

## Mehrfach überbrückte Ferrocene, 1. Mitt.:

Über die Synthese von Bis-trimethylen-ferrocen<sup>1</sup>  
(12. Mitt. über Ferrocenderivate<sup>2</sup>)

Von

K. Schlögl, M. Peterlik und Helmgard Seiler

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 10. September 1962)

Ausgehend von geeigneten Ferrocenderivaten, gelang auf mehreren Wegen die Synthese von Bis-trimethylen-ferrocen, eines zweifach heteroannular überbrückten Ferrocens. Zum Studium der Cyclisierung wurde auch die 1-Acetyl-ferrocen-1'-propionsäure über den 1-Acetyl-ferrocen-1'-aldehyd dargestellt und der Ringschlußreaktion unterworfen.

Acetylierung des einfach überbrückten 1,1'-Trimethylen-ferrocens lieferte isomere Diacetyl-derivate, deren Reduktionsprodukte, die isomeren Diäthyl-trimethylen-ferrocene, auch auf unabhängigem Weg erhalten werden konnten.

Stereochemische Möglichkeiten und der Zusammenhang zwischen Struktur und UV- und IR-Spektren werden näher diskutiert, da besonders letztere in den meisten Fällen eine Zuordnung der im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen mehrfach substituierten, isomeren Ferrocene ermöglichten. So handelt es sich beim Bis-trimethylen-ferrocen sehr wahrscheinlich um das 1,3-( $\beta$ -)Isomere.

Die Aufgabe, überbrückte Ferrocene darzustellen, d. h. die beiden Ringe im Bis-cyclopentadienyl-eisen heteroannular zu verbinden, schien uns vor allem deshalb reizvoll, weil dieses Problem der Sandwich-Struktur des Ferrocens besondere Rechnung trägt. Außerdem waren vom Studium solcher „Ansa-Verbindungen“ auch interessante Beiträge zur Stereochemie des Ferrocens zu erhoffen.

1960 hatten wir über die Darstellung von Ferrocen-acyloinen berichtet<sup>3</sup>, bei denen die Überbrückung durch Ketten von 4 bis 10 C-Atomen erfolgte; diese Verbindungen stellten weitere Vertreter *einfach* über-

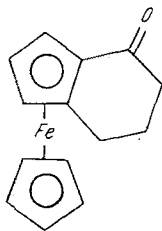
<sup>1</sup> Vorläufige Mitt.: K. Schlögl und H. Seiler, Tetrahedron Letters **1960**/7, 4.

<sup>2</sup> 11. Mitt.: K. Schlögl und A. Mohar, Mh. Chem. **93**, 861 (1962).

<sup>3</sup> K. Schlögl und H. Seiler, Mh. Chem. **91**, 79 (1960).

brückter Ferrocene dar, von denen bereits eine größere Zahl bekannt ist<sup>4-9</sup>. Der Vielfalt der Brücken, deren Länge von zwei<sup>6</sup> bis zehn<sup>3</sup> C-Atomen reicht und die auch Heteroatome, wie Sauerstoff<sup>6, 7</sup> oder Sili- cium<sup>9</sup>, enthalten können, entspricht die Mannigfaltigkeit der synthe- tischen Methoden.

Für eine *mehrfache* Überbrückung des Ferrocens — ein Problem, das uns seit einigen Jahren beschäftigt — kam jedoch am ehesten eine C<sub>3</sub>-Kette in Frage, wie sie erstmalig von *Rinehart* und *Curby*<sup>4</sup> bei der Cycli- sierung von Ferrocenyl-propionsäure erhalten worden war. Denn diese Brücke paßt sich — wie auch an *Stuart*-Modellen leicht demonstriert werden kann — den Dimensionen der Ferrocenmolekel so gut an, daß die erwähnte Cyclisierung mit Trifluoressigsäureanhydrid (*TFEA*) in 70<sup>10</sup>—87<sup>11</sup>% Ausbeute zum 1,1'-( $\alpha$ -Ketotrimethylen)-ferrocen(XVII) führt, das dann glatt zur sauerstoff-freien Verbindung 1,1'-Trimethylen- ferrocen(XVIII) reduziert werden kann<sup>3, 11, 12</sup>. In dieser sind nach Ergebnissen von Kernresonanzspektren die beiden Ringe annähernd parallel<sup>6</sup>, ein Befund, der für die Einführung weiterer Brücken von großer Bedeutung war.



I

<sup>4</sup> K. L. Rinehart, jr., und R. J. Curby, jr., J. Amer. Chem. Soc. **79**, 3290 (1957).

<sup>5</sup> A. Lüttringhaus und W. Kullick, Angew. Chem. **70**, 438 (1958); Makro- mol. Chem. **44/46**, 669 (1961).

<sup>6</sup> 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).

<sup>7</sup> K. Schlögl und A. Mohar, Mh. Chem. **92**, 219 (1961); E. C. Winslow und E. W. Brewster, J. Org. Chem. **26**, 2982 (1961).

<sup>8</sup> M. Furdik, S. Thoma, J. Suchy und P. Elecko, Chem. Zvesti **15**, 45, 789 (1961).

<sup>9</sup> R. L. Schaaf, P. T. Kan und C. T. Lenk, J. Org. Chem. **26**, 1790 (1961).

<sup>10</sup> E. A. Hill und J. H. Richards, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 3840, 4216 (1961).

<sup>11</sup> K. L. Rinehart, jr., R. J. Curby, jr., D. H. Gustafson, K. G. Harbison, R. E. Bozak und D. E. Bublik, im Druck. Wir danken Herrn Professor Rinehart bestens für die Bekanntgabe von Ergebnissen vor deren Veröffent- lichung.

<sup>12</sup> K. Schlögl, A. Mohar und M. Peterlik, Mh. Chem. **92**, 921 (1961).

Ferrocenyl-buttersäure hingegen erleidet mit *TFEA* homoannularen Ringschluß zum 1,2-( $\alpha$ -Ketotetramethylen)-ferrocen (I)<sup>4, 11</sup>.

Wir wählten bei der mehrfachen Überbrückung zur Einführung jeweils einer Trimethylenbrücke in das Ferrocen eine fünfstufige Reaktionsfolge, welche die folgenden, in der Ferrocenchemie bereits früher gut bewährten Reaktionen umfaßt:

- (a) Formylierung nach *Vilsmeier*<sup>13</sup> (Aldehyde IX, XII, XIX, XXXII),
- (b) *Knoevenagel*-Kondensation mit Malonsäure<sup>14</sup> (Acrylsäuren XIV, XX, XXXIII),
- (c) katalytische Reduktion zu den Propionsäuren<sup>14</sup> (XV, XXII, XXXIV),
- (d) Cyclisierung mit *TFEA*<sup>10, 11</sup> (Ringketone VII, XVI, XVII, XXI, XXXVI),
- (e) Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$ <sup>12</sup> oder  $\text{Pt}/\text{H}_2$ <sup>3</sup> zu den Trimethylenferrocenen (VIII, XVIII, XXII, XXXVII).

Wie in dieser und der folgenden Mitteilung<sup>15</sup> gezeigt werden wird, war es damit möglich, bis zu einem vierfach überbrückten Ferrocen zu gelangen. Die ergiebigste Methode zur Darstellung der zweifach überbrückten Verbindung, des Bis-trimethylenferrocens (VIII), basiert jedoch auf einer intramolekularen *Friedel-Crafts*-Cyclisierung, die in einem Schritt das zweifach überbrückte Keton (VI) liefert (s. unten).

In der vorliegenden Arbeit soll über Synthesen des erwähnten Bis-trimethylenferrocens (VIII) und damit zusammenhängende Probleme berichtet werden. Es sei hier nachdrücklich betont, daß methodische Fortschritte, wie die Reduktion von Ferrocenylketonen mit  $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$ <sup>12</sup> und die Dünnschicht<sup>16</sup> bzw. Papierchromatographie<sup>3</sup>, wesentlich zur Lösung vieler synthetischer und stereochemischer Probleme beigetragen haben.

### Synthesen

Die Synthesen von VIII nahmen ihren Ausgang vom bereits erwähnten, einfach überbrückten 1,1'-Trimethylenferrocen (XVIII), von der Ferrocen-1,1'-bispropionsäure (IV) oder der isomeren homoannularen Verbindung (XV).

Bei der bereits früher<sup>3</sup> beschriebenen Synthese von IV wird in der ersten Stufe 1,1'-Diacetylferrocen (II) mit Diäthylcarbonat in flüss.  $\text{NH}_3$  mit  $\text{NaNH}_2$  nach *Claisen* zum Bis-ketoester (III) kondensiert. Da bei dieser

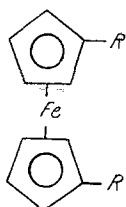
<sup>13</sup> S. z. B.: *G. D. Broadhead, J. M. Osgerby und P. L. Pauson, J. Chem. Soc. [London] 1958, 650.*

<sup>14</sup> S. z. B.: *K. Schlögl, Mh. Chem. 88, 601 (1957).*

<sup>15</sup> *K. Schlögl und M. Peterlik, Mh. Chem. 93, 1328 (1962).*

<sup>16</sup> *K. Schlögl, H. Pelousek und A. Mohar, Mh. Chem. 92, 533 (1961).*

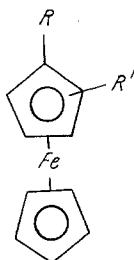
Reaktion erhebliche Mengen an Urethan entstanden, war die Ausbeute an III nur mäßig (34%). Sie konnte jedoch erheblich verbessert werden (90%),



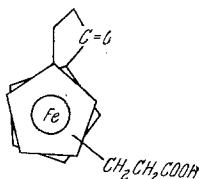
- II: R = COCH<sub>3</sub>  
 III: R = COCH<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>  
 IV: R = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH  
 V: R = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COCl



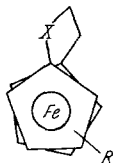
- X: X'  
 VI: CO CO  
 VII: CH<sub>2</sub> CO  
 VIII: CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub>



- |       |  |                                      |
|-------|--|--------------------------------------|
|       | R  | R'                                   |
| IX:   | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                      | CHO                                  |
| X:    | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                      | CH <sub>2</sub> OH                   |
| XI:   | CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub> | H                                    |
| XII:  | CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub> | CHO                                  |
| XIII: | CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH | CH <sub>2</sub> OH                   |
| XIV:  | CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH               | CH=CHCOOH                            |
| XV:   | CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH               | CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH |



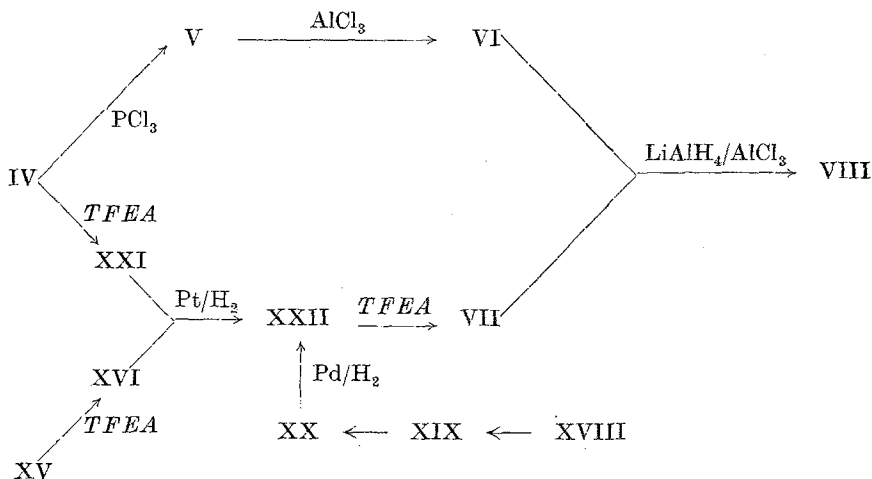
XVI



- |        |                 |     |  |       |  |
|--------|-----------------|-----|--|-------|--|
|        | X               | R   |  | X     | R  |
| XVII:  | CO              | H   |  | XX:   | CH <sub>2</sub> · CH=CHCOOH                            |
| XVIII: | CH <sub>2</sub> | H   |  | XXI:  | CO · CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH              |
| XIX:   | CH <sub>2</sub> | CHO |  | XXII: | CH <sub>2</sub> · CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH |

als nach Umsetzung von Diacetylferrocen mit NaNH<sub>2</sub> zum Di-Na-Salz das NH<sub>3</sub> weitgehend verdampft, durch Äther ersetzt, und somit die Bildung von Urethan unterdrückt wurde. Katalytische Reduktion von III und anschließende Verseifung ergaben die gewünschte Ferrocen-bispropionsäure (IV).

Diese wurde nach Überführung in ihr Dichlorid (V,  $\text{PCl}_3$ !) durch doppelte intramolekulare *Friedel-Crafts*-Reaktion in großer Verdünnung in einem Schritt zum Diketon (VI) cyclisiert, das sich mit  $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$  glatt zum Bis-trimethylen-ferrocen (VIII) reduzieren ließ.



Die Gesamtausbeute an VIII — bezogen auf Ferrocen — beträgt in dieser siebenstufigen Reaktionsfolge 15%, und damit ist VIII zu einer verhältnismäßig gut zugänglichen Verbindung geworden.

Zur Darstellung der homoannularen Bis-propionsäure (XV) konnte der Umstand ausgenutzt werden, daß in der Ferrocenreihe bei der *Vilsmeier*-Formylierung, so wie bei anderen elektrophilen Substitutionen, überwiegend der durch eine Alkylgruppe aktivierte Ring angegriffen wird, also homoannulare Substitution eintritt. Äthylferrocen ergab z. B. einen homoannularen Äthyl-ferrocenalddehyd (IX); dieser zeigte ebenso wie der aus  $\beta$ -Ferrocenyl-propionsäuremethylester (XI) gewonnene Aldehyd (XII) und die daraus durch Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$  erhaltenen Alkohole (X und XIII) im IR-Spektrum die für einen unsubstituierten Ring charakteristischen Absorptionsbanden bei 1105 und 1000  $\text{cm}^{-1}$  (*Rosenblums* 9,10  $\mu$ -Regel<sup>17</sup>).

Auf Grund der von anderen Autoren bei der Acylierung von Alkylferrocenen erhaltenen Befunde, auf die später noch näher einzugehen sein wird, liegen wahrscheinlich Gemische von viel 1,3-( $\beta$ )- und wenig 1,2-( $\alpha$ )-Isomeren vor, wie auch z. B. aus dem relativ unscharfen Schmelzpunkt des Semicarbazons von XII hervorgeht.

<sup>17</sup> a) *M. Rosenblum*, Chem. and Ind. **1958**, 953. b) *M. Rosenblum* und *R. B. Woodward*, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 5443 (1958). c) *M. Rosenblum* und *W. G. Howells*, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 1167 (1962).

Die aus XII über die Acrylsäure XIV gewonnene Bis-propionsäure (XV) konnte im Gegensatz zur heteroannularen Verbindung (IV) nicht kristallin erhalten werden. Beide Säuren weisen jedoch am Papierchromatogramm die gleichen  $R_F$ -Werte auf (vgl. exper. Teil).

Cyclisierung von XV mit *TFEA* führte nur zu der einfach überbrückten Verbindung, dem Keton XVI, das nach katalytischer Hydrierung ( $\text{PtO}_2/\text{Eisessig}$ ) eine Trimethylenferrocen-propionsäure (XXII) lieferte, die auf einem anderen Weg auch aus 1,1-Trimethylenferrocen (XVIII) über den Aldehyd XIX und die Acrylsäure XX zugänglich war. Durch Cyclisierung von XXII mit *TFEA* erhielten wir schließlich das Keton VII, das katalytisch oder besser mit  $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$  wieder zum Bis-trimethylen-ferrocen (VIII) reduziert werden konnte.

War bei der Cyclisierung von XV auf Grund der Inaktivierung eines Ringes durch die CO-Gruppe in XVI nur das tatsächlich entstandene einfach überbrückte Produkt (XVI) zu erwarten, so wäre beim Ringschluß der heteroannularen Bis-propionsäure (IV) mit *TFEA* auch Bildung des zweifach überbrückten Diketons (VI) möglich gewesen, das wir schon aus V durch *Friedel-Crafts*-Cyclisierung erhalten hatten.

Tatsächlich entstand aber mit *TFEA* wieder nur eine einfach überbrückte, mit XVI isomere Verbindung (XXI), deren Reduktionsprodukt mit der oben erwähnten Trimethylen-ferrocenpropionsäure (XXII) identisch war.

Dies ist jedoch im Hinblick auf die schon öfter beobachtete<sup>17b</sup> interannulare Inaktivierung eines Ringes im Ferrocen durch eine CO-Gruppe am anderen Ring erklärlich.

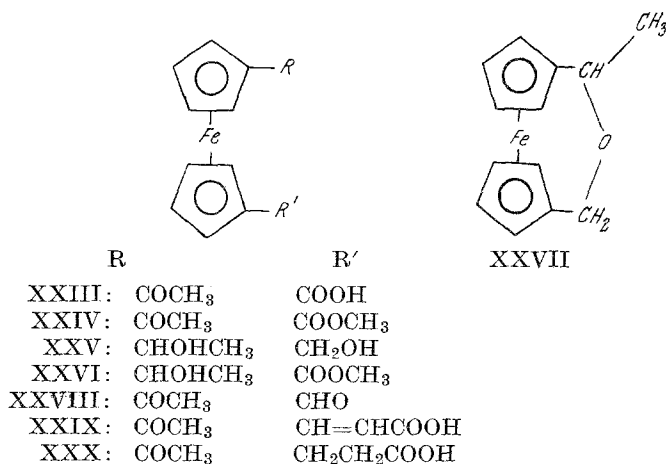
An Hand von *Stuart*-Modellen läßt sich zeigen, daß auch ein homoannularer Ringschluß einer Ferrocenyl-propionsäure zu einem 1,2-( $\alpha$ -Ketotrimethylen)-ferrocen (analog I) nicht völlig auszuschließen ist. Zum Studium dieser (sterisch beeinflussten) Möglichkeit einerseits und der oben erwähnten (elektronischen) interannularen Inaktivierung andererseits wurde als Modellsubstanz die 1-Acetyl-ferrocen-1'-propionsäure (XXX) auf folgendem Weg dargestellt:

Der Methylester (XXIV) der 1-Acetyl-ferrocen-1'-carbonsäure (XXIII)<sup>18</sup> ergab bei energischer Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$  das Glykol XXV, während unter milderen Bedingungen (vgl. exper. Teil) nur die Acetylgruppe reduziert wurde (XXVI). Da XXV sehr leicht (z. B. bei Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) zum cyclischen Äther (XXVII) dehydratisiert wird<sup>7</sup>, oxydierten wir das rohe Glykol (XXV) sofort mit  $\text{MnO}_2$  zum 1-Acetyl-ferrocen-1'-aldehyd (XXVIII), aus dem durch *Knoevenagel*kondensation und anschließende Hydrierung der Acrylsäure (XXIX) die gewünschte Acetyl-ferrocen-propionsäure (XXX) erhalten wurde.

Heteroannulare Cyclisierung von XXX war von vornherein auszuschließen, da sie zu einem Diketon mit 2 CO-Gruppen an einem Ring hätte führen müssen;

<sup>18</sup> A. N. Nesmeyanov und O. A. Reutov, Dokl. Akad. Nauk SSSR **115**, 518 (1957); W. F. Little und R. Eisenthal, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 1557 (1960).

da nun sowohl nach *TFEA*-Behandlung als auch nach *Friedel-Crafts*-Cyclisierung von **XXX** keinerlei Neutralprodukte nachzuweisen waren, die einem cyclischen Keton entsprechen hätten, war auch — zumindest in dem vorliegenden Fall — kein homoannularer Ringschluß eingetreten, der allerdings hier zweifellos noch durch den inaktivierenden Einfluß der Acetylgruppe im anderen Ring erschwert sein dürfte.



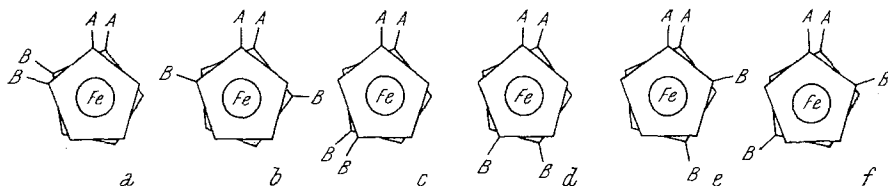
Da auf allen beschriebenen Synthesewegen (vgl. das Schema auf S. 1313) ein in allen Belangen identisches Endprodukt (Bis-trimethylen-ferrocen **VIII**) erhalten wurde, ist auch die bis-heteroannulare Überbrückung in **VI** (und damit in **VIII**) eindeutig bewiesen. Trimethylenferrocen (**XVIII**), eines der für die Synthese von **VIII** verwendeten Ausgangsmaterialien, ist auf Grund der IR-Befunde<sup>17</sup> eindeutig heteroannular überbrückt, und damit kommt bis-homoannulare Überbrückung bei **VI** nicht in Frage. Bei gemischt homo-heteroannularer Cyclisierung von **V** hätte ein Diketon mit zwei CO-Gruppen an einem Ring entstehen müssen, was allen bisherigen Befunden widerspricht. Homoannularer Ringschluß war ja auch auf Grund der bei **XXX** erhaltenen Befunde ziemlich unwahrscheinlich.

#### Stereochemie\*

Bei den erwähnten Synthesen von **VIII** blieb noch die Frage nach der Stellung der beiden Brücken in dem nach entsprechender Reinigung scharf schmelzenden und dünnschichtchromatographisch einheitlichen

\* Die Struktur und Konformation überbrückter Ferrocene wurde kürzlich von *M. Rosenblum*, *A. K. Banerjee*, *N. Danieli* und *L. K. Herrick*, *Tetrahedron Letters* **1962**, 423, eingehender diskutiert. In dieser Arbeit wurde auf Grund einer in der vorläufigen Mitt.<sup>1</sup> verwendeten schematischen Darstellung des Bis-trimethylen-ferrocens die von uns angenommene Struktur

Mono- und Diketon (VII bzw. VI) und dem daraus erhaltenen ebenfalls einheitlichen Bis-trimethylen-ferrocen (VIII) zu klären.



Von einem tetrasubstituierten Ferrocen mit zwei Paaren gleicher Substituenten (A, A, B, B; davon jeweils A und B in einem Ring) sind sechs Stellungsisomere (a—f) möglich. Davon sind die beiden „cis“-Isomeren a und c Mesoformen, die beiden „trans“-Verbindungen b und d sowie die „cis“- und „trans“- $\alpha,\beta$ “-Isomeren e und f Racemate.

Rinehart und Motz<sup>19</sup> konnten bei Diacetylierung von 1,1'-Dimethylferrocen tatsächlich vier Isomere (a—d; A=CH<sub>3</sub>, B=COCH<sub>3</sub>) erhalten und charakterisieren.

Wir haben nun 1,1'-Trimethylen-ferrocen (XVIII) mit einem Überschuß von Acetylchlorid/AlCl<sub>3</sub> acetyliert und konnten sowohl durch Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als auch durch Dünnschichtchromatographie (Kieselgel-G) drei Diacetyl-Verbindungen (XXXV) isolieren, die sich in der Reihenfolge XXXVa (Schmp. 139—146°), XXXVb (Schmp. 111—115°) und XXXVc (Schmp. 134—136°) eluieren ließen. Die Mengenverhältnisse a:b:c betragen etwa 1:40:60.

Die Adsorptionseigenschaften und auch die Ausbeuten der Isomeren sprachen dafür, daß in XXXVb das 1,2,1',2'-( $\alpha,\alpha'$ )- und in XXXVc das 1,3,1',3'-( $\beta,\beta'$ )-Isomere, wahrscheinlich als Gemische der cis- und trans-Formen (entsprechend a, b bzw. c, d) vorlagen. Rosenblum und Woodward<sup>17b</sup> hatten gezeigt, daß 1-Alkyl-3-acetyl-ferrocene stärker als die 1,2-Isomeren adsorbiert werden. Außerdem überwiegen, wie bereits erwähnt, bei elektrophiler Substitution von Alkylferrocenen

falsch interpretiert; dazu kommt noch, daß von Rosenblum eine mit diesem Problem nicht im Zusammenhang stehende Arbeit [Angew. Chem. 72, 38 (1960)] zitiert wird. Wie aus der damals<sup>1</sup> von uns verwendeten Bezeichnung: 1,1'-Trimethylen-3,3'-trimethylen-ferrocen *eindeutig* hervorgeht, schrieben wir der fraglichen Verbindung die Struktur zu, wie sie in den Formeln III a in Rosenblums bzw. VI—VIII der vorliegenden Arbeit wiedergegeben ist; vor allem auf Grund von Modellbetrachtungen war uns selbstverständlich klar, daß die beiden Trimethylenbrücken in einem nahezu prismatischen Ferrocenmodell nur die jeweils übereinanderliegenden C-Atome verknüpfen können.

<sup>19</sup> K. L. Rinehart, jr., und K. L. Motz, Chem. and Ind. 1957, 1150.



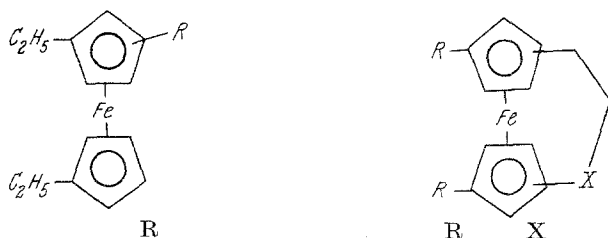
sterische gegenüber elektronischen Einflüssen, sodaß die 1,3-( $\beta$ )-Isomeren in größeren Mengen entstehen<sup>17 b, c, 20</sup>.

Die Verbindung XXXVa konnte nur in so geringer Menge isoliert werden, daß eine sichere Aussage über ihre Struktur kaum möglich ist. Vielleicht handelt es sich dabei um ein  $\alpha, \beta'$ -Isomeres (e, f).

Die Reduktionsprodukte von XXXVb und c, die Diäthyl-derivate XXXVIIb und c konnten schließlich auf folgendem unabhängigen Weg dargestellt werden:

1,1'-Diäthylferrocen (XXXI) wurde über den Aldehyd (XXXII) und die Acrylsäure (XXXIII) in die Diäthyl-ferrocen-propionsäure (XXXIV) übergeführt, in der zweifellos eine Mischung der beiden Isomeren ( $\alpha$  und  $\beta$ ) vorlag. Cyclisierung mit *TFEA* ergab ein Keton (XXXVI), das durch Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in zwei Isomere (Mengenverhältnis etwa 7:1) aufgetrennt werden konnte.

Das in Hauptmenge erhaltene, an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  stärker adsorbierte Produkt (XXXVIc) war nach Reduktion mit XXXVIIc, das schneller wandernde Nebenprodukt (b) mit XXXVIIb identisch. Auch diese Mengenverteilung entspricht durchaus den Erwartungen, wenn man annimmt, daß die



XXXI: H	XXXV: $\text{COCH}_3$	$\text{CH}_2$	a: 1,2,1',3'—
XXXII: CHO	XXXVI: $\text{C}_2\text{H}_5$	CO	b: 1,2,1',2'—
XXXIII: $\text{CH}=\text{CHCOOH}$	XXXVII: $\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_2$	c: 1,3,1',3'—
XXXIV: $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$			

Formylierung von Diäthylferrocen viel 1,1'-Diäthyl-3-formyl-ferrocen und nur wenig des isomeren 1,2-Aldehydes geliefert, und auch bei der Cyclisierung der Propionsäure (XXXIV) der elektrophile Angriff eher in  $\beta$ -Stellung zur Äthylgruppe (XXXVIc) stattgefunden hatte.

Wenn nun in einem tetrasubstituierten Ferrocen 4 gleiche Substituenten vorliegen ( $A=B$ ), dann sind nur mehr 3 Stellungsisomere möglich, da die *cis*- und *trans*-Produkte jeweils identisch werden ( $a=b, c=d; e=f$ ). Bei einer zweifach überbrückten Verbindung schließlich (VI, VII, VIII) fällt aus sterischen Gründen auch noch das 1,2,1',3'-Isomere (e) weg, sodaß die beiden Brücken nur in 1,2-( $\alpha$ )- oder 1,3-( $\beta$ )-Stellung zueinander stehen können.

<sup>20</sup> K. L. Rinehart, jr., K. L. Motz und S. Moon, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 2749 (1957).

Auf Grund der zu erwartenden vorherrschenden Acylierung in  $\beta$ -Stellung und der IR-Befunde (s. unten) sind wir zur Annahme berechtigt, daß die relativ scharf schmelzenden zweifach überbrückten Ferrocene (VI, VII, VIII) dem 1,3-Substitutionstyp angehören. Es ist aber wahrscheinlich, daß auch die  $\alpha$ -Isomeren als Nebenprodukt entstanden sind. Sie scheinen sich aber am Dünnschichtchromatogramm nicht von den 1,3-Produkten zu unterscheiden. Alle Rohprodukte (VI, VII, VIII) waren chromatographisch einheitlich, und die Abtrennung der 1,2-Isomeren dürfte erst durch die weiteren Reinigungsoperationen (Sublimation, Kristallisation) gelungen sein.

### UV- und IR-Spektren

In den UV-Spektren der beiden heteroannularen Ringketone VI und VII machte sich das Fehlen der Coplanarität zwischen CO-Gruppe und Ring deutlich durch den starken Abfall der  $\epsilon$ -Werte der CO-Absorptionsmaxima (um 225 und 265  $m\mu$ ) gegenüber solchen Ferrocenyl-carbonylverbindungen erkennbar, in denen Coplanarität möglich ist: Vergleich von VII mit Mono-acetyl- bzw. 1,2-( $\alpha$ -Ketotetramethylen)-ferrocen (I) und von VI mit 1,1'-Diacetyl- bzw. 1,2,1',2'-Bis-( $\alpha$ -Ketotetramethylen)-ferrocen (siehe Tab. 1). Diese Erscheinung war auch schon früher beim einfach überbrückten 1,1'-( $\alpha$ -Ketotrimethylen)-ferrocen (XVII) (Vergleich mit Acetylferrocen bzw. mit I) beobachtet worden<sup>11</sup>.

Bei 1-Alkyl-3-acetyl-ferrocenen sind in den UV-Spektren die CO-Maxima gegenüber Acetylferrocen nach größeren Wellenlängen verschoben, während bei den 1-Alkyl-2-acetyl-derivaten eine solche Verschiebung nicht auftritt<sup>17b</sup>. Wie aus der Tab. 1 hervorgeht, können im Falle der isomeren Diacetyl-trimethylen-ferrocene (XXXV) diesbezüglich keine Schlüsse auf die Struktur gezogen werden. Allerdings ist ja der Vergleich von überbrückten Diacetyl-Verbindungen mit Monoacetyl-alkylferrocenen problematisch.

Für den Substitutionstyp homoannular disubstituierter Ferrocene ist das IR-Gebiet zwischen 1000 und 900  $cm^{-1}$  (10 — 11  $\mu$ ) charakteristisch<sup>17, 20</sup>. So können bei den Alkyl-acetyl-ferrocenen die  $\beta$ - von den  $\alpha$ -Isomeren durch eine Bande bei 905  $cm^{-1}$  (11,05  $\mu$ ) unterschieden werden, die nur bei ersteren auftritt; beiden Isomeren ist eine Bande um 920  $cm^{-1}$  (10,86  $\mu$ ) gemeinsam<sup>17b</sup>. Bei homoannularen Dialkyl-ferrocenen besitzt nach *Rinehart, Motz* und *Moon*<sup>20</sup> das  $\beta$ -Isomere ein Dublett (917 und 944  $cm^{-1}$ ), während  $\alpha$ -Isomere Banden um 950  $cm^{-1}$  aufweisen.

Die Anwendung dieser Befunde auf die IR-Spektren der in dieser Arbeit erwähnten Verbindungen erlaubte in den meisten Fällen die Zuordnung der Struktur: So besaßen die zweifach überbrückten Ketone VI und VII Banden bei 905 und 925  $cm^{-1}$  (VI) bzw. 905 und 930  $cm^{-1}$  (VII), die auch beim Diacetyl-trimethylen-ferrocen XXXVc auftraten; Bis-

trimethylen-ferrocen (VIII) wies ein Dublett bei 911 und 936  $\text{cm}^{-1}$  auf. Alle diese Verbindungen entsprechen somit dem 1,3-( $\beta$ )-Substitutionstyp. Dem isomeren Diacetyl-trimethylen-ferrocen XXXV b fehlt die Bande bei 905  $\text{cm}^{-1}$ , was mit der postulierten 1,2-( $\alpha$ )-Struktur in Einklang ist.

Tabelle 1. UV-Absorptionsmaxima von Acetyl-ferrocenen und cycl. Ferrocenyl-ketonen\*

Keton	$\lambda_{\text{max}}$ (m $\mu$ )	$\epsilon_{\text{max}}$	Lit.
Acetyl-ferrocen	226	16 500	20
	269	6 500	
1,2-( $\alpha$ -Ketotetramethylen)-ferrocen (I)	226	17 600	11
	270	7 500	
1,1'-( $\alpha$ -Ketotrimethylen)-ferrocen (XVII)	225	12 240	11
	265	3 840	
1,1'-Trimethylen-3,3'-( $\alpha$ -ketotrimethylen)-ferrocen (VII)	223	12 100	
	260	5 000	
1,1'-Diacetyl-ferrocen (II)	223	24 000	
	262	14 620	
1,2,1',2'-Bis-( $\alpha$ -ketotetramethylen)-ferrocen (2 Isomere)	227	22 700	11
	268	17 400	
	232	19 400	
	269	17 400	
1,1',3',3-Bis-( $\alpha$ -ketotrimethylen)-ferrocen (VI)	230	9 120	
	275	5 310	
1-Äthyl-2-acetyl-ferrocen	225	18 600	17 b
	268	7 100	
1-Äthyl-3-acetyl-ferrocen	230	15 100	17 b
	272	6 500	
Diacetyl-trimethylen-ferrocen (XXXV b)	221	22 000	
	262	14 000	
Diacetyl-trimethylen-ferrocen (XXXV c)	224	20 000	
	262	12 000	

\* Die Spektren wurden mit dem Beckman-Spektrophotometer, Modell DU, in Äthanol (96%) aufgenommen.

Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß auch hier ein Vergleich von Ringketonen, wie VI oder VII, mit Acetyl-alkyl-ferrocenen trotz der guten Übereinstimmung nicht unbedingt beweiskräftig sein muß.

Schließlich ergab aber auch ein direkter Vergleich des IR-Spektrums von Bis-trimethylen-ferrocen (VIII) mit den Spektren<sup>21</sup> der von *Rinehart* und *Motz*<sup>19</sup> erhaltenen Dimethyl-diäthyl-ferrocene im Gebiet von 1000 bis 900  $\text{cm}^{-1}$  eine wesentlich größere Ähnlichkeit mit dem 1,3,1',3'-Isomeren

<sup>21</sup> Herrn Professor *Rinehart* danken wir bestens für die Überlassung der IR-Spektren.

als mit der 1,2,1',2'-Verbindung, so daß die Struktur von VIII im Sinne eines 1,1',3,3'-Bis-trimethylen-ferrocens als gesichert erscheint\*.

### Experimenteller Teil

Alle Schmelzpunkte wurden im Mikroschmelzpunktapparat nach *Kofler* bestimmt. Die Destillationen wurden im Kugelrohr vorgenommen; die Angaben der Siedepunkte beziehen sich auf die Luftbadtemperatur.

Die Papierchromatogramme wurden nach der absteigenden Methode auf Schleicher-Schüll-Papier 2043 a mit dem Gemisch Butanol—Äthanol—konz. wäfr. Ammoniak—Wasser (4:4:1:1) ausgeführt<sup>3</sup>. Zur Durchführung der Dünnschichtchromatogramme vgl.<sup>16</sup> Zur Chromatographie wurde Aluminiumoxyd nach *Brockmann* (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B) oder *Woelm-sauer* (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WS) bzw. neutral (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WN), jeweils Aktivitätsstufe I, verwendet.

#### Einführung einer Trimethylenbrücke

##### a) *Formylierung nach Vilsmeier*

Eine Mischung von 3,06 g (0,02 Mol) POCl<sub>3</sub> und 2,70 g (0,02 Mol) frisch destilliertem N-Methyl-formanilid wurde 1 Stde. bei Zimmertemp. gerührt, und hierauf innerhalb 15 Min. 0,01 Mol\*\* des Ferrocenderivates, gelöst in 20 ml absol. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, zugetropft. Es wurde noch so lange gerührt, bis eine homogene Lösung vorlag, und dann 72 Stdn. bei Zimmertemp. im Dunkeln stehengelassen. Zur Aufarbeitung wurde auf Eis gegossen, nach 1 Stde. etwas Na-Dithionit zugegeben, und die wäßrige Phase noch zweimal mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ausgeschüttelt. Die vereinigten organ. Phasen wurden sorgfältig mit wäfr. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und Wasser gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Den Abdampfrückstand haben wir durch Kugelrohrdestillation (0,5 Torr) von überschüssigem N-Methylformanilid bzw. N-Methylanilin befreit und schließlich den Aldehyd durch Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B oder Destillation gereinigt.

##### b) *Knoevenagel-Kondensation*

Eine Lösung von 0,01 Mol\*\* des Aldehydes (a) und 2,1 g (0,02 Mol) Malonsäure in 30 ml absol. Pyridin wurde mit 0,1 ml Piperidin versetzt und 2 Stdn.

\* Anmerkung während der Korrektur: Herr Dr. *G. Spiteller* hat die Massenspektren der ein- und zweifach überbrückten Verbindungen XVIII und VIII bei der *Atlas-Meß- und Analysentechnik GmbH.*, Bremen, mit einem CH 4-Massenspektrometer dieser Firma aufgenommen, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

Neben den Molekulargewichtsspitzen (226 bei XVIII bzw. 266 bei VIII) traten bei beiden Verbindungen u. a. folgende charakteristische Spitzen auf: 56 (Fe<sup>+</sup>), 121 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Fe<sup>+</sup>), 134 (CH<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Fe<sup>+</sup>) und 148 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Fe<sup>+</sup>). Bei VIII waren außerdem noch eine Spitze bei 251 [Abspaltung einer CH<sub>3</sub>-Gruppe: vgl. hierzu *F. L. Mohler, E. G. Bloom, J. H. Lengel und C. E. Wise, J. Amer. Chem. Soc.* **71**, 337 (1949)] und eine bei 238 (Abspaltung zweier CH<sub>2</sub>-Gruppen) zu beobachten. Beim Ferrocen selbst sind die wichtigsten Bruchstücke Fe<sup>+</sup> und C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Fe<sup>+</sup> [vgl. *L. Friedman, A. P. Irsa und G. Wilkinson, J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 3689 (1955)].

\*\* Die Mengen der Ferrocenderivate wurden fallweise variiert, die Molverhältnisse jedoch immer beibehalten und die aliquoten Lösungsmittelmengen verwendet.

am Wasserbad erhitzt. Das Pyridin wurde im Vak. verdampft, der Rückstand 15 Min. bei 10 Torr im sied. Wasserbad behandelt und in Äthanol gelöst, die Mischung mit konz. HCl vorsichtig angesäuert, und die Acrylsäure durch Verdünnen mit Wasser ausgefällt. Meistens enthielt sie laut Papierchromatogramm noch wechselnde Mengen der entsprechenden ungesättigten Malonsäure.

c) *Hydrierung*

Eine Lösung der Acrylsäure (b) (0,01 Mol\* in 30 ml Äthanol) wurde nach Zusatz von ca. 0,1 g 10proz. Pd/C solange in einer H<sub>2</sub>-Atmosphäre geschüttelt, bis die berechnete Menge H<sub>2</sub> aufgenommen war. Filtrieren vom Katalysator und Abdampfen des Äthanol im Vak. lieferten die betreffende Propionsäure, die zur Reinigung aus Äthanol—Wasser umkristallisiert bzw., wenn noch Malonsäure vorhanden war (Papierchromatogramm!), bei 0,1 Torr destilliert wurde.

d) *Cyclisierung*

0,001 Mol\* der Propionsäure (c) wurde allmählich in 3—5 ml eiskaltes TFEA (ev. unter Verwendung von etwas CCl<sub>4</sub> als Lösungsmittel) eingetragen und über Nacht bei 0° aufbewahrt. Zur Aufarbeitung wurde die meist grüne Lösung auf Eis gegossen, 1 Stde. gerührt und schließlich mehrfach mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Die vereinigten CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösungen haben wir mit NaHCO<sub>3</sub> und Wasser gut gewaschen und getrocknet. Chromatographie des Abdampfrückstandes an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B lieferte das gewünschte cyclische Keton.

e) *Reduktion*

Üblicherweise wurden die Ringketone mit LiAlH<sub>4</sub>/AlCl<sub>3</sub> in Äther oder Tetrahydrofuran (THF) in der früher für Diacylferrocene beschriebenen Weise reduziert<sup>12</sup> und gaben dabei in ausgezeichneten Ausbeuten die sauerstofffreien Trimethylen-Verbindungen, die durch Chromatographie (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B, Benzol—Petroläther), Sublimation bzw. Destillation bei 0,1 Torr und Kristallisation aus Alkohol—Wasser gereinigt wurden.

Lagen jedoch noch weitere, durch LiAlH<sub>4</sub> reduzierbare Gruppen vor, wie etwa bei den ( $\alpha$ -Keto-trimethylen)-ferrocen-propionsäuren (XVI, XXI), dann wurde die Reduktion katalytisch unter Verwendung von PtO<sub>2</sub> als Katalysator in Eisessig vorgenommen. Nach Aufnahme der berechneten Menge H<sub>2</sub> wurde vom Katalysator abfiltriert, der Eisessig weitgehend im Vak. verdampft, der Rückstand in Äther aufgenommen und mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen. Die Reaktionsprodukte wurden durch Umkristallisieren gereinigt.

*Ferrocen-1,1'-bis-( $\beta$ -ketopropionsäureäthylester) (III)*

Zu einer gerührten Lösung von NaNH<sub>2</sub> (dargestellt aus 4,7 g Na und 200 ml flüss. NH<sub>3</sub>) wurden 13,3 g (0,049 Mol) 1,1'-Diacetylferrocen portionenweise zugegeben. Nach 1stdg. Rühren wurde absol. Äther (200 ml) zugefügt und die Hauptmenge des NH<sub>3</sub> durch vorsichtiges Erwärmen auf 20—30° entfernt. Schließlich wurde noch kurz zum Sieden erhitzt und dann Diäthylcarbonat (48,0 g = 0,407 Mol) in 100 ml absol. Äther zugetropft. Nach 2stdg. Rühren unter Rückfluß und weiteren 2 Stdn. bei Zimmertemp. haben wir das abgeschiedene Na-Salz abgesaugt, mit Äther gewaschen, die Mutterlauge abgedampft und im Vak. vom überschüssigen Diäthylcarbonat befreit. Zur Gewinnung des freien Ketoesters wurde das Na-Salz gemeinsam mit dem Abdampfrückstand unter Äther vorsichtig mit eiskalter 1n-HCl zersetzt, der Äther mit Wasser gewaschen, getrocknet und abgedampft. Ausb.

\* Vgl. Note \*\* auf S. 1320.

18,2 g (90% d. Th.) eines viskosen, roten Öles, in dem laut Dünnschichtchromatogramm nur mehr sehr wenig Diacetylferrocen enthalten war.

*Ferrocen-1,1'-bis-propionsäure (IV)*

18,2 g des rohen Bis-ketoesters (III) wurden in Eisessig (200 ml) unter Verwendung von  $\text{PtO}_2$  (0,5 g) als Katalysator hydriert. Nach 3 Tagen war die berechnete Menge  $\text{H}_2$  aufgenommen, wobei von Zeit zu Zeit frischer Katalysator zugesetzt wurde (insgesamt 1,0 g). Übliche Aufarbeitung lieferte den rohen Ester, den wir durch 4stdg. Kochen in einer Mischung aus 110 ml Äthanol und 100 ml 1 n-NaOH (2,2 Äquiv.) verseiften. Nach dem Abdampfen des Äthanol im Vak. und Verdünnen mit Wasser wurden nichtverseifte Anteile ausgeäthert, die wäbr. Phase vorsichtig mit konz. HCl angesäuert und mit Äther extrahiert. Nach Trocknen und Abdampfen der Ätherlösung verblieben 12,5 g (78% d. Th. bezogen auf Diacetylferrocen) reine Bis-propionsäure (IV) vom Schmp. 142—145°.  $R_F = 0,38$ . Sie war in jeder Hinsicht mit dem früher beschriebenen<sup>3</sup> Produkt identisch.

*Ferrocen-1,1'-bis-propionsäure-dichlorid (V)*

8,4 g gut gepulverte Dicarbonsäure IV wurden in 150 ml  $\text{PCl}_3$  eingetragen, die Mischung 2,5 Stdn. bei Zimmertemp. gerührt, und hierauf das überschüssige  $\text{PCl}_3$  im Vak. bei 20° abgedampft. Den Rückstand haben wir in absol.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst, von der Phosphorsäure abdekantiert und die Lösung für die weitere Umsetzung verwendet.

*1,1',3',3'-Bis-( $\alpha$ -ketotrimethylen)-ferrocen (VI)*

Eine Lösung des eben beschriebenen Säurechlorides V (aus 8,4 g IV) in 170 ml absol.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde unter heftigem Rühren und unter Eiskühlung zu einer Suspension von 14,0 g (0,105 Mol)  $\text{AlCl}_3$  in 1 l  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  langsam zugetropft. Nach 1,5 Stdn. wurde die Kühlung entfernt, und die Zugabe bei Siedtemp. des  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  fortgesetzt, was noch ca. 1,5 Stdn. in Anspruch nahm. Schließlich wurde noch 3 Stdn. unter Rückfluß gerührt, anschließend die Mischung auf Eis gegossen und nach 1 Stde. wie üblich aufgearbeitet (Zusatz von Na-Dithionit, 2maliges Ausschütteln der wäbr. Phase mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Waschen der organ. Phasen mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und Wasser, Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Den Abdampfrückstand haben wir in Benzol aufgenommen, von unlöslichen Harzen abfiltriert und an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -B chromatographiert. Hierbei erhielt man das gewünschte Diketon VI, das nach Umkristallisieren aus Benzol—Petroläther von 206—210° schmolz. Ausb. 2,8 g (37% d. Th.).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{FeO}_2$ . Ber. C 65,29, H 4,80. Gef. C 65,50, H 4,65.

*1,1',3,3'-Bis-trimethylen-ferrocen (VIII)*

VI (2,8 g) wurde, wie oben unter e) angeführt, mit  $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$  in THF reduziert. Ausb. 1,75 g (69% d. Th.) eines dünn-schichtchromatographisch einheitlichen Produktes, das nach Sublimation (80—100°, 0,3 Torr) und Umkristallisieren aus Methanol—Wasser von 88—91° schmolz.

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{Fe}$ . Ber. C 72,20, H 6,82. Gef. C 72,51, H 6,92.

*1-Äthyl-3(?)-formyl-ferrocen (IX)*

Formylierung von 1,1 g (0,005 Mol) Äthyl-ferrocen (vgl. a) lieferte nach Destillation (0,2 Torr, 90—110°) 0,7 g (58% d. Th.) Aldehyd als rotes Öl, das im IR bei  $1683\text{ cm}^{-1}$  starke CO-Absorption zeigte.

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{FeO}$ . Ber. C 64,44, H 5,82. Gef. C 64,12, H 5,67.

*1-Äthyl-3(?) -hydroxymethyl-ferrocen (X)*

1stdg. Erhitzen einer äther. Lösung von 0,6 g IX mit 0,1 g  $\text{LiAlH}_4$  lieferte nach üblicher Aufarbeitung 0,58 g (96% d. Th.) eines gelben Öls, das sich bei 0,2 Torr und 130—140° destillieren ließ. IR: Keine CO-Absorption, starke OH-Bande und scharfe Banden bei 1105 und 1000  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{FeO}$ . Ber. C 63,91, H 6,60. Gef. C 63,65, H 6,69.

 *$\beta$ -Ferrocenyl-propionsäure-methylester (XI)*

5,0 g  $\beta$ -Ferrocenyl-propionsäure<sup>14</sup> wurden in äther. Lösung mit Diazo-methan methyliert. Dabei erhielt man den Methylester vom Sdp.<sub>0.5</sub> 120 bis 125°. Ausb. 4,9 g (92% d. Th.). Schmp. (Petroläther) 36—38°.

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{FeO}_2$ . Ber. C 61,75, H 5,92. Gef. C 61,62, H 5,73.

*1-Formyl-3(?)-( $\beta$ -carbomethoxy-äthyl)-ferrocen (XII)*

Die Formylierung von XI (4,7 g) erfolgte wie unter a) beschrieben. Der Aldehyd wurde durch Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -B (Benzol) und anschließende Kugelrohrdestillation (Sdp.<sub>0.5</sub> 160—170°) gereinigt.

Ausb. 3,4 g (65% d. Th.) eines roten Öls. IR-Banden bei 1741, 1685, 1105 und 1000  $\text{cm}^{-1}$  beweisen das Vorliegen eines homoannularen Aldehyd-esters.

Das *Semicarbazon* schmolz von 45—50° (Äther—Petroläther).

$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{FeN}_3\text{O}_3$ . Ber. N 11,80. Gef. N 11,70.

*1-Hydroxymethyl-3(?)-( $\gamma$ -hydroxypropyl)-ferrocen (XIII)*

Reduktion von XII mit  $\text{LiAlH}_4$  in sied. Äther ergab in praktisch quantitat. Ausb. das Diol XIII, das sich bei 0,5 Torr und 180—190° destillieren ließ. Das IR-Spektrum war mit der Struktur in vollem Einklang. Scharfe Banden bei 1105 und 1000  $\text{cm}^{-1}$  bewiesen homoannulare Substitution.

*1-( $\beta$ -Carboxy-vinyl)-3(?)-( $\beta$ -carboxy-äthyl)-ferrocen (XIV)*

2,5 g des Aldehydes XII wurden mit Malonsäure, wie unter b) beschrieben, kondensiert. Nach Abdestillieren des Pyridins im Vak. wurde der Rückstand in  $\text{CHCl}_3$  aufgenommen und der Chloroformlösung die Säure mit 1n-NaOH entzogen. Dabei trat gleichzeitig Verseifung der Estergruppe ein. Aus der alkal. Lösung wurde die Dicarbonsäure mit konz. HCl ausgefällt. Ausb. 1,76 g (65% d. Th.). Schmp. (Methanol—Wasser) 147—150°.  $R_F = 0,35$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{FeO}_4$ . Ber. Äqu.-Gew. 164. Gef. Äqu.-Gew. 169<sup>22</sup>.

*Ferrocen-1,3(?) -bis-propionsäure (XV)*

Hydrierung von XIV in Äthanol (Pd/C) gab in fast quantitat. Ausb. die Bis-propionsäure XV, die nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.  $R_F = 0,38$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{FeO}_4$ . Ber. Äqu.-Gew. 165. Gef. Äqu.-Gew. 170.

*1',1-( $\alpha$ -Ketotrimethylen)-3(?)-( $\beta$ -carboxy-äthyl)-ferrocen (XVI)*

0,4 g XV wurden mit TFEA — wie unter d) beschrieben — cyclisiert. Dabei erhielten wir 0,3 g (80% d. Th.) eines papierchromatographisch einheitlichen roten Öls.  $R_F = 0,56$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{FeO}_3$ . Ber. Äqu.-Gew. 156. Gef. Äqu.-Gew. 160.

<sup>22</sup> Alle Äquivalentgewichte wurden durch potentiometr. Titration mit 0,02 n-NaOH bestimmt.

*1,1'-Trimethylen-3 (?) -formyl-ferrocen (XIX)*

0,6 g 1,1'-Trimethylen-ferrocen<sup>3</sup> wurden nach *a*) formyliert. Der Aldehyd konnte durch Chromatographie (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B, Benzol) gereinigt werden. Rotes, dünnschichtchromatographisch einheitliches Öl. Ausb. 0,4 g (60% d. Th.).

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>FeO. Ber. C 66,12, H 5,55. Gef. C 66,03, H 5,75.

*1,1'-Trimethylen-3 (?) - (β-carboxy-vinyl)-ferrocen (XX)*

0,4 g des Aldehydes XIX wurden mit Malonsäure kondensiert (vgl. *b*). Ausb. 0,11 g (23% d. Th.). Schmp. (Methanol—Wasser) 150—155°. *R<sub>F</sub>* = 0,70.

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>FeO<sub>2</sub>. Ber. Äqu.-Gew. 296. Gef. Äqu.-Gew. 300.

*1,1'-(α-Ketotrimethylen)-3 (?) - (β-carboxy-äthyl)-ferrocen (XXI)*

Cyclisierung von 0,4 g Ferrocen-1,1'-bis-propionsäure (IV) mit *TFEA*, wie unter *d*) beschrieben, lieferte 0,3 g (80% d. Th.) der Ketotrimethylen-propionsäure als rotes Öl, das papierchromatographisch einheitlich war und denselben *R<sub>F</sub>*-Wert (0,56) wie die isomere Verbindung XVI aufwies.

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>FeO<sub>3</sub>. Ber. Äqu.-Gew. 156. Gef. Äqu.-Gew. 163.

*1,1'-Trimethylen-3 (?) - (β-carboxy-äthyl)-ferrocen (XXII)*

Diese Propionsäure erhielten wir durch katalytische Reduktion (Pd/C, Äthanol) der Acrylsäure XX oder durch Hydrierung (PtO<sub>2</sub>, Eisessig) der Ketotrimethylen-ferrocen-propionsäuren XVI oder XXI. Die Säure fiel als gelbes, nicht kristallisierendes Öl an. Die Ausbeuten lagen zwischen 70 und 90% d. Th. *R<sub>F</sub>* = 0,71.

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>FeO<sub>2</sub>. Ber. Äqu.-Gew. 298. Gef. Äqu.-Gew. 300.

*1,1'-Trimethylen-3,3'-(α-ketotrimethylen)-ferrocen (VII)*

0,30 g der Trimethylen-ferrocen-propionsäure XXII wurden mit *TFEA* nach der unter *d*) beschriebenen Methode cyclisiert. Dabei erhielten wir nach Chromatographie des Rohproduktes an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B (Benzol) 0,20 g (71% d. Th.) einer rasch kristallisierenden Substanz, die zur weiteren Reinigung aus Methanol—Wasser umkristallisiert wurde. Schmp. 110—113°.

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>FeO. Ber. C 68,55, H 5,76. Gef. C 68,15, H 5,83.

Reduktion dieses Ringketons mit LiAlH<sub>4</sub>/AlCl<sub>3</sub> (*e*) oder katalytisch mit PtO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> in Eisessig lieferte in fast quantitativen Ausbeuten *Bis-trimethylen-ferrocen* (VIII), das mit dem oben beschriebenen Produkt in jeder Hinsicht identisch war.

*1-Acetyl-1'-carbomethoxy-ferrocen (XXIV)*

Veresterung von 3,6 g Acetyl-ferrocencarbonsäure, die nach *Little* und *Eisenthal*<sup>18</sup> dargestellt wurde, mit äther. Diazomethanlösung lieferte nach üblicher Aufarbeitung 3,15 g (82% d. Th.) des Methylesters. Schmp. (Benzol-Petroläther) 101—102°. *Nesmeyanov* und *Reutov*<sup>18</sup> geben als Schmp. 92—94° an.

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>FeO<sub>3</sub>. Ber. C 58,73, H 4,93. Gef. C 58,93, H 4,87.

*1-(α-Hydroxyäthyl)-1'-hydroxymethyl-ferrocen (XXV)*

Eine Lösung von 1,7 g (0,006 Mol) XXIV in 50 ml absol. *THF* wurde zu einer sied. Suspension von 0,46 g (0,012 Mol) LiAlH<sub>4</sub> in 50 ml absol. *THF*



getropft. Nach 1stdg. Erhitzen unter Rückfluß wurde vorsichtig mit Wasser zersetzt, vom abgeschiedenen anorg. Niederschlag abfiltriert und mit *THF* nachgewaschen. Abdampfen des Lösungsmittels bei 10 Torr und 25° lieferte 1,5 g eines gelben Öls, das roh weiterverarbeitet wurde. Das IR-Spektrum zeigte das Vorliegen intramolekular assoziierter OH-Gruppen an.

*1-(α-Hydroxyäthyl)-1'-carbomethoxy-ferrocen (XXVI)*

Eine Lösung von 3,15 g (0,011 Mol) XXIV in 70 ml absol. Äther wurde bei Zimmertemp. zu einer Suspension von 0,42 g (0,011 Mol)  $\text{LiAlH}_4$  in 50 ml absol. Äther getropft. Nach 1stdg. Rühren bei Zimmertemp. wurde wie unter XXV beschrieben aufgearbeitet. Das Rohprodukt lieferte nach Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -*WN* (Benzol—steigende Mengen Äther) 0,5 g (16% d. Th.) eines rascher wandernden gelben Öls, das im IR Banden bei  $1720\text{ cm}^{-1}$  (Ester-CO) und  $3500\text{ cm}^{-1}$  (breit, intramolekular assoziierte OH-Gruppe) aufwies.

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{FeO}_3$ . Ber. C 58,32, H 5,59. Gef. C 58,49, H 5,39.

Als langsamer wandernde, verwaschene Bande konnten bei weiterer Chromatographie 2,2 g (83% d. Th.) allmählich kristallisierendes *1,1'-(α-Methyl-dimethylenoxy)-ferrocen (XXVII)* erhalten werden. Ein Teil wurde durch präparative Dünnschichtchromatographie (Kieselgel-G, Benzol) weiter gereinigt. Schmp. 55—59°. Im IR-Spektrum fehlten OH- oder Ester-Banden.

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{FeO}$ . Ber. C 64,44, H 5,82. Gef. C 64,03, H 5,95.

*1-Acetyl-1'-formyl-ferrocen (XXVIII)*

Eine Lösung von 1,5 g rohem Diol XXV in 15 ml  $\text{CHCl}_3$  wurde mit 3,0 g aktiviertem  $\text{MnO}_2^{23}$  versetzt und unter gelegentlichem Schütteln 3 Tage bei Zimmertemp. aufbewahrt. Es wurde vom  $\text{MnO}_2$  abfiltriert, gut mit  $\text{CHCl}_3$  gewaschen, und der Abdampfrückstand aus Benzol—Petroläther umkristallisiert. Durch Chromatographie der Mutterlauge an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -*B* (Benzol) wurde weiterer Aldehyd gewonnen. Gesamt-Ausb. 0,95 g (64% d. Th.). Schmp. 90—93°.

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{FeO}_2$ . Ber. C 60,93, H 4,72. Gef. C 60,61, H 4,70.

Das *Bis-Semicarbazon* schmolz bei 243°.

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{FeN}_6\text{O}_2$ . Ber. N 22,70. Gef. N 22,63.

*1-Acetyl-1'-(β-carboxy-vinyl)-ferrocen (XXIX)*

0,5 g Aldehyd XXVIII wurden mit Malonsäure, wie unter b) beschrieben, umgesetzt. Das Rohprodukt wurde in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen und mit 1n-NaOH 3mal ausgeschüttelt. Aus der alkal. Lösung konnten durch Ansäuern mit konz. HCl 0,37 g (64% d. Th.) der gewünschten Säure ausgefällt werden, die bereits rein war. Schmp. 158—160° (Zers.),  $R_F = 0,49$ .

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{FeO}_3$ . Ber. Äqu.-Gew. 298. Gef. Äqu.-Gew. 300.

*1-Acetyl-1'-(β-carboxy-äthyl)-ferrocen (XXX)*

Die Propionsäure wurde durch katalyt. Reduktion von XXIX mit Pd/C in Äthanol in praktisch quantitat. Ausb. erhalten. Schmp. ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ —Petroläther) 65—70°.  $R_F = 0,50$ .

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{FeO}_3$ . Ber. Äqu.-Gew. 300. Gef. Äqu.-Gew. 304.

<sup>23</sup> J. Attenburrow, A. F. B. Cameron, J. H. Chapman, R. M. Evans, B. A. Hems, A. B. A. Jansen und T. Walker, J. Chem. Soc. [London] 1952, 1094.

*1,1'-Diäthyl-3(?) -formyl-ferrocen (XXXII)*

7,3 g 1,1'-Diäthyl-ferrocen wurden nach der unter a) beschriebenen Methode formyliert. Die Reinigung des Aldehydes erfolgte durch Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}$  (Benzol) und Destillation. Sdp.<sub>1,5</sub> 150–160°. Ausb. 5,7 g (70% d. Th.). Im IR-Spektrum trat eine starke CO-Bande bei 1675  $\text{cm}^{-1}$  auf.

Semicarbazon. Schmp. (Äthanol—Wasser) 116–120°.

$\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{FeN}_3\text{O}$ . Ber. N 12,84. Gef. N 12,87.

*1,1'-Diäthyl-3(?) -(\beta-carboxy-vinyl)-ferrocen (XXXIII)*

Kondensation von 5,3 g Aldehyd XXXII mit Malonsäure (vgl. b) ergaben 5,8 g (95% d. Th.) eines roten Öls, das laut Papierchromatogramm noch etwas mit der entsprechenden Malonsäure verunreinigt war.  $R_F = 0,28$  bzw. 0,71 (XXXIII).

*1,1'-Diäthyl-3(?) -(\beta-carboxy-äthyl)-ferrocen (XXXIV)*

XXXIII lieferte nach Hydrierung (Pd/C, Äthanol) eine Propionsäure, die ebenfalls noch ein wenig der entsprechenden Malonsäure enthielt.  $R_F = 0,25$  bzw. 0,60. Nach Destillation (0,05 Torr, 120–130°) erhielt man jedoch die papierchromatographisch einheitliche Säure XXXIV vom  $R_F = 0,60$ . Ausb. 86% d. Th.

$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{FeO}_2$ . Ber. Äqu.-Gew. 314. Gef. Äqu.-Gew. 314.

*1,1'-Diäthyl-(\alpha-ketotrimethylen)-ferrocen (XXXVI)*

Durch Cyclisierung von 2,3 g XXXIV mit TFEA in der unter d) beschriebenen Weise erhielt man das Ringketon XXXVI, das durch Destillation (0,05 Torr, 140–150°) gereinigt wurde. Ausb. 0,95 g (44% d. Th.). Davon wurden 0,85 g an  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-WS}$  (Benzol—Äther 4:1) chromatographiert und folgende Fraktionen erhalten:

XXXVI a: 0,015 g gelbes Öl, verworfen.

XXXVI b: 0,080 g orange Öl.

XXXVI c: 0,550 g orange Öl.

Die Fraktionen b und c wurden erneut destilliert (Sdp.<sub>0,05</sub> 140–150°); ihre IR-Spektren sind ähnlich, unterscheiden sich aber deutlich im Gebiet zwischen 1000 und 900  $\text{cm}^{-1}$ .

Reduktion der beiden Fraktionen b und c mit  $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$  (vgl. e) lieferte die entsprechenden sauerstofffreien 1,1'-Diäthyl-trimethylen-ferrocene (XXXVII b und c)

Sie wurden durch Destillation (Sdp.<sub>0,05</sub> 90–100°) gereinigt und waren dünnstichtchromatographisch einheitlich. Die IR-Spektren unterschieden sich ebenfalls nur im Gebiet von 1000–900  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{Fe}$ . Ber. C 72,30, H 7,85. Gef. XXXVII b: C 72,01, H 7,60.

XXXVII c: C 72,11, H 7,93.

*1,1'-Diacetyl-trimethylen-ferrocen (XXXV a, b, c)*

Eine Lösung von 0,95 g (0,0042 Mol) 1,1'-Trimethylen-ferrocen<sup>3</sup> in 40 ml absol.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde während 30 Min. unter Rühren bei Zimmertemp. zu einer Lösung von 0,98 g (0,0126 Mol) Acetylchlorid und 1,73 g (0,013 Mol)  $\text{AlCl}_3$  in 25 ml absol.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  getropft. Nach 4stdg. Rühren bei Zimmertemp.

wurde noch 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt, hierauf gekühlt und auf Eis gegossen. Die wäßrige Phase haben wir abgetrennt und noch 2mal mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ausgeschüttelt. Die vereinigten organ. Phasen lieferten nach dem Waschen mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und Wasser und nach dem Trocknen ein Rohgemisch, das an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -WS mit Benzol-Äther (4:1) chromatographiert wurde. Nach wenig unumgesetztem Ausgangsmaterial und Spuren eines Monoacetylproduktes erhielt man die folgenden drei Fraktionen, die jeweils aus Petroläther umkristallisiert wurden.

a: 0,009 g, Schmp. 139—146°; b: 0,32 g, Schmp. 111—115°; c: 0,50 g, Schmp. 134—136°.

Dieselben Fraktionen konnten auch durch Dünnschichtchromatographie an Kieselgel-G mit Benzol erhalten werden.

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{FeO}_2$ . Ber. C 65,79, H 5,85. Gef. a: C 65,90, H 5,46.  
b: C 65,53, H 6,01.  
c: C 65,59, H 5,92.

Reduktion der Fraktionen b und c mit  $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$  oder  $\text{PtO}_2/\text{H}_2$  in Eisessig lieferte Diäthylverbindungen, die sich bei 90—100° (0,05 Torr) destillieren ließen und nach ihren IR-Spektren mit XXXVII b bzw. c identisch waren.

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

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

Die Mikroanalysen wurden teils von Herrn *H. Bieler* im Organisch-chemischen Institut, teils im Mikrolaboratorium Dr. *J. Zak*, Physikal.-chem. Inst. der Universität Wien, ausgeführt.