

Journal of Organometallic Chemistry, 436 (1992) 223–230
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
JOM 22736

Ethynylferrocene durch direkte Einführung von Acetylenen

Michael Buchmeiser und Herwig Schottenberger

Leopold Franzens Universität Innsbruck, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Innrain 52a, A-6020 Innsbruck (Österreich)

(Eingegangen den 10. Januar 1992)

Abstract

Protected ethynylferrocenes were prepared by one-pot-reaction sequences, starting from 1,1'-dilithioferrocene·TMEDA via intermediate cupration and subsequent coupling with iodoethynes. The dimethylsulphide complex of copper(I) iodide proved to be the most convenient *in situ* cupration coupling reagent for this inverse Stephens–Castro reaction type. The corresponding monosubstituted ethynylferrocenes could be also isolated by use of half equivalents of the cupration system, i.e. the iodoethynes, followed by quenching excess ferrocenyllithium functionalities. As primary examples, 1,1'-bis(trimethylsilylethynyl)ferrocene (I), 1-trimethylsilylethynylferrocene (II), 1,1'-bis(3-hydroxy-3-methylbut-1-ynyl)-ferrocene (III), and 1-(3-hydroxy-3-methylbut-1-ynyl)ferrocene (IV), half-protected 1-ethynyl-1'-(3-hydroxy-3-methylbut-1-ynyl)ferrocene (V) and 1-(3-hydroxy-3-methylbut-1-ynyl), 1'-iodoferrocene (VI) are presented. Full deprotection to 1,1'-diethynylferrocene confirmed the reported instability of the latter compound owing to spontaneous polymerisation even with exclusion of water and oxygen. All new compounds (I, III, IV, V, VI) were characterized by MS, IR, NMR and elemental analysis.

Zusammenfassung

Geschützte Ethynylferrocene wurden, ausgehend von 1,1'-Dilithioferrocen·TMEDA durch Eintopf-synthesen über intermediäre Kuprierung und anschließende Kupplung mit Iodacetylenen dargestellt. Dabei erwies sich der Dimethylsulfidkomplex von Kupfer(I) iodid als das am besten geeignete *in situ* Kuprierungs-Kupplungsreagens für diesen Typus einer inversen Stephens-Castro Reaktion. Bei Einsatz der halben Moläquivalente von Kuprierungsreagens und Iodacetylenen sowie nachfolgendem Quenchen der überschüssigen Lithioferrocen-funktionen können auch die monosubstituierten Ethynylferrocene isoliert werden. 1,1'-Bis(trimethylsilylethynyl)ferrocen (I), 1-Trimethylsilylethynylferrocen (II), 1,1'-Bis(3-hydroxy-3-methylbut-1-ynyl)-ferrocen (III), und 1-(3-hydroxy-3-methylbut-1-ynyl)ferrocen (IV), das halbentschützte 1-Ethynyl-1'-(3-hydroxy-3-methylbut-1-ynyl)ferrocen (V) und 1-(3-hydroxy-3-methylbut-1-ynyl), 1'-iodoferrocen (VI) werden als erste Beispiele vorgestellt. Die vollständige Abnahme der Schutzgruppen zu 1,1'-Diethynylferrocen bestätigte die bereits beobachtete Instabilität dieser Verbindung, welche auch unter Sauerstoff- und Wasserausschluß einer spontanen Polymerisation unterliegt. Alle isolierten neuen Verbindungen (I, III, IV, V, VI) wurden durch MS, IR, NMR und Elementaranalysen charakterisiert.

Correspondence to: Dr. H. Schottenberger.

Einleitung

Das steigende Interesse an Metallomesogenen [1], insbesondere auch aus den Arylacetylenreihen [2] macht gut derivierbare diethinylsubstituierte Ferrocene zu wichtigen Ausgangssubstanzen. Ebenso kann das bestehende Synthesepotential zur Darstellung neuer, vor allem heteronuklearer Metallocenophansysteme vielfältig bereichert werden [3].

Die bisher beschriebenen 1,1'-Diethinylferrocene stellen hauptsächlich den Tolanen [3,4] analoge, also stabilisierte arylsubstituierte Systeme dar, in denen die Neigung zu Autoxydation [5], sowie ihre allgemeine chemische Labilität, beispielsweise gegenüber Protonierungen und anderen Additionsreaktionen [6], vermindert ist und mit ihnen damit auch derbere Synthesebedingungen möglich sind. Der erwähnte aktuelle Bedarf an Stammverbindungen mit gezielt entfernbaren Substituenten bewog uns daher zur Erarbeitung entsprechender Darstellungsmöglichkeiten und der Evaluierung geeigneter Schutzgruppen.

Ergebnisse und Diskussion

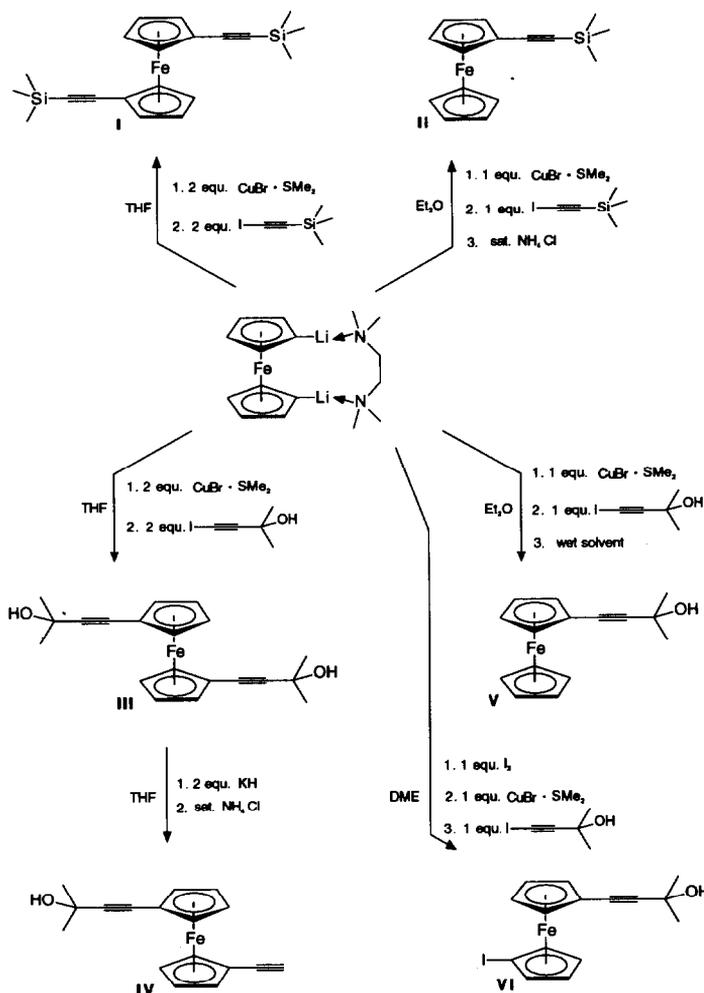
Kupplungssysteme

Da im Falle einer direkten Ethinylierung über die Stephens-Castro-Reaktion [7] Kupferalkinylverbindungen mit sehr niedrigem Molekulargewicht hätten eingesetzt werden müssen, deren sichere Handhabbarkeit aufgrund ihrer bekannten außerordentlichen Instabilität nicht generell gegeben ist, wurde der umgekehrte Weg gewählt (siehe Reaktionschema). Überdies umgeht die inverse Reaktionsführung [8] im vorliegenden Fall die Verwendung der präparativ aufwendigeren iodsubstituierten Ferrocene [9] als Edukte und ermöglicht die Nutzung leicht darstellbarer, geschützter Iodalkine [10–12] sowie die direkte *in situ*-Generierung der entsprechenden Metallocenylkupferverbindungen.

Der Vorteil dieser Methode liegt jedoch nicht nur in der Möglichkeit, die Reaktion im Eintopfverfahren, sondern vor allem aufgrund der guten Löslichkeit und damit erhöhten Reaktivität der Kupferverbindungen unter sehr milden Bedingungen durchzuführen.

Die erforderlichen mono- und 1,1'-dikupfersubstituierten Ferrocene sind auch in Substanz leicht zugänglich [13,14]; die monosubstituierten Spezies können allerdings durch Variation des Lösungsmittels und Verwendung von Kupfer(I)bromid · Dimethylsulfid als Kupferungsreagens ebenfalls direkt aus Dilithioferrocen dargestellt werden. Der besondere Vorteil dieser Methode liegt darin, daß—entgegen älteren Synthesen von Kupferferrocen [13]—nicht von Monolithioferrocen ausgegangen werden muß, das nur durch Verwendung des teureren ^tBuLi in einheitlicher Form direkt zugänglich ist [15].

Die beschriebenen Kupplungsreaktionen wurden nicht nur mit Kupferorganylen sondern auch mit den entsprechenden Silberderivaten versucht. Es zeigte sich jedoch, daß trotz der extrem exothermen Reaktion nur Monosubstitution eintritt und die gebildeten Ferrocenylsilbersuspensionen einerseits thermisch extrem labil sind—der Zerfall beginnt bereits ab -60°C —und andererseits bei der Kupplung mit Iodalkinen sich nicht die erwarteten Ethinylferrocene bilden, sondern Monoiodferrocen als einziges umsatzsignifikantes Produkt entsteht.



Schema 1.

Stärker koordinierende Liganden als Dimethylsulfid—wie zum Beispiel Trimethylphosphit—führten im zweiten Reaktionsschritt zu derartig starken Kupfer-Alkin-Trimethylphosphit-Komplexen, daß die Aufarbeitung unmöglich wurde.

Die erhaltenen Produkte waren von so extremer Stabilität [16], daß sie kaum Luftempfindlichkeit aufwiesen und über Aluminiumoxid oder Silicagel sogar in apolaren Lösungsmitteln chromatographierbar waren. Auf die Abtrennung mittels Cyanid wurde nicht eingegangen, da vom entwickelten Syntheseweg eine möglichst geringe Abfall- und Umweltbelastung zu verlangen war.

Schutzgruppen

Die Trimethylsilylgruppe kann sehr leicht wieder entfernt werden, so z.B. durch Fluorid oder wässrige Alkalilaugen [11,17]. Leider zeigte sich, daß bei der Eintopf-synthese, ausgehend von 1,1-Dilithioferrocen, Spuren von nicht abreagiertem lithiiertem Edukt genügen, um noch während der Kupplung bereits die Desi-

lylierung einzuleiten. Es konnten lediglich Spuren des halbentschützten Zwischenproduktes 1-Ethynyl,1'-trimethylsilylethynylferrocen nachgewiesen werden. Unter Kupfer(I)-Katalyse entstehen also über Bildung stabiler Alkynylkupferverbindungen [16,18] desilylierte, polymere Produkte, sodaß die Trimethylsilylgruppe trotz ihrer vielen grundsätzlichen Vorteile nur in besonderen Fällen den Vorzug gegenüber der 1-Hydroxy-1-methylethyl-Schutzgruppe [19] verdient.

Die durch letztere derivierten Ethynylferrocene zeichnen sich durch hohe Stabilität und ausgezeichnetes Kristallisationsverhalten aus. Die Abnahme erfolgt mittels starker Basen wie z.B. Kaliumhydrid in THF nach einem *retro*-Nef-Mechanismus. Die entstehenden freien Ethynylferrocene zeigen unterschiedliches Verhalten: Freies, unsubstituiertes 1,1'-Diethynylferrocen zeigt eine bereits von Schlögl beobachtete große Tendenz zur Polymerisation [20]. Diese Substanz war nur in hoher Verdünnung spektroskopisch nachweisbar, was auf oxidative Kupplungen zurückgeführt wurde. Eine derartige Folgereaktion muß jedoch ausgeschlossen werden, da die Verbindung nicht einmal unter Luft- und Wasserausschluß isoliert werden kann. Lediglich das entsprechende Dilithiumsalz ist bei Raumtemperatur stabil und läßt Derivierungsreaktionen zu, über die in einer nachfolgenden Publikation berichtet werden soll.

Experimenteller Teil

Die Darstellung und Handhabung der beschriebenen Verbindungen erfolgte, wenn nicht ausdrücklich anders angegeben, unter sorgfältigem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in Argonatmosphäre. Die verwendeten Lösungsmittel wurden über Natriumdraht bzw. Phosphorpentoxid getrocknet und vor Gebrauch frisch destilliert. Alle kommerziell erwerblichen Edukte kamen ohne weitere Vorreinigung zur Verwendung.

NMR-Spektren wurden auf Geräten der Firmen Bruker, AM 300, und Varian, EM 360L, IR-Spektren auf einem Perkin Elmer 580B aufgenommen. EI-Massenspektren wurden auf einem CH-7 MAT bzw. FD-Massenspektren auf einem Finnigan MAT 90 angefertigt. ICP-Kontrollanalysen der Metallstöchiometrie wurden auf einem Philips PU 7000 Spektrometer (Li: 670.784, Fe: 259.940, Cu: 324.756, P: 213.618, Si: 251.611 nm) durchgeführt. Für die CHN-Analysen wurde das Mikroanalytische Laboratorium, Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien, beauftragt.

Darstellung der Edukte

Dilithioferrocen · TMEDA-Addukt. Zur Stöchiometrie des Addukts ist zu bemerken, daß abhängig vom Lösungsmittel unterschiedlich viele TMEDA-Einheiten koordinieren. Das Verhältnis Ferrocen/TMEDA reicht dabei von 3/2 bis hin zu 1/2 [21]. Laut ICP-Analysen weist das nach folgender vereinfachter Vorschrift synthetisierte Produkt eine Stöchiometrie von 1/1 auf: 14.5 g Ferrocen (78 mmol) werden in einem trockenem Schlenk Kolben eingewogen, dieser evakuiert, ausgeheizt und mit Argon gespült, Anschließend werden 250 ml absolutes Hexan, 24 ml TMEDA (207 mmol) sowie 50 ml n-Butyllithium (3.1 M in Hexan = 155 mmol) zugefügt. Nach 8 h Rühren wird abfiltriert, der Rückstand vier Mal mit je 30 ml absolutem Hexan gewaschen und getrocknet. Ausbeute 15.0 g (45% d. Th).

Trimethylsilyliodethin. Die Darstellung dieser Kommerziell nicht erhältlichen stabilen Verbindung ist mehrfach literaturbeschrieben [10–12] und nach allen

zitierten Methoden problemlos nachvollziehbar. Analysenreines Produkt wurde mittels Vakuumdestillation ($1 \cdot 10^{-3}$ Torr) nach [12] erhalten.

1-Iod-3-hydroxy-3-methylbut-1-in. Diese ebenfalls stabile Verbindung wurde nach [12] mittels Phasentransferkatalyse dargestellt. Das reine Produkt wurde durch Vakuumdestillation ($1 \cdot 10^{-3}$ Torr) erhalten.

Monokuproferrocen. Zu einer Suspension von 1 g Dilithioferrocen · TMEDA-Addukt (3.2 mmol) in 40 ml absolutem Diethylether werden 0.73 g Kupfer(I)bromid · Dimethylsulfid (3.5 mmol) zugefügt. Es wird 2 h gerührt, wobei die Farbe der Suspension von orange nach rosa umschlägt. Anschließend kann zu analytischen Zwecken abfiltriert, der Rückstand mit je 50 ml Diethylether, Wasser und wiederum Diethylether gewaschen und anschließend getrocknet werden. Ausbeute: 0.7 g Ferrocenylkupfer (90% d. Th).

Für eine weitere Umsetzung empfiehlt es sich jedoch, das Rohprodukt direkt im Zuge einer Eintopfsynthese umzusetzen, wobei die Verbindung als Dimethylsulfid-komplex vorliegt. Geht man von Monolithioferrocen aus und setzt mit Kupfer(I)bromid · Dimethylsulfid in THF um, ist darauf zu achten, daß die fertige Kuproferrocenlösung sofort umgesetzt wird, da sonst durch Metathese 1,1'-Dikuproferrocen und Ferrocen entstehen. ICP: Fe/Cu = 1/1.

1,1'-Dikuproferrocen · Dimethylsulfid. 1 g Dilithioferrocen · TMEDA-Addukt (3.2 mmol) werden in 50 ml absolutem Tetrahydrofuran suspendiert, auf -30°C abgekühlt und mit 1.45 g Kupfer(I)bromid · Dimethylsulfid (7.04 mmol) versetzt. Die Farbe der Lösung schlägt bereits nach einigen Minuten auf tiefrot um. Nach einstündigem Rühren und gleichzeitigem Erwärmen auf Raumtemperatur kann die fertige Lösung von 1,1'-Dikuproferrocen · Dimethylsulfid weiter umgesetzt werden. Ausbeute: 1.1 g (91% d. Theorie).

Für analytische Zwecke kann reines 1,1'-Dikuproferrocen mittels Diethylether aus der Lösung ausgefällt, mit Wasser bzw. Diethylether gewaschen und getrocknet werden. Das Produkt wird dabei vom Dimethylsulfid dekomplexiert. ICP: Fe/Cu = 1/2.

Darstellung der Zielverbindungen

1,1'-Bis(trimethylsilylethynyl)ferrocen (I). Zu einer Lösung von 1.2 g 1,1'-Dikuproferrocen · Dimethylsulfid (3.22 mmol) in 50 ml absolutem THF werden 1.74 g Trimethylsilyliodethan (7.74 mmol) zugegeben. Nach 5 min Rühren wird mit 30 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung versetzt. Daraufhin werden 50 ml Diethylether zugefügt, die organische Phase wird abgetrennt, die wässrige Phase mit 30 ml Diethylether ausgeschüttelt und die vereinigten organischen Extrakte über Natriumsulfat getrocknet, eingengt und über Silica (silanisiert, Firma Merck) chromatographiert. Laufmittel n-Hexan. Säulendimension: $4 \cdot 100$ cm. Flußrate 10 ml/min. Die Zielverbindung kann als zweite, tieforange Bande eluiert werden. Anschließend wird aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute: 0.12 g (10% d. Th.).

Alternativ können als Säulenmaterial bzw. Laufmittel Kieselgel 60 (Fluka) und Cyclohexan verwendet werden. Schmp.: 235°C (Subl., Zers.). IR (KBr): 3090m, 2950s, 2900m, 2140s, 1245s, 920s, 850b,vs, 760s, 750s, 700m. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): $\delta = 0.23$ [s, 18H], 4.10 [t, 4H, J 1.8 Hz], 4.30 ppm [t, 4H, J 1.8 Hz].

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN):	BB (δ (ppm)):	1.30	66.94	72.28	74.83	92.02	104.39
	DEPT (ppm)	1.30	-	72.28	74.83	-	-

MS (EI, 70 eV): $m/z = 378 M^{+}$ (100%); 283 (Trimethylsilylethynylferroceniumkation). Elementaranalyse: Gef.: C, 64.28; H, 4.93. $C_{20}H_{26}FeSi_2$ (378.45) ber.: C, 63.48; H, 6.92; Fe, 14.76; Si, 14.84%.

Analysenreines Produkt kann ebenfalls über eine Trennung mittels HPLC erhalten werden. Stationäre Phase: Nucleosil C18, 100 μm ; mobile Phase: Acetonitril/Wasser = 70/30. Aufgetragene Menge: 25 mg in 1 ml Acetonitril.

Trimethylsilylethynylferrocen (II) [22]. Zu der oben beschriebenen Lösung von Kupferferrocen werden bei Raumtemperatur 0.72 g (3.2 mmol) Trimethylsilyliodethin zugegeben. Nach 2 min Rühren wird mit 30 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung versetzt. Die etherische Phase wird abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Das Rohprodukt wird über Silika (Fluka, 220–440 mesh) chromatographiert. Säulendimensionen: 4 · 100 cm, Laufmittel: n-Hexan. Flußrate: 10 ml/min. Sublimationspunkt: 205°C (Zers.). IR (KBr): 3090w, 2980w, 2900vw, 2150s, 1455m, 1415m, 1265m, 1255s, 1110s, 1065w, 1040w, 1025m, 1005m, 930s, 850b,vs, 830s, 760s, 725s, 700w, 540m, 510m, 490m, 480m, 460m. $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CD}_3\text{CN/TMS}$): $\delta = 0.2$ [s, 9H], 4.2 [s, 5H], 4.25 [t, 2H, J 2 Hz], 4.43 ppm [t, 2H, J 2 Hz].

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CD}_3\text{CN/TMS}$): BB (δ (ppm)): 0.9 65.4 69.6 70.7 72.1 91.0 105.8
DEPT (ppm): 0.9 - 69.6 70.7 72.1 - -

MS (EI, 70 eV): $m/z = 282 M^{+}$. Elementaranalyse: Gef.: C, 63.23; H, 6.22. $C_{15}H_{18}FeSi$ (282.24) ber.: C, 63.83; H, 6.43; Fe, 19.79; Si, 9.95%.

1,1'-Bis(3-hydroxy-3-methylbut-1-ynyl)ferrocen(III). 5.23 g Dilithioferrocen · TMEDA-Addukt (16.65 mmol) sowie 8.00 g (38.9 mmol) Kupfer(I)bromid · Dimethylsulfid werden in 70 ml absolutem THF, gekühlt auf -70°C , gelöst und 2 h lang gerührt. Nach Zugabe von 7.00 g (33.3 mmol) 1-Iod-3-hydroxy-3-methylbut-1-in wird die Lösung, die rasch einen tiefrote Färbung annimmt, weitere 30 min lang gerührt. Daraufhin wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand über Silica (Merck, silanisiert, 70–230 mesh) chromatographiert. Dimension der Säule: 5 · 100 cm. Flußrate: 3 ml/min. Laufmittel: Diethylether/n-Hexan = 50/50. Die Zielverbindung wird als zweite, orange Zone eluiert.

Ausbeute: 2.5 g (43% d. Theorie). Schmp.: 150°C. IR (KBr): 3370b,s, 3090w, 2990s, 2940m, 2250w, 1380m, 1365m, 1155b,s, 940s, 830s, 500s. $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CD}_3\text{CN/TMS}$): $\delta = 1.5$ [s, 12H,], 3.50 [s, 2H], 4.25 [t, 4H, J 2 Hz], 4.35 ppm [t, 4H, J 2 Hz].

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CD}_3\text{CN/TMS}$): BB (δ (ppm)): 31.5 65.0 67.0 71.0 73.2 78.8 92.0
DEPT (ppm): 31.5 - - 71.0 73.2 - -

MS (EI, 70 eV): $m/z = 350 M^{+}$ (100%). Elementaranalyse: Gef.: C, 68.44; H, 6.44; O, 9.88. $C_{20}H_{22}FeO_2$ (350.24) ber.: C, 68.59; H, 6.33; Fe, 15.95; O, 9.14%.

1-Ethynyl-1'-(3-hydroxy-3-methylbut-1-ynyl)ferrocen (IV). 0.58 g (1.66 mmol) 1,1'-Bis(3-hydroxy-3-methylbut-1-ynyl)ferrocen werden in 30 ml absolutem THF gelöst und mit 0.76 ml Kaliumhydridsuspension (35% in Mineralöl) versetzt. Anschließend wird 1 h am Rückfluß erhitzt. Die Lösung wird daraufhin auf 0°C gebracht und mit wenigen Millilitern gesättigter Ammoniumchloridlösung versetzt. Das THF wird abgezogen, und der Rückstand über Silika (Fluka, 220–440 mesh) chromatographiert. Laufmittel: Diethylether/n-Hexan = 1/2. Säulendimension: 4 · 100 cm.

Flußrate: 10 ml/min. Das Produkt kann als zweite, orange Phase eluiert werden. Anschließend ist eine Umkristallisation aus n-Hexan möglich.

Ausbeute: 41.3% d. Theorie. Schmp.: 45°C. IR (KBr): 3400bs, 3300s, 3090m, 2980m, 2920w, 2230w, 2110m, 1380w, 1365w, 1270b,w, 1200m, 1165s, 1110s, 1040s, 1030s, 965w, 935s, 870m, 825b,vs, 805s, 650m, 645m, 595b,m, 495m, 475m. ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ = 1.50 (s, 6H); 1.94 (s, 1H); 2.63 (s, 1H); 3.98 (m, 2H); 4.18 (t, 4H, *J* 1 Hz), 4.36 ppm (d, 2H, *J* 1 Hz). ¹³C-NMR (CDCl₃/TMS): BB (δ (ppm)): 31.38; 65.55; 67.98; 69.01; 69.39; 69.90; 72.40; 72.92; 73.69; 78.0. MS (70 eV, EI): *m/z* = 292 *M*⁺ (100%). Elementaranalyse: Gef.: C, 67.57; H, 5.45. C₁₇H₁₆FeO (292.16) ber.: C, 69.89; H, 5.52; Fe, 19.11; O, 5.48%.

1-(3-Hydroxy-3-methylbut-1-ynyl)ferrocen (V). Zu 1.63 g Dilithioferrocen · TMEDA-Addukt (5.2 mmol), suspendiert in 30 ml absolutem Diethylether, werden 1.1 g (5.35 mmol) Kupfer(I)bromid · Dimethylsulfid zugegeben. Die Mischung wird 2 h lang gerührt, anschließend mit 1.15 g (5.5 mmol) 1-Iod-3-hydroxy-3-methylbut-1-in versetzt und weitere 30 min gerührt. Daraufhin wird die Reaktionslösung über Silica (Merck, silanisiert, 70–230 mesh) chromatographiert. Laufmittel n-Hexan. Dimension der Säule: 5 · 100 cm. Flußrate: 3 ml/min.

Ausbeute: 0.55 g (40% d. Theorie). IR (KBr): 3320b,s, 3090w, 2980m, 2930w, 2240w, 1390w, 1365m, 1275m, 1200s, 1170s, 1140s, 935s, 825vs. ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ = 1.60 [s, 6H], 1.95 [s, 1H,], 4.18 [s, 5H], 4.18 [t, 2H, *J* 2 Hz], 4.40 ppm [t, 2H, *J* 2 Hz].

¹³C-NMR (CDCl₃/TMS): BB (δ (ppm)): 32.0 64.0 65.0 68.0 70.0 71.0 79.5 92.0
DEPT (ppm): 32.0 - - 68.0 70.0 71.0 - -

MS (EI, 70 eV): *m/z* = 268 *M*⁺ (100%). Elementaranalyse: Gef.: C, 66.44; H, 6.44; O, 6.04. C₁₅H₁₆FeO (268.14) ber.: C, 67.19; H, 6.01; Fe, 20.83; O, 5.97%.

1-Iod-1'-(3-hydroxy-3-methylbut-1-ynyl)ferrocen (VI). 1.775 g (5.56 mmol) Dilithioferrocen · TMEDA-Addukt werden in 25 ml absolutem DME, gekühlt auf –70°C, gelöst und mit 1.436 g (5.65 mmol) Iod, gelöst in DME, versetzt. Daraufhin werden 1.162 g (5.65 mmol) Kupfer(I)bromid · Dimethylsulfid zugegeben. Man läßt auf Raumtemperatur kommen und fügt nach 1 h 32.8 ml einer Lösung von 1-Iod-3-hydroxy-3-methylbut-1-in absolutem Diethylether (0.173 *M*) zu. Nach halbstündigem Rühren wird das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wird über Silica (Fluka) chromatographiert. Laufmittel: Diethylether/n-Hexan = 50/50, Säulendimensionen: 4 · 100 cm. Flußrate: 10 ml/min. Das Produkt kann als zweite orange Bande eluiert werden.

Ausbeute: 63% d. Theorie. IR (CHCl₃): 3600s, 3000s, 2960m, 2940m, 2260m, 1460m, 1390s, 1370s, 1365s, 1345s, 1270vs, 1170s, 1105b,vs, 1030m, 1020m, 970m, 935s, 875vs, 830b,vs. ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ = 1.55 (s, 6H); 2.24 (s, 1H); 4.12 (m, 4H); 4.26 (t, 2H, *J* = 1.8 Hz); 4.33 ppm (t, 2H, *J* 1.8 Hz). ¹³C-NMR (CDCl₃/TMS): BB (δ (ppm)): 1.64; 65.62; 69.57; 70.77; 71.62; 72.55; 74.06; 76.88; 79.3; 91.4.

MS (70 eV, EI): *m/z* = 394 *M*⁺ (100%). Elementaranalyse: Gef.: C, 46.97; H, 3.53. C₁₅H₁₅FeIO (394.04) ber.: C, 45.72; H, 3.84; Fe, 14.17; I, 32.21; O, 4.06%.

Dank

Wir danken Herrn cand.chem. H. Angleitner für die Herstellung einer Referenzprobe von Trimethylsilylethynylferrocen (II) durch direkten Umsatz von Lithium-

ferrocenylacetylid mit Trimethylchlorsilan [22]. Dem Fonds zur Förderung der Wissenschaftlichen Forschung, Wien, danken wir für die großzügige Unterstützung.

Literatur

- 1 A.-M. Giroud-Godquin und P.M. Maitlis, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 370; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 30 (1991) 375 und dort zitierten Literatur.
- 2 S.J. Davies, B.F.G. Johnson, J. Lewis und M.S. Khan, *J. Organomet. Chem.*, 401 (1991) C43.
- 3 U.T. Mueller-Westerhoff, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 700; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 702.
- 4 M. Wildschek, C. Rieker, P. Jaitner, H. Schottenberger und K.E. Schwarzhans, *J. Organomet. Chem.*, 396 (1990) 355 und dort zitierten Literatur.
- 5 W. Pritzkow und T.S. Sankara Rao, *Z. Chem.*, 30 (1990) 422.
- 6 S. Patai, G.H. Schmid (Hrsg.), *The chemistry of the carbon-carbon triple bond*, Vol. 1, Wiley, Chichester, 1978, S. 275.
- 7 R.D. Stephens und C.E. Castro, *J. Am. Chem. Soc.*, 28 (1963) 3313.
- 8 R. Oliver und D.R.M. Walton, *Tetrahedron Lett.*, 51 (1972) 5209.
- 9 R.F. Kovar, M.D. Rausch und H. Rosenberg, *Organomet. Chem. Synth.*, 1 (1970) 173.
- 10 D.R.M. Walton und M.J. Webb, *J. Organomet. Chem.*, 37 (1972) 41.
- 11 A.B. Holmes, C.L.D. Jennings-White und A.H. Schulthess, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 604 (1979) 840.
- 12 T. Jeffery, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 14 (1988) 909.
- 13 A.N. Nesmeyanov, N.N. Sedova, V.A. Sazonova und S.K. Moiseev, *J. Organomet. Chem.*, 185 (1980) C6.
- 14 N.N. Sedova, S.K. Moiseev und V.A. Sazonova, *J. Organomet. Chem.*, 224 (1982) C53.
- 15 F. Rebiere, O. Samuel und H.B. Kagan, *Tetrahedron Lett.*, 31 (1990) 3121.
- 16 F.H. Jardine, *Adv. Inorg. Chem., Radiochem.*, 17 (1975) 116.
- 17 C. Eaborn und D.R.M. Walton, *J. Organomet. Chem.*, 4 (1965) 217.
- 18 J. Diez, M.P. Gamasa, J. Gimeno, A. Aguirre und S. Garcia-Granda, *J. Organomet. Chem.*, 10 (1991) 380.
- 19 D.A. Ames, D. Bull und C. Takundwa, *Synthesis*, (1981) 364.
- 20 K. Schlögl und W. Steyrer, *Monatsh. Chem.*, 96 (1965) 1520.
- 21 I.R. Butler, W.R. Cullen, J. Ni und S.J. Rettig, *Organometallics*, 4 (1985) 2196.
- 22 I.M. Gvertsiteli, L.P. Astiani und D.S. Zurabinshvili, *Zh. Obshch. Khim.*, 45 (1975) 577.