

Darstellung von Alkyferrocenen aus Acylferrocenen durch Reduktion mit Lithiumalanat-Aluminiumchlorid

8. Mitt. über Ferrocenderivate¹

Von

K. Schlögl, A. Mohar und M. Peterlik

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 9. Juni 1961)

Alkyferrocene lassen sich in glatter Reaktion aus den entsprechenden Acylferrocenen durch Reduktion mit $\text{LiAlH}_4\text{-AlCl}_3$ gewinnen.

In allen untersuchten Fällen, die vom Ferrocenaldehyd bis zum 1,1'-Dibenzoylferrocen sieben Mono- und fünf Diacylferrocene umfassen (Tab. 1), waren die Ausbeuten an den entsprechenden Alkyl-(Aralkyl)-ferrocenen, die durch ihre R_f -Werte und — soweit ölig — auch durch ihre Brechungsindices (Tab. 1) charakterisiert wurden, praktisch quantitativ.

Wie ferner gezeigt wurde, können unter den gewählten Bedingungen auch Ferrocenyl-carbinole und -äther, soweit sie die

Gruppierung $\text{Fc}-\underset{\text{O}}{\text{C}}$ enthalten, zu Alkyl-(Aralkyl)-ferrocenen reduziert werden.

Alkyferrocene (II) sind durch *Friedel-Crafts*-Alkylierung von Ferrocen² oder durch Reduktion von Acylferrocenen (I) zugänglich. Methylferrocen konnte auch durch energische LiAlH_4 -Reduktion von Ferrocencarbonsäure bzw. ihrem Methylester oder aus dem quartären Salz $\text{Fc} \cdot \text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{J}^-$

¹ 7. Mitt.: K. Schlögl, H. Pelousek und A. Mohar, *Mh. Chem.* **92**, 533 (1961).

² Siehe u. a.: A. N. Nesmayanov und N. S. Kochetkova,

a) *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **114**, 800 (1957); *Chem. Abstr.* **52**, 3794c (1958).

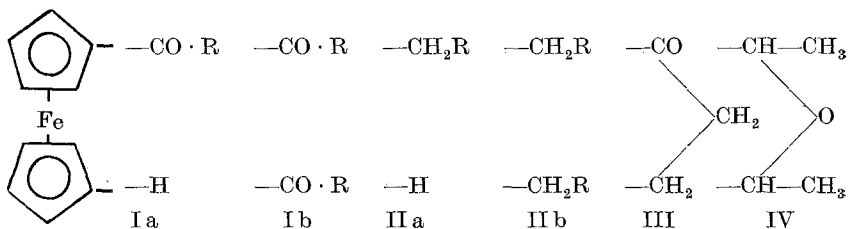
b) *Ibid.* **109**, 543 (1956); — *Chem. Zbl.* **1957**, 7020.

c) *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk* **1958**, 242; — *Chem. Abstr.* **52**, 12852c (1958).

erhalten werden³. Die direkte Alkylierung führt erwartungsgemäß zu Gemischen und liefert somit meist nur schlechte Ausbeuten an definierten Produkten². Die *Friedel-Crafts*-Acylierung hingegen zählt zu den präparativ ergiebigsten Reaktionen der Ferrocenchemie⁴, und damit stellen Mono- und Diacylferrocene (I a, I b) sehr leicht zugängliche Ausgangsprodukte für die entsprechenden Alkylferrocene (II a, II b) dar.

Die Reduktion der Ketone (I) erfolgte bisher entweder katalytisch⁵ oder nach *Clemmensen*^{5 b, 6}, wobei nicht in jedem Fall beide Methoden anwendbar sind^{5 b}. Die *Clemmensen*-Reduktion führt gelegentlich zu Nebenprodukten und die Ausbeuten sind nicht immer befriedigend. Die Hydrierung liefert wohl reinere Produkte, ist aber oft zeitraubend und erfordert relativ große Katalysatormengen.

Im Zuge der Darstellung von Thienylmethylferrocenen (II, R = α -Thienyl) aus Thenoylferrocenen (I, R = α -Thienyl), über die in anderem Zusammenhang berichtet werden wird, versagten beide Reduktionsmethoden, und nur Reduktion mit Natrium in Äthanol⁷ ergab halbwegs befriedigende Ergebnisse.



Die von *Brown* und *White*⁸ bzw. *Nystrom* und *Berger*⁹ vorgeschlagene Reduktionsmethode für Aryl-ketone unter Verwendung von $\text{LiAlH}_4\text{—AlCl}_3$ schien aus den unten genannten Gründen zur Reduktion von Acylferrocenen sehr geeignet und ergab im Fall der Thienylverbindungen tatsächlich quantitative Ausbeuten an den gewünschten Reduktionsprodukten II (R = Thie-

³ A. N. Nesmeyanov, E. G. Perevalova, L. S. Shilovtseva und Z. A. Beinovitchate, Dokl. Akad. Nauk SSSR **121**, 117 (1958); Chem. Abstr. **53**, 323 g (1959).

⁴ Siehe z. B.: K. Schlögl, Österr. Chemiker-Ztg. **59**, 93 (1958); P. L. Pauson in: H. Zeiss: Organometall. Chem. 346, 365, New York 1960.

⁵ Siehe z. B.:

a) K. Schlögl und H. Seiler, Mh. Chem. **91**, 79 (1960);

b) M. Vogel, M. Rausch und H. Rosenberg, J. Org. Chem. **22**, 1016 (1957);

c) M. Rosenblum und R. B. Woodward, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 5443 (1958);

d) K. L. Rinehart, jr., K. L. Motz und S. Moon, ibid. **79**, 2749 (1957).

⁶ A. N. Nesmeyanov und N. A. Volkenau, Dokl. Akad. Nauk SSSR **107**, 262 (1956); Chem. Abstr. **50**, 15519h (1956).

⁷ a) M. Rausch, M. Vogel und H. Rosenberg, J. Org. Chem. **22**, 903 (1957);

b) K. Schlögl und A. Mohar, Mh. Chem. **92**, 219 (1961).

⁸ B. R. Brown und A. M. S. White, J. Chem. Soc. [London] **1957**, 3755.

⁹ R. F. Nystrom und C. R. A. Berger, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 2896 (1958).

nyl). Dieses Verfahren war zwar schon an einem Ferrocenderivat angewendet worden (Diferrocenylnketon \rightarrow Diferrocenylnmethan)¹⁰, doch war die glatte Reduktion hier wie in unserem Fall nicht überraschend, da es sich dabei um Ketone handelt, die auf Grund der Ergebnisse der genannten Autoren^{8, 9} für die neue Reduktionsmethode besonders prädestiniert erscheinen.

Nach *Brown* und *White* erfolgt nämlich die Bildung des Kohlenwasserstoffes durch Reduktion eines intermediären Carbenium-Kations und verläuft deshalb um so glatter, je stärker elektronenliefernde Reste die CO-Gruppe flankieren. Acetophenon liefert unter den Standardbedingungen nur 25% Äthylbenzol⁹ (oder Styrol)⁸; wird aber der Phenylrest in *o*- oder *p*-Stellung durch elektronenliefernde Gruppen substituiert (2,4-Dimethyl-, 4-Methoxy-acetophenon^{8, 9}), dann gibt die Reduktion ebenso wie beim Benzophenon hohe Ausbeuten.

Da der Ferrocenylrest gegenüber dem Phenylrest stärker elektronenliefernd ist und somit die Bildung von Carbeniumionen des Typs $\text{Fc}-\text{C}^+<$ sehr begünstigt ist^{7b, 11}, waren die Voraussetzungen für eine Reduzierbarkeit von Acylferrocenen mit $\text{LiAlH}_4-\text{AlCl}_3$ gegeben.

Tatsächlich gelang in allen untersuchten Fällen von Mono- und Diacylferrocenen (I) sowie beim überbrückten Keton (III) eine quantitative Reduktion zu den entsprechenden Alkyl-(Aralkyl-)ferrocenen (II) (Tab. 1). Die Diketone (Ib) erfordern zwar etwas energischere Bedingungen, doch ist der Unterschied gegenüber den Monoacylderivaten (Ia) nur graduell, aber nicht prinzipiell. In vier untersuchten Fällen [$\text{Fc} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, $\text{Fc} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_3$, $\text{Fc} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ und $\text{Fc}(\text{CHOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$] erhielten wir auch aus den Carbinolen die entsprechenden „Kohlenwasserstoffe“ Methyl-, Äthyl-, Benzyl- und Dibenzyl-ferrocen. Die katalytische Hydrogenolyse von Ferrocenyl-carbinolen hingegen verläuft, wie schon früher festgestellt wurde^{7b}, nur bei *tertiären* Carbinolen glatt. Ferner sind auch Äther, sofern sie die Gruppierung $\text{Fc}-\overset{|}{\text{C}}-\text{O}-$ enthalten, mit $\text{LiAlH}_4-\text{AlCl}_3$ glatt reduzierbar. So lieferte der cyclische Äther IV^{7b} 1,1'-Diäthylferrocen, während Diferrocenyldimethyläther ($\text{Fc} \cdot \text{CH}_2\text{OCH}_2 \cdot \text{Fc}$) Methylferrocen ergab.

Nach *Nesmeyanov*¹² soll LiAlH_4 -Reduktion von Dibenzoylferrocen Dibenzylferrocen ergeben. Es gelang uns jedoch nicht, diesen Befund zu bestätigen, sondern wir erhielten nur das erwartete Glykol $\text{Fc}(\text{CHOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$. Nach dem Zitat in den Chem. Abstr.¹² wurde aber das LiAlH_4 aus LiH dar-

¹⁰ *K. L. Rinehart, jr., A. F. Ellis, C. J. Michejda* und *P. A. Kittle*, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 4112 (1960).

¹¹ *N. Weliky* und *E. S. Gould*, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 2742 (1957); *J. H. Richards* und *E. A. Hill*, *ibid.* **81**, 3484 (1959); *D. S. Trifan* und *R. Bacskai*, Tetrahedron Letters **1960**/1, 1.

¹² *A. N. Nesmeyanov, E. G. Perevalova* und *Z. A. Beinoravichute*, Dokl. Akad. Nauk SSSR **112**, 439 (1957); Chem. Abstr. **51**, 13855f (1957).

gestellt. Wenn hierzu, wie üblich, AlCl_3 verwendet wurde und damit das LiAlH_4 mit AlCl_3 verunreinigt war, dann wäre eine Erklärung für die Ergebnisse des russischen Autors (siehe auch die oben erwähnte Darstellung von Methylferrocen aus $\text{Fc} \cdot \text{COOCH}_3^3$) gefunden.

Bemerkenswert ist noch die Reduktion von Ferrocenaldehyd zum Methylferrocen (Tab. 1), da beim Benzaldehyd die Reduktion auf der Stufe des Benzylalkohols stehenbleibt⁸. Erst substituierte Benzaldehyde, wie 4-Methoxy- und 4-Dimethylamino-benzaldehyd, liefern die entsprechenden Toluole⁸.

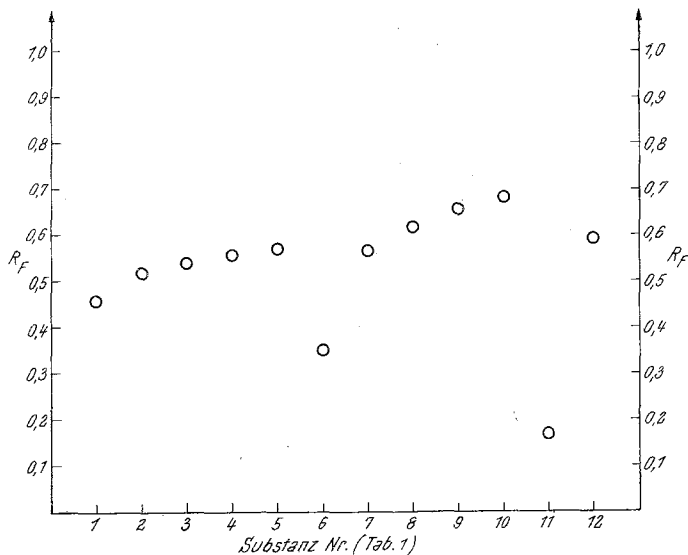


Abb. 1. R_F -Werte von Alkyl-(Aralkyl)-ferrocenen. Adsorbens: Kieselgel-G; Laufmittel: n-Hexan; Laufstrecke ca. 8 cm; Laufzeit: ca. 20 Min.

Es steht somit jetzt eine Reduktionsmethode zur Verfügung, die Alkyl- und Aralkyl-ferrocene zu sehr leicht zugänglichen Verbindungen macht. Die Vorteile liegen vor allem darin, daß auch bei größeren Ansätzen in kurzer Zeit (manchmal in nur wenigen Minuten) sehr reine Produkte in ausgezeichneten Ausbeuten erhalten werden. Zusammen mit der *Friedel-Crafts*-Synthese von Acylferrocenen⁴ und der Oxydation von Alkyl- (und Hydroxyalkyl)- zu Acyl-ferrocenen mit MnO_2 ¹⁰ scheint nun dieses Teilgebiet der Ferrocenchemie voll erschlossen zu sein.

Die genannten Ergebnisse stellen ferner einen weiteren sehr schlüssigen experimentellen Beweis für die elektronenliefernde Natur des Ferrocenrestes dar.

Mittels Dünnschichtchromatographie¹ lassen sich die rascher wandernden Alkylferrocene von den Acylferrocenen glatt trennen und damit gut nachweisen. Es ist somit leicht möglich, den Zeitpunkt zu ermitteln, an dem die Reduktion beendet ist. Abb. 1 zeigt in graphischer Darstellung

die R_f -Werte der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Alkylderrocene. Als Lösungsmittel wurde n-Hexan, als Adsorbens Kieselgel G („Merck“) verwendet. Mit dem genannten Lösungsmittel erzielt man scharfe Flecken ohne Schwanzbildung¹.

In der Tab. 1 sind auch die Brechungsindices der öligen Alkylderrocene enthalten. Diese Zusammenstellung soll zeigen, daß die n_D -Werte erwartungsgemäß mit zunehmender Zahl der C-Atome der Alkylsubstituenten, d. h. also mit steigendem „Kohlenwasserstoffcharakter“, regelmäßig abnehmen und daß man damit aus dem Brechungsindex eines unbekanntes n-Alkylderrocens die Größe der Alkylreste gut abschätzen kann.

Tabelle 1. Acylderrocene und ihre Reduktionsprodukte

Acylderrocene			Alkylderrocene					
Formel	R	dargestellt nach	Nr.	Formel	R	n_D^{20}	Schmp. °C	Literatur
I a	H	13	1	II a	H	—	35	3
I a	CH ₃	14	2	II a	CH ₃	1,6007	—	5 c, 6, 14
I a	C ₂ H ₅	7 b	3	II a	C ₂ H ₅	1,5900	—	7 b
I a	n-C ₃ H ₇	—	4	II a	n-C ₃ H ₇	1,5795	—	2 b
I a	n-C ₄ H ₉	15	5	II a	n-C ₄ H ₉	1,5711	—	15
I a	C ₆ H ₅	7 a	6	II a	C ₆ H ₅	—	74—75	7 a
I b	CH ₃	5 c	7	II b	CH ₃	1,5807	—	5 b, 6
I b	C ₂ H ₅	6	8	II b	C ₂ H ₅	1,5603	—	6
I b	n-C ₃ H ₇	6	9	II b	n-C ₃ H ₇	1,5530	—	6
I b	n-C ₄ H ₉	15	10	II b	n-C ₄ H ₉	1,5428	—	15
I b	C ₆ H ₅	7 a	11	II b	C ₆ H ₅	—	103—105	7 a
III	—	16	12	Trimethylenferrocen			105—106	5 a

Für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit haben wir der Regierung der Vereinigten Staaten von Nordamerika bestens zu danken.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden im Mikroschmelzpunktsapparat nach *Kofler* bestimmt.

Die *Mono- und Diacylferrocene (I)* wurden in üblicher Weise nach *Friedel-Crafts* aus Ferrocen, den entsprechenden Säurechloriden und AlCl₃ in Methylenchlorid dargestellt. Bei den Monoketonen (Ia) wurde der Komplex RCOCl/AlCl₃ zum Ferrocen zugegeben (Molverhältnis 1:1); die Diketone

¹³ *K. Schlögl*, Mh. Chem. **88**, 601 (1957); *G. D. Broadhead*, *J. M. Osgerby* und *P. L. Pauson*, J. Chem. Soc. [London] **1958**, 650.

¹⁴ *F. S. Arimoto* und *A. C. Haven, jr.*, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 6295 (1955).

¹⁵ Unveröffentlichte Versuche von *H. Pelousek*.

¹⁶ *K. L. Rinehart, jr.* und *R. J. Curby, jr.*, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 3290 (1957).

(Ib) stellten wir analog der Vorschrift von *Rosenblum* und *Woodward* (Diacetylferrocen^{5c}) dar. Die Ausbeuten lagen z. T. erheblich über den Literaturangaben (z. B. Ib, R = C₂H₅, Lit.-Ausb.⁶: 40% d. Th., eigene Ausb.: 70%).

Das bisher nicht beschriebene Mono-butyroyl-ferrocen (Ia, R = n-C₃H₇) erhielten wir aus Ferrocen und Buttersäurechlorid in 90% Ausb. Schmp.: 30—32° C.

C₁₄H₁₆FeO. Ber. C 65,66, H 6,30. Gef. C 65,43, H 6,51.

Reduktion der Monoacylferrocene (Ia → IIa)

Eine Suspension von 0,38 g (0,01 Mol) LiAlH₄ in 20 ml absol. Äther wurde unter Kühlung portionenweise mit 1,33 g (0,01 Mol) gepulvertem AlCl₃ versetzt. Zu dieser Mischung tropfte man unter Rühren bei Zimmertemp. die Lösung des Acylferrocens (0,01 Mol) in 20—30 ml absol. Äther, wobei lebhaftere Reaktion zu bemerken war. Nach 5—10 Min. Rühren wurde mit Eiswasser zersetzt, die Ätherschicht abgetrennt, die wäßr. Schicht noch einmal ausgeäthert und schließlich wurden die vereinigten Ätherlösungen mit NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Zur Reinigung wurden die Alkylferrocene Nr. 1 bis 5 (Tab. 1) im Kugelrohr im Wasserstrahlvak. destilliert, 6 und 12 wurden durch Kristallisation aus Äthanol bzw. Methanol-Wasser gereinigt. Die Siede- bzw. Schmelzpunkte stimmten mit den Literaturangaben durchwegs überein.

Die Reduktion der Diketone (Ib) und des Ferrocenlaldehyds erfolgte ähnlich wie bei den Monoketonen beschrieben. Es wurde hier eine Mischung von Keton und AlCl₃ (in äquimolarem Verhältnis) in absol. Tetrahydrofuran zum Komplex aus LiAlH₄ und AlCl₃ (je zwei Mol pro Mol Diketon, je 1 Mol beim Aldehyd) zugetropft. Reaktionszeit 10—20 Min. Aufarbeitung wie bei den Monoalkylferrocenen beschrieben. Die Reinigung erfolgte durch Destillation im Kugelrohr bei 0,4 mm (Nr. 7 bis 10) bzw. durch Kristallisation (Nr. 11).

Die Reduktion der *Carbinole* und *Äther* erfolgte ganz analog. (Carbinole wie für die Monoketone, Äther wie bei den Diketonen beschrieben.)