

# Synthese und Reaktionen von Ferrocenoyl-acetaldehyd und Ferrocenyl-( $\beta$ -chlorvinyl)-k $\ddot{e}$ ton

17. Mitt. über Ferrocenderivate<sup>1</sup>

Von

K. Schlögl und H. Egger

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 20. September 1963)

Kondensation von Acetylferrocen mit Äthylformiat liefert Ferrocenoyl-acetaldehyd (I), der zum Ferrocenyl-( $\beta$ -chlorvinyl)-keton (II) chloriert werden kann. Die Reaktionsfreudigkeit beider Verbindungen konnte zur Darstellung neuer Ferrocenderivate ausgenützt werden: Davon seien die Umsetzungen mit Alkoholen (*Fc*-Ketoacetale), mit Hydrazin (*Fc*-Pyrazol) oder Harnstoff (*Fc*-Pyrimidon), die Dehydrochlorierung von II (*Fc*-äthinyll-keton) und die Trimerisierung von I genannt, die zum sym. Tris-ferrocenoyl-benzol führt. Über die Ketoacetale ist  $\beta$ -Ferrocenyl-naphthalin zugänglich, das — ebenso wie das  $\alpha$ -Isomere — auch durch Umsetzung von Ferrocen mit diazot. Naphthylamin erhalten werden kann.

Auch Diacetylferrocen läßt sich zu einer Bis-( $\beta$ -dicarbonyl)-verbindung (XIII) kondensieren, die mit Hydrazin 1,1'-Bis-pyrazolyl-ferrocen liefert.

Die vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten von  $\beta$ -Chlorvinyl-ketonen (R—COCH=CHCl) mit ihren drei in unmittelbarer Nachbarschaft befindlichen funktionellen Gruppen machen diese Verbindungen zu präparativ wertvollen Ausgangsprodukten für die Synthese vieler Verbindungen, die auf anderen Wegen nur schwer zugänglich sind<sup>2</sup>. Dabei nehmen besonders Ringschlußreaktionen einen wichtigen Platz ein.

<sup>1</sup> 16. Mitt.: K. Schlögl und M. Fried, Mh. Chem. **94**, 537 (1963).

<sup>2</sup> Siehe z. B.: N. K. Kotschetkow, Prakt. Chem. **12**, 236 (1961) (Sammelreferat mit 32 Lit.-Zitaten); Chem. Abstr. **55**, 25745 g (1961). — N. K. Kotschetkow, L. I. Kudryaschow und B. P. Gottikh, Tetrahedron [London] **12**, 63 (1961). — N. K. Kotschetkow und V. F. Belyaev, Zhur. Obshechi Khim. **30**, 1495 (1960); Chem. Abstr. **55**, 1519c (1961).

Diese synthetischen Möglichkeiten veranlaßten uns — auch im Zusammenhang mit Arbeiten über Ferrocenyl-polyene<sup>3</sup> —, die Synthese und Umsetzungen entsprechender Ferrocenderivate eingehender zu untersuchen.

### Synthese

Von den zwei zur Darstellung von  $\beta$ -Chlorvinyl-ketonen üblichen Synthesewegen, nämlich (1) Addition von Säurechloriden an Acetylen in Gegenwart von  $\text{AlCl}_3$ <sup>4</sup> und (2) Chlorierung von Aroyl-acetaldehyden, die ihrerseits durch Kondensation von Arylmethylketonen mit Ameisensäureestern in Gegenwart starker Basen gut zugänglich sind<sup>5</sup>, wählten wir zunächst Weg (2) im Hinblick auf die guten Ergebnisse bei der Darstellung der Phenylverbindung<sup>5</sup>.

Die Kondensation von Acetylferrocen mit Ameisensäureäthylester verlief in absol. Benzol in Gegenwart von fein verteiltem Natrium schon bei Zimmertemp. in guten Ausbeuten. (Zur Claisen-Kondensation von Acetyl- und Diacetyl-ferrocen vgl.<sup>6</sup>)

Aus dem isolierbaren Na-Salz (der Enolform) läßt sich mit verd. Säuren der freie kristalline Ferrocenoyl-acetaldehyd gewinnen, der im Gegensatz zu den analogen (flüssigen) Verbindungen des Benzols und Thiophens längere Zeit unzersetzt haltbar ist. Auf Grund des IR-Spektrums (KBr), das eine breite, intensive und bis auf  $1610\text{ cm}^{-1}$  verschobene Carbonylbande aufweist, liegt die Verbindung überwiegend in der Enolform vor<sup>7</sup>, die gemäß I wahrscheinlich durch intramolekulare Wasserstoffbrücken stabilisiert ist. Die Fähigkeit zur Ausbildung starker Chelatkomplexe ist wohl auch der Grund dafür, daß I zu den wenigen Ferrocenderivaten zählt, die sich weder an Aluminiumoxid noch an Kieselgel-G (Dünnschichtchromatographie, DC<sup>8</sup>) chromatographieren lassen, da es irreversibel adsorbiert wird.

Für die Chlorierung von I zum Ferrocenyl-chlorvinylketon (II) erwies sich im vorliegenden Fall  $\text{PCl}_3$  in  $\text{CCl}_4$  am geeignetsten, da das üblicherweise<sup>5</sup> verwendete  $\text{SOCl}_2$  zu starker Verharzung führt. Dabei erhält man II in Form purpurroter Nadeln in ca. 50proz. Ausbeute (Gesamtausbeute, bezogen auf Acetylferrocen: 35%).

<sup>3</sup> K. Schlögl und H. Egger, *Angew. Chem.*, **75**, 1123 (1963).

<sup>4</sup> Vgl. z. B.: *Org. Syntheses*, Coll. Vol. IV, 189 (1963).

<sup>5</sup> L. Panizzi, *Gazz. chim. ital.* **77**, 549 (1947). — A. N. Nesmejanow, N. K. Kotschetkow und M. I. Rybinskaya, *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk* **1954**, 741; *Chem. Abstr.* **49**, 10838 f (1955).

<sup>6</sup> C. R. Hauser und J. K. Lindsay, *J. Org. Chem.* **22**, 482 (1957). — V. Weinmayr, *Naturwiss.* **45**, 311 (1958). — C. E. Cain, T. A. Mashburn, jr. und C. R. Hauser, *J. Org. Chem.* **26**; 1030 (1961).

<sup>7</sup> Vgl. z. B.: R. S. Rasmussen, D. D. Tunnicliff und R. B. Brattain, *J. Amer. chem. Soc.* **71**, 1068 (1949).

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

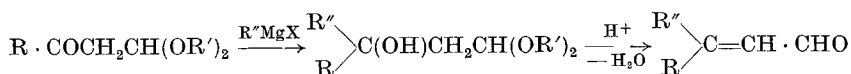
Die weiteren Umsetzungen von I (und II) sind in der Formelübersicht auf S. 1058 zusammengestellt.

Trotz der glatt verlaufenden Synthese auf Weg (2) versuchten wir, II auch gemäß (1) durch Addition von Ferrocenoylchlorid an Acetylen in Gegenwart von  $\text{AlCl}_3$  darzustellen. Auch unter mehrfach variierten Versuchsbedingungen (Temperaturen 0—60°, Methylen- bzw. Äthylchlorid als Lösungsmittel, Reaktionsdauer bis zu 6 Stdn.) konnte jedoch in den Reaktionsgemischen kein Chlorvinylketon II nachgewiesen werden (*DC!*).

### Reaktionen (vgl. Formelübersicht auf S. 1058)

Charakteristisch für  $\beta$ -Chlorvinyl-ketone ist die Umsetzung mit alkoholischem KOH, die zu entsprechenden  $\beta$ -Ketoacetalen führt<sup>5, 9</sup>. In unserem Fall erhielten wir in glatter Reaktion die Methyl- und Äthylacetale (III,  $\text{R} = \text{CH}_3$  bzw.  $\text{C}_2\text{H}_5$ ), die andererseits auch direkt aus I durch Acetalisierung zugänglich sind.

Von  $\beta$ -Ketoacetalen führt ein allgemeiner Weg zu  $\beta$ -substituierten ungesättigten Aldehyden<sup>10</sup>:



Bei den Ferrocenderivaten III ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ) ist aber bereits die erste Stufe dieser Reaktionsfolge mit erheblichen Komplikationen verbunden: Die Addition der Grignard- (oder besser Li-) Verbindung an die zum Ferrocenylrest konjugierte (also inaktivierte) CO-Gruppe verläuft nämlich nur unter verschärften Bedingungen mit merklicher Geschwindigkeit (*THF* als Lösungsmittel, Temp. bis 60°), wobei aber Neben- und Folgeprodukte auftreten (*DC!*), die sehr schwer trennbar sind. Immerhin gelang im Fall der Addition von Phenyl-Li der IR-spektroskopische Nachweis des erwarteten Hydroxyacetals als Primärprodukt. Präparativ ist also dieser Weg zu den interessanten ungesättigten Aldehyden (vgl. <sup>3</sup>) nicht gangbar.

Eine über analoge Zwischenstufen verlaufende Reaktion, nämlich die Synthese von  $\beta$ -substituierten Naphthalinen<sup>11</sup>, konnte jedoch — wenn auch nur in sehr mäßigen Ausbeuten — realisiert werden. Umsetzung von III mit Benzyl—MgCl und Behandlung des rohen Reaktionsgemisches mit Polyphosphorsäure (Dehydratisierung, Hydrolyse und Cyclisierung in einer Stufe) gibt nach sorgfältiger dünnschichtchromatographischer Trennung in ca. 2% Gesamtausbeute  $\beta$ -Ferrocenyl-naphthalin (IV), das in jeder Hinsicht mit einem durch *Gomberg—Bachmann*-Reaktion aus Ferrocen und diazotiertem  $\beta$ -Naphthylamin bereiteten Produkt<sup>12</sup> identisch

<sup>9</sup> Organic Syntheses, Coll. Vol. IV, 558 (1963).

<sup>10</sup> C. C. Price und J. A. Pappalardo, J. Amer. chem. Soc. **72**, 2613 (1950).

<sup>11</sup> N. K. Kotschetkow, E. J. Nifantjew und A. N. Nesmejanow, Dokl. Akad. Nauk SSSR **104**, 422 (1955); Chem. Abstr. **50**, 11999 g (1956).

<sup>12</sup> H. Pelousek, Dissertat. Univ. Wien 1961.

war. Zum Vergleich wurde mit  $\alpha$ -Naphthylamin auch das  $\alpha$ -Isomere (V) dargestellt.

Mit Anilin als nucleophilem Reagens entsteht aus dem Chlorvinylketon II das ungesättigte Amin VI. Im Gegensatz zu Vinylhalogeniden ist also das Chloratom in II reaktionsfähig: II verhält sich als vinyloges Säurechlorid.

So gelingt mit  $\beta$ -Chlorvinylketonen auch die *Friedel-Crafts*-Reaktion, wenn auch nur mit reaktionsfähigen Aromaten unter etwas energiereicheren Bedingungen<sup>13</sup>. Demgemäß konnte II mit Mesitylen in Gegenwart von  $\text{AlCl}_3$  zum ungesättigten Keton VII umgesetzt werden, dessen Struktur durch die Synthese aus 2,4,6-Trimethyl-zimtsäurechlorid und Ferrocen gesichert wurde.

Weitere Umsetzungen von II umfaßten die Dehydrohalogenierung mit  $\text{NaNH}_2$  in fl. Ammoniak, die zum bereits bekannten<sup>14</sup> Ferrocenyl-äthynylketon (VIII) führte, die Reaktion mit Hydrazin, die 3-Ferrocenyl-pyrazol (IX) ergab, welches ebenfalls schon früher aus VIII erhalten worden war<sup>14</sup>, und die katalytische Hydrierung (Pd/C in Essigester), bei der Propionylferrocen entstand.

Manche der erwähnten Reaktionen, wie etwa die schon oben erwähnte Darstellung der Ketoacetale (III) oder des Pyrazols IX, erfordern nicht den Umweg über das Vinylketon (II), sondern können mit dem in *einer* Stufe aus Acetylferrocen gut zugänglichen Ketoaldehyd I selbst ausgeführt werden.

Zusätzlich bietet I auch noch synthetische Möglichkeiten, die dem Vinylketon II versagt sind:

Umsetzung von I mit Harnstoff<sup>15</sup> liefert ein 4-Ferrocenyl-pyrimidon (X), dessen Struktur vor allem durch spektroskopische Vergleiche sichergestellt wurde (vgl. Experim. Teil).

In Analogie zu anderen Ketoaldehyden<sup>16</sup> gelingt eine Trimerisierung zum 1,3,5-Triferrocenoyl-benzol (XI) durch Lösen des Na-Enolates von I in Eisessig. XI kann mit  $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$  glatt zum „Kohlenwasserstoff“ XII reduziert werden. Die Strukturen der beiden interessanten Verbindungen stehen in bestem Einklang mit Analysen und IR-Spektren. So liegt z. B. die CO-Absorption von XI praktisch bei derselben Wellenzahl ( $1637\text{ cm}^{-1}$ ) wie die des Benzoylferrocens.

<sup>13</sup> A. N. Nesmeyanow, M. I. Rybinskaya und N. K. Kotschetkow, Izvest. Akad. Nauk SSSR, 1956, 1197; Chem. Abstr. 51, 57261 (1957).

<sup>14</sup> K. Schlögl und A. Mohar, Mh. Chem. 93, 861 (1962).

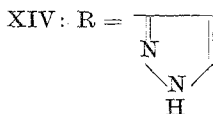
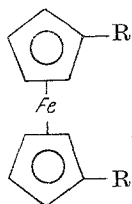
<sup>15</sup> Vgl. z. B.: W. Franke, R. Kraft und K. Kosswig in: Neuere Meth. präpar. Org. Chem. II, 1. Weinheim/Bergstr. 1960.

<sup>16</sup> H. Fischer und E. Fink, Z. physiol. Chem. 280, 123 (1944). — C. Kelber und A. Schwarz, Ber. dtsch. chem. Ges. 45, 2484 (1912). — L. Claisen, Ann. Chem. 281, 307 (1894).



## Esterkondensation mit Diacetyl-ferrocen

Schließlich ließ sich auch Diacetyl-ferrocen mit Äthylformiat in Gegenwart von Na-Sand bei erhöhter Temperatur in ausgezeichneten Ausbeuten zum Di-Na-Salz des Bis-(ketoaldehydes) (XIII) umsetzen. Dieser läßt sich allerdings aus dem Na-Salz auch unter schonendsten Bedingungen nicht mehr in reiner Form isolieren, sondern verharzt sehr rasch, was bei 4 Carbonylfunktionen im gleichen Molekül nicht überraschend ist. Bei sofortigem Umsatz mit Hydrazin konnte jedoch das erwartete 1,1'-Bis-pyrazolyl-ferrocen (XIV) erhalten werden, dessen Struktur durch Analyse und Vergleich des IR-Spektrums mit dem des entsprechenden Monosubstitutionsprodukts (IX) gesichert wurde.



Für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten sind wir der Regierung der Vereinigten Staaten und für die kostenlose Überlassung von Ferrocen der Ethyl-Corporation, Detroit, USA, zu großem Dank verpflichtet.

Die Aufnahme der IR-Spektren verdanken wir Herrn Doz. Dr. *J. Derkosch*. Die Mikroanalysen wurden teils von Herrn *H. Bieler* im Org.-Chem. Institut, teils im Mikrolaboratorium Dr. *J. Zak*, Physikal.-Chem. Institut, beide Universität Wien, 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. Bei der Säulenchromatographie wurde Aluminiumoxid, stand. nach *Brockmann*, bei der *DC* Kieselgel-G verwendet.

*Ferrocenoyl-acetaldehyd (I)*

Zu 1,0 g (0,044 gAtom) unter absol. Toluol dispergiertem Na in 40 ml absol. Benzol wurden 4,0 g (0,054 Mol) absol. Äthylformiat zugegeben und hierauf unter Rühren (ohne Kühlung) eine Lösung von 9,2 g (0,04 Mol) Acetylferrocen in möglichst wenig absol. Benzol zugetropft. Unter Selbsterwärmung tritt bald Reaktion ein, ein hellorangefarbiger Niederschlag fällt aus, und die Masse wird breiig. Nach 4stdg. Rühren bei Zimmertemp. wird das *Na-Enolat* abgesaugt (Glasfritte), gründlich mit absol. Benzol und Äther gewaschen und schließlich im Exsiccator getrocknet. Ausb. 8,6 g (77% d. Th.).

Zur *Hydrolyse* dieses Na-Salzes wurden 5,0 g davon in kleinen Portionen unter Eiskühlung und Umschütteln in 150 ml 10proz.  $H_2SO_4$ , die mit Äther überschichtet war, eingetragen. Der Äther wurde mehrmals abdekantiert, sofort mit  $NaHCO_3$ -Lösung entsäuert und durch frischen ersetzt. Die vereinigten Ätherextrakte haben wir nach Trocknen über  $CaCl_2$  im Vak. abgedampft: 4,2 g (91% d. Th.) dunkelroter kristalliner Rückstand (I). Für die weiteren Umsetzungen war der Ferrocenoyl-acetaldehyd in dieser Form rein genug. Für Analyse und IR-Spektrum wurde er aus Petroläther mehrfach umkristallisiert. Schmp. 89—92°.

$C_{13}H_{12}FeO_2$ . Ber. C 60,96, H 4,73. Gef. C 61,36, H 4,93.

#### *Ferrocenyl-( $\beta$ -chlorvinyl)-keton (II)*

Zu einer Lösung von 3,64 g (0,0142 Mol) Keto-aldehyd I in  $CCl_4$  (80 ml) wurde unter Rühren in einer  $N_2$ -Atmosphäre bei 55—60°  $PCl_3$  (1,4 ml; 0,016 Mol) zugetropft und die Mischung noch 30 Min. weitergerührt. Hierauf wurde in Wasser gegossen, gut geschüttelt und eine Stde. stehen gelassen. Extraktion mit  $CH_2Cl_2$ , Waschen mit  $NaHCO_3$ -Lösung, Trocknen über  $MgSO_4$ , Abdampfen und Auskochen des Rückstandes mit Petroläther (Trennung von Harz) lieferte nach Einengen der Petroläther-Lösung 1,80 g (46% d. Th.) II. Schmp. 92—93° (Petroläther). Sdp.<sub>0,4</sub> 120—140° (teilw. Zers.).

IR: CO und C=C konj. 1640 bzw. 1572  $cm^{-1}$ ; *trans*-C=C—H 942  $cm^{-1}$  (KBr).

$C_{13}H_{11}ClFeO$ . Ger. C 56,87, H 4,02, Cl 12,92.

Bef. C 57,08, H 4,23, Cl 13,15.

#### *Ferrocenoyl-acetaldehyd-acetale*

a) *aus II*: Eine auf —10° gekühlte Lösung von 0,15 g II in 5 ml Methanol versetzten wir mit 5 ml einer 10proz. methanol. KOH-Lösung. Nach 18stdg. Stehen bei 0° hatte sich KCl abgeschieden, und die rote Lösung war orange geworden. Abdampfen der Mischung im Vak., Aufnehmen in Wasser, Extrahieren mit Äther, Waschen mit Wasser, Trocknen über  $CaCl_2$  und Umkristallisieren des Abdampfrückstandes aus Petroläther ergab III (R =  $CH_3$ ), orangefarbige Nadeln vom Schmp. 57—58°. Ausb. 90% d. Th.

$C_{15}H_{18}FeO_3$ . Ber. C 59,63, H 6,00. Gef. C 59,19, H 6,21.

b) *aus I*: 2,0 g Keto-aldehyd I wurden in 40 ml Methanol gelöst, etwa 50 mg p-Toluolsulfochlorid zugesetzt und 1 Stde. am Wasserbad erhitzt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit Petroläther ausgekocht, die Lösung eingengt, worauf beim Abkühlen 1,8 g (76% d. Th.) *Dimethylacetal* (III, R =  $CH_3$ ) auskristallisierten, das in jeder Hinsicht mit dem aus II erhaltenen Produkt identisch war.

Analog läßt sich mit Äthanol das *Diäthyl-acetal III* (R =  $C_2H_5$ ) darstellen. Schmp. 51—54° (Petroläther), Sdp.<sub>0,5</sub> 130—150°.

$C_{17}H_{22}FeO_3$ . Ber. C 61,83, H 6,72. Gef. C 61,62, H 6,95.

#### *$\beta$ -Ferrocenyl-naphthalin (IV)*

a) *aus II*: Zu einer Grignardlösung aus 0,4 g Benzylchlorid (0,0032 Mol) und 0,1 g Mg in absol. THF wurde eine Lösung von 0,45 g III (R =  $CH_3$ ) (0,0015 Mol) in 10 ml THF zugetropft und dann die Mischung noch 15 Min. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wurde mit gesätt.  $NH_4Cl$ -Lösung zersetzt, mit Äther extrahiert und über  $MgSO_4$  getrocknet. Der Abdampfrückstand wurde mit 10 g Polyphosphorsäure (Auflösen von  $P_2O_5$

in sirupöser Phosphorsäure in der Wärme bis zur Sättigung) 4 Stdn. bei Zimmertemp. und dann noch 2 Stdn. bei 50—60° gerührt. Hierauf haben wir die tiefblaue Lösung in kaltes Wasser gegossen, wieder mit Äther extrahiert, neutral gewaschen, über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet und abgedampft. Aus dem Rückstand ließen sich durch präparative *DC* (Hexan) aus einer langsam wandernden gelben Zone 9 mg (2% d. Th.) des gewünschten  $\beta$ -Ferrocenyl-naphthalins isolieren. Schmp. (Petroläther) 137—142°.

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{Fe}$ . Ber. C 76,92, H 5,12. Gef. C 77,10, H 5,40.

*b) aus  $\beta$ -Naphthylamin und Ferrocen*<sup>12</sup>: 11,5 g (0,08 Mol)  $\beta$ -Naphthylamin wurden in 50 ml verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:2) wie üblich diazotiert und zur Suspension möglichst rasch 8,0 g (0,043 Mol) Ferrocen, gelöst in 350 ml Eisessig, zugesetzt. Nach 18 Stdn. bei Zimmertemp. wurde mit 1 l Wasser verdünnt und mit Äther erschöpfend ausgeschüttelt. Nach Trocknen, Abdampfen und Chromatographie des Rückstandes ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Benzol) erhielt man 2,4 g (18% d. Th.) gelbe Kristalle vom Schmp. 144—145° (Petroläther). Misch-Schmp. mit dem unter a) beschriebenen Produkt (IV) 138—143°. Die beiden Produkte waren auch im *DC* identisch.

Das  $\alpha$ -Ferrocenyl-naphthalin (V) ließ sich analog dem  $\beta$ -Isomeren aus  $\alpha$ -Naphthylamin und Ferrocen in 50proz. Ausb. gewinnen<sup>12</sup>. Schmp. 93—95°.

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{Fe}$ . Ber. C 76,92, H 5,12. Gef. C 77,30, H 5,31.

#### *N*-( $\beta$ -FerrocenoylvinyI)-anilin (VI)

Eine Mischung von 0,2 g II und 0,5 g frisch destill. Anilin wurde 1 Stde. am Wasserbad erhitzt. Aufnehmen in Äther, Waschen mit 2*n* HCl, Wasser und  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung lieferte orangefarbige Kristalle. Schmp. (Benzol—Petroläther) 138—140°. Ausb. 60% d. Th.

$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{FeNO}$ . Ber. N 4,23. Gef. N 4,50.

#### *Ferrocenyl*-(2,4,6-trimethyl-styryl)-keton (VII)

*a) aus II*: 0,20 g II in 10 ml absol.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurden mit 0,2 g  $\text{AlCl}_3$  und 0,2 ml Mesitylen einige Min. gerührt. Hierauf wurde die Mischung mit HCl-Gas gesättigt und über Nacht im verschlossenen Kolben aufbewahrt. Übliche Aufarbeitung und Reinigung mittels *DC* (Benzol) ergab 0,11 g (43% d. Th.) VII. Schmp. (Benzol—Petroläther) 151—153°.

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{FeO}$ . Ber. C 73,75, H 6,19. Gef. C 74,13, H 6,46.

*b) aus Ferrocen und 2,4,6-Trimethyl-zimtsäurechlorid*: 0,8 g Trimethylzimtsäure<sup>17</sup> wurden durch 1stdg. Erhitzen mit 2 ml  $\text{PCl}_3$  am Wasserbad in das Säurechlorid übergeführt. Nach Abdampfen des überschüssigen  $\text{PCl}_3$  (Vak.) haben wir den Rückstand in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen und zu einer Lösung von 0,7 g Ferrocen in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  unter Rühren und gleichzeitiger Zugabe von 1 g  $\text{AlCl}_3$  zugetropft. Die Aufarbeitung erfolgte nach 1stdg. Reaktionsdauer (Zimmertemp.) in üblicher Weise. Reinigung durch präparative *DC* (Benzol—Äthanol, 30:1) und Kristallisation aus Benzol—Petroläther ergab ein Produkt, das mit dem oben (a) beschriebenen VII in jeder Hinsicht identisch war. Ausb. 0,2 g (15% d. Th., bezogen auf Ferrocen).

<sup>17</sup> G. Lock und E. Bayer, Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 1064 (1939).



*Hydrierung* von VII in Essigester mit Pd/C (10%) als Katalysator lieferte die gesättigte Verbindung: *Ferrocenyl-(2,4,6-trimethyl-phenäthyl)-keton* vom Schmp. 113° (Petroläther).

$C_{22}H_{24}FeO$ . Ber. C 73,33, H 6,72. Gef. C 73,05, H 6,68.

#### *Ferrocenyl-äthinyll-keton (VIII)*

Eine Lösung von 0,2 g II in 10 ml absol. Äther wurde zu einer in üblicher Weise aus 1 g Na in 80 ml flüss.  $NH_3$  bereiteten Lösung von  $NaNH_2$  zugepft, dann 1 Stde. weitergerührt, 5 g  $NH_4Cl$  zugesetzt, das überschüssige  $NH_3$  abgedampft und der Rückstand mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Waschen mit 2*n*  $H_2SO_4$ ,  $H_2O$  und  $NaHCO_3$ -Lösung, Trocknen über  $Na_2SO_4$ , Abdampfen und Chromatographie des Rückstandes an  $Al_2O_3$  (Benzol—Äther, 3:1) lieferte in 50proz. Ausb. rote Kristalle vom Schmp. 77—80° (Petroläther). Identisch mit dem früher<sup>14</sup> beschriebenen Produkt (Misch-Schmp., DC).

#### *3-Ferrocenyl-pyrazol (IX)*

a) *aus II*: 0,2 g II wurden mit 0,5 g Hydrazinhydrat 30 Min. am Wasserbad erhitzt. Nach Verdünnen mit Wasser, Extrahieren mit  $CH_2Cl_2$  und Chromatographie an  $Al_2O_3$  (Benzol mit steigenden Mengen Äther) erhielt man 0,15 g (82% d. Th.) IX vom Schmp. 148—150°. Identisch mit dem früher<sup>14</sup> beschriebenen Produkt (Misch-Schmp., DC).

b) *aus I*: Die Umsetzung von I mit Hydrazinsulfat erfolgte analog der früher beschriebenen<sup>14</sup> Reaktion von VIII. Ausb. 80% d. Th.

#### *4-Ferrocenyl-2-pyrimidon (X)*

Eine Mischung von 0,1 g I, 5 ml Äthanol, 0,3 g Harnstoff und 0,3 ml konz. HCl haben wir 18 Stdn. bei Zimmertemp. aufbewahrt. Es wurde mit Wasser verdünnt, mit KOH alkalisch gemacht und mehrfach mit Äther ausgeschüttelt. Der Ätherextrakt wurde nach Waschen mit Wasser und Trocknen über  $MgSO_4$  abgedampft und der Rückstand aus Benzol unter Zusatz von wenig Äthanol umkristallisiert. Schmp. 212—213° (ab 130° allmählich Dunkelfärbung). Laut Analyse und IR-Spektrum enthält die Verbindung 1 Mol Kristalläthanol.

Die IR- und UV-Spektren stehen in bestem Einklang mit der postulierten Struktur<sup>18, 19</sup>: 3300  $cm^{-1}$  (OH), 3160  $cm^{-1}$  (NH), 1620  $cm^{-1}$  (Lactamform);  $\lambda_{max}$  307  $m\mu$  ( $\log \epsilon_{max}$  4,27; in Methanol).

$C_{14}H_{12}FeN_2O \cdot C_2H_6O$ . Ber. C 58,91, H 5,56, N 8,59.  
Gef. C 59,39, H 5,00, N 8,53.

#### *1,3,5-Triferrocenoyll-benzol (XI)*

Eine Lösung von 0,35 g Na-Salz von I in 3 ml Eisessig schied beim längeren Stehen (18 Stdn., Zimmertemp.) dunkelrote Kristalle ab, die abgesaugt, gut mit Äther gewaschen und aus Benzol umkristallisiert wurden. Zers. ab 250°. Ausb. 0,17 g (57% d. Th.).

$C_{39}H_{30}Fe_3O_3$ . Ber. C 65,60, H 4,23. Gef. C 65,17, H 4,41.

<sup>18</sup> L. N. Short und H. W. Thompson, J. Chem. Soc. [London] 1952, 168.

<sup>19</sup> J. R. Marshall und J. Walker, J. Chem. Soc. [London] 1951, 1004. — M. P. V. Boarland und J. F. W. McOmie, J. Chem. Soc. [London] 1952, 3716.

*1,3,5-Triferrocyl\*-benzol (XII)*

0,10 g XI wurden nach <sup>20</sup> mit  $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$  in 15 ml absol. THF reduziert. Nach 30 Min. Kochen wurde in üblicher Weise<sup>20</sup> aufgearbeitet. Dabei erhielt man nach Umkristallisieren aus Benzol—Petroläther 60 mg (64% d. Th.) gelbe Kristalle, die sich ab 215° zersetzen.

$\text{C}_{39}\text{H}_{36}\text{Fe}_3$ . Ber. C 69,68, H 5,40. Gef. C 69,71, H 5,68.

*Kondensation von Diacetylferrocen mit Äthylformiat (XIII)*

8,1 g (0,03 Mol) 1,1'-Diacetylferrocen wurden in 250 ml absol. Benzol gelöst und mit 1,9 g (0,08 g Atom) Na-Sand versetzt. Zu der bei 75° gerührten Mischung haben wir innerhalb 3 Stdn. insgesamt 8 g (0,11 Mol) Äthylformiat zugetropft. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei I beschrieben und lieferte 11 g Bis-Na-Enolat XIII als orangefarbiges Pulver. Ausb. praktisch quantitativ.

*1,1'-Bis-pyrazolyl-ferrocen (XIV)*

Aus 0,37 g XIII haben wir, wie bei I beschrieben, den Ketoaldehyd in Freiheit gesetzt und den Abdampfrückstand sofort mit 0,5 g Hydrazinhydrat in 5 ml Äthanol 1 Stde. am Wasserbad erhitzt. Die gelbe Lösung wurde, wie bei IX beschrieben, aufgearbeitet. Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Essigester) und Umkristallisieren aus Essigester ergaben 50 mg (16% d. Th.) ockergelbe Stäbchen, die sich ab 230° dunkel färben.

Das IR-Spektrum (KBr) gleicht bis auf das Fehlen der Banden bei 9 und 10  $\mu$  (heteroannulare Substitution!) dem des Monopyrazolyl-ferrocens (IX).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{FeN}_4$ . Ber. N 17,61, Gef. N 17,30.

\* Ferrocyl  $\equiv \text{Fc} \cdot \text{CH}_2-$ ; vgl. *J. Boichard, J. P. Monin und J. Tirouflet*, Bull. soc. chim. France **1963**, 851.

<sup>20</sup> *K. Schlögl, A. Mohar und M. Peterlik*, Mh. Chem. **92**, 921 (1961).