durch Kupplung erhalten werden; es war aber dann durch eine schwer abtrennbare, rote Substanz verunreinigt. Laut IR-Absorption bei 2180 und 2155 cm^{-1} (in CCl_4) handelt es sich dabei um ein Acetylderivat. Wegen Zers. konnte das Mol.-Gew. massenspektroskopisch nicht ermittelt werden.

1,8-Diferrocenyl-octan (XIV, $n = 4$). Das Tetraacetylen (V, $n = 4$) nahm bei der Hydrierung (Essigester, 10 %-ige Pd-Tierkohle) in 15 Min die ber. Menge H_2 auf. Schmp. $95\text{--}100^\circ$ (PÄ). Der Schmp. war auch nach mehrfachem Umkristallisieren nicht schärfer. (Gef.: C, 69.81 ; H, 7.10 . $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{Fe}_2$ ber.: C, 69.71 ; H, 7.11 %) DC vgl. Fig. 1.

7-Ferrocenylheptatriensäure (II, $n = 3$)

(I, $n = 2$) (0.47 g, 2 mMol) wurde in Methanol (6 ml) und THF (3 ml) mit 0.30 g (2 mMol) Brompropionsäure nach (a) 90 Min bei $30\text{--}35^\circ$ umgesetzt. Ausb. 0.32 g (54 % d.Th.). ($\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{FeO}_2$).

Methylester (III, n = 3). Schmp. 84–86° (ger. Zers., PÄ). (Gef.: C, 68.05; H, 3.58. C₁₃H₁₂FeO₂ ber.: C, 68.35; H, 3.83 %.) IR (in CCl₄): 2180, 2110 und 1720 cm⁻¹.

Ferrocenylhexatriin (I, n = 3)

Aus (II, n = 3) nach Methode (c), 10 Min, Ausb. 69 % d.Th. [37 %, bezogen auf (I, n = 2)]. (C₁₆H₁₀Fe). IR (in CCl₄): 3305, 2195 und 2175 cm⁻¹.

1,12-Diferrocenyldodecahexain (V, n = 6)

Aus (I, n = 3) nach Methode (d) in 88 % Ausb., tiefviolette Kristalle. Zers. von 160–170°. DC vgl. Fig. 1. Wegen der Zersetzlichkeit war eine Analyse und Bestimmung des Mol.-Gew. durch ein Massenspektrum nicht möglich. Neben dem IR- und UV-Spektrum (Tabelle 1, 2) wurde daher zur Charakterisierung die Hydrierung herangezogen. In Essigester (10 % Pd/C) war nach 3 Stdn. die ber. Menge H₂ aufgenommen:

1,12-Diferrocenyldodecan (XIV, n = 6). Schmp. 86–90° (Äther). DC vgl. Fig. 1. (Gef.: C, 71.13; H, 7.92. C₃₂H₄₂Fe₂ ber.: C, 71.32; H, 7.86 %.)

9-Ferrocenylnonatetrainsäure (II, n = 4)

Aus 0.26 g (1 mMol) Ferrocenylhexatriin (I, n = 3) in Methanol (5 ml) und THF (3 ml), und 0.15 g (1 mMol) Brompropionsäure nach Methode (a) (2.5 Stdn., 30–35°). Ausb. 0.15 g (46 % d.Th.) (C₁₉H₁₀FeO₂). IR (in CCl₄): 2190, 2170, 2122 und 1690 cm⁻¹.

Ferrocenyl-octatetrain (I, n = 4)

Decarboxylierung der Säure (II, n = 4) nach (c) ergab 50 % d.Th. reines Acetylen (DC!); [23 %, bezogen auf (I, n = 3)]. (C₁₈H₁₀Fe). IR (in CCl₄): 3300, 2190, 2145 und 2130 cm⁻¹.

1,16-Diferrocenylhexadeca-octain (V, n = 8)

Aus (I, n = 4) durch Kupplung nach Methode (d) in 84 % Ausb. Tiefviolettes, fast schwarzes Pulver (DC vgl. Fig. 1.). Zers. um 160°. (C₃₆H₁₈Fe₂). IR- und UV-Spektren vgl. Tabellen 1 und 2. Zur weiteren Charakterisierung wurde hydriert (Essigester, 10 % Pd/C), wobei nach 3 Stdn. die ber. Menge H₂ aufgenommen war:

1,16-Diferrocenylhexadecan (XIV, n = 8). Die Rohsubstanz war nicht kristallin, aber am DC rein (vgl. Fig. 1). (C₃₆H₃₀Fe₂).

1-Ferrocenyl-6-phenylhexatriin (IV, n = 3)

Eine Lösung von 0.20 g (0.72 mMol) (II, n = 2) in abs. Äther (20 ml), Methanol (8 ml) und abs. Pyridin (10 ml) wurde mit 0.30 g (3 mMol) Phenylacetylen und 0.60 g trockenem Cu(II)-Acetat 30 Min unter Rückfluss gekocht. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei (V) unter (d) beschrieben. Durch präparative DC (PÄ) erhielt man neben Diphenyldiacetylen und (V, n = 4) 87 mg (36 % d.Th.) des gewünschten Produktes (IV, n = 3). Schmp. 120–122° (PÄ). (Gef.: C, 79.18; H, 4.20. C₂₂H₁₄Fe ber.: C, 79.04; H, 4.23). IR (in CCl₄): 2210, 2185 und 2135 cm⁻¹. Im Massenspektrum lag die Molgewichtsspitze bei 334.

1-Ferrocenyl-8-phenyloctatetrain (IV, n = 4)

Phenylpentadiinsäure^{9,10} (1.0 g, 5.88 mMol) und 0.59 g (2.1 mMol) (II, n = 2) wurden in abs. Äther (40 ml), Methanol (20 ml) und abs. Pyridin (25 ml) mit 1.5 g

trockenem Cu(II)-Acetat 20 Min unter Rückfluss erhitzt. Nach der Aufarbeitung [vgl. (V)] erfolgte die Isolierung durch präparative DC (PÄ). Das erhaltene Produkt (0.35 g, d.s. 47 % d.Th.) war noch immer durch eine orange Verbindung verunreinigt und wurde der DC (Verteilung auf Kieselgel-G mit Dimethylformamid/Cyclohexan) unterworfen. Das reine Tetraacetylen schmolz von 123–125° (PÄ, Zers.). (Gef.: C, 80.17; H, 3.76. C₂₄H₁₄Fe ber.: C, 80.45; H, 3.94 %.) IR (in CCl₄): 2205, 2172 und 2135 cm⁻¹.

Umsetzung von Ferrocenoylacetone (VI) mit DMF/POCl₃: (VII), (VIII), (IX)

Diketon (VI)¹¹ (0.3 g, 1.1 mMol) wurde mit dem Komplex aus 0.5 ml DMF und 0.37 ml POCl₃ [Molverhältnis (VI): DMF:POCl₃ = 1:6:3.7] 45 Min bei 20° gerührt (vgl. Ref. 1). Die Mischung wurde unter Rühren und Eiskühlung mit eiskalter 1 N NaOH (bis zur schwach alkalischen Reaktion) zersetzt, mit CH₂Cl₂ extrahiert und der Extrakt mit Wasser gewaschen und abgedampft. Auftrennung des Rückstandes durch präparative DC (Benzol) lieferte drei definierte Verbindungen (geordnet nach fallendem R_F-Wert):

1-Ferrocenyl-1,3-dichlor-1,3-butadien (VII). Ausbeute 75 mg (22 % d.Th.). Gelbes Öl. (Gef.: Cl, 22.70. C₁₄H₁₂Cl₂Fe ber.: Cl, 23.10 %.) IR (in CCl₄): 1605 cm⁻¹.

1-Ferrocenyl-1,3-dichlor-2,4-diformyl-1,3-butadien (IX). Ausbeute 80 mg (20 % d.Th.). Schmp. 67–70° (PÄ, Zers.). (IX) ist in Substanz und in Lösung einigermassen instabil (C₁₆H₁₂Cl₂FeO₂). IR (in CH₂Cl₂): 1668, 1581 und 825 cm⁻¹.

1-Ferrocenyl-1-chlor-1-buten-3-on (VIII). Ausbeute 13 mg (4 % d.Th.). Schmp. 104–106° (PÄ). (Gef.: Cl, 12.40. C₁₄H₁₃ClFeO ber.: Cl, 12.58 %.) IR (in CH₂Cl₂): 1662 und 1599 cm⁻¹. NMR (in CCl₄): 6.63 δ (1 Vinyl-H), 4.71, 4.41 und 4.18 δ (2, 2 und 5 Ferrocen-Ring-H), und 2.64 δ (Methyl-H).

Änderung der Bedingungen (DMF/POCl₃-Verhältnis, Temp. oder Zeit) führte zu keiner besseren Ausb. an (VII); es lag dann entweder (VIII) oder (als Endprodukt der Chlorformylierung) (IX) als Hauptprodukt vor.

HCl-Eliminierung aus (VII): Ferrocenylbutadiin (I, n = 2)

Eine Lösung von 0.30 g (1 mMol) (VII) in wenig Äther wurde zu einer Suspension von NaOH in 5 ml DMSO (aus 0.10 g NaH, d.s. 4 mMol, + wenig H₂O)¹ gegeben und die Mischung 1 Stunde bei 40–50° gerührt, wobei der Äther verdampft war. Verdünnen mit Wasser, Ansäuern (H₂SO₄), Ausschütteln mit Äther und Isolierung durch präparative DC (PÄ) lieferte 0.20 g (86 % d.Th.) Ferrocenyldiacetylen, das mit dem oben beschriebenen Produkt identisch war (IR, DC).

1,6-Diferrocenyl-1,3,6-trichlor-1,3,5-hexatrien (XII)

In eine Lösung von 1.5 g (3.14 mMol) (X)¹² in abs. THF (100 ml), die 7.5 g Al₂O₃ ("Brockmann") enthält, wurde bei –70° bis –60° 15 Min trockenes HCl-Gas unter Rühren eingeleitet. Nach dem Abdampfen wurde in Äther aufgenommen, vom Al₂O₃ abfiltriert, und (XII) durch Chromatographie (PÄ, Benzol) isoliert. Ausb. 1.38 g (80 % d.Th.) hellrotes amorphes Pulver, das ab 40° zerfließt (Mischung von *cis,trans*-Isomeren?) (C₂₆H₂₁Cl₃Fe₂). IR (in CCl₄): 1618 cm⁻¹. Das Massenspektrum zeigte die (durch Cl-Isotopen aufgespaltene) Molekulargew.-Spitze bei M = 550. UV-Spektrum siehe S. 406.

HCl-Eliminierung aus (XII) mit NaNH₂ in flüss. NH₃ oder mit KOH in Äthanol

lieferte neben Ausgangsmaterial (auch nach 2 Stdn.!), das vom erwarteten (V, $n = 3$) chromatographisch nicht trennbar war, nur massenspektroskopisch nachweisbare Mengen von Diferrocenylhexatriin.

1,6-Diferrocenyl-1,3,6-tribrom-1,3,5-hexatrien (XIII)

(X) (0.26 g, 0.76 mMol) wurde wie bei (XII) beschrieben in THF 3 Stdn. mit trock. HBr-Gas behandelt. Dabei erhielt man 0.31 g (60 % d.Th.) einer roten Substanz, die ab 125° dunkel wird und sich um 135° zersetzt. ($C_{26}H_{21}Br_3Fe_2$). IR (in CCl_4): 1612 cm^{-1} . UV-Spektrum siehe S. 406.

HBr-Eliminierung aus (XIII). (a) Aus 45 mg (XIII) erhielt man mit NaOH in DMSO (vgl. Ref. 1) nach 1 Stunde bei 50° praktisch nur zwei Verbindungen, die am DC (PÄ) langsamer als die Polyine (V) wanderten: (1) 7.5 mg, Schmp. 137–138° (PÄ), IR (in CCl_4) 2200 und 2130 cm^{-1} ; (2) 12 mg, Schmp. 197–200° (PÄ/Benzol) (Zers.), IR (in KBr) 2195, 2130, 1602 und 820 cm^{-1} . Da es sich weder bei (1) noch (2) um das gewünschte Produkt handelte, wurden die beiden Verbindungen nicht näher untersucht.

(b) (XIII) (111 mg, 0.16 mMol) wurde in einer Lösung von 2.5 g KOH in 20 ml Äthanol 8 Stdn. unter Rückfluss erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man durch präparative DC (PÄ) 2 mg einer nicht völlig einheitlichen Verbindung, die bei 200° (Zers.) schmolz und bei der es sich wahrscheinlich (Massenspektrum, IR) um das gewünschte Triacetylen (V, $n = 3$) handelte. ($C_{26}H_{18}Fe_2$). IR (in CCl_4): 2185 cm^{-1} .

DANK

Der Regierung der Vereinigten Staaten von Amerika sind wir für die großzügige Unterstützung unserer Arbeit [durch den Kontrakt 61(052)-383] und der Ethyl Corporation, Detroit, USA, für die Überlassung von Ferrocen zu grossem Dank verpflichtet. Herrn Prof. P. L. PAUSON, Glasgow, danken wir bestens für die Überlassung von Substanzproben [(IV), (V), $n = 1$], den Herren Dr. H. EGGER und Ing. W. SILHAN, (beide Org. Chem. Institut, Wien) für die Aufnahme der Massen- bzw. NMR-Spektren. Die Mikroanalysen wurden von Herrn H. BIELER im Mikrolaboratorium unseres Institutes ausgeführt.

ZUSAMMENFASSUNG

Ausgehend von Ferrocenylacetylen wurden durch schrittweise Kettenverlängerung (Kupplung mit Brompropionsäure) höhere Ferrocenyl-polyacetylen-carbonsäuren (II, $n = 2-4$) und daraus durch Decarboxylierung Ferrocenyl-polyacetylene (I) erhalten. Aus (I) waren durch oxydative Dimerisierung Diferrocenyl-polyine (V, $n = 2, 4, 6, 8$) und durch "gemischte" Kupplung auch Ferrocenyl-phenyl-polyine (IV, $n = 2-4$) zugänglich.

Die Eigenschaften der Ferrocenyl-polyine, besonders aber ihre IR- und Elektronen-absorptionsspektren, werden mitgeteilt, diskutiert und mit denen von Phenyl-polyinen und Ferrocenyl-polyenen verglichen. Polyacetylene wie (I) und (V) werden, ebenso wie halogenierte, ungesättigte Ferrocenderivate, die als Zwischenprodukte erhalten wurden, durch $NaNH_2$ in flüss. NH_3 unter Bildung von Ferrocenylacetylen fragmentiert.

SUMMARY

Starting from ethynylferrocene by stepwise chain-lengthening (coupling with bromopropiolic acid) higher ferrocenyl polyacetylenic carboxylic acids (II, $n = 2-4$) were prepared which on decarboxylation gave ferrocenyl polyacetylenes (I). By oxidative dimerization of the latter diferrocenyl polyynes (V, $n = 2, 4, 6, 8$) were accessible, and by "mixed" coupling also ferrocenyl phenyl polyynes (IV $n = 2-4$).

The properties of the ferrocenyl polyynes, especially their IR and electronic absorption spectra, are reported, discussed and compared with those of phenyl polyynes and ferrocenyl polyenes. Ferrocenyl polyynes (I) and (V) as well as some halogenated unsaturated ferrocenes which were obtained as intermediates, on treatment with sodamide in liquid ammonia are fragmented to give ethynylferrocene.

LITERATUR

- 1 K. SCHLÖGL UND W. STEYRER, *Monatsh. Chem.*, 96 (1965) 1520.
- 2 K. SCHLÖGL UND H. MECHTLER, *Monatsh. Chem.*, 97 (1966) 150.
- 3 K. SCHLÖGL UND H. EGGER, *Ann. Chem.*, 676 (1964) 76.
- 4 K. SCHLÖGL UND H. EGGER, *Ann. Chem.*, 676 (1964) 88.
- 5 H. EGGER UND K. SCHLÖGL, *Monatsh. Chem.*, 95 (1964) 1750.
- 6 F. BOHLMANN, *Angew. Chem.*, 65 (1953) 385.
- 7 K. SCHLÖGL UND H. EGGER, *Monatsh. Chem.*, 94 (1963) 376.
- 8 P. L. PAUSON UND W. E. WATTS, *J. Chem. Soc.*, (1963) 2990.
- 9 K. E. SCHULTE, J. REISCH UND L. HÖRNER, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 1943.
- 10 F. BOHLMANN, W. SUCROW UND I. QUECK, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 2586.
- 11 C. E. CAIN, T. A. MASHBURN, JR., UND C. R. HAUSER, *J. Org. Chem.*, 26 (1961) 1030.
- 12 K. SCHLÖGL UND A. MOHAR, *Monatsh. Chem.*, 92 (1961) 219.
- 13 F. BOHLMANN, *Chem. Ber.*, 84 (1951) 785.
- 14 H. H. SCHLUBACH UND V. FRANZEN, *Ann. Chem.*, 572 (1951) 116.
- 15 R. A. BENKESER UND W. P. FITZGERALD, JR., *J. Org. Chem.*, 26 (1961) 4179.
- 16 M. ROSENBLUM, *Chemistry of the Iron Group Metallocenes*, Part I, Interscience, New York, 1965, pp. 129-137.
- 17 K. SCHLÖGL UND A. MOHAR, *Monatsh. Chem.*, 93 (1962) 861.
- 18 J. B. ARMITAGE, N. ENTWISTLE, E. R. H. JONES UND M. C. WHITING, *J. Chem. Soc.*, (1954) 147.
- 19 M. BEER, *J. Chem. Phys.*, 25 (1956) 745.
- 20 H. A. STAAB, *Einführung in die theoretisch organische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, 2. Aufl., 1960, pp. 349-351.
- 21 H. EGGER UND K. SCHLÖGL, *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 398.
- 22 F. STRAUS, L. KOLLEK UND W. HEYN, *Ber.*, 63 (1930) 1868.