

Mehrfach überbrückte Ferrocene, 2. Mitt.¹:

Über die Synthese von Tris- und Tetrakis-trimethylen-ferrocen²

(13. Mitt. über Ferrocenderivate¹)

Von

K. Schlögl und **M. Peterlik**

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 12. September 1962)

Es wird über die Synthese von Tris- und Tetrakis-trimethylenferrocen, drei- bzw. vierfach überbrückter Ferrocene, berichtet, die durch stufenweise Einführung von zwei weiteren Trimethylenbrücken in das zweifach überbrückte Bis-trimethylenferrocen gelang.

Als Modellsubstanzen für solche mehrfach überbrückte und damit hoch substituierte Ferrocene wurden Diäthyl-bis-trimethylenferrocen und als erstes voll substituiertes Ferrocen Dekääthylferrocen dargestellt.

Die stereochemischen Verhältnisse bei polysubstituierten Ferrocenen werden diskutiert; aus der IR-Absorption im Gebiet der aromatischen C—H-Schwingungen (3090—3040 cm⁻¹) lassen sich Schlüsse auf den Substitutionsgrad ziehen, wie vor allem durch Vergleich der Polyäthyl- mit den entsprechenden Poly-trimethylenferrocenen gezeigt werden kann.

Die Bestimmung der formalen Oxydationspotentiale durch potentiometrische Titration mit Cr(VI) zeigte, daß alkylierte Ferrocene leichter zu Ferriciniumionen oxydierbar sind als Ferrocen. Bei den überbrückten Verbindungen ist das Gegenteil festzustellen. Es wird eine mögliche Erklärung für diese Tatsache gegeben.

¹ 1. Mitt. (12. Mitt. über Ferrocenderivate): *K. Schlögl, M. Peterlik* und *Helmgard Seiler*, *Mh. Chem.* **93**, 1309 (1962).

² Vorläufige Mitt.: *K. Schlögl* und *M. Peterlik*, *Tetrahedron Lett.* **1962**, 573.

In der voranstehenden Mitteilung¹ wurde über die Synthese des zweifach überbrückten Bis-trimethylen-ferrocens (XI) berichtet, das, ausgehend vom Ferrocen, über 7 Stufen in einer Gesamtausbeute von 15% verhältnismäßig leicht zugänglich wurde. Damit war eine wesentliche Voraussetzung für die Darstellung vielfach überbrückter Ferrocene gegeben. Die schrittweise Einführung weiterer Trimethylenbrücken in XI gelang durch systematische Anwendung der in der vorigen Mitteilung¹ erwähnten Reaktionsfolge: *Vilsmeier*-Formylierung, *Knoevenagel*-Kondensation, Hydrierung, Cyclisierung der Propionsäuren und schließlich Reduktion der Ringketone. Dadurch war es nun möglich, bis zu einem drei- bzw. vierfach überbrückten Ferrocen (XVI, XXI) zu gelangen.

Über die Synthese dieser Verbindungen und über damit zusammenhängende synthetische und stereochemische Fragen soll im folgenden berichtet werden.

Dekaäthyl-ferrocen (I)

Obwohl sich an Hand von Kalottenmodellen zeigen ließ, daß eine vielfache Überbrückung (bis zu fünf Trimethylenbrücken), d. h. also eine weitgehende Substitution des Ferrocens, möglich sein sollte, schien es doch wünschenswert und von Interesse, zuerst als Modellsubstanzen möglichst hoch substituierte Verbindungen durch systematische Substitution von Ferrocen darzustellen.

Bisher waren als höchst substituierte Ferrocene nur Polyphenylderivate bekannt, die jedoch aus Polyphenyl-cyclopentadienen dargestellt worden waren³. *Nesmeyanov* und *Kochetkova*⁴ hatten zwar durch Behandlung von Ferrocen mit Äthylen in Gegenwart von $AlCl_3$ ein Polyäthyl-ferrocen erhalten, das jedoch nicht näher definiert ist. Die für ein vermeintliches Pentaäthano-diferrocen postulierte Struktur⁵ wurde inzwischen widerlegt⁶.

Ausgehend vom 1,1'-Diäthyl-ferrocen, erhielten wir nun durch wiederholte *Friedel-Crafts*-Acetylierung und nachfolgende Reduktion mit $LiAlH_4/AlCl_3$ ⁷ Dekaäthyl-ferrocen (I), das erste vollsubstituierte Ferrocen.

Die Diacetyl-polyäthyl-ferrocene wurden durch Chromatographie an Al_2O_3 und die Polyäthyl-ferrocene nach chromatographischer Abtrennung allenfalls noch vorhandener Acetylprodukte durch Destillation

³ *P. L. Pauson*, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 2187 (1954); *V. Weinmayr*, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 3012 (1955).

⁴ *A. N. Nesmeyanov* und *N. S. Kochetkova*, Izvest. Akad. Nauk SSSR **1958**, 242; Chem. Abstr. **52**, 12852 (1958).

⁵ *A. N. Nesmeyanov* und *N. S. Kochetkova*, Dokl. Akad. Nauk SSSR **126**, 307 (1959); Chem. Abstr. **53**, 21856 (1959).

⁶ *S. G. Cottis* und *H. Rosenberg*, Proc. Conference High Temp. Polym. Fluid Research, Dayton, USA, Mai **1962**, 560. — *S. I. Goldberg*, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 3022 (1962).

⁷ *K. Schlögl*, *A. Mohar* und *M. Peterlik*, Mh. Chem. **92**, 921 (1961).

gereinigt. Die niederen Polyäthylferrocene sind Öle und weisen mit zunehmender Zahl von Äthylgruppen erwartungsgemäß abnehmende Brechungsindices (Diäthyl-: $n_D^{20} = 1,5807$; Okta(?)-äthyl-: $n_D^{20} = 1,5460$) und zunehmende R_F -Werte am Dünnschichtchromatogramm⁸ auf (vgl. Abb. 1).

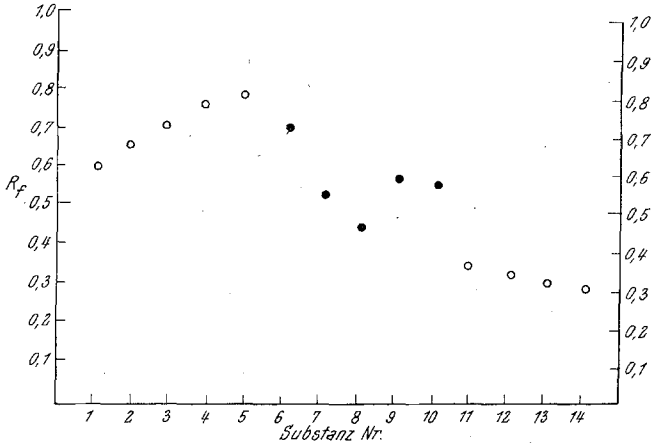
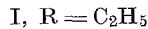
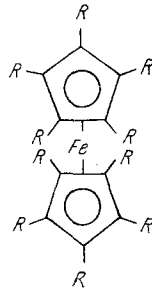


Abb. 1. Dünnschichtchromatogramme⁸. Adsorbens: Kieselgel-G „Merck“; Fließmittel: ○ Hexan, ● Benzol-Äthanol (30:1). Substanz-Nr. 1—5: Diäthyl- bis Dekääthyl-ferrocen (D). Substanz-Nr. 6—10: heteroannulare Ringketone, 5 und 7: einfach bzw. zweifach überbrückt; 8: XVa, 9: XVb, 10: XX. Substanz-Nr. 11—14: Mono- bis Tetrakis-trimethylen-ferrocen. 12: XI, 13: XVI, 14: XXI



Infolge steigender Symmetrie und Fehlens von Isomeriemöglichkeiten (vgl. hierzu Tab. 1, S. 1334) handelt es sich bei den höchstsubstituierten Polyäthyl-ferrocenen um kristallisierte Verbindungen (Schmp. 50—230°). Eine Trennung durch Chromatographie war nicht mehr möglich, und erst Aufbreiten auf porösen Tonplatten bei 180—190° (zweckmäßig im Vak.) führte zu einem Produkt vom Schmp. 210—230°. Durch Elementaranalyse kann das Dekääthyl- vom Oktaäthyl- kaum mehr und vom Nona-

⁸ K. Schlögl, H. Pelousek und A. Mohar, Mh. Chem. **92**, 533 (1961).

äthylferrocen nicht mehr unterschieden werden. Da jedoch im IR-Spektrum des Endproduktes die für Fe—H charakteristische Absorption bei 3040 cm^{-1} (vgl. hierzu die Diskussion auf S. 1335) verschwunden und auch im NMR-Spektrum⁹ trotz hoher Verstärkung kein Signal eines Ringprotons mehr zu beobachten war¹⁰, scheint die angenommene Struktur eines Dekääthyl-ferrocens (I) gesichert.

Diäthyl-bis-trimethylen-ferrocen (X)

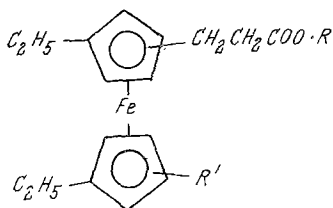
Nach der Synthese dieses ersten voll substituierten Ferrocens (I) wurde als weitere Modellsubstanz für ein dreifach überbrücktes, also hexasubstituiertes, Ferrocen das 1,1'-Diäthyl-bis-trimethylen-ferrocen (X) dargestellt, wobei wir von der in der vorigen Mitteilung¹ beschriebenen Diäthyl-ferrocen-propionsäure (II) ausgingen. Deren Methylester (III) wurde über den Aldehyd (IV) und die Acrylsäure (V) in eine Bis-propionsäure (VI) übergeführt, wobei es fraglich ist, ob sich beide Propionsäurereste in einem Ring oder in beiden Ringen befinden. Aus sterischen Gründen ist jedoch eher heteroannulare Substitution anzunehmen, und demgemäß wurden die entsprechenden Verbindungen (IV—VI) auch „symmetrisch“ formuliert. Da die erwähnte Bis-propionsäure (VI) aber durch Cyclisierung mit Trifluoressigsäureanhydrid (*TFEA*) in die einfach überbrückte Verbindung (VII) übergeführt, und diese nach Reduktion der CO-Gruppe zu VIII erneut cyclisiert wurde (IX)¹, ist die Frage nach dem primären Eintritt der Aldehydgruppe (IV), homo- oder heteroannular zur $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ -Gruppe, ohne Bedeutung für die Synthese der gewünschten zweifach überbrückten Verbindung (X). Denn sowohl aus der homo- als auch aus der heteroannularen Bis-propionsäure (VI) mußte ja dasselbe zweifach überbrückte Diäthyl-trimethylen-(α -ketotrimethylen)-ferrocen (IX) entstehen, das mit $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$ glatt zur Bis-trimethylenverbindung (X) reduziert werden konnte. Hiervon bleibt aber das Problem der weiteren Isomerie, nämlich die Frage nach der Stellung der drei Gruppen (Äthyl, zwei Brücken) zueinander unberührt; wahrscheinlich handelt es sich bei dem nur als Öl erhaltenen, aber destillierbaren X um ein

⁹ Für NMR-Spektren von Ferrocenverbindungen vgl. z. B.: *K. L. Rinehart, jr., A. K. Frerichs, P. A. Kittle, L. F. Westman, D. H. Gustavson, R. L. Pruett und J. E. McMahon*, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 4111 (1960). — *M. Rosenblum, A. K. Banerjee, N. Danieli und L. K. Herrick*, *Tetrahedron Lett.* **1962**, 423. — *G. R. Knox, P. L. Pauson und G. V. D. Tiers*, *Chem. and Ind.* **1959**, 1046.

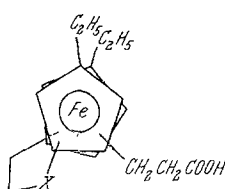
¹⁰ Allerdings ist dieser Befund (Fehlen eines Signals um $5,8\tau$) wegen Substanzmangels bei dem ungünstigen Verhältnis des nachzuweisenden Protons zu den aliphatischen Methyl- und Methylenprotonen, das z. B. beim Nonaäthylferrocen 1:45 beträgt, nicht ganz eindeutig.

Herrn Prof. Dr. *E. O. Fischer*, München, der die Aufnahme des NMR-Spektrums in seinem Institut ermöglichte, und Herrn Dr. *H. Fritz*, der sie ausführte und interpretierte, sei auch an dieser Stelle bestens gedankt.

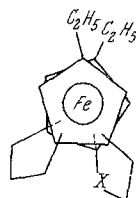
Gemisch von Stellungsisomeren, von denen — wie unten ausgeführt werden wird (S. 1333) — acht möglich sind.



	R	R'
II:	H	H
III:	CH ₃	H
IV:	CH ₃	CHO
V:	H	CH=CHCOOH
VI:	H	CH ₂ CH ₂ COOH



VII:	X = CO
VIII:	X = CH ₂



IX:	X = CO
X:	X = CH ₂

Tris- und Tetrakis-trimethylen-ferrocen (XVI, XXI)

Da nun durch die beschriebenen Synthesen der Modellsubstanzen I und X die Möglichkeit einer weitgehenden Substitution des Ferrocenkernes experimentell bewiesen war, wurden unter Benutzung der eingangs erwähnten Reaktionsfolge in das zweifach überbrückte Ferrocen XI zwei weitere Trimethylenbrücken stufenweise eingeführt.

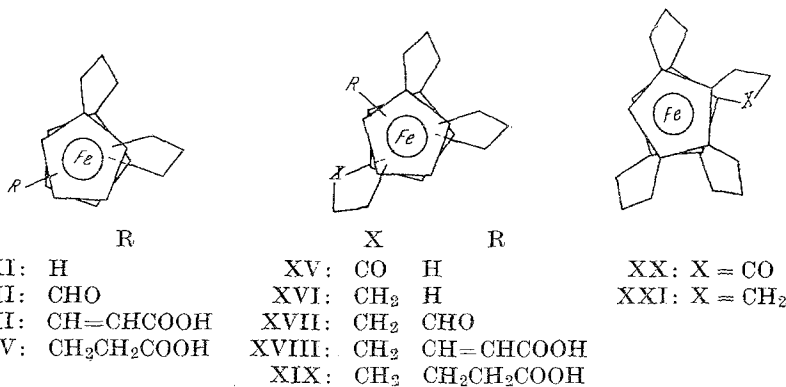
Über den Aldehyd (XII) und die Acrylsäure (XIII) erhielten wir nach Cyclisierung der Propionsäure (XIV) mit *TFEA* erwartungsgemäß (vgl. S. 1335) zwei isomere (α -Ketotrimethylen)-bis-trimethylen-ferrocene XV (a: Schmp. 159—160°; b: Schmp. 185—188°) im Verhältnis a : b = ca. 4 : 1. Nach Reduktion ($\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$)⁷ lieferten sie die entsprechenden isomeren Tris-trimethylen-ferrocene XVI (a: Schmp. 156—160° und b: Schmp. 150 bis 155°). Diese sind am Dünnschichtchromatogramm (Abb. 1) nicht unterscheidbar, zeigen aber im Misch-Schmp. deutliche Depression (115—150°) und weisen auch im IR Unterschiede in dem für den Substitutionstyp charakteristischen Gebiet zwischen 1000 und 900 cm^{-1} auf.

Wegen Substanzmangels (wahrscheinlich aus sterischen Gründen verliefen die Cyclisierungsschritte in nur mäßigen Ausbeuten) konnte nur das in größerer Menge verfügbare Isomere XVIa weiterverarbeitet werden. Neuerliche Formylierung (XVII), *Knoevenagel*-Kondensation mit Malonsäure zur Acrylsäure (XVIII), Reduktion und Cyclisierung der Propionsäure (XIX) mit *TFEA* ergaben ein (α -Ketotrimethylen)-tris-trimethylen-ferrocen (XX), aus dem schließlich nach Reduktion ein schön kristallisiertes, dünnschichtchromatographisch einheitliches (Abb. 1) Tetrakis-trimethylen-ferrocen (XXI) vom Schmp. 159—162° erhalten wurde.

Allerdings lieferte die 17stufige Synthese, ausgehend von 25 g Ferrocen, nur ca. 4 mg der vierfach überbrückten Verbindung XXI; damit

erscheint — zumindest gegenwärtig — die Darstellung eines fünffach überbrückten Ferrocens ziemlich aussichtslos.

Alle Zwischenprodukte, wie die Aldehyde (XII, XVII), die Acrylsäuren (XIII, XVIII), die allerdings meist noch als Verunreinigung die entsprechenden ungesättigten Malonsäuren enthielten, welche sich erst nach Hydrierung glatt decarboxylieren ließen, die Propionsäuren (XIV, XIX) und die cyclischen Ketone (XV, XX) sind kristallisiert und wurden durchwegs mit Hilfe der Dünnschicht-⁸ bzw. Papierchromatographie¹¹ (wenn es sich um Säuren handelte) auf ihre Einheitlichkeit überprüft.



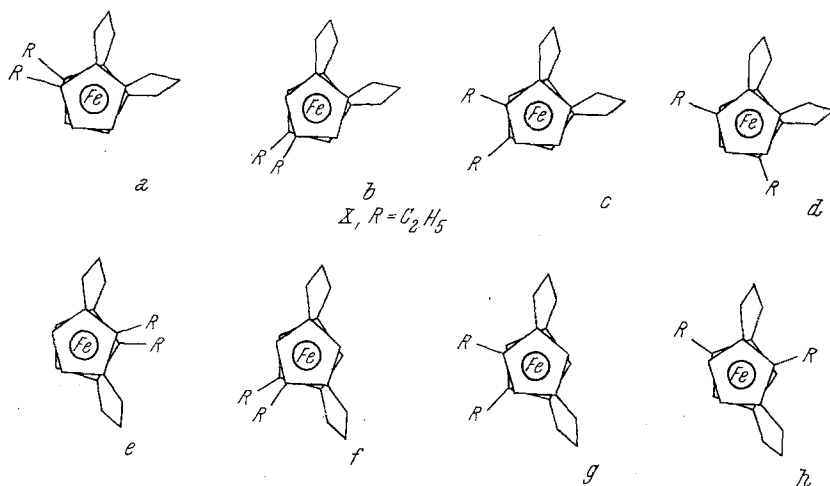
Stereochemie

Bedingt durch die Sandwichstruktur des Ferrocens hat man es bei der Stereochemie seiner Substitutionsprodukte mit speziellen Verhältnissen zu tun, wie sie bei anderen Verbindungsklassen nicht anzutreffen sind. In der vorigen Mitteilung¹ wurden bereits die Möglichkeiten bei tetrasubstituierten Ferrocenen diskutiert, von denen bei zwei Substituentenpaaren sechs Stellungsisomere möglich sind. Mit zunehmender Substitution werden die Verhältnisse z. T. noch komplizierter, wie z. B. an Hand der bei der Synthese von Dekaaethylferrocen (I) auftretenden Zwischenprodukte gezeigt werden kann (Tab. 1).

Dünnschichtchromatogramme der Zwischenprodukte bewiesen, daß tatsächlich z. T. sehr komplexe Gemische vorlagen; dies war aber im Hinblick auf das gewünschte Endprodukt I, (das, wie schon ein Diacetyl-oktaethylferrocen, isomerenfrei sein mußte) vom Standpunkt der Synthese ohne Bedeutung.

Wie vor allem an Hand von Modellen leicht gezeigt werden kann, sind von dem beschriebenen Diäthyl-bis-trimethylenferrocen (X) acht Stellungsisomere möglich. Davon sind vier (a, b, e, f) Meso- und vier (c, d, g, h) Racemformen. Bei dem gleichfalls hexasubstituierten Diacetyl-

¹¹ Siehe z. B.: K. Schlögl und H. Seiler, *Mh. Chem.* **91**, 79 (1960).



tetraäthyl-ferrocen (Tab. 1) sind hingegen dreizehn Isomere möglich, da bei X fünf Möglichkeiten wegen der Überbrückung wegfallen. Es ist daher verständlich, daß X ein komplexes Gemisch darstellt und deshalb nicht kristallin erhalten werden konnte.

Tabelle 1. Isomeriemöglichkeiten bei der Synthese von Dekaaethylferrocen

(M: Mesoform, DL: Racemform)

Ein Diäthyl- → sechs Diacetyl-diäthyl-(2M, 4DL) → drei Tetraäthyl-(2M, 1DL) → dreizehn Diacetyl-tetraäthyl-(5M, 8DL) → drei Hexaäthyl-(2M, 1DL) → sechs Diacetyl-hexaäthyl-(2M, 4DL) → ein Oktaäthyl- → ein Diacetyl-oktaäthyl- → ein Dekaaethylferrocen (I)

Bei Betrachtung solcher Isomeriemöglichkeiten ist jedoch zu beachten, daß eine gleichmäßige Bildung aller möglichen Isomeren keineswegs zu erwarten ist. Die elektrophile Substitution von Alkylferrocenen wird durch sterische Verhältnisse stärker als durch elektronische (induktive und Resonanz-) Effekte beeinflusst, und damit ist im allgemeinen die 1,3- (oder β -) gegenüber der 1,2- (oder α -)Substitution bevorzugt^{1, 12}.

Für ein (durch Trimethylenbrücken) dreifach überbrücktes Ferrocen — wenn also in X an Stelle zweier Äthylgruppen eine weitere Brücke tritt — bleiben jedoch nur mehr zwei Möglichkeiten, die den Isomeren a = e bzw. b = f entsprechen. Es können sich also die Brücken in 1,2,3- oder in 1,2,4-Stellung zueinander befinden.

¹² Siehe z. B. a) *M. Rosenblum* und *R. B. Woodward*, *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 5443 (1958). b) *K. L. Rinehart, jr.*, *K. L. Motz* und *S. Moon*, *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 2749 (1957). c) *M. Rosenblum* und *W. G. Howells*, *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 1167 (1962).

Mit dieser Feststellung ist die Isolierung zweier isomerer dreifach überbrückter Ringketone (XVa und b) im Einklang. Wir neigen zur Annahme, daß es sich bei dem in größerer Menge entstandenen Keton (XVa) und dem daraus erhaltenen Tris-trimethylen-ferrocen (XVIa) um 1,2,4-Isomere (entsprechend Fig. b) handelt. In jedem Fall mußte aber im vierfach überbrückten Tetrakis-trimethylen-ferrocen (XXI) eine sterisch einheitliche Verbindung vorliegen.

Es sei hier darauf hingewiesen, daß wir — vor allem aus Gründen der Materialersparnis — bei der Synthese der drei- und vierfach überbrückten Verbindung (XVI, XXI) von einem Bis-trimethylen-ferrocen (XI) ausgingen, das zwar analytisch und dünnschichtchromatographisch einheitlich, aber nicht durch mehrfaches Umkristallisieren gereinigt worden war und möglicherweise ein Gemisch von (viel) 1,3- und (wenig) 1,2-Isomeren darstellte¹. Für die Synthese von XXI waren ja, wie schon oben betont, die Isomerieverhältnisse ohne Bedeutung. Da für Ferrocene mit drei Substituenten pro Ring kein Vergleichsmaterial vorliegt, das ähnlich wie bei homoannular disubstituierten Ferrocenen eine IR-spektroskopische Zuordnung der Struktur erlauben würde^{1, 12}, waren wir bei den dreifach überbrückten Verbindungen (XV, XVI) nur auf Annahmen angewiesen¹³.

IR-Spektren

Die Möglichkeit, 1-Alkyl-2-acetyl-ferrocene von den isomeren 3-Acetyl-derivaten auf Grund der nur bei den letzteren auftretenden IR-Absorption um 905 cm^{-1} ($11,05\ \mu$) zu unterscheiden^{1, 12a}, ist — wenn diese Regel bei Dialkyl-acyl-Verbindungen überhaupt Gültigkeit besitzt — hier nur von sehr beschränkter Anwendbarkeit; bei Diacetyl-bis-trimethylen-ferrocenen z. B. (Formel S. 1334, $R = \text{CH}_3\text{CO}$) liegt ja bei acht möglichen Isomeren nur in *einem Fall* (e) *keine* 1-Alkyl-3-acetyl-Verbindung vor.

Tatsächlich fand sich auch in den IR-Spektren aller höhersubstituierten Ferrocenyl-ketone, die in dieser Arbeit beschrieben sind (VII, IX, XVa und b, XX) eine Bande um 905 cm^{-1} .

Wesentlich aufschlußreicher für den Substitutionsgrad von höher substituierten Ferrocenen ist die Lage der Fe—H-Bande, die beim Ferrocen selbst um 3090 cm^{-1} liegt. Diese Bande nimmt bei zunehmender Substitution nicht nur in ihrer Intensität ab und verschwindet beim Dekaäthyl-ferrocen (I) ganz, sondern verschiebt sich auch in charakteristischer Weise nach kleineren Wellenzahlen und liegt bei oktasubstituierten Ferrocenen bei 3040 cm^{-1} . Wie aus der Tab. 2 hervorgeht, zeigen Verbindungen von gleichem Substitutionsgrad (etwa Tris-trimethylen-ferrocen XVI und Hexaäthyl-ferrocen) gute Übereinstimmung

¹³ NMR-Spektroskopie hätte wohl zur Lösung mancher stereochemischer Probleme beitragen können (vgl. z. B. ⁹), doch ist für uns zur Zeit eine routinemäßige Anwendung dieser Technik noch nicht möglich.

bezüglich der fraglichen Absorption, so daß in gewissem Ausmaß eine Abschätzung des Substitutionsgrades aus der Lage der Bande zwischen 3090 und 3040 cm^{-1} möglich sein dürfte.

Tabelle 2. Lage der aromatischen C—H-(Fc—H)-IR-Absorptionsbande bei substituierten Ferrocenen

Verbindung	Zahl der Substituenten	Absorption (cm^{-1})*
Ferrocen	0	3090
1,1'-Diäthyl-ferrocen	2	3085
1,1'-Trimethylen-ferrocen	2	3085
Trimethylen-formyl-ferrocen	3	3080
Tetraäthyl-ferrocen	4	3075
Bis-trimethylen-ferrocen (XI)	4	3075
Diäthyl-trimethylen-ferrocen	4	3075
Trimethylen-(α -ketotrimethylen)-ferrocen	4	3075
Bis-trimethylen-formyl-ferrocen (XII)	5	3070
Hexaäthyl-ferrocen	6	3065
Tris-trimethylen-ferrocen (XVI)	6	3065
Diäthyl-bis-trimethylen-ferrocen (X)	6	3065
Bis-trimethylen-(α -ketotrimethylen)-ferrocen (XV)	6	3060
Tris-trimethylen-formyl-ferrocen (XVII)	7	3050
Octaäthyl-ferrocen	8	3040
Tetrakis-trimethylen-ferrocen (XXI)	8	3040
Tris-trimethylen-(α -ketotrimethylen)-ferrocen (XX)	8	3040

* In den meisten Fällen wurden die IR-Spektren in Lösung (CCl_4) aufgenommen. Vergleichsmessungen zeigten, daß auch bei Festaufnahmen (KBr) die Lage der fraglichen Bande praktisch unverändert blieb.

Oxydationspotentiale

Die Messung der formalen Oxydationspotentiale E_0' sollte über die Unterschiede der Oxydierbarkeit substituiertes Ferrocene zu den entsprechenden Ferricinium-kationen Aufschluß geben. Dabei war besonders der Vergleich von Polyäthyl-ferrocenen mit den entsprechenden überbrückten Ferrocenen von Interesse. Wie allgemein bei alkylierten Ferrocenen war bei ersteren infolge des elektronenliefernden (induktiven) Effektes der Äthylgruppen im Vergleich mit Ferrocen mit zunehmender Substitution immer leichtere Oxydierbarkeit zu erwarten, während bei den überbrückten Trimethylen-ferrocenen eher das Gegenteil anzunehmen war, wofür folgende Überlegungen maßgebend waren:

Einerseits sollte die Abschirmung des Zentralatoms durch eine oder mehrere Brücken die Oxydation beeinflussen und andererseits könnte der induktive Effekt des Trimethylen-substituenten im stark polaren Reaktionsmilieu zu einer Grenzstruktur mit positiver Ladung am mittleren C-Atom der Kette führen; das kationische C-Atom würde dann in Wechselwirkung mit der Elektronenschale des Eisens treten, wie dies Hill und Richards¹⁴ für

¹⁴ E. A. Hill und J. H. Richards, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 3840, 4216 (1961).

Carbeniumionen des Typs $\text{Fc}-\text{C}^+$ postulieren. Tatsächlich zeigen auch Verbindungen wie die beiden Carbinole der Tab. 3, die bekanntlich sehr leicht Carbenium-kationen bilden, eine deutliche Erhöhung ihrer Oxydationspotentiale gegenüber Ferrocen, was nach der von uns verwendeten Vorzeichengebung geringere Oxydationsbereitschaft bedeutet.

Diese Erwartungen konnten durch Messung der formalen Oxydationspotentiale nach der Methode von *Mason* und *Rosenblum*¹⁵, die jedoch etwas modifiziert wurde (vgl. exper. Teil), bestätigt werden.

Tabelle 3. Formale Oxydationspotentiale E_0' von Ferrocenderivaten, gemessen gegen eine gesättigte Kalomelektrode

Ferrocenderivat	E_0' (mV)	Ferrocenderivat	E_0' (mV)
Ferrocen	270	1,1'-Bis-(α -hydroxyben- zyl)-ferrocen	360
1,1'-Diäthyl-ferrocen	165	Hydroxymethyl-ferrocen .	335
Tetraäthyl-ferrocen	115	α -Naphthyl-ferrocen	290
Hexaäthyl-ferrocen	40	α -Thenyl-ferrocen	240
Oktaäthyl-ferrocen	— 30	Diferrocenyl-methan	235
Dekaäthyl-ferrocen	— 50	Benzyl-ferrocen	230
1,1'-Trimethylen-ferrocen .	270(?)	1,1'-Dibenzyl-ferrocen . . .	220
		Monoalkyl-ferrocene	210—220
		1,1'-Dialkyl-ferrocene ...	165—180

Die Ermittlung der E_0' -Werte erfolgte durch potentiometrische Titration mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ gegen eine gesättigte Kalomelektrode. Aus der Bruttogleichung des Titrationsvorganges: $6 \text{FcR} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons 6 \text{FcR}^+ + 2 \text{Cr}^{3+} + 21 \text{H}_2\text{O}$ ergibt sich unter der Annahme, daß die Aktivitäten von H_3O^+ und H_2O konstant sind:

$$\frac{a_{\text{FcR}^+}^6}{a_{\text{FcR}}^6} = K \cdot \frac{a_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}}{a_{\text{Cr}^{3+}}^2}$$

Das Potential des Vorganges $\text{FcR} \rightleftharpoons \text{FcR}^+ + e^-$ ist daher in jedem Augenblick gleich dem Potential für den Übergang $\text{Cr(VI)} \rightleftharpoons \text{Cr(III)}$. Die Abhängigkeit des Potentials von der Aktivität wird durch die *Nernstsche* Gleichung wiedergegeben:

$$E = E_0' + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{FcR}^+}}{a_{\text{FcR}}}$$

Wenn $a_{\text{FcR}} = a_{\text{FcR}^+}$, d. i. nach Zusatz eines halben Äquivalentes der Cr(VI) -Lösung, wird $E = E_0'$. Das formale Oxydationspotential kann somit direkt aus dem Kurvenverlauf graphisch ermittelt werden (vgl. Abb. 2).

Wie aus der Tab. 3 hervorgeht, nehmen die E_0' -Werte in der Reihe der Polyäthyl-ferrocene bis zum Dekaaethyl-ferrocen (I) stetig ab. Das 1,1'-

¹⁵ *J. G. Mason* und *M. Rosenblum*, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 4206 (1960). Zur Bestimmung von Oxydationspotentialen von Ferrocenderivaten vgl. auch *S. P. Gubin* und *E. G. Perevalova*, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **143**, 1351 (1962).

Trimethylen-ferrocen wird bei der Titration teilweise irreversibel oxydiert, zeigt aber im Verlauf der Titrationskurve — ein typischer Kurvenverlauf einer potentiometrischen Titration ist in Abb. 2 wiedergegeben — einen deutlichen Sprung, woraus sich ein (allerdings nicht sehr verläÙlicher) Wert des formalen Oxydationspotentials von 270 mV berechnen läÙt. Das Bis-trimethylen-ferrocen (XI) wurde völlig irreversibel oxydiert, sodaÙ kein Wert für das Oxydationspotential angegeben werden kann. Die Oxydationspotentiale der übrigen in der Tab. 3 angeführten Ferrocenverbindungen entsprechen durchaus den Erwartungen.

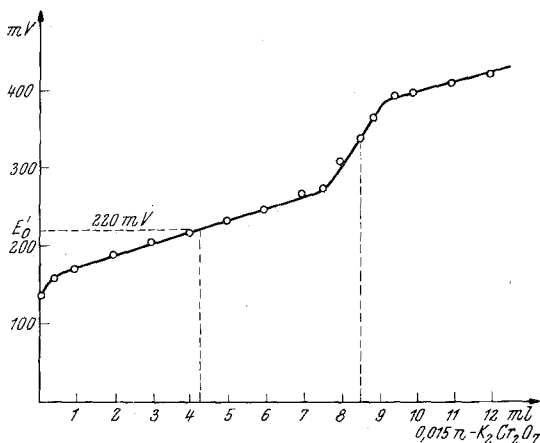


Abb. 2. Potentiometrische Titration von Äthyl-ferrocen. Gesättigte Kalomelelektrode als Bezugselektrode

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

Herrn Doz. Dr. J. Derkosch, Organisch-chemisches Institut, danken wir für die Aufnahme der IR-Spektren und Herrn Dr. A. Neckel, Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien, für Diskussionen im Zusammenhang mit den Oxydationspotentialen.

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

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 n-Butanol—Äthanol—

konz. wäßr. Ammoniak—Wasser (4:4:1:1) ausgeführt. Zur Durchführung der Dünnschichtchromatogramme vgl.⁸ Bei der Säulenchromatographie wurde durchwegs Aluminiumoxyd nach *Brockmann* verwendet.

Dekaäthyl-ferrocen (I)

Ausgehend vom 1,1'-Diäthyl-ferrocen, wurde I durch wiederholte *Friedel-Crafts*-Acetylierung und anschließende Reduktion mit $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$, die wie für Diacylferrocene beschrieben⁷ ausgeführt wurde, dargestellt. Die Acetylierung der jeweiligen Polyäthyl-ferrocene (insgesamt sechsmal, um maximale Substitution zu erreichen) führten wir wie folgt durch:

In eine Lösung von 13,3 g (0,1 Mol) AlCl_3 und 7,8 g (0,1 Mol) Acetylchlorid in 80 ml absol. CH_2Cl_2 wurden innerhalb 30 Min. 0,03 Mol des betreffenden Polyäthyl-ferrocens in 80 ml absol. CH_2Cl_2 unter Rühren getropft. Die Mischung wurde 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht, dann mit Eis zersetzt, die wäßr. Phase zweimal mit CH_2Cl_2 ausgeschüttelt; die vereinigten organ. Phasen wurden mit NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und im Vak. abdestilliert. Die Reinigung der rohen Reaktionsprodukte erfolgte durch Chromatographie an Al_2O_3 in Benzol.

Die Ausbeuten bei den einzelnen Acetylierungs- und Reduktions-schritten betragen 70—80% d. Th.

Das nach der letzten Reduktionsstufe erhaltene Produkt schmolz von 50—230°; es wurde durch Aufbreiten auf eine poröse Tonplatte und kurzes Erhitzen (5—10 Min.) auf 180—200° bei 10 Torr gereinigt und schmolz dann von 200—230° (ger. Zers.)

Dekaäthyl-ferrocen: $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{Fe}$. Ber. C 77,20, H 10,80, Fe 11,97.

Nonaäthyl-ferrocen: $\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{Fe}$. Ber. C 76,66, H 10,57, Fe 12,73.

Gef. C 76,92, H 10,57, Fe 12,35.

1,1'-Diäthyl-3(?)-(β -carbomethoxyäthyl)-ferrocen (III)

Behandlung der Propionsäure (II)¹ mit äther. Diazomethanlösung lieferte den Methylester III in 81% Ausb. Sdp._{0,05} 100—110°.

$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{FeO}_2$. Ber. C 65,83, H 7,37. Gef. C 65,77, H 7,50.

1,1'-Diäthyl-3(?)-(β -carbomethoxyäthyl)-3'(?)-formyl-ferrocen (IV)

Der Methylester III wurde nach der in der vorigen Mitt.¹ genauer beschriebenen Methode (a) formyliert. Die Reinigung des rohen Aldehydes erfolgte durch Chromatographie (Al_2O_3 -Benzol) und Destillation.

Sdp._{0,1} 150—160°. Ausb. 69% d. Th., rotes, viskoses Öl. Im IR-Spektrum bewiesen Banden bei 1737 und 1677 cm^{-1} das Vorliegen einer Ester- und einer Aldehydgruppe.

Das *Semicarbazon* schmolz von 87—91° (Äther—Petroläther).

$\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{FeN}_3\text{O}_3$. Ber. N 10,17. Gef. N 10,58.

1,1'-Diäthyl-3(?)-(β -carboxyäthyl)-3'(?)-(β -carboxyvinyl)-ferrocen (V)

1,4 g IV wurden in der früher (vgl. Methode b¹) beschriebenen Weise mit Malonsäure in Pyridin (unter Zusatz von etwas Piperidin) kondensiert. Dabei erhielt man 1,3 g (85% d. Th.) einer sauren Fraktion als rotes Öl, das laut Papierchromatogramm neben der gewünschten Acrylsäure V ($R_F = 0,53$)

noch etwas der entsprechenden ungesättigten Malonsäure ($R_F = 0,18$) enthielt.

1,1'-Diäthyl-ferrocen-3,3'(?)-bis-propionsäure (VI)

Die Hydrierung von V erfolgte in Äthanol unter Verwendung von Pd/C (10%) (vgl. Methode c, vorige Mitt.¹). Das Rohprodukt war wieder mit der entsprechenden Malonsäure ($R_F = 0,21$) verunreinigt, die aber nach Destillation (0,1 Torr, 200—220°) decarboxyliert war. Es lag dann nur mehr die reine Bis-propionsäure (VI) vor. $R_F = 0,55$.

$C_{20}H_{26}FeO_4$. Ber. Äqu.-Gew. 193. Gef. Äqu.-Gew. 191¹⁶.

1,1'-Diäthyl-3,3'(?)-(α -ketotrimethylen)-4(?)-(β -carboxyäthyl)-ferrocen (VII)

0,80 g VI wurden, wie früher (vorige Mitt.¹, Methode d) beschrieben, mit TFEA cyclisiert. Das Rohprodukt wurde zur Reinigung destilliert. Sdp. 0,2 200—220°, Ausb. 0,23 g (30% d. Th.). $R_F = 0,74$.

$C_{20}H_{24}FeO_3$. Ber. Äqu.-Gew. 368. Gef. Äqu.-Gew. 374.

1,1'-Diäthyl-3,3'(?)-trimethylen-4(?)-carboxyäthyl-ferrocen (VIII)

Hydrierung von VII in Eisessig mit PtO₂ als Katalysator (vgl. Methode e, vorige Mitt.¹) ergab VIII in praktisch quantitat. Ausb. als gelbes Öl vom Sdp._{0,05} 130—140°. $R_F = 0,74$.

$C_{20}H_{26}FeO_2$. Ber. Äqu.-Gew. 354. Gef. Äqu.-Gew. 360.

1,1'-Diäthyl-3,3'(?)-trimethylen-4,4'(?)-(α -ketotrimethylen)-ferrocen (IX)

Der Ringschluß von VIII erfolgte mit TFEA nach Methode d¹. Ausb. 50% d. Th. gelbes Öl, Sdp._{0,05} 130—140°. Das IR-Spektrum war mit der postulierten Struktur in vollem Einklang.

1,1'-Diäthyl-3,3'-4,4'(?)-bis-trimethylen-ferrocen (X)

Die Reduktion wurde sowohl katalytisch (PtO₂/Eisessig)¹ als auch mit LiAlH₄/AlCl₃⁷ ausgeführt. In beiden Fällen erhielt man ca. 80% d. Th. eines gelben Öls. Sdp._{0,1} 100—120°.

$C_{20}H_{26}Fe$. Ber. C 74,49, H 8,13. Gef. C 74,35, H 8,02.

1,1'-3,3'-Bis-trimethylen-formyl-ferrocen (XII)

5,2 g Bis-trimethylen-ferrocen (XI) wurden nach a)¹ formyliert. Chromatographie an Al₂O₃ in Benzol und Kristallisation aus Petroläther lieferte 4,65 g (81% d. Th.) reinen Aldehyd XII vom Schmp. 88—89°.

$C_{17}H_{18}FeO$. Ber. C 69,37, H 6,16. Gef. C 69,44, H 6,50.

1,1',3,3'-Bis-trimethylen-(β -carboxyvinyl)-ferrocen (XIII)

Knoevenagel-Kondensation von 1,5 g XII mit Malonsäure (nach b)¹ in Pyridin unter Zusatz von wenig Piperidin ergab nach 4stdg. Erhitzen am Wasserbad 1,65 g (96% d. Th.) der Acrylsäure XIII vom Schmp. 147—150° (Zers.), $R_F = 0,75$.

$C_{19}H_{20}FeO_2$. Ber. C 67,84, H 5,99. Gef. C 67,61, H 6,19.

¹⁶ Alle Äquivalentgewichte wurden durch potentiometrische Titration mit 0,02 n-NaOH bestimmt.

1,1',3,3'-Bis-trimethylen-(β-carboxyäthyl)-ferrocen (XIV)

Die Hydrierung von XIII wurde in Eisessig (PtO₂ als Katalysator) ausgeführt. Ausb. 83% d. Th., Schmp. 85—90° (Äthanol—Wasser). $R_F = 0,76$.

C₁₉H₂₂FeO₂. Ber. C 67,43, H 6,55. Gef. C 67,12, H 6,59.

1,1',3,3'-Bis-trimethylen-(α-ketotrimethylen)-ferrocen (XV)

1,35 g rohes XIV haben wir mit TFEA nach d)¹ cyclisiert. Das rohe Keton konnte durch Chromatographie an Al₂O₃ in Benzol in zwei kristallisierte Fraktionen aufgetrennt werden: a) 0,75 g (58% d. Th.), Schmp. 159 bis 160° (Benzol—Petroläther); b) 0,17 g (13% d. Th.), Schmp. 185—188° (Benzol—Petroläther). Dünnschichtchromatogramme vgl. Abb. 1.

C₁₉H₂₀FeO. Ber. C 71,22, H 6,29. Gef. a) C 70,79, H 6,60; b) C 70,91, H 6,20.

Tris-trimethylen-ferrocen (XVI)

Reduktion der beiden Ketone XV a bzw. b mit LiAlH₄/AlCl₃⁷ ergab in 80 bzw. 87% Ausb. die beiden isomeren Tris-trimethylen-ferrocene XVI a bzw. b. Die Reinigung erfolgte nach Chromatographie (Al₂O₃-Benzol) durch Kristallisation (Methanol) und Sublimation (0,1 Torr, 130—140°). XVI a: Schmp. 156—160°, XVI b: Schmp. 150—155°. Misch-Schmp. 115—150°. Dünnschichtchromatogramme vgl. Abb. 1.

C₁₉H₂₂Fe. Ber. C 74,48, H 7,24. Gef. a) C 74,71, H 7,53. b) C 74,34, H 7,10.

Tris-trimethylen-formyl-ferrocen (XVII)

Vilsmeier-Formylierung von 0,7 g XVI a ergab in der beschriebenen Weise (Methode a, vorige Mitt.¹) den Aldehyd XVII, der nach Chromatographie an Al₂O₃, präparativer Dünnschichtchromatographie (Kieselgel-G, Benzol) und Umkristallisieren aus Petroläther von 109—113° schmolz. Ausb. 0,4 g (52% d. Th.).

C₂₀H₂₂FeO. Ber. C 71,83, H 6,63. Gef. C 71,11, H 6,31.

Das Semicarbazon schmolz von 192—194° (Benzol—Petroläther).

C₂₁H₂₅FeN₃O. Ber. N 10,74. Gef. N 10,30.

Tris-trimethylen-(β-carboxyvinyl)-ferrocen (XVIII)

0,36 g XVII haben wir mit Malonsäure nach Knoevenagel kondensiert (vgl. Methode b¹). Das Rohprodukt enthielt noch etwas der entsprechenden ungesättigten Malonsäure ($R_F = 0,46$), die jedoch durch Erhitzen in siedendem Xylol decarboxyliert werden konnte. Ausb. 0,37 g (91% d. Th.). Schmp. 150 bis 160° (Zers.). $R_F = 0,74$.

C₂₂H₂₄FeO₂. Ber. Äqu.-Gew. 376. Gef. Äqu.-Gew. 375.

Tris-trimethylen-(β-carboxyäthyl)-ferrocen (XIX)

Hydrierung der Acrylsäure XVIII (PtO₂/Eisessig) lieferte in 85% Ausb. die Propionsäure vom Schmp. 160° (Zers.). $R_F = 0,74$.

C₂₂H₂₆FeO₂. Ber. Äqu.-Gew. 378. Gef. Äqu.-Gew. 380.

Tris-trimethylen-(α-ketotrimethylen)-ferrocen (XX)

0,28 g XIX wurden in der früher beschriebenen Weise (vgl. vorige Mitt.¹, Methode d) mit TFEA cyclisiert. Durch Chromatographie an Al₂O₃ in Benzol

konnten 20 mg (7% d. Th.) einer kristallinen Substanz (Schmp. 180°) isoliert werden. Dünnschichtchrom. vgl. Abb. 1. Das IR-Spektrum war in vollem Einklang mit der Struktur.

$C_{22}H_{24}FeO$. Ber. C 73,30, H 6,71. Gef. C 73,19, H 6,65.

Tetrakis-trimethylen-ferrocen (XXI)

Die Reduktion des cyclischen Ketons XX erfolgte mit $LiAlH_4/AlCl_3$ in THF⁷ (vgl. auch e)¹. Chromatographie an Al_2O_3 (Petroläther) und präparative Dünnschichtchromatographie (vgl. Abb. 1) lieferten 4 mg des gut kristallisierenden vierfach überbrückten Ferrocens vom Schmp. 159—162° (Zum IR-Spektrum vgl. Tab. 2).

$C_{22}H_{26}Fe$. Ber. C 76,26, H 7,56. Gef. C 76,05, H 7,40.

Bestimmung der formalen Oxydationspotentiale

Etwa $5 \cdot 10^{-5}$ Mol des betreffenden Ferrocenderivates wurden in 2 ml Aceton gelöst und nacheinander mit 33 ml Eisessig und 15 ml dest. Wasser versetzt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden vorher durch Destillation über $KMnO_4$ (Aceton) bzw. CrO_3 (Eisessig) gereinigt. Die angegebene Mischung erwies sich besonders bei höher substituierten Ferrocenen dem von *Mason* und *Rosenblum*¹⁵ verwendeten Perchlorsäure—Essigsäure-Gemisch überlegen, da unerwünschte Oxydation vermieden wird.

Die Titration wurde in N_2 -Atmosphäre bei 20° unter Verwendung eines Potentiometers (Typ PHM 22 n der Fa. Radiometer, Kopenhagen) und einer gesättigten Kalomelektrode als Bezugs elektrode mit 0,015 n $K_2Cr_2O_7$ -Lösung (Eisessig—Wasser 3:1) ausgeführt.