

Acylderivate cyclischer Verbindungen. 10. Mitt.:¹

Acylierung des Bis-cyclopentadienyl-osmiums²

Von

R. Riemschneider

Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem³

(Eingegangen am 31. Juli 1959)

Bis-cyclopentadienyl-osmium (I), ein Ferrocen-Analoges, haben wir in unsere Untersuchungen über die Acylierung metallorganischer Verbindungen vom Typ $\text{Me}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^4$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Me}(\text{CO})_3^5$ und $\text{C}_6\text{H}_6\text{Me}(\text{CO})_3^6$ einbezogen. Unter Bedingungen, unter denen Ferrocen und seine 1,1'-Di-alkyl-substitutionsprodukte *Diacylderivate* liefern, entstehen aus I nur *Monoacylderivate*. Zum Beispiel erhielten wir bei der Umsetzung von I mit Acetyl-, Benzoyl- oder p-Chlorbenzoyl-chlorid in Gegenwart von AlCl_3 : Acetyl-I, Benzoyl-I, p-Chlorbenzoyl-I. Durch Umsatz mit Adipinsäure-dichlorid ließen sich 2 Moleküle I verknüpfen. Am Beispiel des Benzoyl-I konnten wir zeigen, daß die Acyl-I-derivate mit Grignard-Verbindungen unter Carbinolbildung reagieren.

Experimenteller Teil

Für sämtliche Versuche wurde ein farbloses Bis-cyclopentadienyl-osmium (I) vom Schmp. 226—227° verwendet. Die Zersetzungstemp. von I

¹ 9. Mitt. dieser Reihe, Mh. Chem. **90**, 579 (1959).

² Gleichzeitig 3. Mitt. der Reihe „Ferrocen und verwandte Verbindungen“; 2. Mitt., Dtsch. Bundes-Patentam. R 20 398 IV b/12 o vom 24. 1. 1957; 1. Mitt., l. c.⁴.

³ Anschrift für den Schriftverkehr: Prof. Dr. R. Riemschneider, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

⁴ R. Riemschneider und D. Helm, Chem. Ber. **89**, 155 (1956). Frühere Literatur: R. B. Woodward, M. Rosenblum und M. C. Whiting, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 3458 (1952).

⁵ Über Methylcyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl vgl. z. B. R. Riemschneider und H.-G. Kassahn, Z. Naturforsch. **14 b**, 348 (1959).

⁶ 6. Mitt. dieser Reihe, Mh. Chem. **90**, 571 (1959).

im guten Vakuum liegt zwischen 530 und 545°, also höher als die des Ferrocens (470—475°).

Benzoyl-I: In Stickstoffatmosphäre wird zu 1 g AlCl_3 und 1,15 g Benzoylchlorid in 15 ml Benzol-Chlorbenzol bei 45° unter Rühren im Verlauf von 2 Stdn. eine Lösung von 0,75 g I in 35 ml Benzol-Chlorbenzol gegeben. Nach weiteren 15 Stdn. Reaktionszeit wird im Vakuum der größte Teil des Lösungsmittels abgezogen und nach erneuter Benzolzugabe zur Hydrolyse bei 0° in Wasser eingerührt. Die nach einiger Zeit abgetrennte Benzollösung wird durch Schütteln mit Bicarbonat von Benzoesäure befreit und dann mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Befreien vom Lösungsmittel durch Erwärmen im Vakuum lassen sich durch mehrfache Sublimation im guten Vakuum und durch Chromatographieren 0,62 g des gelben Benzoyl-I vom Schmp. 131—132° isolieren.

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (424,2). Ber. C 48,2, H 3,31, Os 44,8.
Gef. C 48,5, H 3,39, Os 44,3.

Acetyl-I: In entsprechender Weise erhielten wir durch Einwirkung von Acetylchlorid auf I das Acetyl-I vom Schmp. 127° in einer Ausb. von 58%. Das hellgelbe Acetyl-I läßt sich durch Umkristallisieren aus heißem Wasser von beigemengtem I (das in Wasser praktisch unlöslich ist) trennen.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (362,2). Ber. C 39,7, H 3,32, Os 52,5.
Gef. C 40,0, H 3,41, Os 52,7.

Reinstes I, über dessen Herstellung an anderer Stelle berichtet wird, schmilzt bei 230° und ist beständig an der Luft. I hat das Dipolmoment Null (gemessen in Benzollösung bei 25°).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$ (320,4). Ber. C 37,5, H 3,15, Os 59,3.
Gef. C 37,3, H 3,34, Os 58,9.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sei an dieser Stelle für die Förderung der vorliegenden Arbeit bestens gedankt.