

Über Synthesen und Reaktionen von Acetylen-carbinolen und -glykolen des Ferrocens

6. Mitt. über Ferrocenderivate¹

Von

K. Schlögl und A. Mohar

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 30. Januar 1961)

Ferrocenyl-äthynyl-carbinole (I) wurden durch Umsetzung von Ferrocen-aldehyd bzw. Acetyl-ferrocen mit Na-Acetylid dargestellt. Von den Carbinolen gelangte man durch Reaktion (der Li-Salze) mit Ferrocen- bzw. Benz-aldehyd zu Glykolen vom Typ II ($n = 1$), von denen eines (II, $R = H$) auch durch Umsetzung von Di-Li-acetylid mit $Fe \cdot CHO$ zugänglich war. Oxydative Kupplung der Äthynyl-carbinole lieferte Diacetylen-glykole (II, $n = 2$).

Hydrierung der sekundären Alkohole (I, II, $R = H$) führt zu den entsprechenden gesättigten Ferrocenyl-carbinolen und -glykolen (VI, VIII), während die tert. Verbindungen ($R = CH_3$) auch Hydrogenolyse zu Ferrocenyl-alkanen erleiden. Aus Diferrocenyl-carbinol (X) wurde Diferrocenylmethan (XI) erhalten.

Die gesättigten Ferrocenyl-carbinole und -glykole lassen sich mit saurem Aluminiumoxyd unter schonenden Bedingungen zu Ferrocenyl-alkenen dehydratisieren; Verbindungen geeigneter Struktur liefern dabei Äther: So gab $Fe \cdot CH_2OH$ Diferrocenyl-dimethyl-äther (XIV), heteroannulare Glykole (XV) lieferten cyclische (überbrückte) Äther der Formel XVI.

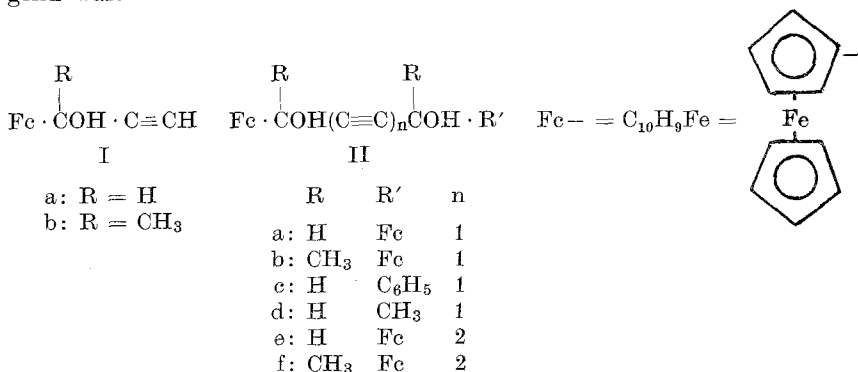
Die vielfältigen präparativen Möglichkeiten von Acetylenverbindungen im allgemeinen und Äthynylverbindungen im besonderen² veranlaßten uns, die Acetylenbindung in geeignete Ferrocenderivate einzuführen.

¹ 4. Mitt.: *K. Schlögl* und *H. Seiler*, Tetrahedron Letters **1960**/7/4. 5. Mitt.: (Vorläufige Mitt. über einige Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung) *K. Schlögl* und *A. Mohar*, Naturwiss., im Druck.

² a) *R. A. Raphael*, Acetylenic Compounds in Org. Synthesis, London 1955. b) *A. W. Johnson*, Acetylenic Compounds, Vol. I, London 1946.

Damit sollte nicht nur die Gruppe der bisher unbekanntem Ferrocen-acetylen-verbindungen erschlossen werden, die ihrerseits wertvolle Ausgangsprodukte für neue Ferrocen-derivate darstellen mußten, sondern aus der Kombination des Ferrocenkernes mit der Acetylen-gruppierung in einem Molekül waren auch weitere Aufschlüsse über das spezifische Reaktionsverhalten von Ferrocenen — besonders im Vergleich mit anderen aromatischen Systemen — zu erhoffen.

Im Hinblick auf die entsprechenden Phenyl³- und Thienyl⁴-äthynyl-carbinole haben wir vorläufig als leichtest zugängliche Gruppe von Ferrocen-acetylen-verbindungen die Ferrocenyl-äthynyl-carbinole (I) bzw. Acetylen-glykole (II) gewählt, deren Synthese über Ferrocen-aldehyd bzw. Acetyl-ferrocen als gut zugängliche Ausgangssubstanzen naheliegend war.



Wie weiter unten ausgeführt wird, ergaben sich im Zusammenhang mit der Synthese und den Reaktionen dieser Carbinole und Glykole auch einige Befunde von allgemeinerem Interesse für die Ferrocenchemie wie etwa die Darstellung von Ferrocenyl-alkenen und -alkanen durch Dehydratisierung und Hydrogenolyse von Ferrocenyl-carbinolen.

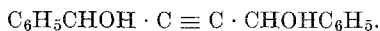
Die *Synthese* der beiden einfachen Carbinole I a und I b gelang durch Umsetzung von Ferrocen-aldehyd (Fc · CHO) bzw. Acetylferrocen (Fc · COCH₃) mit Natrium-acetylid in flüssigem Ammoniak². Dabei erhielt man beide Verbindungen in kristalliner Form, doch lagen die Ausbeuten beim Ferrocenyl-äthynyl-carbinol (I a) wesentlich höher (70%) als bei der Methylverbindung, dem *tert.* Carbinol (I b) (16%). Neben sterischen Gründen ist dies wahrscheinlich vor allem auf die höhere Reaktionsbereitschaft der Aldehyd-C=O-Gruppe im Vergleich zur Carbonyl-gruppe im Acetylferrocen zurückzuführen. (Einfluß der elektronenliefernden Methylgruppe!).

³ E. R. H. Jones und J. T. McCombie, J. Chem. Soc. [London] **1942**, 733.

⁴ A. Vaitiekunas, R. E. Miller und F. F. Nord, J. Org. Chem. **16**, 1603 (1951).

Das IR-Spektrum von I a zeigte klar ausgeprägt die vier verschiedenartig gebundenen H-Atome: O—H bei 3600, C≡C—H 3300, Fc—H 3090 und C—H (aliph.) bei 2880 cm⁻¹. Außerdem lag noch die für ein monosubstituiertes Ferrocen charakteristische Bande bei 1106 cm⁻¹ vor (9,10 μ-Regel)⁵.

Der nächste Schritt, die Darstellung einfacher Glykole vom Typ II (n = 1) stieß zunächst auf Schwierigkeiten, da sich Fc · CHO weder mit Acetylen-di-magnesiumbromid, noch mit I a (als Na-Salz in flüssigem Ammoniak) zur Reaktion bringen ließ; diese hätte zum Diferrocenylglykol II a führen sollen. Das stand im Gegensatz zur Darstellung des entsprechenden 1,4-Diphenyl-but-2-in-diols-(1,4) (III), die auf analogem Weg aus Benzaldehyd glatt verläuft⁶. Ebenso wenig gelang die Darstellung des Glykols II b aus Acetylferrocen.

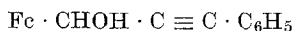


III

Die CO-Gruppe im Ferrocen-aldehyd ist bei Carbonyl-additionsreaktionen deutlich weniger reaktionsfähig als im Benzaldehyd; das geht u. a. aus der Reaktionsträgheit gegenüber NaHSO₃, aus der Labilität eines cyclischen Acetals und aus dem Fehlschlagen des Versuches einer Benzoin-kondensation hervor⁷.

Nach den IR-Befunden⁷ sollte allerdings die Carbonyl-gruppe in Fc—CHO stärker als im Benzaldehyd polarisiert sein. Der elektronenliefernde Ferrocenyl-rest (vgl. die glatt verlaufenden elektrophilen Substitutionen im Ferrocenkern) scheint jedoch den elektrophilen Charakter des (positiven) Carbonyl-C-Atoms zu schwächen und erschwert damit den Angriff eines nucleophilen Teilchens, womit die verminderte Reaktivität des Ferrocen-aldehyds ihre Erklärung finden könnte.

Auf Grund der oben zitierten Ergebnisse⁷ versuchten wir, I a (als Na-Salz in flüssigem Ammoniak) mit Benzaldehyd umzusetzen, aber auch hierbei konnte das gewünschte Glykol II c nicht erhalten werden. Ebenso erfolglos blieb die Reaktion von Methyl-äthynyl-carbinol (CH₃CHOH · C≡CH) mit Fc · CHO, während jedoch Phenyl-acetylen mit Ferrocen-aldehyd zum Carbinol IV umgesetzt werden konnte.



IV

⁵ M. Rosenblum, Chem. and Ind. **1958**, 953; J. Amer. Chem. Soc. **81**, 4530 (1959). M. Rosenblum und R. B. Woodward, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 5443 (1958).

⁶ M. G. Dupont, C. r. acad. sci. Paris **150**, 1121 (1910).

⁷ G. D. Broadhead, J. M. Osgerby und P. L. Pauson, J. Chem. Soc. [London] **1958**, 650.

Wir nahmen daher an, daß die negativen Resultate auf Löslichkeitseffekte zurückzuführen wären. Es könnten nämlich die *Di*-Natrium-salze der Carbinole I a oder $\text{CH}_3\text{CHOH} \cdot \text{C}\equiv\text{CH}$ bereits zu schwer löslich sein, so daß (im Zusammenhang mit anderen Effekten) unter den angewandten Bedingungen keine Umsetzung zu erreichen war. Abhilfe war jedoch von den Li-Salzen zu erhoffen, da diese sicherlich löslicher sind und nach Literaturangaben^{2a} bei der Umsetzung mit Carbonylverbindungen bessere Ergebnisse liefern.

Tatsächlich führte die Reaktion von Methyl-äthynyl-carbinol mit Ferrocen-aldehyd und von I a mit Benzaldehyd (beide Äthynylverbindungen als Lithiumsalze in flüssigem Ammoniak) zu befriedigenden Ausbeuten an den gewünschten Glykolen II d und II c.

Das Diferrocenyl-acetylglykol II a konnte nun ebenfalls über die Lithiumsalze (von I a und aus Di-Li-acetylid) mit $\text{Fc} \cdot \text{CHO}$ gewonnen werden. Di-Li-acetylid ist aus Phenyl-Li und Acetylen leicht zugänglich⁸, scheint aber nicht häufig für die Darstellung von Acetylglykolen vom Typ II eingesetzt worden zu sein⁹, obgleich es gegenüber dem Acetylen-di-magnesiumbromid sicherlich Vorteile bietet.

Wie zu erwarten, ergab Di-Li-acetylid mit $\text{Fc} \cdot \text{CHO}$ auch geringe Mengen des Carbinols I a, das aber infolge seiner besseren Löslichkeit gut vom Glykol (II a) abgetrennt werden konnte. Mit $\text{Fc} \cdot \text{COCH}_3$ jedoch entstand in Tetrahydrofuran das Carbinol (I b) als Hauptprodukt, und zwar in besseren Ausbeuten als bei der oben erwähnten Umsetzung von $\text{Fc} \cdot \text{COCH}_3$ mit Na- (oder Li-) Acetylid. Das erwartete Glykol (II b) konnte nicht isoliert werden.

In Äther hingegen entstand ein tiefrot gefärbtes Produkt, das nach dem IR-Spektrum keine OH- oder CO-Gruppen besitzt. Da die Isolierung dieser Verbindung, die wahrscheinlich ein ungesättigtes konjugiertes System (Farbe, Hydrierung!) enthält, nicht einfach ist und sie außerdem nur in geringen Mengen anfällt, sind nähere Untersuchungen noch nicht abgeschlossen. Es handelt sich hierbei vielleicht um das Produkt einer (anionotropen) Umlagerung, wie sie in der Gruppe ungesättigter Carbinole öfter auftritt². Über die fragliche Substanz soll im Zusammenhang mit anderen derartigen Reaktionen an Ferrocenylalkenyl-carbinolen zu einem späteren Zeitpunkt berichtet werden.

Im Fall unsymmetrischer Glykole (II, $\text{R}' \neq \text{Fc}$) sind zwei Racemate möglich, während die symmetrischen Verbindungen (II a, II e und II f) Mischungen von Racem- und Mesoform darstellen. Es zeigen deshalb alle rohen Glykole ein größeres Schmelzintervall, während die Analysen erwartungsgemäß die richtigen Werte ergaben. Bis jetzt gelang nur bei II c

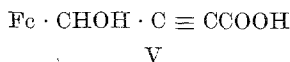
⁸ H. Gilman und A. H. Haubein, J. Amer. Chem. Soc. **67**, 1420 (1945).

⁹ Siehe z. B.: H. H. Inhoffen, H. Pommer und E.-G. Meth, Ann. Chem. **565**, 45 (1949).

(durch Auskochen mit Äther, nicht aber durch Chromatographie) die Trennung in die beiden (ziemlich) scharf schmelzenden Racemate. Bei II a konnte nur eine, nämlich die höherschmelzende Form, die wir in Analogie zur Diphenyl-Verbindung III als Racemat ansprechen, halbwegs rein erhalten werden. Bei II d wurde keine Trennung versucht.

Oxydative Kupplung: Dadurch waren aus den Carbinolen I Diacetylen-glykole (II, $n = 2$) zugänglich. Die üblichen Bedingungen dieser Reaktion (Oxydation in wäßriger Lösung⁹) allerdings waren infolge der Ferrocengruppierung auszuschließen. Die neuere Modifikation der Kupplungsreaktion unter Verwendung von Cu(II)-acetat in Pyridin/Äther¹⁰ jedoch lieferte die gewünschten Glykole II e und II f (aus I a bzw. I b) in glatter Reaktion. Wie schon oben erwähnt, waren auch hier infolge der Ausbildung eines zweiten Asymmetrie-zentrums zwei Stereoisomere zu erwarten; II f hatte tatsächlich als Rohprodukt ein Schmelzintervall von 25°, während II e unter Zers. schmolz, so daß das Vorliegen von zwei Formen nicht festgestellt werden konnte.

Die Äthynylgruppe der Carbinole (I) bot ferner die Möglichkeit (etwa in Analogie zum Phenyl-äthynyl-carbinol¹¹), durch Carboxylierung zu γ -Hydroxy-acetylen-carbonsäuren (ausgehend von Ia etwa zu V) zu gelangen. Vielfache



Bemühungen, die Alkalisalze (Li oder Na) oder auch die Grignard-Verbindung von Ia mit Trockeneis im offenen Gefäß oder im Autoklaven zu carboxylieren, führten immer nur in sehr geringen Ausbeuten (max. 6%) zu der Säure V, die infolge ihrer Labilität nicht weiter untersucht werden konnte. Dies ist in Übereinstimmung mit Befunden von *Vaitiekunas* und *Nord*¹², die, ausgehend vom Thienyl-äthynyl-carbinol, ebenfalls keine direkte Carboxylierung erreichen konnten. Sie umgingen die Schwierigkeit durch Umsetzung des Na-Salzes des Carbinols mit Chlorkohlensäureester. Vorläufige diesbezügliche Versuche gaben in unserem Fall jedoch auch keine besseren Resultate als die direkte Carboxylierung.

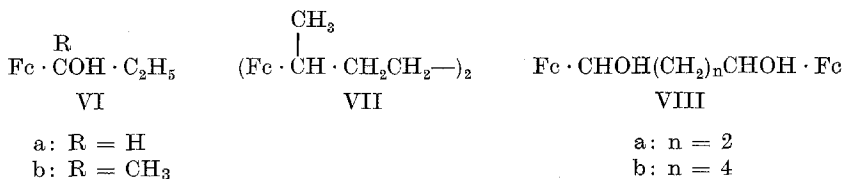
Die *Hydrierung* von Ia führte unter rascher Aufnahme von zwei Mol H₂ zum gesättigten Carbinol VI a, das auch aus Fc·CHO und C₂H₅MgBr (sowie durch LiAlH₄-Reduktion von Propionylferrocen) zugänglich war. Hydrierung von I b jedoch (Pd/C in Äthanol) lieferte nach rascher Aufnahme von zwei Mol und deutlich langsamerer Aufnahme eines dritten Mols H₂ die OH-freie Verbindung *sec.*-Butyl-ferrocen [Fc·CH(CH₃)C₂H₅]. Dasselbe Alkylferrocen erhielt man auch durch *Hydrogenolyse* von Ferrocenyl-methyläthyl-carbinol (VI b), das seinerseits aus

¹⁰ G. Eglinton und A. R. Galbraith, J. Chem. Soc. [London] **1959**, 889.

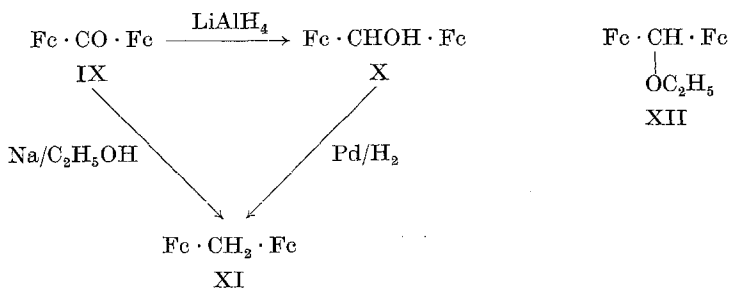
¹¹ E. R. H. Jones, T. Y. Shen und M. C. Whiting, J. Chem. Soc. [London] **1950**, 236.

¹² A. Vaitiekunas und F. F. Nord, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 2737 (1954).

Acetylferrocen und Äthylmagnesiumbromid dargestellt werden konnte. Diese hydrogenolytische Spaltung einer C—O-Bindung bei Carbinolen ist aus der Benzolchemie bekannt, wo substit. Benzylalkohole und auch Benzylalkohol selbst unter analogen Bedingungen (Pd-Katalysator) leicht zu den Alkylbenzolen hydriert werden können¹³. In unserem Fall war aber erst beim *tert.* Carbinol (VI b) eine solche Hydrogenolyse zu beobachten; es besteht also bei solchen Hydrierungen zwischen der Benzol- und Ferrocenreihe ein deutlicher Unterschied der Reaktionsgeschwindigkeiten. Erwartungsgemäß gab auch II f bei der Hydrierung eine OH-freie Verbindung, nämlich 2,7-Diferrocenyl-n-octan (VII), während aus den sekundären Verbindungen II a und II e die gesättigten Glykole VIII a und VIII b entstanden.



Zum weiteren Studium dieser Hydrogenolyse-reaktion wurde das bisher nicht beschriebene Diferrocenyl-carbinol (X) durch LiAlH₄-Reduktion aus dem Keton (IX) dargestellt. Letzteres war kürzlich von Goldberg¹⁴ in 0,5proz. Ausbeute aus Ferrocen und Oxalylchlorid erhalten worden. Reaktion von Ferrocen mit Phosgen unter *Friedel-Crafts*-Bedingungen erhöhte die Ausbeute auf 12%. Hydrierung des Carbinols (X) unter den üblichen Bedingungen (Äthanol, Pd/C) gab — allerdings nur in 33proz. Ausbeute, und das ist wahrscheinlich auf die Schwerlöslichkeit des Reduktionsproduktes in Äthanol zurückzuführen — Diferrocenyl-methan (XI), das chromatographisch glatt von unverändertem Carbinol abgetrennt werden konnte. XI ist analog der Darstellung von Benzylferrocen¹⁵ auch aus dem Diferrocenyl-keton (IX) durch Reduktion mit Na/Äthanol



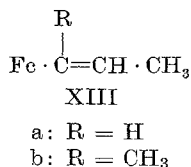
¹³ W. H. Hartung und R. Simonoff, *Organic Reactions* **7**, 263 (1953).

¹⁴ St. I. Goldberg, *J. Org. Chem.* **25**, 482 (1960).

¹⁵ M. Rausch, M. Vogel und H. Rosenberg, *J. Org. Chem.* **22**, 903 (1957).

erhältlich. Wurde X einige Zeit mit wäßr. Äthanol unter Zusatz von 1% Eisessig erhitzt, dann entstand der Äthyläther (XII); das ist in Einklang mit Befunden von *Weliky* und *Gould*, die schon beim Ferrocenyl-phenyl-carbinol leichte Ätherbildung [wahrscheinlich über das Kation $(\text{FcCHC}_6\text{H}_5)^+$] festgestellt hatten¹⁶.

Dehydratisierung: Bei Versuchen, die gesättigten Carbinole VI a und VI b durch Chromatographie an saurem Aluminiumoxyd („WOELM“, Aktivitäts-Stufe I) in Benzol als Lösungsmittel zu reinigen, entstanden Produkte, die nach ihrem IR-Spektrum keine OH-Gruppe mehr, dafür aber eine C=C-Bindung aufwiesen (XIII a, XIII b). Bei der Hydrierung wurde in beiden Fällen pro Mol ein Mol H_2 aufgenommen; von VI b ausgehend erhielt man dabei dasselbe *sec.*-Butyl-ferrocen, das schon bei der Hydrierung (und Hydrogenolyse) von Methyl-äthynyl-ferrocenyl-carbinol (I b) entstanden war, während die von VI a abgeleitete Verbindung (XIII a) n-Propyl-ferrocen lieferte, das auf eindeutigem Weg auch aus Propionyl-ferrocen durch Hydrierung ($\text{PtO}_2/\text{Eisessig}$) zugänglich war. Bei XIII a handelte es sich demnach um Propenyl-ferrocen, bei XIII b entsprechend um *sec.*-Butenyl-ferrocen.



Da u. W. diese schonende Methode zur Dehydratisierung in der Benzolchemie keine Parallele besitzt und andererseits auch in der Ferrocenreihe zur Dehydratisierung von Carbinolen bisher nur ziemlich drastische Verfahren herangezogen worden waren (Al_2O_3 bei 200° ¹⁷, Erhitzen mit KHSO_4 ¹⁸), schien sie hinreichend interessant, um auf weitere Beispiele ausgedehnt zu werden. Zusammen mit der Hydrierung bzw. der oben erwähnten Hydrogenolyse mußte sie die Synthese von mehreren, bisher nicht oder nur schwer zugänglichen Alkenyl- und Alkyl-ferrocenen ermöglichen.

Für präparative Zwecke erwies es sich als zeit- und materialsparender, die Dehydratisierung durch kurzes (15—30 Min.) Schütteln einer Benzollösung des Carbinols (oder Glykols) mit einem 5—10fachen Überschuß an (saurem) Aluminiumoxyd bei Zimmertemp. vorzunehmen. Auch kurzes Erwärmen ist möglich, doch ist dabei, wie unten gezeigt wird, z. T. auch mit anderem Reaktionsverlauf zu rechnen.

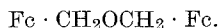
¹⁶ *N. Weliky* und *E. S. Gould*, *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 2742 (1957).

¹⁷ *F. S. Arimoto* und *A. C. Haven jr.*, *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 6295 (1955).

¹⁸ *R. Riemschneider* und *D. Helm*, *Chem. Ber.* **89**, 155 (1956).

Aus Ferrocenyl-methyl-carbinol, dem LiAlH_4 -Reduktionsprodukt von Acetylferrocen, erhielt man bei Zimmertemp. in 50% Ausbeute Vinyl-ferrocen ($\text{Fc} \cdot \text{CH}=\text{CH}_2$). (Unter gleichen Bedingungen entstand aus Phenyl-methyl-carbinol kein Styrol, bzw. aus Phenyl-äthyl-carbinol kein Propenylbenzol). Es scheint — was die Einfachheit der Synthese dieser interessanten Verbindung betrifft — die neue Darstellung den bisher beschriebenen (Pyrolyse des Carbinols oder seines Acetates mit Al_2O_3 bei 200° in Ausbeuten von 21 bzw. 56%¹⁷ oder Behandlung von $\text{Fc} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{J}^-$ mit OH^- , Ausbeute: 3%¹⁹) überlegen zu sein.

Zweifellos ist die leichte Dehydratisierbarkeit von Ferrocenyl-carbinolen auf die große Bildungstendenz und Stabilität von Ferrocenyl-carbeniumionen des Typs $\text{Fc} \cdot \text{C}^+ <^{16, 20}$ zurückzuführen, die als Zwischenstufen bei einer nach dem E1-Mechanismus erfolgenden Dehydratisierung zu postulieren sind. Einen Beweis dafür sehen wir auch in der Bildung von polymeren Ferrocenen des Typs $(-\text{Fc}-\text{CH}_2-\text{Fc}-\text{CH}_2-)_n$, die bei der Behandlung von $\text{Fc} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ ^{21a} mit (saurem) Al_2O_3 in Benzol in der Wärme (sicherlich durch elektrophile Substitution über das Kation $\text{Fc} \cdot \text{CH}_2^+$) entstanden. Bei Zimmertemp. jedoch überwiegt elektrophiler Angriff von $\text{Fc} \cdot \text{CH}_2^+$ am Sauerstoff des unveränderten Alkohols ($\text{Fc} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$) und es resultierte in guten Ausbeuten der Äther XIV, der schon früher unter Bedingungen dargestellt worden war, bei denen Bildung von $\text{Fc} \cdot \text{CH}_2^+$ anzunehmen ist²¹.



XIV

Ähnliche Ergebnisse erhielten wir bei der Al_2O_3 -Behandlung der heteroannularen Glykole XV a und XV b, der Reduktionsprodukte von 1,1'-Diacetyl- bzw. Dibenzoyl-ferrocen. Es greift hier das intermediär auftretende Carbeniumion *intramolekular* am räumlich benachbarten Sauerstoff der intakten OH-Gruppe an und es bilden sich die beiden cyclischen (überbrückten) Äther XVI a und b. Einen einfachen Ring dieser Art (1,1'-Dimethylenoxy-ferrocen) haben kürzlich *Rinehart* und Mitarbeiter²² durch Dehydratisierung von 1,1'-Di-hydroxymethyl-ferrocen mit Tosylchlorid in siedendem Benzol erhalten. Auch aus den beiden Glykolen (XV) konnten auf analoge Weise die cyclischen Äther (XVI) erhalten werden. Wurde XV a mit Al_2O_3 in Benzol in der Wärme behandelt,

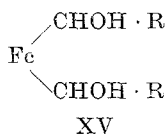
¹⁹ D. Lednicer und Ch. R. Hauser, J. Org. Chem. **24**, 43 (1959).

²⁰ J. H. Richards und E. A. Hill, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 3484 (1959); D. S. Trijan und R. Bacskai, Tetrahedron Letters **1960/1**, 1.

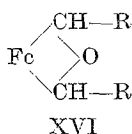
²¹ a) K. Schlögl, Mh. Chem. **88**, 601 (1957); b) Ch. R. Hauser und C. E. Cain, J. Org. Chem. **23**, 2006 (1958).

²² K. L. Rinehart jr., A. K. Frerichs, P. A. Kittle, L. F. Westman, D. H. Gustafson, R. L. Pruett und J. E. McMahon, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 4111 (1960).

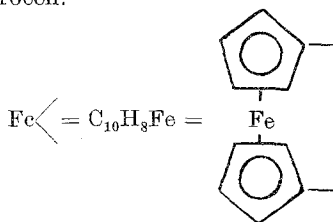
dann trat in merklichem Maß auch Bis-dehydratisierung ein und über das (instabile) Divinyl-ferrocen, das nicht isoliert wurde, erhielt man durch Hydrierung ca. 25% 1,1'-Diäthylferrocen.



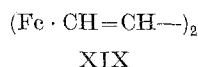
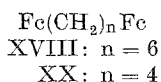
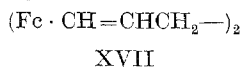
a: R = CH₃
b: R = C₆H₅



a: R = CH₃
b: R = C₆H₅



Aus dem Glykol VIII b schließlich ließ sich über das Hexadien XVII das 1,6-Diferrocenyl-hexan (XVIII) gewinnen. Beide Verbindungen stellen destillable, sehr viskose Öle dar. Dehydratisierung von VIII a sollte das 1,4-Diferrocenyl-butadien (XIX) ergeben, doch scheint hier Polymerisation einzutreten, da kein definiertes Produkt isoliert werden konnte. XIX ließ sich jedoch nach der eleganten Methode von *Nayler*²³ und *Whiting* aus dem Acetylglykol II a durch LiAlH₄-Behandlung als ein unter Zers. schmelzendes Produkt gewinnen, das bei Hydrierung unter Aufnahme der berechneten Menge H₂ in 1,4-Diferrocenyl-butan (XX) überging.



Die vorliegenden Untersuchungen sollen — vor allem im Hinblick auf die partielle Hydrierung von Ferrocenyl-acetylen-carbinolen (und Glykolen) und deren anionotrope Umlagerung² — weitergeführt werden.

Der Regierung der Vereinigten Staaten von Nordamerika haben wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit bestens zu danken. Unser Dank gilt ferner der Ethyl Corporation, Baton Rouge (La) USA, für die großzügige Überlassung von Ferrocen.

Die Aufnahme der IR-Spektren verdanken wir Herrn Dr. *J. Derkosch*.

Die Mikroanalysen wurden teils von Herrn *H. Bieler* im Organisch-chemischen Institut, teils im Mikrolaboratorium Dr. *J. Zak* ausgeführt.

Experimenteller Teil

Ferrocenyl-äthinyl-carbinol (Ia)

Zu einer in üblicher Weise^{2a} (aus 1,0 g [0,043-g-Atom] Na) bereiteten Lösung von Na-Acetylid in flüss. Ammoniak (80 ml) wurden 8,55 g (0,04 Mol) Ferrocen-aldehyd, gelöst in 70 ml absol. Äther, während 30 Min. unter Rühren

²³ *P. Nayler* und *M. C. Whiting*, *J. Chem. Soc. [London]* **1954**, 4006.

zugetropft. Nach weiterem 2stdg. Rühren war die Hauptmenge des Ammoniaks verdampft, es wurde hierauf mit 100 ml Äther verd. und vorsichtig mit Wasser behandelt. Die wäßrige Phase wurde noch zweimal ausgeäthert. Nach dem Waschen (Schwefelsäure, Wasser, verd. Sodalösung) und Trocknen der vereinigten Ätherlösungen haben wir das Lösungsmittel im Vak. abgedampft, wobei 7,5 g eines bald erstarrenden Öls zurückblieben. Das Carbinol ließ sich im Kugelrohr bei 0,5 mm und 100—110° (Luftbadtemp.) destillieren. Zur weiteren Reinigung wurde aus Benzol-Petroläther umkristallisiert. 6,7 g (70% d. Th.), Schmp.²⁴ 81—83°.

$C_{13}H_{12}FeO$. Ber. C 65,04, H 5,03. Gef. C 65,18, H 5,05.

Ferrocenyl-methyl-äthynyl-carbinol (Ib)

Die Darstellung des tert. Carbinols erfolgte wie bei Ia angegeben, nur wurde an Stelle von Ferrocen-aldehyd Acetyl-ferrocen eingesetzt. Zur Isolierung wurde das Rohprodukt an Aluminiumoxyd (*Brockmann*) in Benzol chromatographiert. Dabei konnte man neben einem nicht näher identifizierten Öl Acetyl-ferrocen abtrennen. Mit Benzol-Äther (3:1) als Elutionsgemisch erhielten wir schließlich das gewünschte Produkt, das als gelbe Bande wanderte, in einer Ausb. von 16% d. Th. Aus wenig Petroläther Schmp. 46—49°.

$C_{14}H_{14}FeO$. Ber. C 66,17, H 5,55. Gef. C 66,21, H 5,92.

1-Ferrocenyl-3-phenyl-prop-2-inol-(1) (IV)

1,53 g (0,015 Mol) Phenylacetylen wurden 30 Min. mit $NaNH_2$ (aus 0,46 g Na = 0,02 g-Atom) in 100 ml flüss. Ammoniak umgesetzt; hierauf wurde eine Lösung von 2,14 g (0,01 Mol) $Fc \cdot CHO$ in 50 ml absol. Äther unter Rühren zugetropft und nach Zugabe von weiteren 100 ml Ammoniak so lange gerührt, bis die Hauptmenge des Ammoniaks verdampft war (ca. 5 Stdn.). Die Aufarbeitung erfolgte wie bei Ia beschrieben. Das rote ölige Rohprodukt (3,0 g) wurde mit Äther-Petroläther versetzt, worauf im Kühlschrank 1,9 g (61% d. Th.) einer gelben Substanz (IV) auskristallisierten. Nadeln. Schmp. 73—75°.

$C_{19}H_{16}FeO$. Ber. C 72,15, H 5,06. Gef. C 72,35, H 5,19.

1-Ferrocenyl-4-phenylbut-2-indiol-(1,4) (IIc)

Aus 1,4 g (0,0058 Mol) Ia wurde durch Umsetzung mit $LiNH_2$ (aus 0,20 g Li, d. s. 0,029 g-Atom) in 100 ml flüss. Ammoniak das Li-Salz dargestellt. In diese Lösung tropften wir unter Rühren eine Lösung von 0,8 ml (0,008 Mol) Benzaldehyd in Äther. Nach 3stdg. Rühren wurde wie üblich (siehe bei Ia) aufgearbeitet. Der Rückstand (1,15 g Öl) kristallisierte sehr langsam aus Benzol-Petroläther. Ausb. 1,0 g (50% d. Th.), Schmp. 100—116° (Isomeren-gemisch!). Durch Umkristallisieren aus wäßrigem Methanol wurden zwei Fraktionen erhalten, die von 126—130° (schwerer löslich, Lanzetten) und 107—110° (amorph, leichter löslich) schmolzen. Ebenso konnten durch Auskochen der Rohsubstanz mit Äther zwei Fraktionen (schwerer und leichter löslich) vom Schmp. 127—131° bzw. 108—112° erhalten werden.

Höher-schmelzende Fraktion:

$C_{20}H_{18}FeO_2$. Ber. C 69,37, H 5,49. Gef. C 69,50, H 5,62.

Das tiefer-schmelzende Isomere ergab ganz ähnliche Analysenwerte.

²⁴ Alle Schmelzpunkte dieser Arbeit wurden im Mikroschmelzpunkts-apparat nach *Kofler* bestimmt.

1,4-Diferrocenyl-but-2-indiol-(1,4) (IIa)

a) *Aus Di-Li-acetylid*: Zu 50 ml mit Acetylen gesättigtem absol. Äther wurden innerhalb 30 Min. unter Rühren 13 ml einer äther. Lösung von Li-Phenyl (entsprechend 0,07 g Li, d. s. 0,01 g-Atom) zugetropft, hierauf noch weitere 30 ml absol. Äther zugegeben und schließlich noch 2 Stdn. Acetylen eingeleitet, wobei eine milchig-weiße Suspension entstand. Anschließend tropften wir 1,07 g $\text{Fc} \cdot \text{CHO}$ (0,005 Mol) in absol. Äther (40 ml) zu. Nach $2\frac{1}{2}$ stdg. Erhitzen unter Rückfluß wurde mit Eiswasser zersetzt, mehrfach ausgeäthert, die vereinigten Ätherauszüge mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen abgedampft. Der Abdampfrückstand ließ sich aus Benzol-Petroläther umkristallisieren. 0,5 g (44% d. Th.) vom Schmp. 96—120°. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther und Auskochen mit Äther ließ sich eine höherschmelzende Fraktion vom Schmp. 150—154° isolieren. Die Mutterlauge enthielt neben dem tieferschmelzenden Isomeren (Schmp. 128—135°) noch etwas Carbinol (Ia), das nicht ganz rein erhalten werden konnte.

b) *Aus Ia*: Das Li-Salz von Ia wurde wie unter IIc beschrieben dargestellt und in der üblichen Weise mit $\text{Fc} \cdot \text{CHO}$ in flüss. Ammoniak-Äther zur Reaktion gebracht. Dabei erhielt man 38% d. Th. eines Isomeren-gemisches von IIa, das dieselben Eigenschaften aufwies, wie das unter a) beschriebene Produkt.

$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{Fe}_2\text{O}_2$. Ber. C 63,44, H 4,84. Gef. C 63,28, H 5,18.

1-Ferrocenyl-4-methylbut-2-indiol-(1,4) (II d)

Aus 1,40 g (0,02 Mol) But-1-inol-(3) wurde mit LiNH_2 (aus 0,28 g Li, d. s. 0,04 g-Atom) in flüss. Ammoniak das Li-Salz dargestellt und dieses dann in üblicher Weise mit 1,6 g (0,0075 Mol) $\text{Fc} \cdot \text{CHO}$ umgesetzt. Nach 5 Stdn. wurde in der beschriebenen Weise aufgearbeitet. Dabei erhielt man 0,96 g (45% d. Th. bezogen auf $\text{Fc} \cdot \text{CHO}$) eines Produktes, das, aus Benzol-Petroläther umkristallisiert, von 114—132° schmolz (Gemisch von Stereoisomeren!).

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{FeO}_2$. Ber. C 63,41, H 5,63. Gef. C 63,72, H 5,69.

Umsetzung von Di-Li-acetylid mit Acetylferrocen

a) *In Äther*: Die Umsetzung erfolgte, wie beim Diferrocenyl-butindiol (IIa) unter a) beschrieben, und auch die Molverhältnisse waren dieselben. Das rohe Reaktionsprodukt wurde an Aluminiumoxyd (*Brockmann*) chromatographiert. Mit Benzol wurde ein Gemisch von Diphenyl (aus Phenyl-Li entstanden) und Spuren Ferrocen (als Verunreinigung im Acetylferrocen enthalten) abgetrennt. Mit Benzol-Äther (3:1) erhielt man zwei weitere Banden; das Produkt, das in der schneller wandernden enthalten war, konnte durch Behandlung mit Benzol-Äther zur Kristallisation gebracht und dann durch Auskochen mit Äther weiter gereinigt werden. Der schwer lösliche Anteil (0,25 g) bestand aus tiefroten, metallisch glänzenden Kristallen, die von 110—119° schmolzen. In der äther. Mutterlauge befand sich das leichter lösliche Acetylferrocen. Über die Substanz vom Schmp. 110—119° soll zu einem späteren Zeitpunkt berichtet werden.

b) *In Tetrahydrofuran (THF)*: Wurde unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen THF an Stelle von Äther als Lösungsmittel verwendet, dann erhielt man als einzig isolierbares Produkt Ferrocenyl-methyl-äthiny-carbinol (Ib) in einer Ausb. von 20% d. Th.

1,6-Diferrocenyl-hexa-2,4-diindiol-(1,6) (IIe)

Zur oxydativen Kupplung wurden 1,2 g des Carbinols Ia mit 3,0 g wasserfreiem Cu(II)-Acetat in 120 ml Lösungsmittel (30 ml absol. Pyridin, 30 ml Methanol und 60 ml Äther) 3 Stdn. am Wasserbad erhitzt. Es wurde vom Niederschlag abgesaugt, gut mit Äther gewaschen und das Filtrat im Vak. verdampft. Den Rückstand haben wir mit n HCl behandelt und erschöpfend mit Äther ausgeschüttelt. Nach Waschen der Ätherlösung mit n HCl, NaHCO₃-Lösung und Wasser wurde im Vak. verdampft und der feste Rückstand aus 80proz. Äthanol umkristallisiert. Dabei erhielt man 0,9 g (75% d. Th.) braunes Pulver, das sich bis 200° ohne zu schmelzen allmählich zersetzte.

C₂₆H₂₂Fe₂O₂. Ber. C 65,31, H 4,64. Gef. C 65,02, H 5,00.

2,7-Diferrocenyl-octa-3,5-diindiol-(2,7) (II f)

Die oxydative Kupplung von Ib, ausgeführt wie bei IIe beschrieben, ergab ein gelbes Öl (62% d. Th.), das aus Benzol-Petroläther kristallisierte und von 85—110° schmolz (Isomergemisch!). Aus Cyclohexan: Schmp. 90—125°.

C₂₈H₂₆Fe₂O₂. Ber. C 66,44, H 5,18. Gef. C 66,15, H 5,31.

4-Ferrocenyl-4-hydroxy-2-butinsäure (V)

Zu einer Lösung von Na-Amid (aus 0,5 g Na, d. s. 0,22 g-Atom) in 100 ml flüss. Ammoniak wurden 1,63 g des Carbinols Ia (0,0067 Mol) zugegeben, um das Na-Salz zu erhalten. Hierauf wurde solange gerührt, bis der Ammoniak weitgehend verdampft war und dann das Na-Salz mit gepulvertem Trocken-eis (ca. 100 g) gut vermischt und in einem Dewargefäß über Nacht aufbewahrt. Nach Übersichten mit Äther wurde mit 2 n H₂SO₄ vorsichtig angesäuert und die Ätherschicht im Scheidetrichter abgetrennt. Der Ätherphase wurde mit eiskalter Na₂CO₃-Lösung die Säure entzogen und nach Ansäuern wieder in Äther aufgenommen. Nach Waschen mit Wasser wurde vorsichtig bei Zimmertemp. im Vak. verdampft, wobei 0,13 g (6,5% d. Th.) einer Säure zurückblieben, die schon nach kurzem Lagern (selbst bei 0°) in Äther unlöslich war.

Ferrocenyl-äthyl-carbinol (VIa)

a) *Durch Hydrierung von Ia.* Dabei wurden in Äthanol mit Pd/C (33proz.) als Katalysator innerhalb 10 Min. 86 ccm H₂ aufgenommen (ber. für 0,9 g Ia, d. s. 0,0037 Mol:90 ccm). Bei weiterer Hydrierung war keine H₂-Aufnahme mehr festzustellen. Nach Abfiltrieren vom Katalysator und Verdampfen des Lösungsmittels, im Vak. blieb ein gelbes Öl zurück, das sich im Kugelrohr (0,4 mm, 80—90° Luftbadtemp.) destillieren ließ. $n_D^{20} = 1,6110$.

C₁₃H₁₆FeO. Ber. C 63,96, H 6,60. Gef. C 63,81, H 6,72.

b) *Aus Äthylmagnesiumbromid und Ferrocen-aldehyd.* Umsetzung von Äthylmagnesiumbromid (aus 0,24 g Mg, d. s. 0,01 g-Atom) in äther. Lösung mit 2,0 g (0,0093 Mol) Fe · CHO (1 Stde. Rühren bei Zimmertemp.) lieferte nach üblicher Aufarbeitung 2,0 g (89% d. Th.) rohes Carbinol, das durch Destillation gereinigt wurde und nach Brechungsindex und IR-Spektrum mit dem unter a) beschriebenen Produkt identisch war.

c) Durch LiAlH_4 -Reduktion von Propionyl-ferrocen. Reduktion von Propionyl-ferrocen²⁵ mit einem geringen Überschuß von LiAlH_4 in absol. Äther (30 Min. Erhitzen unter Rückfluß, wobei die Farbe schon in der Kälte von rot nach gelb umgeschlagen war) führte nach Zersetzen mit einem Minimum Wasser, Abfiltrieren vom anorg. Niederschlag und Abdampfen des Filtrates in fast quantitat. Ausb. zum Carbinol (VIa), das die bereits erwähnten Eigenschaften aufwies.

Isobutyl-ferrocen

a) Durch Hydrierung und Hydrogenolyse von Ib. Bei der Hydrierung von 0,254 g (0,001 Mol) Ib in Äthanol mit Pd/C wurden 2 Mol Wasserstoff (48 ccm) in 10 Min. aufgenommen, während nach weiteren 90 Min. die Hydrierung bei 70 ccm zum Stillstand kam. Übliche Aufarbeitung ergab 0,23 g (95% d. Th.) eines Öls, das bei 0,2 mm von 50—70° (Luftbad) überging. $n_D^{20} = 1,5825$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{Fe}$. Ber. C 69,45, H 7,49. Gef. C 69,10, H 7,82.

b) Hydrogenolyse von VIb. Ferrocenyl-methyl-äthyl-carbinol (VIb) wurde durch Umsetzung von Acetylferrocen mit einem geringen Überschuß Äthylmagnesiumbromid in äther. Lösung (1stdg. Erhitzen) erhalten. Zur Abtrennung von Ausgangsmaterial wurde an Aluminiumoxyd (Brockmann) chromatographiert und zuerst Benzol, dann Benzol-Äther (3:1) als Lösungsmittel verwendet, wobei Acetylferrocen etwas rascher wanderte. Kugelrohrdestillation bei 0,3 mm und 80—100° (Luftbad) ergab ein Öl vom $n_D^{20} = 1,5907$ in 50proz. Ausb. Im IR-Spektrum lag keine CO-, aber eine starke OH-Bande vor.

Bei der Hydrierung wurde in 2 Stdn. die berechnete Menge H_2 aufgenommen und Isobutylferrocen erhalten, das mit dem nach a) gewonnenen Produkt identisch war (IR, n_D^{20}).

c) Schließlich gab auch Hydrierung des unten beschriebenen Isobutenylferrocens (XIIIb) in quantitat. Ausb. Isobutyl-ferrocen.

2,7-Diferrocenyl-*n*-octan (VII)

Auch bei Hydrierung von II f (Äthanol, Pd/C) wurde die für zwei Dreifachbindungen berechnete Menge Wasserstoff rasch, hingegen weit langsamer die zur Hydrogenolyse von zwei OH-Gruppen benötigte Menge aufgenommen. Bei der Destillation (0,5 mm, 180—200° Luftbadtemp.) ging das gewünschte Produkt in einer Ausb. von 61% d. Th. als viskoses Öl über, das im IR keine OH-Banden zeigte.

$\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{Fe}_2$. Ber. C 69,74, H 7,11. Gef. C 69,93, H 6,89.

1,4-Diferrocenyl-butandiol-(1,4) (VIIIa)

Bei der Hydrierung von IIa in Äthanol mit Pd/C war in 15 Min. die für eine Dreifachbindung berechnete H_2 -Menge aufgenommen, worauf die Hydrierung zum Stillstand kam. Das Rohprodukt schmolz von 108—120° (Isomerengemisch, Ausb. 80% d. Th.); mehrfaches Umkristallisieren aus Äther-Petroläther erhöhte den Schmp. auf 125—135°.

$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{Fe}_2\text{O}_2$. Ber. C 62,92, H 5,72. Gef. C 62,72, H 5,87.

²⁵ K. L. Rinehart jr., R. J. Curby jr. und P. E. Sokol, J. Amer. Chem. Soc. 79, 3420 (1957).

1,6-Diferrocenyl-hexandiol-(1,6) (VIIIb)

Das gesättigte Glykol wurde durch Hydrierung von IIe in Äthanol (Pd/C) in fast theoret. Ausb. erhalten. Mehrfaches Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther lieferte ein Produkt vom Schmp. 145—149°.

$C_{26}H_{30}Fe_2O_2$. Ber. C 64,12, H 6,22. Gef. C 63,85, H 6,38.

Diferrocenyl-keton (IX)

In eine Mischung von 9,3 g (0,05 Mol) Ferrocen und 6,67 g (0,05 Mol) $AlCl_3$ in 150 ml absol. Methylenchlorid wurde unter Köhlen mit Eis und Rühren 1½ Stdn. Phosgen eingeleitet, wobei die Farbe von gelbgrün nach blau umschlug. Es wurde noch 1 Stde. unter Rühren zum Sieden erhitzt, hierauf auf Eis gegossen, nach einigen Stdn. die wäßrige Phase abgetrennt und noch zweimal mit CH_2Cl_2 gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser und Na_2CO_3 -Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und im Vak. abgedampft. Das dunkelrote Rohprodukt (6,3 g) filtrierten wir über eine Al_2O_3 -Säule unter Verwendung von Benzol als Lösungsmittel; dabei konnten 3,3 g Ferrocen rückgewonnen werden. Das restliche Produkt (1,65 g) ließ sich gut aus Benzol umkristallisieren, wobei schöne orangerote Nadeln erhalten wurden. 1,2 g (12% Gesamtausb., 19% d. Th. bezogen auf nicht zurückgewonnenes Ferrocen). Schmp. 211 bis 212° (Lit.¹⁴ 206—207°).

$C_{21}H_{18}Fe_2O$. Ber. C 63,37, H 4,56. Gef. C 63,17, H 4,71.

Diferrocenyl-carbinol (X)

Dieses wurde durch $LiAlH_4$ -Reduktion von 0,5 g IX in 50 ml absol. THF gewonnen, wobei mit einem größeren Überschuß von $LiAlH_4$ (0,5 g) 2 Stdn. am Wasserbad erhitzt wurde. Die übliche Aufarbeitung ergab 0,37 g (74% d. Th.) Rohprodukt, das nach Umkristallisieren aus Benzol-Äther von 166—167° schmolz.

$C_{21}H_{20}Fe_2O$. Ber. C 63,05, H 5,04. Gef. C 62,56, H 5,34.

Diferrocenyl-methan (XI)

a) *Durch Hydrogenolyse des Carbinols (X)*. Bei der katalytischen Reduktion von X in Äthanol mit Pd/C als Katalysator fand eine langsame Aufnahme von H_2 statt, die bei etwa ein Drittel der ber. Menge aufhörte. Es hatte sich ein Niederschlag abgeschieden, der zusammen mit dem Katalysator abfiltriert wurde und von diesem durch Auskochen mit Äthanol getrennt werden konnte. Zusammen mit dem aus dem Filtrat durch Abdampfen im Vak. erhaltenen Produkt wurde er in Benzol an Al_2O_3 chromatographiert. Dabei erhielt man den Kohlenwasserstoff (XI) als rasch wandernde gelbe Bande in einer Ausb. von 30% d. Th. Aus Äthanol Schmp. 143—149°.

$C_{21}H_{20}Fe_2$. Ber. C 65,67, H 5,25. Gef. C 65,23, H 5,40.

b) *Durch Na/Alkohol-Reduktion von IX*. 0,79 g (0,002 Mol) Keton (IX) wurden in 50 ml absol. Äthanol in der Hitze gelöst und rasch 2,3 g Na in kleinen Stückchen zugegeben. Nach weiterem kurzen Erhitzen (20 Min.) wurde gekühlt, worauf nicht umgesetztes Keton (0,3 g) auskristallisierte. Das Filtrat wurde eingengt und mit wenig Wasser versetzt, worauf nach einigem Stehen im Eisschrank ein Gemisch von Keton und Diferrocenylmethan ausfiel, das durch Chromatographie an Al_2O_3 glatt getrennt werden

konnte. Ausb. an reinem XI vom Schmp. 142—149° 0,2 g (26% d. Th. Gesamtausb., 40% bezogen auf nicht zurückgewonnenes Keton).

Diferrocenylcarbinyl-äthyläther (XII)

0,30 g des Carbinols wurden mit einer Mischung aus 20 ml 2proz. Essigsäure und 20 ml Äthanol 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Einengen und Verdünnen mit Wasser wurde ausgeäthert, der Äther mit Wasser und NaHCO₃-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und abgedampft. Beim Verreiben des Rückstandes (0,3 g Öl) mit Petroläther fiel eine Substanz vom Schmp. 100—157° aus. Das Rohprodukt wurde in Benzol an Al₂O₃ (Brockmann) chromatographiert, wobei der gewünschte Äther als schneller wandernde Bande (0,14 g, d. s. 43% d. Th.) von unumgesetztem Carbinol abgetrennt werden konnte. Zur weiteren Reinigung wurde aus Äther umkristallisiert. Schmp. 122—128°, Sintern ab 115°.

C₂₃H₂₄Fe₂O. Ber. C 64,52, H 5,65. Gef. C 64,66, H 5,70.

Propenyl-ferrocen (XIIIa)

Wurde 1,0 g Ferrocenyl-äthyl-carbinol (VIa) in Benzol an Aluminiumoxyd („WOELM“, sauer, Akt.-Stufe I) chromatographiert, dann erhielt man aus einer rasch wandernden gelben Bande 0,75 g (81% d. Th.) eines Öls, das sich bei 0,4 mm und 80—90° (Luftbadtemp.) destillieren ließ, dann erstarrte und bei 25° schmolz. Das IR-Spektrum war im Einklang mit der Struktur eines Propenyl-ferrocens (XIIIa).

C₁₃H₁₄Fe. Ber. C 69,05, H 6,24. Gef. C 69,31, H 6,12.

n-Propyl-ferrocen

a) *Hydrierung von XIIa* gab (in Äthanol mit Pd/C) in kurzer Zeit nach Aufnahme der ber. Menge H₂ 85% d. Th. eines beweglichen Öls, das bei 10 mm und 100—120° (Luftbadtemp.) destilliert wurde. $n_D^{20} = 1,5880$.

b) *Hydrierung von Propionylferrocen*²⁵ (in Eisessig, PtO₂ als Katalysator) ergab ein Produkt, das mit dem unter a) beschriebenen identisch war.

C₁₃H₁₆Fe. Ber. C 68,45, H 7,07. Gef. C 67,98, H 7,02.

Isobutenyl-ferrocen (XIIIb)

Dieses Alken wurde analog der Darstellung von Propenyl-ferrocen durch Chromatographie von Ferrocenyl-methyl-äthyl-carbinol (VIb) an saurem Aluminiumoxyd in 80proz. Ausb. erhalten. Es ließ sich im Kugelrohr (0,4 mm, 80—100°) destillieren und erstarrte hierauf zu einer Kristallmasse, die von 30—35° schmolz. Hydrierung siehe beim Isobutylferrocen, S. 231.

C₁₄H₁₆Fe. Ber. C 70,03, H 6,72. Gef. C 70,01, H 6,51.

Vinyl-ferrocen

Eine Lösung von 1,0 g Ferrocenyl-methyl-carbinol¹⁷ in 25 ml absol. Benzol wurde mit 5,0 g saurem Al₂O₃ und 20 mg p-Benzochinon 15 Min. bei Zimmertemp. geschüttelt. Dann wurde vom Aluminiumoxyd abgesaugt, gut mit Äther gewaschen und bei 20° im Vak. zur Trockene verdampft. Der kristalline Rückstand ließ sich im Kugelrohr (0,2 mm, 80—85°) destillieren und lieferte dabei 0,46 g (50% d. Th.) Vinyl-ferrocen vom Schmp. 45—48° (Lit.¹⁷ Schmp. 48—49°).

Dehydratisierung von Hydroxymethyl-ferrocen

a) *In der Wärme*: Wurden 0,5 g $\text{Fc} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ ^{21a} in 15 ml Benzol mit 5,0 g Al_2O_3 (sauer) 1 Stde. am Wasserbad erhitzt und, wie oben beschrieben, aufgearbeitet, dann erhielt man 0,5 g eines orangefelben viskosen Rückstandes, der in Alkohol und Äther unlöslich, in Benzol jedoch glatt löslich war. Beim Versuch einer Destillation gingen bei 0,2 mm bis 200° ca. 50 mg über. Im IR war die Substanz eindeutig als Ferrocenderivat erkennbar (Banden bei 3080, 1650—1750 und 1107 cm^{-1}), aliphatische CH-Bindungen waren klar nachweisbar, OH- oder Äthergruppen lagen nicht vor. Die wahrscheinlichste Struktur ist also: $(-\text{Fc}-\text{CH}_2\text{Fc}-\text{CH}_2-)_n$.

b) *Bei Zimmertemp.*: Der gleiche Ansatz [wie a)] ergab bei ½stdg. Schütteln bei 20° nach üblicher Aufarbeitung 0,45 g eines Rückstandes, der nach zweimaliger Kristallisation aus Benzol-Petroläther von 134—136° schmolz und keine Depression im Mischschmp. mit dem Diferrocenyl-dimethyläther (XIV)^{21a} zeigte. Ausb. 0,35 g (73% d. Th.).

1,1'-(α,α' -Dimethyldimethylenoxy)-ferrocen (XVIa)

0,8 g Glykol XVa²⁶ (0,0029 Mol), 8,0 g Al_2O_3 (sauer) und 20 ml absol. Benzol gaben nach 30 Min. Schütteln bei Zimmertemp. 0,6 g eines kristallinen Produktes, das sich bei 0,2 mm und 70—80° (Luftbadtemp.) destillieren ließ. Ausb. 0,35 g (47% d. Th.). Nach 2maligem Umkristallisieren aus wenig Petroläther oder aus wäßrigem Methanol schmolz der Äther von 102—103°.

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{FeO}$. Ber. C 65,65, H 6,29. Gef. C 65,57, H 6,40.

Derselbe Ansatz gab bei ½stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad 0,5 g einer Substanz, die bei der Hydrierung 25% der für zwei C=C-Bindungen (Divinylferrocen) berechneten Menge H_2 aufnahm. Durch sorgfältige Destillation bei 0,2 mm (90—100°) ließ sich daraus ein orange gefärbtes Öl gewinnen, das durch Vergleich mit einem authentischen Präparat (IR-Spektrum, $n_D^{20} = 1,5765$) als 1,1'-Diäthylferrocen identifiziert wurde. Ab 70° war noch wenig des cyclischen Äthers (XVIa) übergegangen. Wurde versucht, den Rückstand ohne vorherige Hydrierung zu destillieren, dann entstand viel polymeres, unlösliches Produkt (Polydivinylferrocen). Auch nach mehrtägigem Lagern nahm der Rückstand bei der Hydrierung keinen H_2 mehr auf.

1,1'-(α,α' -Diphenyldimethylenoxy)-ferrocen (XVIb)

a) *Mit Al_2O_3* : Analog XVIa wurde aus dem Glykol XVb¹⁵ die Diphenylverbindung XVIb erhalten. Der kristalline, schwerlösliche Rückstand wurde zur Reinigung aus viel Äthanol—Benzol umkristallisiert. 0,57 g (75% d. Th.), Schmp. 197—198°.

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{FeO}$. Ber. C 75,80, H 5,30. Gef. C 76,18, H 4,88.

b) *Mit p-Toluolsulfochlorid*: Umsetzung des Glykols XVb in Benzol mit der ber. Menge p-Toluolsulfochlorid (30 Min. unter Rückfluß kochen) ergab nach der Aufarbeitung (Kühlen, Verdünnen mit Benzol, Schütteln mit verd. Na_2CO_3 -Lösung und Absaugen vom ausgefallenen Reaktionsprodukt) 70% des cycl. Äthers, der sich mit dem unter a) beschriebenen Produkt als identisch erwies (IR, Mischschmp.).

²⁶ P. J. Graham, R. V. Lindsay, G. W. Parshall, M. L. Peterson und G. M. Whitman, J. Amer. Chem. Soc. 79, 3416 (1957).

1,6-Diferrocenyl-n-hexan (XVIII)

0,28 g Glykol VIIIb wurden in benzol. Lösung 30 Min. mit 3 g saurem Al_2O_3 am Wasserbad erhitzt. Nach dem Abfiltrieren und Waschen des Al_2O_3 verdampften wir das Filtrat im Vak. und chromatographierten den Rückstand an Al_2O_3 (Brockmann). Mit Benzol erhielt man dabei nach wenig Vorlauf 80 mg eines gelben viskosen Öls, in dem nach dem IR-Spektrum das Hexadien (XVII) vorlag. Hydrierung dieses Produktes (Äthanol, Pd/C) gab unter Aufnahme der ber. H_2 -Menge das gesättigte Produkt XVIII, das sich im Kugelrohr (0,3 mm, 190—200°) destillieren ließ.

$\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{Fe}_2$. Ber. C 68,75, H 6,66. Gef. C 68,49, H 6,82.

1,4-Diferrocenyl-butadien (XIX)

Eine Suspension von 120 mg IIa (Schmp. 140—154°) in 50 ml absol. Äther wurde mit 0,5 g LiAlH_4 4 Stdn. zum Sieden erhitzt. Es wurde mit wenig Wasser zersetzt, vom anorg. Niederschlag abfiltriert, gut mit Äther gewaschen und das Filtrat im Vak. abgedampft. Es blieben 100 mg (90% d. Th.) rote Kristalle zurück, die sich bis 230° allmählich dunkel färbten und dann verkohlten. Das IR-Spektrum war mit der Struktur (XIX) in Einklang.

$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{Fe}_2$. Ber. C 68,29, H 5,25. Gef. C 68,10, H. 5,41.

1,4-Diferrocenyl-n-butan (XX)

Hydrierung von XIX in Cyclohexan unter Verwendung von 33proz. Pd/C als Katalysator lieferte in fast theoret. Ausb. die gesättigte Verbindung (XX) in Form gelber Kristalle, die roh von 85 bis 109° schmolzen. Mehrfaches Umkristallisieren aus Petroläther erhöhte den Schmp. auf 105—111° (Sintern ab 97°).

$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{Fe}_2$. Ber. C 67,65, H 6,15. Gef. C 67,16, H 6,12.