

Über Ferrocen-Acetylene, 3. Mitt.¹

Synthesen und Reaktionen von Ferrocenyl-acetylen
(15. Mitt. über Ferrocenderivate)²

Von

K. Schlögl und H. Egger

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 4. Februar 1963)

Chloracetyl- und Dichloracetyl-ferrocen — durch *Friedel-Crafts*-Acylierung von Ferrocen zugänglich — dienten als Ausgangsprodukte für die Darstellung von Ferrocenyl-acetylen (IV). Aus dem Monochlorketon (I b) läßt sich durch Reduktion (LiAlH_4) das entsprechende Chlorhydrin (II b) erhalten, das bei Dehydratisierung mit saurem Al_2O_3 β -Chlorvinyl-ferrocen ergibt; aus diesem entsteht mit NaNH_2 in flüss. Ammoniak $\text{Fc} \cdot \text{C} \equiv \text{CH}$ (Gesamtausbeute, bezogen auf Ferrocen: 15%). Aus Dichloracetyl-ferrocen erhält man mit $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$ das gem. Dichloräthyl-produkt, welches bei Behandlung mit NaNH_2 ebenfalls Ferrocenyl-acetylen liefert.

$\text{Fc} \cdot \text{C} \equiv \text{CH}$ gibt eine krist. Hg-Verbindung, läßt sich zum Acetyl-ferrocen hydratisieren und liefert bei oxydativer Kupplung Diferrocenyl-diacetylen, während gemischte Kupplung mit Phenyl-acetylen zum Phenyl-ferrocenyl-diacetylen führt.

Die Chloracetyl-ferrocene (I b—d) erleiden mit AlCl_3 in CS_2 oder CH_2Cl_2 Dechlorierung zu den chlorärmeren Produkten. Diese Reaktion, die u. W. keine Parallele besitzt, wurde näher studiert.

Ferner wird über einige Reaktionen der Zwischenprodukte, vor allem der im Gegensatz zu den α -halogenierten Ferrocenderivaten stabilen β -Chlor-Verbindungen berichtet, wovon die Bildung von 1,3-Diferrocenyl-propenon bei der Behandlung von Ferrocenyl-chlormethyl-carbinol mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ besonders bemerkenswert erscheint.

¹ 2. Mitt.: K. Schlögl und A. Mohar, Mh. Chem. **93**, 861 (1962).

² 14. Mitt.: M. Peterlik und K. Schlögl, Z. analyt. Chem., im Erscheinen.

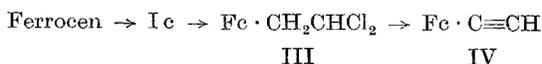
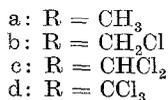
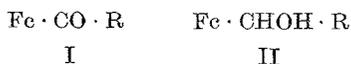
Im Zuge unserer Untersuchungen über Ferrocen-Acetylene^{1, 3} schien das Studium vor allem der synthetischen Möglichkeiten des einfachsten Vertreters dieser Stoffklasse, des Ferrocenyl-acetylens (IV), von Interesse; über dessen Darstellung haben *Benkeser* und *Fitzgerald* 1961 in einer kurzen Mitteilung⁴ ohne experimentelle Details berichtet.

Sie erhielten IV aus $\text{Fc} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ durch HBr-Abspaltung mit KNH_2 . Dieses Dibromid, das durch Bromaddition an Vinyl-ferrocen bei -78° dargestellt wurde, ist ebenso wie die anderen von den genannten Autoren beschriebenen α -Halogenderivate (wahrscheinlich wegen der leichten Ausbildung von Kationen des Typs $\text{Fc}-\text{C}^+<$, die zu weiteren Umsetzungen Anlaß geben können) thermisch labil und bei Zimmertemp. nicht in Substanz zu fassen.

Auf der Suche nach einem bequemeren und ergiebigeren Syntheseweg für $\text{Fc} \cdot \text{C} \equiv \text{CH}$ (die Synthese von *Benkeser* und *Fitzgerald* liefert IV in einer Gesamtausbeute von 8%, wobei bereits die von uns entwickelte, verbesserte Synthese von Vinyl-ferrocen³ in Rechnung gestellt ist) lag es nahe, für die zum Acetylen führende Eliminierungsreaktion nicht ein α -, sondern ein β -Halogenderivat heranzuziehen, da von diesem befriedigende Stabilität erwartet werden konnte.

Zunächst wurde für diesen Zweck das gem. Dichlorid III in Betracht gezogen, das bei der Reduktion des entsprechenden Dichloracetyl-ferrocens (Ic) mit $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$ ⁵ entstehen sollte. Ic wiederum mußte aus Ferrocen durch *Friedel-Crafts*-Acylierung mit Dichloracetylchlorid zugänglich sein. Beide Produkte (Ic und III) konnten nur in mäßigen Ausbeuten erhalten werden, da größere Mengen von Nebenprodukten entstehen (vgl. unten, S. 379). Dehydrohalogenierung des Dichlorids III mit NaNH_2 in flüss. Ammoniak lieferte das gewünschte Acetylen IV.

Obwohl diese Reaktionsfolge in nur drei Stufen vom Ferrocen zum erwarteten Produkt führt, bot sie dennoch gegenüber der fünfstufigen Synthese über das Vinylferrocen⁴ keine Vorteile, da die Gesamtausbeute wegen der Nebenreaktionen nur ca. 3% beträgt.

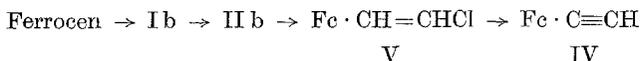


³ K. Schlögl und A. Mohar, Mh. Chem. **92**, 219 (1961).

⁴ R. A. Benkeser und W. P. Fitzgerald, jr., J. Org. Chem. **26**, 4179 (1961).

⁵ K. Schlögl, A. Mohar und M. Peterlik, Mh. Chem. **92**, 921 (1961).

Als ein für die Synthese von IV viel geeigneteres β -Halogenderivat erwies sich das β -Chlorvinyl-ferrocen (V). Dieses konnte über das bereits früher beschriebene Chloracetyl-ferrocen (I b)⁶ und das daraus durch LiAlH_4 -Reduktion glatt zugängliche Chlorhydrin (II b) durch Dehydratisierung mit saurem Al_2O_3 ³, die bei Zimmertemp. in sehr guten Ausbeuten verläuft, gewonnen werden. Die HCl-Eliminierung aus V wurde wieder mit NaNH_2 in flüss. Ammoniak vorgenommen und führte zum Ferrocenyl-acetylen (IV), das auf diesem Weg in einer Gesamtausbeute von ca. 15% (bezogen auf Ferrocen) zu einer verhältnismäßig gut zugänglichen Verbindung geworden ist. Dazu kommt noch, daß nach Reduktion und Dehydratisierung keinerlei Reinigungsoperationen erforderlich sind und die Reaktionsprodukte (II b bzw. V) nach Abdampfen der Lösungsmittel sofort für die jeweils folgende Reaktion eingesetzt werden können.



Über Darstellung und Reaktionen einiger Zwischenprodukte sowie Umsetzungen des Ferrocenyl-acetylens soll im folgenden kurz berichtet werden.

Friedel-Crafts-Acylierung: Chloracetyl-ferrocene (I b, c)

Die Chloride der drei chlorierten Essigsäuren sind bisher nur selten bei *Friedel-Crafts*-Reaktionen eingesetzt worden, da die entstehenden α -Chlorketone meist durch direkte Halogenierung der Methyl-aryl-ketone gut zugänglich sind. Im Fall des Ferrocens kam aber die direkte Chlorierung wegen der Oxydationsempfindlichkeit des Ferrocenkernes nicht in Frage.

Bei der Acylierung mit Chloracetylchloriden und AlCl_3 waren die Ausbeuten an den gewünschten Chlorketonen (I b, c) wesentlich schlechter als bei der entsprechenden Umsetzung mit Acetylchlorid. Dies hat vor allem zwei Ursachen:

Erstens sind die Säurechloride vom Mono- bis zum Trichloracetylchlorid in zunehmendem Maß gegen AlCl_3 instabil, wie bereits *Bösesken* feststellen konnte⁷. Mildere *Friedel-Crafts*-Katalysatoren, wie etwa SnCl_4 oder BF_3 -Ätherat, erwiesen sich jedoch im vorliegenden Fall (Ferrocen + Chloracetylchloride) als unwirksam, während z. B. aus Ferrocen, Acetanhydrid und BF_3 ausgezeichnete Ausbeuten an Acetylferrocen erhalten werden⁸. Die Reaktionsträgheit der chlorierten Ver-

⁶ K. Schlögl, Mh. Chem. **88**, 601 (1957).

⁷ J. Bösesken, Rec. trav. chim. Pays-Bas **29**, 85 (1910).

⁸ C. R. Hauser und J. K. Lindsay, J. Org. Chem. **22**, 482 (1957).

vergleichbare Mengen des Monochlor-produktes I b und daneben VI entstanden waren.

Entsprechend wurde aus I b I a gebildet.

Das ungesättigte Keton VI, kürzlich von *Pauson* und *Watts*¹² beschrieben, ist ein Kondensationsprodukt von Acetyl-ferrocen (I a). VI konnten wir auch als Nebenprodukt bei der Darstellung von I a aus Ferrocen mit Acetanhydrid und Phosphorsäure¹³ nachweisen (Ca. 1%). Es wurde in allen Fällen durch präparative DC abgetrennt und war nach IR-Spektrum und DC mit einer authentischen Probe¹² identisch.

Eine solche enthalogenierende Wirkung von AlCl_3 ist u. W. bei α -Halogenketonen noch nicht beobachtet worden; es scheint sich also um eine weitere spezielle Reaktion der Ferrocenchemie zu handeln, bei welcher der Ferrocenrest maßgebend beteiligt ist.

Für die Frage nach dem Mechanismus war die Herkunft des an Stelle von Chlor tretenden Wasserstoffs von wesentlicher Bedeutung. Eine reine Disproportionierungsreaktion — wie sie bei α -Bromketonen unter dem Einfluß von HBr beobachtet wurde¹⁴ — scheint ausgeschlossen, da im DC unter den Reaktionsprodukten nie ein Keton mit mehr Cl-Atomen als das eingesetzte nachzuweisen war. Eine mögliche Beteiligung des Lösungsmittels CH_2Cl_2 konnte durch Verwendung von CS_2 ausgeschlossen werden, in dem die Reaktion (vermutlich wegen der schlechteren Löslichkeit der AlCl_3 -Komplexe der Ketone I b und c) wohl merklich langsamer als in CH_2Cl_2 , aber unter Bildung derselben Endprodukte verläuft. Ein (an sich unwahrscheinlicher) Austausch von Cl gegen H erst bei Hydrolyse des Komplexes wurde wie folgt ausgeschlossen: Nach Umsetzung von reinem Dichloracetylferrocen (I c) mit frisch subl. AlCl_3 in CS_2 (p. A.) bei Zimmertemp. unter peinlichem Feuchtigkeitsausschluß wurde mit D_2O zersetzt, wobei nach Auftrennung der Reaktionsprodukte im DC das dabei erhaltene Monochloracetylferrocen (I b) im IR keinerlei C—D-Absorptionsbanden aufwies. In einem Vorversuch hatten wir uns zuvor davon überzeugt, daß die fraglichen α -Chlorketone (I b, c) in stark saurer Lösung in der angewendeten Reaktionszeit (30 Min.) keinen H—D-Austausch eingehen.

Somit scheint es am wahrscheinlichsten, daß der Ersatz von Cl durch Wasserstoff aus dem Ferrocenkern erfolgt, der sicherlich als Hydridion übertragen wird, da die Eliminierung von Cl über einen Al-Komplex zweifellos anionisch anzunehmen ist. Dafür spricht auch die Beobachtung, daß bei den Dechlorierungsreaktionen starke Verharzung eintritt, während im allgemeinen Ferrocenylketone gegen AlCl_3 bei Raumtemp. durchaus beständig sind. Hydridübertragungsreaktionen sind bei *Friedel-Crafts*-Reaktionen unter Verwendung von AlCl_3 schon mehrfach beobachtet worden¹⁵.

Schwächere *Friedel-Crafts*-Katalysatoren, wie SnCl_4 oder BF_3 -Ätherat, bilden mit I b oder c zwar einen weinroten Komplex, aus dem aber das betreffende Keton nach Hydrolyse unverändert rückgewonnen werden kann.

¹² *P. L. Pauson* und *W. E. Watts*, J. Chem. Soc. [London] **1962**, 3880.

¹³ *P. J. Graham*, *R. V. Lindsay*, *G. W. Parshall*, *M. L. Peterson* und *G. M. Whitman*, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 3416 (1957).

¹⁴ *F. Kröhnke*, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 921 (1936).

¹⁵ *G. Baddeley*, Quart. Rev. [Chem. Soc.] **8**, 355 (1954).

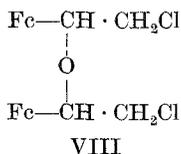
Es ist also AlCl_3 zur starken Lockerung (oder möglicherweise Lösung) der C—Cl-Bindung im obenerwähnten Sinn erforderlich.

Es sei in diesem Zusammenhang die interessante Beobachtung von *Morrison* und *Pauson*¹⁶ erwähnt, daß nämlich bei der Einwirkung von AlCl_3 auf Chlor-, Methoxy- und Methylthio-ferrocen unter Disproportionierung und Übertragung der Substituenten des Ferrocenkernes Ferrocen und Disubstitutionsprodukte entstehen. Nach Annahme der Autoren wirken dabei Spuren von HCl katalytisch.

Reduktion der α -Chlorketone mit $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$

Der entscheidende Schritt bei dem zuerst untersuchten Syntheseweg zur Darstellung von IV (vgl. S. 377), die Reduktion von Dichloracetylferrocen (I c) zum gem. Dichloräthylprodukt III, war eine Anwendung des komplexen Hydrids $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$, mit dem üblicherweise Acylferrocene praktisch quantitativ zu Alkylferrocenen reduziert werden können⁵. Während *Clemmensen*-Reduktion der Dichlorverbindung I c zu Äthylferrocen führte, war im vorliegenden Fall auch bei Anwendung des komplexen Hydrids mit Komplikationen zu rechnen: Einerseits war eine Hydrogenolyse der Cl-Atome durch LiAlH_4 möglich, und andererseits war eine erhebliche Verminderung der Stabilität des Carbeniumions $\text{Fc}-\overset{|(+)}{\text{C}}-\text{CCl}_2$ — der wesentlichen Voraussetzung für die Reduktion von CO zu CH_2 ⁵ — durch die beiden elektronenanziehenden Cl-Atome zu erwarten. Die Auftrennung des rohen Reduktionsproduktes von I c mit Hilfe präparativer DC ergab das Vorliegen von 46% des Carbinols II c, 26% der gewünschten Dichloräthylverbindung III, ca. 10% Äthylferrocen und Spuren β -Chloräthylferrocen (VII) neben 10% des Äthers VIII. Erwartungsgemäß erschweren die benachbarten Chloratome die Reduktion von Carbonyl zu Methylen erheblich, sie kompensieren also den elektronenliefernden Einfluß des Fc-Restes⁵; als Folge davon ist das Carbinol das Hauptprodukt. Nebenbei tritt auch Hydrogenolyse von Cl ein. Herabsetzung der Reaktionstemperatur und stärkere Verdünnung drängt zwar die Hydrogenolyse zurück, erhöht aber den Anteil an Carbinol. Somit besitzt die Reduktion zur CH_2 -Gruppe im vorliegenden Fall eine merklich höhere Aktivierungsenergie als die Reduktion zum Carbinol.

Der Verbindung VIII, die als Nebenprodukt bei der Reduktion entsteht, schreiben wir als wahrscheinlichste Struktur die eines β -Chloräthers zu:



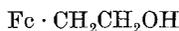
¹⁶ *J. G. Morrison* und *P. L. Pauson*, Proc. Chem. Soc. [London] **1962**, 177.

Hydrierung mit Pd-Mohr in Äthanol führte zum Äthylferrocen, Behandlung mit NaNH_2 zum Acetylen IV. 1stdg. Erhitzen mit äthanol. KOH gab in Übereinstimmung mit der bekannten Reaktionsträgheit von β -Halogenäthern gegenüber nucleophiler Substitution keine Reaktion. Die Entstehung des Acetylens durch β -Eliminierung ist bei verschiedenen β -Cl-Äthern mehrfach beschrieben worden¹⁷. Das Ergebnis der Hydrierung entspricht der üblichen Spaltung von Benzyläthern, verbunden mit der Hydrogenolyse von Cl. Das IR-Spektrum und das Verhalten bei der DC sind mit der postulierten Struktur VIII ebenfalls im Einklang. Es liegt also hier wieder ein Beispiel für die große Bildungstendenz von α -Ferrocenyl-äthern vor^{3, 6}.

In Analogie zu I c ergab die Reduktion des Monochlorketons (I b) mit $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$ 23% β -Chloräthylferrocen (VII) neben viel Carbinol (II b) und wenig Äthylferrocen. Die Darstellung von VII war bereits ohne Erfolg durch Chlorieren von 2-Ferrocenyläthanol (IX) versucht worden¹⁸.



VII



IX

Reduktion mit LiAlH_4 ; Dehydratisierung

Der zweite Weg zur Darstellung von Ferrocenyl-acetylen (vgl. S. 378) hing vor allem von der Möglichkeit einer Reduktion von I b zum Chlorhydrin II b ohne gleichzeitige Hydrogenolyse von Cl ab. Eine solche selektive Reduktion von α -Halogenketonen mit LiAlH_4 ist bekannt¹⁹; sie wird durch Vermeidung eines Überschusses an Reduktionsmittel erreicht. Wir konnten feststellen, daß im vorliegenden Fall Reduktion bei tiefer Temperatur (-10°) und sofortige Aufarbeitung auch bei einem großen Überschuß von LiAlH_4 fast ausschließlich das gewünschte Chlorcarbinol (II b) liefern. Die Reduktion von CO zu CHOH verläuft auch unter diesen Bedingungen fast augenblicklich (Farbumschlag rot \rightarrow gelb). Wird hingegen bei Zimmertemp. gearbeitet, so treten neben II b erhebliche Mengen an chlorfreiem Produkt II a auf.

In analoger Weise erhielten wir bei -10° aus dem Dichlorketon I c das Carbinol II c. Es gelingt also durch die — gegenüber der Verwendung von LiAlH_4 -Lösungen bekannten Gehaltes — bequemere Arbeitsweise bei tiefer Temperatur, die Nebenreaktion (Cl-Hydrogenolyse) mit der höheren Aktivierungsenergie praktisch völlig zu unterdrücken.

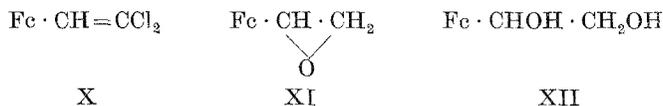
¹⁷ Siehe z. B.: G. Eglinton, E. R. H. Jones und M. C. Whiting, J. Chem. Soc. [London] **1952**, 2873. — R. Paul und S. Tchelitcheff, Bull. soc. chim. France, **1952**, 808.

¹⁸ K. L. Rinehart, jr., R. J. Curby, jr., und P. E. Sokol, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 3420 (1957).

¹⁹ Siehe z. B.: R. E. Lutz, R. L. Wayland, jr., und H. G. France, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 5511 (1950). — H. Felkin, C. r. hebdomad. Sé. acad. sci. **231**, 1316 (1950).

Die beiden Carbinole II b und c ließen sich mit aktiviertem MnO_2 glatt wieder zu den entsprechenden Ketonen I b und c oxydieren¹.

Die für Ferrocenyl-carbinole spezifische Dehydratisierungsmethode unter Verwendung von saurem Al_2O_3 ³ beruht gleichfalls auf der leichten Bildung von Carbeniumionen ($Fc-C^+<$), und es ist deshalb verständlich, daß durch den induktiven Einfluß von Cl bei den Chlorhydrinen auch die Dehydratisierung erschwert wird. So war bei II b zur weitgehenden Wasserabspaltung (zu V) im Vergleich zur Cl-freien Verbindung II a³ eine längere Reaktionszeit nötig (90 gegenüber 30 Min. bei 20°), während das Dichlorcarbinol II c bei Zimmertemp. nicht mehr mit präparativ brauchbarer Geschwindigkeit dehydratisiert werden konnte; es war Erwärmen auf 60—70° erforderlich. Dabei tritt aber schon ziemlich starke Verharzung ein, und die Ausbeute an Dichlorvinyl-ferrocen (X) ist erheblich schlechter als bei der Dehydratisierung von II b zu V.



Versuche zur Darstellung des Epoxydes XI

Aus dem leicht zugänglichen Chlorhydrin II b sollte das Epoxyd XI durch HCl-Abspaltung erhältlich sein; Epoxydierung von Vinylferrocen mit Persäuren kam ja wegen der Oxydationsempfindlichkeit des Ferrocenkernes nicht in Frage. Keine der angewendeten Methoden zur HCl-Abspaltung führte jedoch zur gewünschten Verbindung XI.

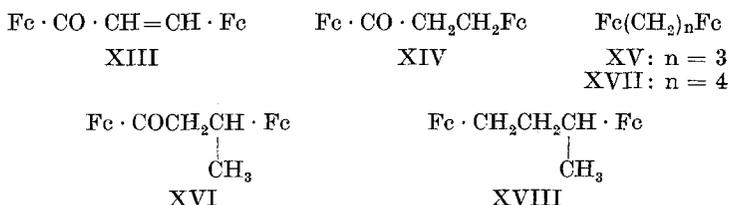
Behandlung von II b mit NaOH in Äther²⁰ lieferte das Glykol XII, dessen Konstitution durch energische $LiAlH_4/AlCl_3$ -Reduktion zum bekannten 2-Ferrocenyl-äthanol (IX)¹⁸ bewiesen wurde.

Der Versuch, II b mit Na-Äthoxyd in das gewünschte Epoxyd überzuführen²¹, ergab ein konjugiert ungesättigtes Keton (XIII) mit der Gruppierung $Fc \cdot CO \cdot C=C-$ (IR!), das sich zu einem gesättigten Keton (XIV) hydrieren ließ, welches nicht mit dem Hydrierungsprodukt XVI¹² des obenerwähnten ungesättigten Ketons VI identisch war. Bei der Reduktion von XIV mit $LiAlH_4/AlCl_3$ oder bei der direkten Hydrierung von XIII mit PtO_2/H_2 in Eisessig entstand ein Ferrocen-kohlenwasserstoff (XV), der weder mit dem früher beschriebenen^{1, 3} 1,4-Diferrocenyl-n-butan (XVII) noch mit dem isomeren 1,3-Diferrocenyl-butan XVIII, das aus den Ketonen VI bzw. XVI leicht zugänglich ist, identisch war (Misch-Schmp.!). Im DC hingegen besaßen sowohl die drei gesättigten

²⁰ H. Flores-Gallardo und C. B. Pollard, J. Org. Chem. **12**, 831 (1947).

²¹ E. Späth, Mh. Chem. **36**, 1 (1915).

Verbindungen XV, XVII und XVIII als auch die beiden Ketone XIV und XVI die gleichen R_F -Werte (vgl. Abb. 1), was primär zugunsten des Vorliegens jeweils isomerer Diferrocenyl-*butan*derivate sprach. Diese Annahme war ja auch im Einklang mit der Bildung der fraglichen Verbindung XIII aus dem $\text{Fc} \cdot \text{C}_2$ -Skelett von II b.



Überraschenderweise konnte schließlich die Struktur von XIII durch *Friedel-Crafts*-Synthese aus Ferrocenyl-acrylsäurechlorid und Ferrocen im Sinne eines 1,3-Diferrocenyl-propenons geklärt werden. Entsprechend handelt es sich dann auch bei XIV und XV, die gleichfalls aus dem synthetischen Keton XIII erhältlich waren, um Derivate des bisher nicht bekannten 1,3-Diferrocenyl-propans*.

Der Mechanismus dieser bemerkenswerten Reaktion, die von einer $\text{Fc}-\text{C}_2$ -Einheit (II b) durch Einwirkung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ unter Verlust eines C-Atoms zum $\text{Fc}-\text{C}_3-\text{Fc}$ -Skelett führt, soll näher untersucht werden.

Schließlich erwies sich zur Darstellung des Epoxydes XI auch Schütteln des Chlorhydrins II b mit Ag_2O in trockenem Pyridin²² als ungeeignet.

Ferrocenyl-acetylen (IV)

Zum Unterschied von den nichtkonjugierten Alkinylferrocenen mit der Gruppierung $\text{Fc} \cdot \overset{\diagup}{\text{CH}} \cdot \text{C} \equiv \text{C}-$, über die in der 2. Mitt. dieser Reihe¹ berichtet worden war, ist IV eine — auch gegen Oxydation — recht stabile Verbindung. Sie gibt als Äthynylverbindung mit alkalischer K_2HgJ_4 -Lösung ein in den üblichen Lösungsmitteln schwer lösliches, gut kristallisiertes Hg-Derivat, das sich chromatographieren (DC) läßt und mit Salzsäure wieder zerlegt werden kann.

Oxydative Kupplung in wasserfreiem Medium²³ liefert in glatter Reaktion Diferrocenyl-diacetylen (XIX), den ersten Vertreter der vollständig konjugierten Diferrocenyl-polyine. XIX läßt sich zum bereits bekannten^{1, 3} Diferrocenyl-butan (XVII) hydrieren.

* Anm. während d. Korr.: Inzwischen konnte XIII auch durch basenkatalysierte Kondensation von Ferrocenäldehyd mit Acetylferrocen erhalten werden.

²² J. Schmidlin und A. Wettstein, *Helv. chim. Acta* **36**, 1241 (1953).

²³ G. Eglinton und A. R. Galbraith, *J. Chem. Soc. [London]* **1959**, 889.

Bereits bei der Darstellung von IV mit NaNH_2 in flüss. Ammoniak entstanden bei längeren Reaktionszeiten (1 Stde. und darüber) kleine Mengen des Diacetylen XIX als Nebenprodukt, wie sich im DC zeigen ließ. Wahrscheinlich ist diese Bildung auf das der Reaktionsmischung (als Katalysator für die NaNH_2 -Bildung) zugesetzte Fe(III)-Salz und den Luft-Sauerstoff zurückzuführen.

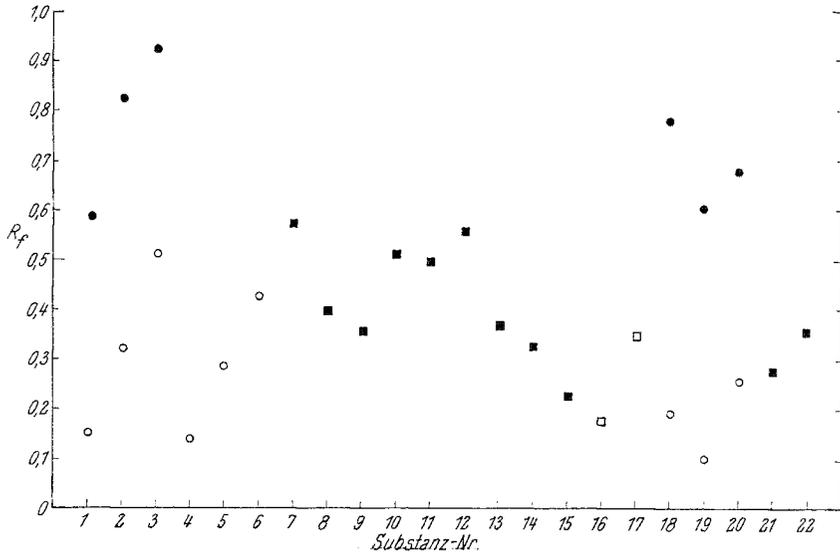
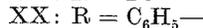
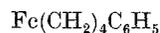
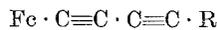


Abb. 1. DC von Ferrocenderivaten* auf Kiesegel-G „Merck“. Fließmittel: ○ Benzol, ● Benzol-Äthanol (30 : 1), □ Benzol-Äthanol (15 : 1), ■ Hexan

Nr. 1—3: Ketone Ia—c; Nr. 4—6: Carbinole IIa—c; Nr. 7—9: Äthyl-, Chlor- und Dichloräthylferrocen; Nr. 10—12: Vinyl-, Chlor- und Dichlorvinylferrocen; Nr. 13: Ferrocenyl-acetylen (IV); Nr. 14, 15: Ferrocenyl-phenyl- und Diferrocenyl-diacetylen XIX, XX; Nr. 16, 17: Ferrocenyl-glykol und -äthanol (XII, IX); Nr. 18, 19: ungesättigte Ketone VI und XIII; Nr. 20: gesättigte Ketone XIV und XVI; Nr. 21: Diferrocenyl-propan (XV) und -butane (XVII, XVIII); Nr. 22: Ferrocenyl-phenyl-butan (XXI)

Oxydative Kupplung von IV in Gegenwart eines 4fachen Überschusses von Phenylacetylen führt in ca. 50proz. Ausb. zum Phenylferrocenyl-diacetylen (XX), aus dem man durch Hydrierung Phenylferrocenyl-n-butan (XXI) erhält.



Als für Acetylene charakteristische nucleophile Additionsreaktion wurde mit Ferrocenyl-acetylen auch die Hg^{2+} -katalysierte Hydratisierung durchgeführt. Sie verläuft schon bei Zimmertemp. sehr rasch unter Abscheidung eines fleischfarbenen Hg-Komplexes, aus dem sich mit NaCN das erwartete Acetylferrocen (Ia) in Freiheit setzen läßt.

Weitere Untersuchungen über die präparativen Möglichkeiten von Ferrocenyl-acetylen, vor allem im Hinblick auf die Synthese höherkonjugierter Systeme und die Einführung der Gruppierung $\text{Fc}-\text{C}\equiv\text{C}-$ in andere Moleküle, sind im Gange.

In der umseitigen Abb. 1 sind die R_F -Werte der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Ferrocen-derivate graphisch zusammengefaßt. Charakteristisch ist die regelmäßige Zunahme der R_F -Werte der Ketone I (Nr. 1—3) und der Carbinole II (Nr. 4—6) mit steigendem Cl-Gehalt, während bei den entsprechenden O-freien Verbindungen (Nr. 7—9) der gegenteilige Effekt zu bemerken ist (Abnahme der R_F -Werte mit zunehmender Zahl von Cl-Atomen).

Für die finanzielle Unterstützung unserer Untersuchungen sind wir der Regierung der Vereinigten Staaten und für die kostenlose Überlassung von Ferrocen der Ethyl-Corporation, Baton Rouge (La.), 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. Inst., 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 Al_2O_3 stand. nach Brockmann, bei der DC Kieselgel-G verwendet.

Dichloracetyl-ferrocen (I c)

Zu einer Lösung von 9,3 g (0,05 Mol) Ferrocen in 120 ml absol. CH_2Cl_2 wurden unter Eiskühlung und Rühren in einer N_2 -Atmosphäre 9 g Dichloracetylchlorid (0,06 Mol), mit 20 ml absol. CH_2Cl_2 verdünnt, zugetropft. Gleichzeitig wurden portionenweise 8 g (0,06 Mol) AlCl_3 zugegeben. Nach weiterem 1stdg. Rühren wurde die dunkelblaue Lösung mit Eiswasser zer setzt, die CH_2Cl_2 -Schicht abgetrennt, nachextrahiert und die nun rote organische Phase mehrfach mit Wasser und dann mit NaHCO_3 -Lösung gewaschen. (Aus der wäßrigen Phase konnten durch Zugabe von Na-Dithionit und Extrahieren mit CH_2Cl_2 3,5 g Ferrocen rückgewonnen werden.) Die mit MgSO_4 getrocknete CH_2Cl_2 -Lösung wurde nach dem Abdampfen in wenig Benzol aufgenommen und an Al_2O_3 chromatographiert. Zunächst wurden mit Petroläther (später mit Benzol/Petroläther 1:1) 2,5 g Ferrocen eluiert. Reines Benzol lieferte dann aus einer dunkelroten Bande 1,6 g Dichlorketon I c, (30% d. Th., auf umgesetztes Ferrocen bezogen). Aus Petroläther tiefrote Nadeln, Schmp. 93—94°. Weiteres Eluieren mit Benzol/Äther 3:1 ergab aus einer darauffolgenden orangefarbenen Zone noch 0,7 g Monochlorketon Ib.

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{FeO}$. Ber. Cl 23,88, C 48,52, H 3,39.
Gef. Cl 23,93, C 49,03, H 3,74.

Ganz analog erhielt man *Chloracetyl-ferrocen (I b)* aus Ferrocen und Chloracetylchlorid (Ausb. 37% d. Th.), Schmp. 92—93° (Lit. Schmp.⁶ 92 bis 93°).

Die Reaktion mit *Trichloracetylchlorid*⁷ wurde in gleicher Weise durchgeführt: 25% Ausb. an Dichloracetyl-ferrocen, das nach Mischschmp., DC und IR mit dem oben beschriebenen Produkt (I c) identisch war.

Die IR-Carbonylbande der beiden Chlorketone I b und I c lag bei der gleichen Wellenzahl: 1680 cm⁻¹ (KBr-Preßling).

Dehalogenierung von I c mit AlCl₃

Eine Lösung von 0,12 g gut gereinigtem Dichloracetyl-ferrocen (I c) (Schmp. 93—94°) in 5 ml CS₂ (p. a.) wurde mit einer Suspension von unmittelbar vorher sublimiertem AlCl₃ (0,1 g) in 30 ml CS₂ versetzt (Raumtemp.), worauf bald die violette Farbe des Komplexes auftrat. Nach 2stdg. Rühren unter Feuchtigkeitsausschluß bei Zimmertemp. wurde im Vak. auf ein Vol. von einigen ml eingengt, der Komplex mit 1 ml D₂O (97%) unter Umschütteln zerlegt, die Mischung mit CS₂ wieder etwas verdünnt, das D₂O sorgfältig von der organischen Phase abgetrennt und diese im Vak. abgedampft. Der Rückstand wurde der präparativen DC (Benzol p. a. als Fließmittel) unterworfen und das gebildete Monochloracetyl-ferrocen I b aus der entsprechenden Zone (Vergleich!) isoliert. Es wurde in wenig CCl₄ (p. a.) aufgenommen und diese Lösung zur Aufnahme des IR-Spektrums verwendet. Dieses war mit dem Spektrum einer authentischen Probe von Chloracetyl-ferrocen (I b) völlig identisch, und es waren vor allem keinerlei C—D-Absorptionsbanden festzustellen.

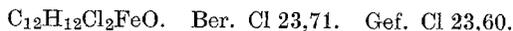
Bei der analog durchgeführten Reaktion mit Chloracetyl-ferrocen (I b) wurde Acetyl-ferrocen (I a) isoliert und durch Misch-Schmp. und IR identifiziert.

Ferrocenyl-chlormethyl-carbinol (II b)

Zur Suspension von 0,25 g (0,0066 Mol) LiAlH₄ in 20 ml absol. Äther wurde unter Kühlung auf —10° die Lösung von 1,5 g (0,0057 Mol) Chlorketon I b in möglichst wenig absol. Äther langsam unter Rühren zutropft. Hierauf wurde mit einem Minimum Wasser vorsichtig zersetzt, filtriert und abgedampft, wobei 1,5 g (100% d. Th.) II b als gelber kristalliner Rückstand verblieben, der nach Umkristallisieren aus Petroläther von 76—77° schmolz.



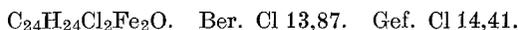
Ebenso wurde aus I c *Ferrocenyl-dichlormethyl-carbinol (II c)* dargestellt. Schmp. (Petroläther) 68—71°.



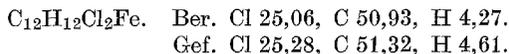
Reduktion von I c mit LiAlH₄/AlCl₃

Zunächst wurde durch Zugabe einer Lösung von 1,2 g (0,009 Mol) AlCl₃ in 20 ml absol. Äther zur Aufschlammung von 0,34 g (0,009 Mol) LiAlH₄ in 20 ml desselben Lösungsmittels der Hydridkomplex gebildet. Dazu ließen wir nach 10 Min. ohne Kühlung und unter kräftigem Rühren 2,55 g (0,0086 Mol) I c in möglichst wenig Äther rasch zutropfen. Nach 10 Min.

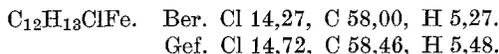
wurde mit möglichst wenig Wasser zersetzt, filtriert und abgedampft. Das zurückbleibende gelbe Öl haben wir an Al_2O_3 mit Benzol chromatographiert: Aus einer rasch wandernden gelben Zone erhielt man 1,14 g eines gelben Öls, das im Kühlschrank teilweise kristallisierte und im DC 3 Flecken zeigte (Hexan als Fließmittel). Mit Benzol/Äther 1:1 fortgesetztes Eluieren lieferte 1,18 g einer gelben kristallinen Substanz, die nach Umkristallisieren aus Petroläther in jeder Hinsicht mit dem Carbinol II c (s. oben) identisch war (46% d. Th.). Die weitere Auftrennung der 1. Säulenfraktion (1,14 g) gelang durch präparative DC (Hexan), wobei an einer 20×20 cm großen Platte noch bis zu 0,1 g glatt aufgetrennt werden konnte. Die vorderste Zone war mit Äthylferrocen identisch (ca. 10%). Eine schmale mittlere Bande lieferte 0,22 g einer orangefelben Substanz (Äther VIII), die nach Umkristallisieren aus Methanol/Wasser von $45\text{--}47^\circ$ schmolz (10% d. Th.).



Aus einer breiten 3. Zone konnten 0,64 g (26% d. Th.) β,β -Dichloräthylferrocen (III) gewonnen werden. Aus Petroläther Kristalle vom Schmp. 81 bis 82° .

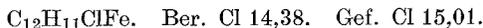


Bei der in gleicher Weise ausgeführten Reduktion von I b erhielt man nach dünnstichtchromatographischer Aufarbeitung (Hexan) 23% β -Chloräthylferrocen (VII) neben Äthylferrocen und 53% des Chlorhydrins II b. VII kristallisiert aus Petroläther in gelben Blättchen vom Schmp. $52\text{--}54^\circ$.



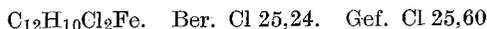
β -Chlorvinylferrocen (V)

0,80 g Chlorcarbinol II b wurden in 40 ml absol. Benzol bei Zimmertemp. mit 6 g Al_2O_3 („WOELM“, sauer, Akt. Stufe I) 1 Stde. intensiv gerührt (oder geschüttelt) und nach Zugabe von 2 g frischem Al_2O_3 wurde noch $\frac{1}{2}$ Stde. weiter gerührt. Hierauf haben wir filtriert, das Al_2O_3 mit Benzol gut nachgewaschen und das Lösungsmittel im Vak. bei Zimmertemp. abgedampft. Es verblieben 0,57 g (77% d. Th.) eines zähen orangefarbenen Öles, das im Kühlschrank kristallisierte und laut DC fast reines V darstellte. Zur Analyse und IR-Aufnahme wurde es noch der präparativen DC unterworfen (Hexan). V ist thermisch ziemlich instabil, da es Polymerisationstendenz zeigt. IR: C=C-Valenzschwingung bei 1630, trans-C—H (o.o.p.) Deformationsschwingung bei 930 cm^{-1} (KBr).



β,β -Dichlorvinylferrocen (X)

0,30 g II c wurden bei 70° in 20 ml absol. Benzol mit 3 g saurem Al_2O_3 1 Stde. heftig gerührt. Aufarbeitung wie oben bei V beschrieben und präparative DC (Hexan) lieferten aus der rasch wandernden Hauptbande 0,06 g X (21% d. Th.). Orangefelbe Kristalle vom Schmp. $55\text{--}58^\circ$. IR: C=C-Valenz bei 1620 cm^{-1} (KBr).



Ferrocenyl-acetylen (IV)

Zu einer in üblicher Weise²⁴ aus 2 g Na unter Zusatz von etwas $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ in 100 ml flüss. NH_3 bereiteten Lösung von NaNH_2 wurde unter Rühren eine Lösung von 0,57 g Chlorvinyl-ferrocen (V) in 30 ml Petroläther zuge tropft, noch $\frac{1}{2}$ Stde. weiter gerührt und dann NH_4Cl (5 g) portionenweise zugegeben. Nachdem die Hauptmenge NH_3 verdampft war, wurde Äther zugefügt und vorsichtig mit Wasser zersetzt. Es wurde gründlich ausgeäthert und der Ätherextrakt nacheinander mit Wasser, 2 n- H_2SO_4 und NaHCO_3 -Lösung gewaschen. Abdampfen der über CaCl_2 getrockneten Lösung ergab 0,44 g eines braunorange gefärbten Rückstandes, dessen Reinigung mit Hilfe der präparativen DC 0,27 g (56% d. Th.) kristallisiertes Ferrocenyl-acetylen vom Schmp. 55–56° (Lit.⁴: 54–55°) lieferte. Im IR-Spektrum lag die $\equiv\text{C}-\text{H}$ -Valenz bei 3310, die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenz bei 2120 cm^{-1} (CCl_4 -Lösung).

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Fe}$. Ber. C 68,61, H 4,80. Gef. C 68,42, H 4,92.

In gleicher Weise wurde die HCl -Abspaltung auch mit Dichloräthylferrocen (III) durchgeführt und ergab 30% d. Th. Ferrocenyl-acetylen (IV).

Zur Darstellung der *Hg-Verbindung* wurde eine methanol. Lösung von IV zu einer alkal. Lösung von K_2HgJ_4 getropft, der sofort ausfallende gelbe Niederschlag abgesaugt, im Exsiccator getrocknet und aus Benzol umkristallisiert: gelbe Kristalle, Zers.-Pkt. 230–235°.

Bei längeren Reaktionszeiten mit NaNH_2 in flüss. NH_3 konnte aus einer orangegelben langsam wandernden Zone wenig Diferrocenyl-diacetylen (XIX) isoliert werden, das in jeder Hinsicht mit dem durch oxydative Kupplung dargestellten (s. unten) identisch war.

Monochloräthylferrocen (VII), unter gleichen Bedingungen der HCl -Abspaltung unterworfen, ergab 80% d. Th. *Vinylferrocen*, das durch Mischschmp., DC und IR-Spektrum identifiziert wurde.

1,4-Diferrocenyl-butadiin-(1,3) (XIX)

0,10 g IV wurden in einer Mischung von 8 ml absol. Äther, 3 ml Methanol und 4 ml absol. Pyridin mit 0,3 g gepulvertem, im Vak. getrocknetem $\text{Cu}(\text{II})$ -Acetat 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Hierauf wurde mit Äther verdünnt, filtriert und gut mit Äther nachgewaschen. Abdampfen des Lösungsmittels im Vak. lieferte einen braunen Rückstand, der mit 1 n HCl behandelt und mit CH_2Cl_2 extrahiert wurde. Die organische Phase haben wir mit 1 n HCl und hierauf mit NaHCO_3 -Lösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und abgedampft. Dabei erhielt man 0,09 g (90% d. Th.) des gewünschten Diacetylen. Aus Petroläther orangefarbene Stäbchen vom Schmp. 196–198° (Zers.). Das IR-Spektrum (KBr) wies die scharfe $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzabsorption bei 2150 cm^{-1} auf, zeigte aber keine Bande um 3310 cm^{-1} mehr ($-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$).

$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{Fe}_2$. Ber. C 68,94, H 4,34. Gef. C 68,29, H 4,80.

1-Ferrocenyl-4-phenyl-butadiin-(1,3) (XX)

Unter gleichen Bedingungen wie bei der Darstellung von XIX wurde die Kupplung von IV mit einem 4fachen molaren Überschuß an Phenylacetylen durchgeführt. Sie lieferte das Diacetylen XX, das sich durch prä-

²⁴ R. A. Raphael, Acetylenic Compounds in Org. Synth., London 1955; S. 193.

parative DC (Hexan) glatt von dem daneben entstandenen Diferrocenyldiacetylen (XIX) und Diphenyl-diacetylen abtrennen ließ. Ausb.: 50% d. Th., bezogen auf IV. Schmp. 112—113° (orangefarbene Nadeln aus Petroläther). Das IR-Spektrum wies im Gebiet der Dreifachbindungen 2 Absorptionen auf, nämlich bei 2130 und 2200 cm^{-1} ; außerdem lagen noch intensive Banden bei 1500, 758 und 690 cm^{-1} vor, die vom monosubstituierten Benzolring herrühren.

$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{Fe}$. Ber. C 77,45, H 4,55. Gef. C 76,95, H 4,81.

1,4-Diferrocenyl-butan (XVII) durch Hydrierung von XIX

88,5 mg (0,212 Millimol) XIX wurden in Essigester unter Verwendung von 10proz. Pd/C als Katalysator hydriert, wobei rasch 22 cm^3 H_2 aufgenommen wurden (ber. 20,4 cm^3). Abfiltrieren des Katalysators, Verdampfen des Lösungsmittels im Vak. und Umkristallisieren des Rückstandes aus Petroläther ergaben gelbe Blättchen vom Schmp. 106—108° (Lit.³ 105 bis 111°), im DC und Mischschmp. identisch mit dem früher auf anderem Weg dargestellten Produkt³.

1-Ferrocenyl-4-phenyl-butan (XXI)

Hydrierung von XX mit 10proz. Pd/C in Essigester führte unter schneller Aufnahme der berechneten Menge H_2 zur entsprechenden gesättigten Verbindung XXI, die sich bei 130—140°/0,25 Torr destillieren ließ und dann im Kühlschrank zu gelben Kristallen vom Schmp. 20—24° erstarrte.

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{Fe}$. Ber. C 75,50, H 6,97. Gef. C 75,65, H 6,90.

Hydratisierung von IV zu Acetylferrocen (I a)

Zu einer 5proz. Lösung von HgSO_4 in 10proz. H_2SO_4 wurde eine methanol. Lösung von IV getropft. Die zuerst auftretende tiefviolette Färbung verschwindet rasch, worauf ein fleischfarbener Niederschlag ausfällt. Nach kurzem Stehen wurde die Lösung mit konz. NH_3 neutralisiert, mit CH_2Cl_2 unterschichtet und NaCN zugegeben, bis nach Auflösung des Niederschlages und Durchschütteln die wässrige Phase fast farblos, die organische jedoch orange war. Abtrennung der organischen Phase, Waschen mit Wasser, Trocknen über MgSO_4 und Abdampfen lieferten I a (70% d. Th.). Aus Petroläther Schmp. 83—85°; nach Mischschmp. und DC identisch mit einer authentischen Probe von Acetylferrocen.

Versuche zur Darstellung des Epoxydes XI

Ferrocenyl-äthandiol (XII)

0,13 g des Carbinols II b wurden mit 0,5 g (unter Äther pulverisiertem) NaOH in 20 ml absol. Äther bei Zimmertemp. 2 Stdn. intensiv gerührt. Hierauf wurde filtriert, die Ätherlösung mit Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und abgedampft. Der Rückstand wurde aus Benzol umkristallisiert: 0,08 g (65% d. Th.) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 148—152° (Zers.) (Umwandlungspunkt um 135°). Im IR-Spektrum breite OH-Bande um 3340 cm^{-1} (intermolekulare H-Brücken).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{FeO}_2$. Ber. C 58,57, H 5,74. Gef. C 58,48, H 5,76.

2-Ferrocenyl-Äthanol (IX)

0,1 g des Diols XII wurde in 20 ml absol. Tetrahydrofuran mit 0,1 g LiAlH_4 und 0,35 g AlCl_3 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht; die Mischung haben wir nach dem Abkühlen zuerst mit feuchtem Äther verdünnt, dann mit Wasser zersetzt, die organische Phase 4mal mit Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und abgedampft. Der Rückstand wurde durch präparative DC (Benzol/Äthanol 15:1) von unverändertem Ausgangsmaterial abgetrennt und aus Petroläther umkristallisiert (Schmp. 32—33°), wonach sich die Substanz mit einer durch LiAlH_4 -Reduktion von Ferrocenyl-essigsäure hergestellten^{18, 25} Vergleichsprobe als identisch erwies (Mischschmp., DC).

Behandlung von II b mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$: ungesättigtes Keton XIII

0,18 g II b wurden in einer Lösung von 0,7 g Na in 20 ml absol. Äthanol 10 Min. am Wasserbad erwärmt (Rotfärbung); nach dem Abkühlen wurde mit Wasser verdünnt, mit CH_2Cl_2 erschöpfend extrahiert, die organische Phase mit Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und abgedampft: 0,17 g dunkelroter Rückstand, der durch präparative DC (Benzol) gereinigt wurde: 0,06 g purpurrote Cl-freie Substanz vom Schmp. 207—210° (Zers.), vorher starkes Sublimieren. IR: C=O und C=C konjugiert bei 1645 bzw. 1585 cm^{-1} (KBr).

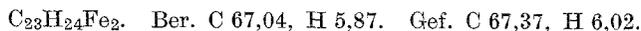
Hydrierung von XIII mit Pd/C: XIV

50 mg XIII wurden in Essigester mit 10proz. Pd/C als Katalysator hydriert. Nach 6 Stdn. war die Hydrierung beendet (DC). Abfiltrieren vom Katalysator und Verdampfen im Vak. lieferte orangefarbene Kristalle; aus Benzol/Petroläther Schmp. 127—130°. IR: eine C=O-Bande bei 1665 cm^{-1} beweist das Vorliegen der Gruppierung $\text{Fe} \cdot \text{CO}^-$.

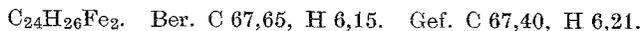
*Hydrierung von XIII mit PtO_2 : XV*

20 mg XIII wurden in Eisessig mit PtO_2/H_2 hydriert. Nach 2 Stdn. war die zuerst purpurrote Lösung hellgelb, dann wurde vom Katalysator abfiltriert, der Eisessig mit NaHCO_3 -Lösung neutralisiert und die Mischung mit Äther extrahiert; den Ätherextrakt haben wir gut mit NaHCO_3 -Lösung gewaschen und über CaCl_2 getrocknet. Der Abdampfrückstand wurde durch präparative DC gereinigt (Hexan, Abtrennung von etwas Keton XIV) und aus Petroläther umkristallisiert: gelbe Blättchen vom Schmp. 87—89°.

Zu der Verbindung XV gelangte man auch durch *Reduktion des Ketons XIV mit $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$* in der üblichen Weise⁵.



Als Vergleichssubstanz haben wir *1,3-Diferrocenyl-butan (XVIII)* durch Hydrierung des ungesättigten Ketons VI in Eisessig unter Verwendung von PtO_2 als Katalysator dargestellt (Ausb. prakt. quantitativ). Schmp. 80—82° (Petroläther).



²⁵ D. Lednicer, J. K. Lindsay und C. R. Hauser, J. Org. Chem. **23**, 653 (1958).

Der obenerwähnte „Kohlenwasserstoff“ XV zeigte sowohl mit 1,4- als auch mit 1,3-Diferrocenyl-butan (XVII bzw. XVIII) im Mischschmp. deutliche Depression, obwohl die drei Verbindungen im DC nicht zu unterscheiden waren (vgl. Abb. 1).

1,3-Diferrocenyl-propen-(2)-on-(1) (XIII)

Eine Suspension von 0,51 g β -Ferrocenyl-acrylsäure⁶ in 10 ml CCl_4 wurde mit 0,5 ml PCl_3 versetzt und 2 Stdn. bei 60° gerührt. Nach Filtration und Entfernung des Lösungsmittels und des überschüssigen PCl_3 im Vak. haben wir in 10 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und die Lösung des rohen Säurechlorids zu einer Lösung von 0,5 g Ferrocen in 10 ml CH_2Cl_2 unter gleichzeitiger portionenweiser Zugabe von 0,4 g AlCl_3 unter Rühren zugetropft. 2stdg. Rühren bei Zimmertemp. und übliche Aufarbeitung (Zersetzen mit Eiswasser, Extraktion mit CH_2Cl_2 , Waschen der org. Phase mit NaHCO_3 -Lösung und Wasser) lieferten ein Rohprodukt, das nach Reinigung durch präparative DC (Benzol—Äthanol, 30:1) 0,14 g (17% d. Th.) reines Diferrocenyl-propenon vom Schmp. 208—210° (Zers.) ergab. Im DC identisch mit XIII (vgl. oben).

Hydrierung mit PtO_2 in Eisessig lieferte ein Gemisch von *1,3-Diferrocenyl-propanon-(1) (XIV)* und *1,3-Diferrocenyl-n-propan (XV)*, die nach dünn-schichtchromatographischer Trennung (Hexan) mit den oben beschriebenen Produkten (S. 391) in jeder Hinsicht (Mischschmp., DC, IR) identisch waren.