

Ferrocen-Acetylene, 5. Mitt.¹:

Eine allgemeine Methode zur Darstellung von Ferrocenyl-acetylenen und -allenen aus Acylferrocenen

(27. Mitt. über Ferrocenderivate)²

Von

K. Schlögl und W. Steyrer

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 9. Juli 1965)

Die Reaktion von Acylferrocenen mit dem *Vilsmeier*-Komplex aus Dimethylformamid und POCl_3 führt durch Formylierung der primär gebildeten α -Chlorvinyl-ferrocene zu Ferrocenyl-chloracroleinen. Aus diesen Derivaten können durch Dehydrochlorierung bzw. Fragmentierung — je nach Reaktionsbedingungen — sowohl die isomeren Ferrocenyl-acetylene [$\text{Fc}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$ und $\text{Fc}(\text{CH}_2)_n\text{C}\equiv\text{CH}$] als auch Ferrocenyl-allene erhalten werden. Besonders bewährt hat sich dieses allgemeine Verfahren (das auch auf 1,1'-disubstituierte Ferrocene ausgedehnt werden konnte) zur Darstellung von Ferrocenyl-acetylen, das jetzt aus Acetylferrocen in einer Ausbeute von 75% zugänglich ist. Die Zwischenprodukte bieten vielfache präparative Möglichkeiten, wie sich an einzelnen Beispielen zeigen ließ.

Im Zuge der Aufklärung des Mechanismus der Chlorformylierung wurde auch erstmals Äthynyl-cyclopentadienyl-Mn-tri-carbonyl dargestellt.

Reaction of acylferrocenes with the *Vilsmeier* complex from dimethylformamide and POCl_3 by formylation of the primarily formed α -chlorovinyl ferrocenes affords ferrocenyl chloroacroleins. From these derivatives, both the isomeric ferrocenyl acetylenes [$\text{Fc}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$ and $\text{Fc}(\text{CH}_2)_n\text{C}\equiv\text{CH}$] and ferrocenyl allenes are accessible by dehydrochlorination and fragmentation, resp., according to the conditions employed. This general method (which could also be extended to 1,1'-disubstituted ferrocenes) was especially suitable for the preparation of ferrocenylacetylene,

¹ 4. Mitt.: *H. Egger* und *K. Schlögl*, *Mh. Chem.* **95**, 1750 (1964).

² 26. Mitt.: *H. Falk* und *K. Schlögl*, *Mh. Chem.* **96**, 1081 (1965).

which is now available from acetylferrocene in 75% yield. The intermediates offer several preparative possibilities, some of which were explored.

During the course of elucidating the mechanism of the chloroformylation, ethinylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl was prepared for the first time.

In früheren Mitteilungen dieser Reihe^{1, 3} wurde über verbesserte Synthesen sowie Reaktionen von Ferrocenyl-acetylen (IV) berichtet. Obwohl damit IV zu einem halbwegs gut zugänglichen Ausgangsmaterial geworden war, schien uns die Darstellung — vor allem größerer Mengen — noch immer unbefriedigend.

Es gelang uns nun, Ferrocenyl-acetylen auf zwei weiteren Wegen darzustellen, wovon einer (der vom Acetylferrocen ausgeht) nicht nur IV selbst, sondern auch andere Acetylene vom Typ $Fc-C\equiv C-R$ und $Fc(CH_2)_n C\equiv CH$ zu bequem zugänglichen Verbindungen macht. Über diese Synthesen, die dabei auftretenden Zwischenprodukte (vor allem Chlorvinyl-ferrocene, Ferrocenyl-chloracroleine und -allene) sowie einige mit der Chlorformylierung von Acylferrocenen zusammenhängende Probleme soll im folgenden berichtet werden.

Ferrocenyl-acetylen

1. Der Äthylester der Ferrocenyl-propionsäure (II) ist durch Pyrolyse von Ferrocenoyl-triphenylphosphin-carbäthoxymethylen (I) gut zugänglich¹. Prinzipiell ist es möglich, diesen Ester zu verseifen und die freie Säure II zum Ferrocenyl-acetylen (IV) zu decarboxylieren. Behandelt man jedoch I (nach Märkl⁴) mit dem *Vilsmeier*-Komplex aus Dimethylformamid (*DMF*) und Phosphoroxychlorid, dann erhält man nach alkalischer Hydrolyse direkt Ferrocenylpropionsäure (II) in einer Ausbeute von 70% d. Th. (bezogen auf Ferrocencarbonsäure). II liefert mit Diazomethan den krist. Methylester III und beim Decarboxylieren (Vak.-Dest. über Cu-Bronze) das gewünschte Acetylen IV in fast quatit. Ausbeute.

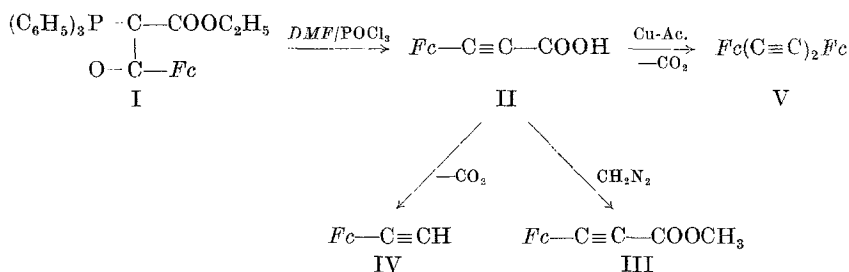
Für manche Zwecke kann die Säure II direkt als potentielle Ferrocenylacetylen-Quelle eingesetzt werden; so liefert sie z. B. unter den Bedingungen der oxydativen Kupplung (mit Cu-Acetat in Pyridin—Äther—Methanol) Diferrocenyl-diacetylen (V) in ausgezeichneter Ausbeute. Diese „decarboxylierende oxydative Kupplung“ bot uns auch die Möglichkeit, zu höheren Ferrocenyl-polyinen zu gelangen [z. B. aus $Fc(C\equiv C)_2COOH$ zu $Fc(C\equiv C)_4Fc$ und durch gemischte Kupplung mit $C_6H_5C\equiv CH$ zu $Fc(C\equiv C)_3C_6H_5$]. Darüber soll später berichtet werden.

2. *Bodendorf* und *Kloss* haben vor einiger Zeit in einer kurzen Mitt.⁵ über die Darstellung von Arylacetylenen durch Umsetzung von Acetyl-

³ K. Schlögl und H. Egger, Mh. Chem. **94**, 376 (1963).

⁴ G. Märkl, Angew. Chem. **74**, 217 (1962).

⁵ K. Bodendorf und P. Kloss, Angew. Chem. **75**, 139 (1963).



derivaten mit *DMF/POCl*₃ und nachfolgende Fragmentierung der gebildeten Aryl-chloracroleine (mit Lauge in Dioxan) berichtet*.

Diese Reaktion schien uns zur Darstellung von Ferrocenyl-acetylen und seinen Homologen besonders geeignet, da man hierfür als Ausgangsmaterial das sehr leicht zugängliche Acetylferrocen (bzw. andere Acylferrocene) einsetzen konnte.

Die Umsetzung von Acetylferrocen (VI) mit *DMF/POCl*₃ gab nach 4 Stdn. (bei etwa 50° C) — der Ablauf der Reaktion kann hier wie in vielen anderen Fällen leicht mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie (*DC*) verfolgt werden — 93% des krist. Ferrocenyl-chloracroleins VIII. Dieses ließ sich durch Behandeln mit KOH in siedendem Dioxan, oder besser mit NaNH₂ in flüss. NH₃, zum gewünschten Acetylen IV fragmentieren (Ausb. 74 bzw. 80% d. Th.). Manchmal entstand dabei, besonders wenn VIII zur NaNH₂-Lösung rasch zugegeben wurde, als Nebenprodukt der Acetylenaldehyd IX in geringen Mengen.

Beim Versuch, Ferrocenyl-acetylen aus VIII mit Na-Äthoxid in Äthanol darzustellen, entstand statt des gewünschten Produktes durch Substitution von Cl (durch C₂H₅O⁻) der Äther X. Dieser lieferte mit Methanol (unter Säurekatalyse) das Dimethylacetal XI und mit Hydrazinsulfat 3-Ferrocenyl-pyrazol (XII). Beide Produkte waren mit früher erhaltenen⁶ identisch. Ferner erhielt man aus VIII mit KOH in Aceton das Kondensationsprodukt XIII.

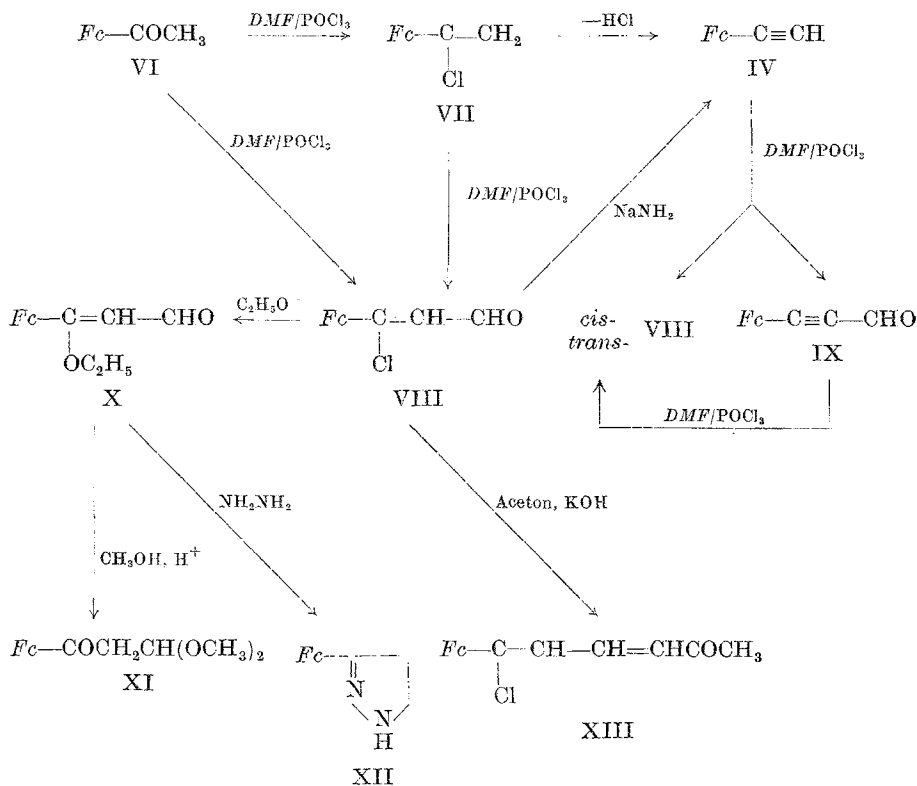
Wurde Acetylferrocen jedoch nur kurz mit dem *Vilsmeier*-Komplex behandelt (10 Min. bei Raumtemp.), dann entstand als Hauptprodukt eine gelbe, kristalline Substanz, die am Chromatogramm (*DC*) viel rascher als VIII wanderte und die auf Grund der folgenden Befunde eindeutig als α -Chlorvinyl-ferrocen (VII) identifiziert werden konnte:

Im IR-Spektrum zeigten Banden bei 865 und 1620 cm⁻¹ (CCl₄) das Vorliegen einer =CH₂-Gruppe an; die Analyse (Cl) ergab ein Molgew. von etwa 250. Hydrierung mit Pd/H₂ oder Reduktion mit Na/Äthanol lieferte Äthylferrocen, kurzes Behandeln mit wenig HCl in Äthanol ergab Acetylferrocen und schließlich führte Dehydrochlorierung mit NaNH₂ in flüss. NH₃ in fast quantitativer Ausb. wieder zum Ferrocenyl-acetylen IV.

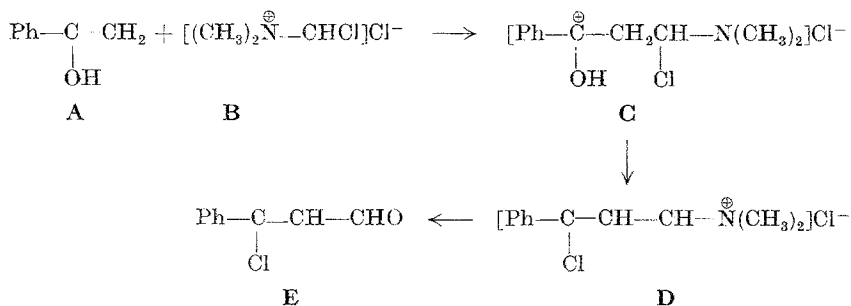
* Herrn Prof. Dr. K. Bodendorf, Karlsruhe, danken wir bestens für die Bekanntgabe von exper. Details.

⁶ K. Schlögl und H. Egger, Mh. Chem. **94**, 1054 (1963).

Weitere Behandlung von VII mit $DMF/POCl_3$ ergab wieder den ungesättigten Aldehyd VIII, womit bewiesen war, daß es sich bei VII um ein Zwischenprodukt in der Reaktionsfolge VI \rightarrow VIII handelte.

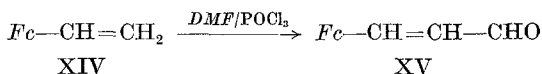


Für die Chlorformylierung von Acetophenon (und anderen Ketonen) waren folgende Reaktionsschritte postuliert worden⁷:



⁷ Z. Arnold und J. Žemlička, Coll. Czech. Chem. Communic. **24**, 2385 (1959).

Primärschritt ist der Angriff des Komplexes **B** an der Enolform **A** des Ketons, wobei **C** entsteht, in dem dann HCl eliminiert und die OH-Gruppe durch Cl substituiert wird. Spaltung dieses Produktes (**D**) liefert schließlich Phenyl-chloracrolein (**E**). α -Chlorstyrol konnte als Zwischenprodukt ausgeschlossen werden, da es bei Behandlung mit dem *Vilsmeier*-Komplex keinen Aldehyd (**E**) liefert. Die Elektronendichte am β -C-Atom des Styrols reicht also nicht aus, um den elektrophilen Angriff einer *Vilsmeier*-Formylierung zu ermöglichen. In der Ferrocenreihe hingegen ist dies durch den stark elektronenliefernden *Fc*-Rest der Fall. Wie schon Ferrocen selbst nach *Vilsmeier* formyliert werden kann⁸, so ist auch das Chlorvinylderivat VII einer solchen Formylierung zugänglich. Dies gilt auch, wie wir zeigen konnten, für Vinyl- und Äthynyl-ferrocen (XIV bzw. IV). XIV liefert in glatter Reaktion Ferrocenyl-acrolein (XV), das wir früher auf anderen Wegen erhalten hatten⁹, und aus Ferrocenyl-acetylen (IV) entsteht neben sehr wenig des erwarteten Aldehyds IX ein Gemisch von *cis*- und *trans* Ferrocenyl-chloracrolein (VIII), das man auch aus IX mit DMF/POCl₃ erhält.



Dieses Isomerengemisch kann mit Toluolsulfochlorid zum reinen *trans*-Aldehyd VIII isomerisiert werden (*DC!*), der als einziges Produkt bei der Chlorformylierung von VI (oder Formylierung von VII) entsteht. Bei der Chlorformylierung von Ferrocenylacetylen wird also an den primär gebildeten Aldehyd IX HCl addiert, wobei das Gemisch von geometrischen Isomeren entsteht. Primäre HCl-Addition an IV (\rightarrow VII) und nachfolgende Formylierung müßte ja die reine *trans*-Verbindung VIII ergeben.

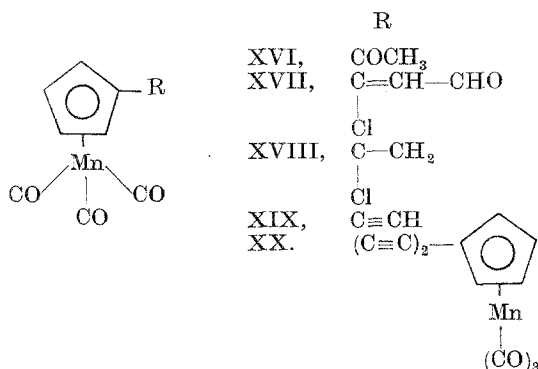
Der wesentliche Unterschied zwischen der Chlorformylierung von Acetyl-benzol und -ferrocen besteht also darin, daß bei letzterem (bedingt durch den elektronenliefernden *Fc*-Rest) das Chlorvinylderivat als Zwischenstufe durchlaufen wird.

Dieser Einfluß des aromatischen Restes auf den Reaktionsablauf konnte auch bei der Chlorformylierung von Acetyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl (XVI) demonstriert werden. In diesem Fall entspricht das elektronische Verhalten des aromatischen (Metallocenyl-) Restes viel eher dem Phenylrest¹⁰; daher erhielt man erwartungsgemäß das Chloracroleinderivat XVII als Hauptprodukt. Wenn ein Chlorvinylderivat XVIII überhaupt entstand, dann lag es nur in Spuren vor (*DC!*). Aus XVII konnte das bisher nicht beschriebene Acetylen XIX durch Behandlung mit NaNH₂ in flüss. Ammoniak erhalten werden. Das ölige Produkt wurde außer durch sein IR-Spektrum (mit charakteristischen Banden bei 3310 und 2122 cm⁻¹) auch durch das bei der oxydativen Kupplung entstehende, kristalline Diacetylen XX charakterisiert.

⁸ Vgl.: *M. Rosenblum*, Chem. and Industry **1957**, 72; *G. D. Broadhead*, *J. M. Osgerby* und *P. L. Pauson*, J. Chem. Soc. [London] **1958**, 650.

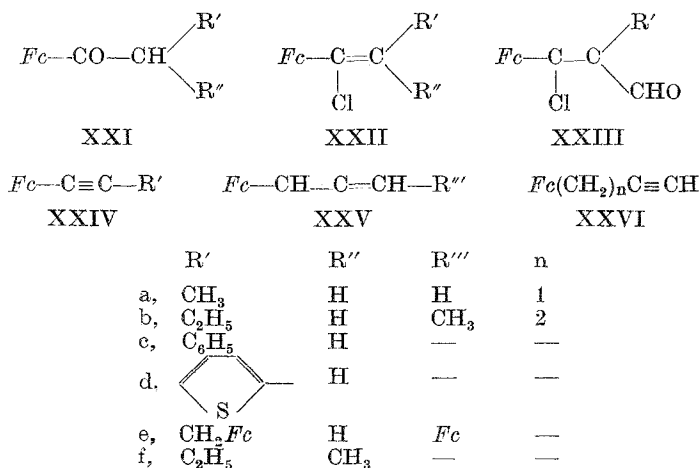
⁹ a) *K. Schlögl* und *A. Mohar*, Mh. Chem. **93**, 861 (1962); b) *K. Schlögl* und *H. Egger*, Ann. Chem. **676**, 76 (1964).

¹⁰ Vgl. z. B.: *M. Cais* und *N. Narkis*, J. Organomet. Chem. **3**, 188 (1965).



Chlorformylierung* von Acylferrocenen

Die Reaktionsfolge VI \rightarrow VII \rightarrow VIII \rightarrow IV, in der man Ferrocenylacetylen (IV) aus Acetylferrocen in 75% Ausbeute erhält, war offensichtlich nicht auf VI beschränkt; tatsächlich konnte sie dann auch auf einige andere Acylferrocene ausgedehnt werden.



Wenn im Keton XXI am β -C-Atom (zum Fc) noch zwei H verfügbar sind ($R'' = H$), dann erhält man neben dem primären Reaktionsprodukt XXII bei längerer Einwirkung des *Vilsmeier*-Komplexes durch Formylierung von XXII auch das Chloracrolein XXIII. Die weitere Reaktionsfolge hängt dann von der Natur des Restes R' ab. Ist R' ein aromatischer Rest, wie Phenyl oder α -Thienyl (die entsprechenden Produkte erhielt

* W. Ziegenbein und W. Franke, *Angew. Chem.* **71**, 573 (1959), bezeichnen als Chlorformylierung die Reaktion $R-C\equiv CH + DMF/POCl_3 \rightarrow R-C(Cl)=CH-CHO$. Es scheint uns aber durchaus berechtigt, diesen Ausdruck auch auf die Umsetzung von Ketonen mit dem *Vilsmeier*-Komplex auszudehnen.

man aus den Ketonen XXIc bzw. d, die ihrerseits durch Acylierung von Ferrocen mit Phenyl- bzw. Thienyl-essigsäurechlorid zugänglich waren), dann liefern beide Verbindungen (XXII bzw. XXIII, c und d) bei der Umsetzung mit NaNH_2 (in flüss. NH_3) die erwarteten Ferrocenyl-aryl-acetylene (XXIVc¹¹ bzw. d).

Hingegen führt die HCl-Abspaltung bzw. Fragmentierung mit NaNH_2 bei solchen Chlorvinylderivaten und Chloracroleinen, in denen R' ein Alkylrest ist (wie bei den Verbindungen XXII und XXIII, a bzw. b, mit $\text{R}' = \text{CH}_3$ bzw. C_2H_5) erwartungsgemäß zu Isomerengemischen, in denen die Acetylene mit terminaler Dreifachbindung (XXVI) die stabilen Endprodukte darstellen. Aus Ferrocenyl-äthyl-keton (XXIa) gelangten wir so über XXIIa und XXIIIa zum Propargylferrocen (XXVIa), das wir schon früher^{9a} auf einem anderen Weg erhalten hatten. Bei kürzeren Reaktionszeiten (XXIIa bzw. b + NaNH_2) lagen auch die entsprechenden Allene XXV (a bzw. b) vor, die sich durch präparative *DC* abtrennen und auf Grund ihrer charakteristischen IR-Absorption um 1950 cm^{-1} identifizieren ließen. Ferrocenyl-allen selbst, XXVa, war ebenfalls schon bekannt^{9a}.

Damit schien nun auch ein Weg zur Darstellung des bisher nicht bekannten Diferrocenyl-allens (XXVe, vgl.¹) eröffnet zu sein. Aus 1,3-Diferrocenylpropanon (XXIe³) entstanden mit *DMF*/ POCl_3 die beiden ungesättigten Derivate XXIIe und XXIIIe, die dann mit NaNH_2 behandelt wurden. Dabei erhielt man ein recht komplexes Gemisch (*DC!*), in dem neben dem eher instabilen (da leicht oxydierbaren) Acetylen XXVe (vgl.¹) das gewünschte Allen in sehr geringen Mengen vorlag und nur auf Grund seines IR-Spektrums nachgewiesen werden konnte (Allenbande bei 1930 cm^{-1}).

Da also die Dehydrochlorierung von XXII bzw. Fragmentierung von XXIII (wenn $\text{R}' = \text{Alkyl}$) stets zu einem Gemisch von Produkten (im wesentlichen XXV und XXVI) führte, schien es naheliegend, zur HCl-Abspaltung schwächere Basen zu verwenden, um die Isomerisierung zu vermeiden und damit aus XXII in eindeutiger Reaktion zu Ferrocenyl-acetylenen des Typs XXIV zu gelangen. KOH in siedendem Dioxan, mit dem man aus VII Ferrocenyl-acetylen in guten Ausbeuten erhalten hatte (s. oben), versagte aber im Fall der Verbindungen XXIIa und b (bzw. XXIIIa und b). Hingegen erwies sich fein verteiltes NaOH in Dimethylsulfoxid (*DMSO*) (das man aus einer NaH -Suspension in *DMSO* durch Behandeln mit Wasser erhält, und das kürzlich mit Erfolg zum Verseifen von Benzoesäureestern verwendet worden war¹² auch in unserem Fall als sehr brauchbares Reagens. Damit waren aus XXIIa

¹¹ P. L. Pauson und W. E. Watts, J. Chem. Soc. [London] 1963, 2990; Herrn Prof. Pauson, Glasgow, danken wir bestens für die Überlassung einer Vergleichsprobe.

¹² W. C. Roberts und M. C. Whiting, J. Chem. Soc. [London] 1965, 1290.

bzw. b die entsprechenden Acetylene (Ferrocenyl-methyl- bzw. -äthyl-acetylen, XXIVa bzw. b) in guten Ausbeuten zugänglich. XXIVa, das auch aus der Na-Verbindung von Ferrocenyl-acetylen mit CH_3J dargestellt werden konnte, war mit der früher beschriebenen Verbindung^{9a} in jeder Hinsicht identisch.

Liegt in einem Keton, wie etwa XXIf, das aus Ferrocen und Methyl-äthyl-essigsäureanhydrid nach *Friedel—Crafts* erhalten wurde, nur mehr ein H-Atom in Nachbarschaft zur CO-Gruppe vor, dann führt Reaktion mit *DMF*/ POCl_3 nur mehr zur Chlorierung (im speziellen Fall zu XXIIIf), da ja eine anschließende Formylierung unmöglich ist. Man erhält also die Chlorvinylverbindung XXII als stabiles Endprodukt.

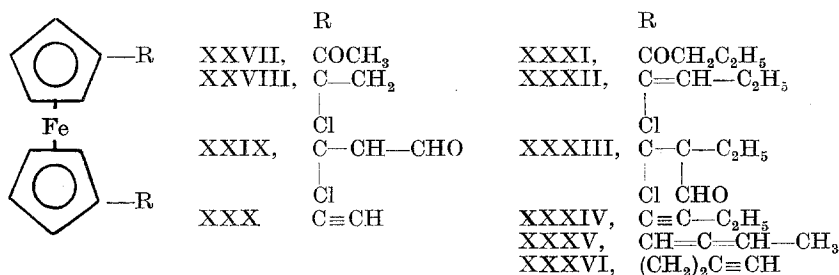
Die Chlorvinylferrocene (XXII), die — wie mehrfach betont — bei der Synthese von Ferrocenyl-acetylenen aus Acylferrocenen eine Schlüsselstellung einnehmen, sind als Enolchloride auch direkt aus Acylferrocenen XXI durch Reaktion mit POCl_3 zugänglich. Diese Chlorierung verläuft aber (besonders beim Acetylferrocen) wesentlich langsamer, so daß sie keinerlei Vorteile vor der Reaktion mit dem *Vilsmeier*-Komplex bietet.

Chlorformylierung von 1,1'-Diacyl-ferrocenen

Schließlich war es naheliegend, die beschriebenen Acetylsynthesen durch Chlorformylierung und anschließende Dehydrohalogenierung auch auf Diacyl-ferrocene auszudehnen; im einfachsten Fall auf Diacetylferrocen (XXVII), da man daraus das noch nicht beschriebene 1,1'-Diäthynylferrocen (XXX) erhalten sollte. In beiden untersuchten Fällen (XXVII und XXXI) entstanden bei kurzer bzw. längerer Einwirkung von *DMF*/ POCl_3 die Bis-chlorvinylferrocene (XXVIII, XXXII) und Bis-chloracroleine (XXIX, XXXIII) in guten Ausbeuten.

Schwierigkeiten traten dann bei der HCl-Abspaltung aus XXVIII bzw. Fragmentierung von XXIX mit NaNH_2 auf, da das erwartete 1,1'-Bisäthynylferrocen (XXX) nur in sehr geringen Mengen entstand, nicht in Substanz isolierbar war und nur durch das IR-Spektrum eines Rohproduktes nachgewiesen werden konnte. Bei allen Versuchen zur Isolierung bzw. Reinigung erhielten wir nur hochschmelzende (wahrscheinlich polymere) Produkte, die vielleicht durch oxydative Kupplung des Acetylens entstanden sind.

Klarer lagen die Verhältnisse beim Bis- C_4 -ferrocen (XXXI—XXXVI). Hier erhielt man sowohl aus XXXII als auch aus XXXIII, die bei der Chlorformylierung von XXXI entstanden waren, nach kurzer Behandlung mit NaNH_2 in flüss. NH_3 drei Verbindungen, von denen zwei, nämlich das Bis-Allen XXXV (das hier als Hauptprodukt in 40% Ausb. entsteht) und das Bis-Acetylen mit endständiger Dreifachbindung (XXXVI, 13%) eindeutig identifiziert werden konnten. Bei der dritten — in sehr geringer Menge gebildeten — Substanz handelt es sich wahrscheinlich um XXXIV, da man dieselbe Verbindung (allerdings wieder in geringen Ausbeuten) erhielt, wenn man XXXII mit NaOH in *DMSO* behandelte.



Zusammenfassung der Ergebnisse

Es besteht also jetzt die Möglichkeit, ausgehend von geeigneten Acylferrocenen durch Reaktion mit dem *Vilsmeier*-Komplex ($DMF/POCl_3$) über gemeinsame Zwischenprodukte (die Chlorvinyl-ferrocene) je nach den Bedingungen der anschließenden Dehydrochlorierung ($NaNH_2$ in flüss. Ammoniak oder $NaOH$ in *DMSO*) zu Ferrocenyl-acetylenen (entweder mit zum Kern konjugierten oder endständigen Dreifachbindungen) bzw. zu Ferrocenyl-allenen in einfachen Reaktionsschritten zu gelangen.

Für die großzügige finanzielle Förderung dieser Arbeit sind wir der Regierung der Vereinigten Staaten [Kontrakt 61(052)-383] und für die Überlassung der Metallocene (Ferrocen und Cyclopentadienyl-Mn-tricarbonyl) der Ethyl-Corporation, Detroit, USA, zu großem Dank verpflichtet.

Die Mikroanalysen wurden von Herrn *H. Bieler* im Organisch-Chemischen Institut der Universität ausgeführt.

Experimenteller Teil

Alle Schmelzpunkte wurden im *Kofler*-Apparat (Thermometerablesung) bestimmt. Die Destillationen wurden im Kugelrohr vorgenommen; die Angaben der Siedepunkte beziehen sich auf die Luftbadtemperatur. Bei der Säulenchromatographie wurde Aluminiumoxid, standard. nach *Brockmann*, bei der Dünnschichtchromatographie (*DC*)¹³ Kieselgel-G (Merck) als Adsorbens verwendet. Die UV-Spektren wurden mit einem registrierenden Spektrophotometer (Bausch & Lomb, Spectronic 505) aufgenommen.

Ferrocenyl-propionsäure (II)

Zu 7 ml *DMF* wurden unter Rühren und Eiskühlung 14 ml $POCl_3$ während 3 Min. tropfenweise zugesetzt und das Gemisch noch 30 Min. bei Raumtemp. gerührt. Die sirupöse Lösung des *Vilsmeier*-Komplexes fügten wir nun zu 5,5 g (9,8 mMol) Ferrocenyl-triphenylphosphin-carbäthoxymethylen (I)¹ und ließen die Mischung 23 Stdn. bei 20° stehen. Hierauf wurde in $CHCl_3$ aufgenommen, mit Eiswasser gut gewaschen, das Lösungsmittel im Vak. abgedampft und mit einer Mischung aus je 100 ml 10proz. wäfr. und methanol.

¹³ K. Schlögl, H. Pelousek und A. Mohar, Mh. Chem. 92, 533 (1961).

NaOH 45 Min. verseift. Nach Abdampfen des Methanols extrahierten wir die alkal. wäbr. Phase im Extraktor mit Äther und säuerten schließlich vorsichtig unter Rühren und Eiskühlung mit 85proz. Phosphorsäure an, wobei die Propiolsäure II in die überschichtete Ätherphase ging. Diese haben wir mit Wasser gewaschen, mit $MgSO_4$ getrocknet und abgedampft. Ausb. 1,73 g (69% d. Th., bez. auf $FeCOOH$). Schmp. 108—112° (Zers.), Lit.¹⁴ 122° (Zers.).

Ferrocenyl-propiolsäure-methylester (III)

Eine äther. Lösg. von II wurde mit äther. CH_2N_2 -Lösg. unter Kühlung versetzt, und nach 3 Min. abgedampft. Ausb. 90% d. Th. Aus Petroläther orange Nadeln, Schmp. 120—121°.

IR (CCl_4): $C\equiv C$ -Absorption bei 2220, Ester-CO bei 1712 cm^{-1} .

$C_{14}H_{12}FeO_2$. Ber. C 62,75, H 4,47. Gef. C 63,02, H 4,52.

Ferrocenyl-acetylen (IV) aus II

Destillation von II im Kugelrohr über Spuren Cu-Bronze bei 0,3 Torr und 130—150° ergab nach Reinigung des Destillates durch präp. DC (Petroläther) Ferrocenyl-acetylen vom Schmp. 55—56 (Lit.^{3, 14} 55—56). Die Ausb. ist bei Mengen von 50—100 mg II fast quantit., wird jedoch bei größeren Mengen geringer; bei Ansätzen von 1—2 g liegt die Ausb. an IV aber immer noch über 60—70% d. Th.

1,4-Diferrocenyl-butadiin (V) aus II

72 mg (0,284 mMol) II wurden in einer Mischung von 3 ml Methanol und 4 ml absol. Pyridin mit 0,3 g gepulvertem, gut getrocknetem Cu(II)-Acetat 30 Min. 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 organ. Phase haben wir mit 1*n*-HCl und hierauf mit $NaHCO_3$ -Lösung gewaschen, mit $MgSO_4$ getrocknet und abgedampft. Dabei erhielt man 56 mg (95% d. Th.) des gewünschten Diacetylen V, das in jeder Hinsicht (DC, Schmp., IR) mit dem früher beschriebenen Produkt³ identisch war.

Darstellung der Ketone XXIc, d, e und f (Tab. 1)

Dazu wurde Ferrocen mit den entsprechenden Säurechloriden unter Verwendung von $AlCl_3$ als Katalysator in CH_2Cl_2 zwischen 45 Min. und 5 Stdn. bei 5—50° umgesetzt. Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man die Ketone XXIc, d und e in Ausb. zwischen 60 und 80% d. Th.

Das Keton XXIc wurde aus Methyl-äthyl-essigsäureanhydrid, Ferrocen und BF_3 -Ätherat in CH_2Cl_2 dargestellt (24 Stdn., 20°). Die Reinigung aller Ketone erfolgte durch Chromatographie an Al_2O_3 .

Das Keton XXIc wird sehr leicht (z. B. an Al_2O_3 -Säulen) zum Diketon $FeCOCOC_4H_8S$ vom Schmp. 91—92° oxydiert [IR (KBr): 1635 cm^{-1} ($C=O$)] und konnte daher nur durch präparative DC (Benzol) in kleinen Mengen rein erhalten werden.

Chlorformylierung der Ketone (VI und XXI): Chlorvinyl-ferrocene (VII und XXII) und Ferrocenyl-chloracroleine (VIII und XXIII); (Tab. 2, 3)

Zu 0,3 ml (4 mMol) DMF gibt man unter Rühren und Eiskühlung 0,18 ml (2 mMol, für VII und XXII) bzw. 0,23 ml (2,5 mMol, für VIII und XXIII)

¹⁴ R. A. Benkeser und W. P. Fitzgerald, J. Org. Chem. 26, 4179 (1961).

Tabelle 1. Ferrocenyl-ketone, $Fc-COCH(R')R''$ (XXI)

Nr.	R'	R''	Reaktions- Dauer	Temp. °C	Schmp., °C (aus PÄ)	Sdp.	IR (CCl ₄) C=O, cm ⁻¹	Formel ^a
XXIc ^b	C ₆ H ₅	H	5 Stdn.	50	128—29	—	1665	C ₁₈ H ₁₆ FeO
XXId	C ₄ H ₉ S	H	45 Min.	5	93—96	—	1672	C ₁₆ H ₁₄ FeOS
XXIe	CH ₂ Fc	H	45 Min.	20	127—30 ^c	—	1665	C ₂₃ H ₂₂ Fe ₂ O
XXIf	C ₂ H ₅	CH ₃	24 Stdn.	20	—	85—90° (0,001 Torr)	1660	C ₁₅ H ₁₈ FeO

^aHier und in den folgenden Tab. (2—4) stimmten die Analysen (C, H, Tab. 1 und 4; Cl, Tab. 2 und 3) innerhalb der Fehlergrenzen mit den ber. Werten überein.

^bDargestellt nach N. Sugiyama, H. Suzuki, Y. Shioura und T. Teitei, Bull. Chem. Soc. Japan 35, 767 (1962).

^cLit.-Schmp.^o: 127—130°.

Tabelle 2. α -Chlorvinyl-ferrocene,
 $Fc-C(Cl)=C(R')R''$ (VII, XXII)

Nr.	R'	R''	Reaktions- Dauer	Temp. °C	Ausb. % d. Th.	Schmp., °C (aus PÄ)	Sdp. °C (Torr)	IR (CCl ₄) C=C, cm ⁻¹	Formel
VII	H	H	10 Min.	20	60	49—50 ^a	—	1622	C ₁₂ H ₁₁ ClFe
XXIIa	CH ₃	H	25 Min.	20	87	—	90 (0,001)	1660	C ₁₃ H ₁₃ ClFe
XXIIb	C ₂ H ₅	H	45 Min.	20	85	—	65 (0,001)	1643	C ₁₄ H ₁₅ ClFe
XXIIc	C ₆ H ₅	H	3 Stdn.	20	38	82—83	—	1630	C ₁₈ H ₁₅ ClFe
XXIId	C ₄ H ₉ S	H	45 Min.	5	7 ^b	117—18	—	1615	C ₁₆ H ₁₃ ClFeS
XXIIE	CH ₂ Fc	H	3 Stdn.	20	51	108—10	—	1640	C ₂₃ H ₂₁ ClFe ₂
XXIIIf	C ₂ H ₅	CH ₃	80 Min.	50	92	—	100 (0,001)	1645	C ₁₅ H ₁₇ ClFe

^aUmkristallisiert bei —20°.

^bAls Nebenprodukt bei der Darstellung von XXIId (vgl. Tab. 3)

Tabelle 3. Ferrocenyl-chloracroleine,
 $Fc-C(Cl)=C(CHO)R'$ (VIII, XXIII)

Nr.	R'	Reaktions- Dauer	Temp. °C	Ausb., %d. Th.	Schmp., ^a °C	IR (KBr), cm ⁻¹ C=C C=O	Formel
VIII	H	4 Stdn.	50	93	78—79	1610 1670	C ₁₃ H ₁₁ ClFeO
XXIIIa	CH ₃	1 Stde.	60	90	79—80	1605 1680	C ₁₄ H ₁₃ ClFeO
XXIIIc	C ₆ H ₅	3 Stdn.	60	74	104—25 ^b	1575 1680	C ₁₉ H ₁₅ ClFeO
XXIIIId	C ₄ H ₉ S	45 Min.	5	66	100—15 ^b	1565 ^c 1665	C ₁₇ H ₁₃ ClFeOS
XXIIIe	CH ₂ Fc	3 Stdn.	20	cis ^d 7 trans ^d 5	129—31 156—58	1560 1660 1585 1660	C ₂₄ H ₂₁ ClFe ₂ O

^aUmkristallisiert aus Petroläther (evtl. unter Zusatz von Benzol)

^bCis—trans-Gemisch

^cin CH₂Cl₂ (C=C—Absorption der cis-Verbindung 1510 cm⁻¹).

^dDas cis—trans-Gemisch wurde als Nebenprodukt bei der Darstellung von XXIIE (vgl. Tab. 2) erhalten und durch präparative DC (Benzol) aufgetrennt.

POCl_3 während 3—5 Min. und rührt das Gemisch noch weitere 30 Min. bei Raumtemp. Nun wird 1 mMol des Ketons (VI bzw. XXI) dem *Vilsmeier*-Komplex in Substanz zugefügt und das Reaktionsgemisch zwischen 10 Min. und 4 Std. bei 5—60° gerührt (s. Tab. 2 und 3). Die optimalen Reaktionsbedingungen müssen jeweils mit Hilfe der *DC* bestimmt werden. Die Mischung wird unter Rühren und Eiskühlung mit eiskalter 1*n*-NaOH (bis zur schwach alkal. Reaktion) zersetzt, dann mit CH_2Cl_2 extrahiert, der Extrakt mit Wasser gewaschen, mit MgSO_4 getrocknet und nach Abdampfen des Lösungsmittels im Vak. durch Chromatographie gereinigt.

Umsetzung von Ferrocenyl-acetylen (IV) mit DMF/POCl₃: VIII + IX

In der eben beschriebenen Weise wurde IV mit dem *Vilsmeier*-Komplex 30 Min. bei Raumtemp. behandelt, wobei in fast quantit. Ausb. ein Gemisch von *cis*- und *trans*-Chloracrolein VIII entstand. Wurde nach einer Min. aufgearbeitet, dann konnte wenig *Ferrocenyl-propinal* (IX) erhalten werden (*DC*, Schmp. 78—79°, IR) (vgl.¹).

Die Formylierung von Vinylferrocen (XIV) ergab gleichfalls in fast quantit. Ausb. β -*Ferrocenyl-propenal* (XV)⁹.

β -Äthoxy- β -ferrocenyl-propenal (X)

0,27 g (1 mMol) VIII, gelöst in 15 ml absol. Äthanol, wurde in 10 Min. zu einer Lösung von 0,35 g Na in 15 ml absol. Äthanol (ca. 1 molar) bei 30—40° unter Rühren getropft, wobei ein Farbumschlag von violett nach rotbraun und eine Trübung auftraten. Nach weiterem Rühren (20 Min., unter Abkühlen), wurde in ca. 100 ml Wasser gegossen, ausgeäthert, mit Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und im Vak. abgedampft. Ausb. (nach chromatographischer Reinigung) 64% d. Th. Aus Petroläther (+ wenig Benzol) orange Nadeln, Schmp. 90—91°.

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{FeO}_2$. Ber. C 63,40, H 5,64. Gef. C 63,38, H 5,64.

Ferrocenyl-acetaldehyd-dimethylacetal (XI)

Eine Lösung von 0,1 g (0,35 mMol) X in 2 ml Methanol wurde mit etwa 3,5 mg p-Toluolsulfosäurechlorid 1 Stde. am Wasserbad erhitzt. Nach Abdampfen des Solvens kochten wir den Rückstand mit Petroläther aus und engten ein, wobei beim Abkühlen 0,074 g (70% d. Th.) des Dimethylacetals auskristallisierten. Schmp. (Petroläther) 57—58° (Lit.⁶ 57—58°). Mit einer Vergleichsprobe⁶ in jeder Hinsicht identisch.

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{FeO}_3$. Ber. C 59,63, H 6,00. Gef. C 59,29, H 6,19.

3-Ferrocenyl-pyrazol (XII)

Eine Mischung von 0,1 g (0,35 mMol) X und 70 mg Hydrazinsulfat wurde in 15 ml 90proz. Äthanol 2 Std. am Wasserbad erhitzt. Nach Zusetzen einer gesätt. wässr. Na_2CO_3 -Lösung erwärmte man noch 45 Min., engte im Vak. ein, verdünnte mit Wasser und extrahierte mit Äther. Auftrennung erfolgte durch präparative *DC* (Benzol—Äthanol, 15:1). Ausb. 0,062 g (70% d. Th.). Schmp. 147—149°. In jeder Hinsicht mit authent. Material^{9a} identisch.

1-Ferrocenyl-1-chlor-hexadien-(1,3)-on-(5) (XIII)

Zu einer Lösung von 0,8 g KOH in 15 ml Wasser und 15 ml Aceton wurde bei 40—50° eine Lösung von 0,27 g (1 mMol) VIII in 7 ml Aceton während

Tabelle 4. Ferrocenyl-acetylene, $Fc-C\equiv C-R'$ (IV, XXIV)

Nr.	R'	Methode	Darstellung aus	Reaktionsdauer	Temp., °C	Ausb. % d. Th.	Schmp., °C (aus)	Sdp.	IR (CCL ₄) C≡C, cm ⁻¹	Formel
IV	H	A	VII	15 Min.	— 33	90	55—56 ^a (PÄ)	—	2120	C ₁₂ H ₁₀ Fe
XXIV ^a	CH ₃	A	VIII	45 Min.	— 33	80	86—88 ^c (Äthanol)	—	2230	C ₁₃ H ₁₂ Fe
XXIV ^b	C ₂ H ₅	B	XXIII ^a	3 Stdn.	50	35	38—40 (Äthanol)	75—80° (0,001 Torr)	2232	C ₁₄ H ₁₄ Fe
XXIV ^c	C ₆ H ₅	A	XXIII ^c	15 Min.	— 33	88	126—28 ^d (PÄ)	—	2216 ^d	C ₁₈ H ₁₄ Fe
XXIV ^d	C ₄ H ₉ S	A	XXIII ^d	60 Min.	— 33	81	108—10 (PÄ)	Subl. 100° (0,001 Torr)	2205	C ₁₆ H ₁₂ FeS

^aLit.-Schmp.³: 55—56°^bC≡C—H-Absorption bei 3310 cm⁻¹^cLit.-Schmp.^{3a}: 86—88°^dLit.-Schmp.¹¹: 121—123°; C≡C-Absorption bei 2237 cm⁻¹ (CCL₄).

10 Min. getropft. Nach weiteren 5 Min. Rühren wurde in 150 ml H₂O gegossen, gut ausgeäthert, der Extrakt mit MgSO₄ getrocknet und abgedampft. Ausb. 0,29 g (95% d. Th.). Schmp. aus Petroläther: 111—113°.

C₁₆H₁₅ClFeO.

Ber. Cl 11,27.

Gef. Cl 11,98.

Darstellung der Ferrocenyl-acetylene (Tab. 4)

Methode A: Mit NaNH₂ in flüss. NH₃

Zu einer in üblicher Weise¹⁵ aus 2 g Na in 100 ml flüss. NH₃ bereiteten Suspension von NaNH₂ wurde unter Rühren eine absol. äther. Lösung von 3 mMol der umzusetzenden Verbindung (VII, VIII, XXII, XXIII) getropft, noch 15—60 Min. weiter gerührt und dann 5 g NH₄Cl in Portionen zugegeben. Nachdem die Hauptmenge NH₃ verdampft war, wurde Äther und vorsichtig Wasser zugefügt, gut ausgeäthert und der Ätherextrakt nacheinander mit H₂O, 2n-H₂SO₄ und NaHCO₃-Lösung gewaschen. Abdampfen der über MgSO₄ getrockneten Lösung ergab nach chromatogr. Reinigung das gewünschte Acetylen (s. Tab. 4).

Methode B: Mit NaOH in DMSO

Zu einer Suspension von 10 mMol NaH in dest.

¹⁵ R. A. Raphael, Acetylenic Compounds in Org. Synth., London 1955.

Dimethylsulfoxid (*DMSO*) wird unter Wasserkühlung vorsichtig unter Rühren so lange H_2O zugetropft, bis die Wasserstoffentwicklung eben aufhört¹². Dann fügt man 1 mMol der umzusetzenden Verbindung (XXII, XXIII), gelöst in *DMSO*, zu und rührt die Mischung bei 40—70° 3—8 Stdn. Nachher wird in viel Wasser aufgenommen, mit 1*n*- H_2SO_4 schwach angesäuert, gut ausgeäthert, der Extrakt zur Entfernung von *DMSO* mehrmals mit Wasser gewaschen, mit $MgSO_4$ getrocknet und abgedampft. Chromatogr. Reinigung des Ätherrückstandes liefert das gewünschte Acetylen (s. Tab. 4).

Ferrocenyl-acetylen (IV) aus Acetylferrocen

4 g (17,6 mMol) Acetylferrocen wurden, wie oben beschrieben, 4 Stdn. bei 50° mit dem *Vilsmeier*-Komplex (5,39 ml *DMF*, 3,9 ml $POCl_3$) behandelt. Nach der Aufarbeitung reinigten wir das Reaktionsgemisch durch Chromatographie an Al_2O_3 (Benzol) und erhielten dabei 4,4 g (93% d. Th.) kristallisiertes Chloracrolein VIII (s. Tab. 3). Für die Umsetzung mit $NaNH_2$ ist es nicht notwendig, das Produkt weiter zu reinigen.

4,4 g (16 mMol) VIII, gelöst in ca. 100 ml absol. Äther, wurden (nach Methode A) mit $NaNH_2$ in flüss. NH_3 45 Min. gerührt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatographie an Al_2O_3 (Petroläther). Ausb. 2,7 g (80% d. Th.); bez. auf Acetylferrocen 74,5% d. Th. Schmp. 55—56°.

Äthynyl-cyclopentadienyl-Mn-tricarbonyl (XIX)

1 g (4,06 mMol) Acetyl-cyclopentadienyl-Mn-tricarbonyl (XVI) wurden zum *Vilsmeier*-Komplex (1,25 ml *DMF*, 0,74 ml $POCl_3$) gegeben und die Mischung bei Raumtemp. 3 Stdn. unter Lichtausschluß gerührt. Die Aufarbeitung erfolgte, wie oben (s. S. 1529) beschrieben. Nach Reinigung durch präparative *DC* (Benzol) erhielten wir 0,6 g (51% d. Th.) Chloracrolein XVII, wobei aber noch Ausgangsmaterial vorlag. Aus Petroläther gelbe Kristalle vom Schmp. 107—108°. IR (KBr): 1663 cm^{-1} (C=O) und 1610 (C=C). UV ($CHCl_3$): λ_{max} (ϵ_{max}): 371 $m\mu$ ($4,0 \cdot 10^3$), 276 $m\mu$ ($18,9 \cdot 10^3$).

0,4 g (1,37 mMol) XVII wurden nach Methode A 30 Min. mit $NaNH_2$ in flüss. NH_3 behandelt. Das Reaktionsprodukt wurde an Al_2O_3 (Petroläther + wenig Benzol) chromatogr. gereinigt, wobei wir 0,18 g (50% d. Th.) des gewünschten Acetylen XIX erhielten. Auch hier konnte noch Ausgangsmaterial (XVII) zurückgewonnen werden. Sdp. (0,001 Torr) 40°. IR (CCl_4): 3310 cm^{-1} ($\equiv CH$) und 2122 (C \equiv C). UV (Äthanol): λ_{max} 333 $m\mu$; ϵ_{max} $1,07 \cdot 10^3$.

Zur Darstellung der *Hg-Verbindung* wurde eine methanol. Lösung von XIX zu einer alkal. Lösung von K_2HgJ_4 getropft, der sofort ausfallende gelbe Niederschlag abgesaugt, im Exsiccator getrocknet und aus Benzol umkrist.; hellgelbe Kristalle, Zers. 205—212°.

1,4-Di-(cyclopentadienyl-Mn-tricarbonyl)-butadiin (XX)

77 mg (0,34 mMol) XIX wurden mit Cu(II)-Acetat (wie für Diferrocenyl-diacetylen beschrieben)³ zum Diacetylen XX gekuppelt; Reaktionszeit 70 Min. Nach Reinigung mittels präparativer *DC* (Benzol) erhielten wir 65 mg (85% d. Th.); aus Petroläther—Benzol gelbe Kristalle vom Schmp. 148—150°. Die C \equiv C-Absorption lag im IR (KBr) bei 2153 cm^{-1} . UV (Äthanol): λ_{max} (ϵ_{max}): 344 $m\mu$ ($6,7 \cdot 10^3$); 301 $m\mu$ ($12,2 \cdot 10^3$); Schulter bei 250 $m\mu$ ($25,3 \cdot 10^3$).

$C_{20}H_8Mn_2O_6$. Ber. C 52,89, H 1,77. Gef. C 53,00, H 1,81.

Propargylferrocen (XXVIIa)

0,62 g (2,36 mMol) XXVIIa (s. Tab. 2) wurden nach Methode A mit NaNH_2 in flüss. NH_3 30 Min. behandelt. Nach chromatograph. Auftrennung des Reaktionsgemisches erhielten wir 25 mg (4,7%) einer gelben, schnell wandernden Verbindung (*DC*, Petroläther), die durch ihre IR-Absorption bei 1950 cm^{-1} eindeutig als *Ferrocenyl-allen (XXVa)* identifiziert werden konnte.

Als Hauptmenge (0,37 g, 70% d. Th.) entstand *Propargylferrocen (XXVIIa)*. IR (CCl_4): $\equiv\text{CH}$ bei 3335 und $\text{C}\equiv\text{C}$ bei 2127 cm^{-1} . Es wird in Substanz und in Lösung relativ leicht zu *Ferrocenyl-acetylen* ($\text{Fc}\cdot\text{CO}-\text{C}\equiv\text{CH}$) oxydiert^{9a}.

Setzten wir XXVIIa nach Methode A um, so erhielten wir praktisch die gleichen Produkte (*DC*) wie aus XXIIa.

HCl-Abspaltung aus XXIIb

Dabei entstanden aus 0,37 g (1,35 mMol), die 15 Min. mit NaNH_2 (nach Methode A) behandelt wurden (Auftrennung des Reaktionsgemisches mittels präparativer *DC* in Petroläther), 5 Verbindungen; die Konstitution von dreien konnte geklärt werden:

1-Ferrocenyl-3-methyl-allen (XXVb). 48 mg (15% d. Th.). Die Struktur XXVb ist gegenüber der isomeren Form ($\text{Fc}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$) vor allem auf Grund der Lage und Intensität der Allenbande im IR (CCl_4 , 1955 cm^{-1}) vorzuziehen.

1-Ferrocenyl-butin-1 (XXIVb). 37 mg (12% d. Th.). IR (CCl_4): 2230 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$). XXIVb war in jeder Hinsicht mit einem aus XXIIb nach Methode B (NaOH/DMSO) erhaltenen Produkt identisch (vgl. Tab. 4).

4-Ferrocenyl-butin-1 (XXVIIb). 14 mg (4,4% d. Th.). IR (CCl_4): 3310 und 2100 cm^{-1} ($\equiv\text{CH}$ bzw. $\text{C}\equiv\text{C}$).

Wenn man die Reaktionszeit verlängert, dann erhält man XXVIIb in besseren Ausbeuten, da dann (wie bei XXVIIa) das Gleichgewicht zugunsten des endständigen Acetylens (XXVI) verschoben wird.

Ferrocenyl-methyl-acetylen (XXIVa) aus IV

Zu einer Suspension von NaNH_2 (0,23 g Na, 10 mMol) in flüss. NH_3 wurde eine Lösung von 0,21 g (1 mMol) Ferrocenyl-acetylen (IV) in 4 ml absol. Äther unter Rühren getropft. Nach einer weiteren Stde. Rühren tropften wir 1,4 g (10 mMol) CH_3I , gelöst in wenig absol. Äther, zu und rührten noch 30 Min. Nach üblicher Aufarbeitung (s. Methode A) wurde das Reaktionsprodukt durch Chromatographie an Al_2O_3 (Petroläther) gereinigt, wobei wir 0,22 g (96% d. Th.) des gewünschten Acetylens (XXIVa) erhielten; Schmp. $86-88^\circ$. Es war in jeder Hinsicht mit dem früher auf anderem Weg dargestellten Produkt^{9a} identisch.

1,1'-Bis-(α -Chlorvinyl)-ferrocen (XXVIII) und 1,1'-Bis-(α -Chlor- β -formylvinyl)-ferrocen (XXIX)

2 g (7,4 mMol) Diacetylferrocen (XXVII) wurden mit dem *Vilsmeier-Komplex* (2,8 ml *DMF*, 1 ml POCl_3 ; Molverhältnis Keton:*DMF*: $\text{POCl}_3 = 1:5:1,5$) in der oben beschriebenen Weise 12 Stdn. bei 20° behandelt. Dabei erhielt man 0,64 g (28% d. Th.) XXVIII und 1 g (37% d. Th.) XXIX. Die Trennung erfolgte durch Chromatographie an Al_2O_3 (Benzol).

XXVIII: Hellrote Kristalle aus Petroläther; Schmp. $66-69^\circ$. IR (CCl_4): 1625 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$). Die Substanz ist recht unbeständig, geht in saurem Milieu

rasch in Diacetylferrocen über und ähnelt auch sonst in ihren Eigenschaften und Reaktionen dem Mono-chlorvinyl-ferrocen VII. Es konnten keine befriedigenden Analysen erhalten werden.

XXIX: Aus Petroläther tiefviolette Nadeln; Schmp. 88--89°. IR (KBr): 1675 und 1605 cm^{-1} (CO bzw. C=C).

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{FeO}_2$. Ber. Cl 19,55. Gef. Cl 19,65.

XXIX kann in Ausb. bis zu 70% d. Th. erhalten werden, wenn man die Menge POCl_3 von 1,5 auf 2,5 Mol pro Mol XXVII erhöht.

1,1'-Di-äthynyl-ferrocen (XXX)

Aus XXVIII bzw. XXIX erhielten wir mit NaNH_2 in flüss. NH_3 (Methode A) in 30 Min. 43 bzw. 30% einer gelben Substanz, die rasch wanderte (DC, Petroläther) und in der laut IR-Spektrum das gewünschte Di-acetylen XXX zumindest teilweise vorlag. IR (CCl_4): 3330 und 2120 cm^{-1} ($\equiv\text{CH}$ bzw. $\text{C}\equiv\text{C}$), keine Absorption bei 1105 und 1000 cm^{-1} . Da die Bande bei 3330 cm^{-1} , vor allem in Vgl. zu Ferrocenyl-acetylen (IV), recht schwach war, schien — zumindest teilweise — Polymerisation eingetreten zu sein. Diese Annahme konnte auch durch Vgl. eines IR-Spektrums des hydrierten Reaktionsproduktes mit Verbindungen vom Typ $\text{Fc}(\text{CH}_2)_n\text{Fc}$ (vgl. z. B.^{9a}) gestützt werden. Die fragliche Substanz zeigte keinen definierten Schmp., sondern zersetzte sich ab ca. 250°.

1,1'-Bis(α -chlor- β -äthyl-vinyl)-ferrocen (XXXII) und 1,1'-Bis(α -chlor- β -äthyl- β -formyl-vinyl)-ferrocen (XXXIII)

1 g (3,06 mMol) 1,1'-Di-butrylferrocen wurde, wie oben beschrieben, mit dem Vilsmeier-Komplex (0,95 ml DMF, 0,56 ml POCl_3) 15 Min. bei 40—50° gerührt. Dabei erhielt man 0,44 g (40% d. Th.) XXXII und 0,21 g (17% d. Th.) XXXIII.

XXXII: Sdp. (0,001 Torr) \sim 110°. IR (CCl_4): 1640 cm^{-1} (C=C).

XXXIII: Sdp. (0,001 Torr) \sim 135°. IR (CCl_4): 1673 und 1570 cm^{-1} (CO bzw. C=C).

Umsetzung von XXXII mit NaNH_2 : XXXIV—XXXVI

0,376 g (1,04 mMol) XXXII wurden nach Methode A 15 Min. mit NaNH_2 in flüss. NH_3 behandelt. Nach Auftrennung des Reaktionsgemisches durch präparative DC (Petroläther) erhielt man mehrere Verbindungen, von denen drei in ihrer Konstitution aufgeklärt werden konnten:

Bis-Allen XXXV. 0,12 g (40% d. Th.). Schmp. (Methanol) 82—83°. IR (CCl_4): Charakteristische Allen-Bande bei 1940 cm^{-1} .

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{Fe}$. Ber. C 74,50, H 6,21. Gef. C 74,39, H 6,15.

1,1'-Bis(butin-3-yl-1)-ferrocen (XXXVI). 0,038 g (13% d. Th.). Schmp. ca. 140° (Zers.). IR (CCl_4): 3315 und 2095 cm^{-1} ($\equiv\text{CH}$ bzw. $\text{C}\equiv\text{C}$).

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{Fe}$. Ber. C 74,50, H 6,21. Gef. C 74,31, H 6,04.

Das Bis-acetylen XXXIV entstand nur in sehr geringen Mengen (\sim 5%). Es wurde durch sein IR-Spektrum ($\text{C}\equiv\text{C}$ -Absorption bei 2230 cm^{-1} , keine Bande um 3300 cm^{-1}) und durch Vergleich (DC) mit einem aus XXXII und NaOH in DMSO (Methode B) in geringen Ausbeuten dargestellten Produkt identifiziert.

Bei der Reaktion des Bis-chloracroleins XXXIII mit NaNH_2 erhielt man analoge Ergebnisse.