

Über Reduktionsprodukte von Ferroceno-benzochinonen

(31. Mitt. über Ferrocenderivate)*

Von

H. Egger und H. Falk

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 6. September 1966)

MnO₂-Oxydation der (α -Ketotetramethylen)-ferrocene **1** und **2** liefert die p-Chinone **3** und **4**. Katalytische Hydrierung derselben gab die Ketole **5** und **6**, bei denen die verbleibende C=O-Gruppe auch gegenüber drastischen Hydrierungsbedingungen (z. B. bei Hydrierung des Benzolringes in **6**) inert ist. Dieses Verhalten ist durch eine verschiedene sterische Anordnung der Carbonylgruppen erklärbar. Durch Verwendung von optisch aktivem **2** konnte dem entsprechenden Ketol die Struktur **6** zugeordnet werden. Reduktion von **5** und **6** mit LAH gab die Diole **10**, **11** und **12**. Bei neuerlicher MnO₂-Oxydation der Ketole **5** und **6** entstanden die Diketone **13** und **14**, die sich aber nicht zu den Hydrochinonen tautomerisieren.

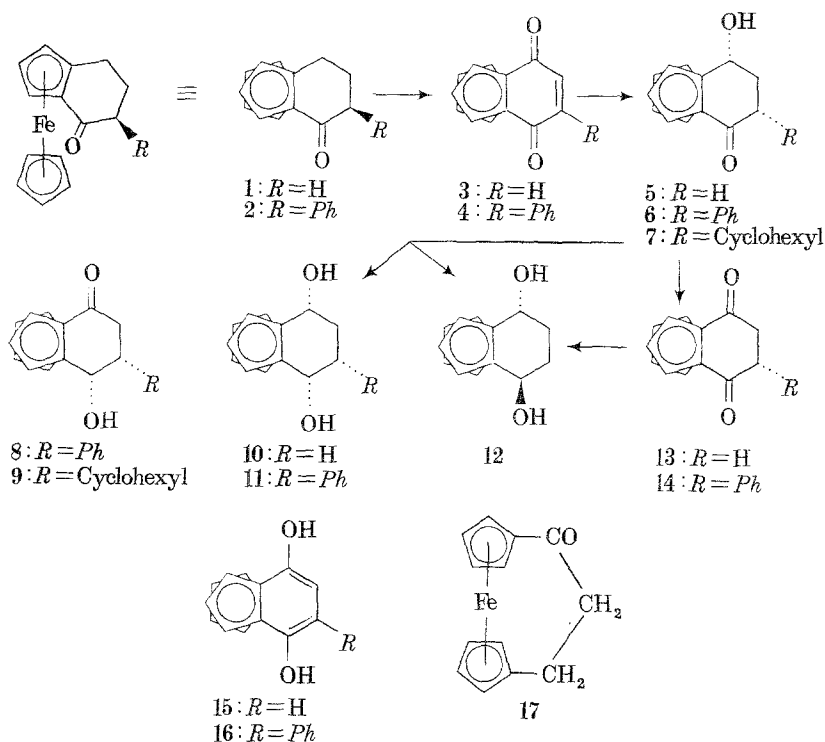
MnO₂-oxidation of the α -ketotetramethylenferrocenes **1** and **2** results in formation of the quinone-derivatives **3** and **4**. On catalytic hydrogenation the ketols **5** and **6** were formed in which the residual carbonyl group is stable even under drastical hydrogenation conditions (the benzene-ring in **6** was hydrogenated). This is explained by a different steric position of the carbonyl groups. Using optically active **2** structure **6** could be assigned to the ketole produced. LAH-reduction afforded diols **10**, **11** and **12**. On MnO₂-oxidation of the ketoles **5** and **6** the diketones **13** and **14** were formed; they are not convertible to the tautomeric quinoles.

Kürzlich haben wir die massenspektrometrische Fragmentierung von Ferrocen-carbinolen eingehender studiert¹. In diesem Zusammenhang

* 30. Mitt.: H. Mechtler und K. Schlögl, Mh. Chem. **97**, 754 (1966).

¹ H. Egger, Mh. Chem. **97**, 602 (1966).

erwarteten wir von der Untersuchung der stereoisomeren Ferroceno[1,2]-cyclohexen-(1)-diol-(3,6) (**10**, **12**) interessante Ergebnisse. Über ihre Darstellung und damit zusammenhängende Probleme soll nun berichtet werden.



Als Ausgangsmaterial schien das von *Rinehart*² dargestellte Ferroceno-benzochinon (**3**) am ehesten geeignet, das durch Oxydation von α -Ketotetra-methylen-ferrocen (**1**) mit aktiviertem MnO_2 in Methylcyclohexan in 11proz. Ausb. erhalten worden war. Wir konnten die Ausb. durch Verwendung von Äthylchlorid als Lösungsmittel und lange Reaktionszeiten (10 Stdn. und mehr, unter wiederholter Zugabe von frischem MnO_2) auf etwa 30% steigern; die Oxydationsgeschwindigkeit hängt jedoch sehr von der Aktivität des verwendeten MnO_2 ab; überdies ist die vollständige Abtrennung des Chinons vom Ausgangsmaterial recht schwierig.

Zur Reduktion des Chinons **3** wählten wir die katalytische Hydrierung mit Pt in Äthanol. Das als erstes Produkt zu erwartende Hydrochinon **15** sollte dann leicht zum Diol aushydriert werden. Vom Benzo- und Dibenzo-

² K. L. Rinehart, jr., A. F. Ellis, C. J. Michejda und P. A. Kittle, J. Amer. chem. Soc. **82**, 4112 (1960).

ferrocen ist nämlich bekannt³⁻⁵, daß der anellierte Benzolring sehr leicht hydriert wird, ohne daß der Ferrocenkern angegriffen wird. Auch alle sonstigen Befunde deuten darauf hin, daß in solchen Benzoferrocensystemen der Sechsring eher olefinischen Charakter zeigt, sich also fast wie ein Dien verhält³⁻⁵.

Die Reaktion nahm aber einen etwas überraschenden Verlauf. Die zuerst dunkelblaue Lösung färbte sich bald nach Beginn der Hydrierung orange, und die zunächst rasche H₂-Aufnahme kam bald praktisch zum

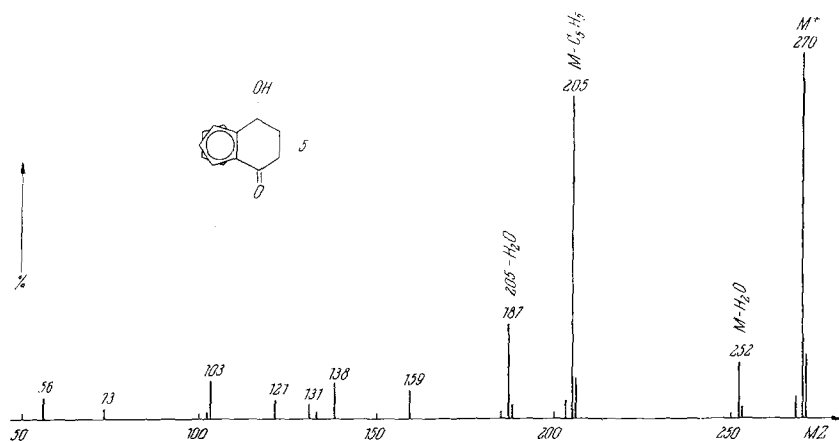


Abb. 1

Stillstand. Nach Abbruch der Reaktion und chromatographischer Aufarbeitung wurde als Hauptprodukt eine gut kristallisierende orangefarbene, dünn-schichtchromatographisch einheitliche Verbindung, *MG* (massenspektrometrisch) 270, isoliert, während sich für die erwarteten Diole (**10** und **12**) ein Molgewicht von 272 berechnet. Das IR-Spektrum beweist durch eine intensive Bande bei 1685 cm⁻¹ das Vorliegen einer mit dem Ferrocenrest konjugierten C=O-Gruppe. Außerdem kann auf Grund zweier Banden bei 3610 und 3560 cm⁻¹ eine OH-Gruppe angenommen werden. Aus diesen Daten und dem Massenspektrum (*MS*) (Abb. 1) folgt für das Reduktionsprodukt die Ketolstruktur **5**. Die Lage der OH-Banden im IR (Fe—H-Brücke^{6, 7}), das *MS* (Intensitätsverhältnis der Peaks der Massenzahlen 138 und 121)¹ und die Darstellungsbedingungen (Angriff an der Katalysatoroberfläche von „außen“) sprechen übereinstimmend für eine *endo*-Konfiguration der OH-Gruppe.

³ E. O. Fischer und D. Seus, Z. Naturforsch. **8 b**, 694 (1953).

⁴ E. O. Fischer und D. Seus, Z. Naturforsch. **9 b**, 386 (1954).

⁵ R. B. King und M. B. Bisnette, Angew. Chem. **75**, 642 (1963).

⁶ D. S. Trijan und R. Bacskai, J. Amer. chem. Soc. **82**, 5010 (1960).

⁷ M. Rosenblum, Chem. of the Iron Group Metallocenes, Part I, Interscience, New York 1965.

Die Bildung entsprechender Ketole aus 1,4-Naphthochinonen als Nebenprodukte (< 10% Ausb.) bei der LAH-Reduktion ist in der Literatur beschrieben⁸. Als Hauptprodukt entstanden aber immer die Hydrochinone.

Im vorliegenden Fall zeichnet sich die Reduktionsstufe des Ketols offenbar durch besondere Stabilität aus. Dies wird eindrucksvoll durch das Verhalten des phenylsubstituierten Ferrocenobenzochinons **4** bei der Hydrierung mit PtO₂ in Äthanol demonstriert. Dieses Keton ist, analog wie **3**, aus (α -Keto- β -*exo*-phenyl-tetramethylen)-ferrocen (**2**) durch MnO₂-Oxydation erhältlich, die allerdings hier noch langsamer als bei **1** verläuft. Bei der Hydrierung von **4**, die ebenfalls erheblich langsamer als bei der unsubstituierten Verbindung **3** vor sich geht, konnte neben dem erwarteten Phenylketol **6** das Cyclohexylketol **7** als Nebenprodukt isoliert und charakterisiert werden (MS, IR). Es wird also der Benzolring leichter reduziert als die zweite Carbonylgruppe.

Während die Ketoalkohol-Struktur eindeutig aus dem IR und MS folgt, besteht hier noch die Auswahl zwischen je zwei möglichen Isomeren (**6** und **8** bzw. **7** und **9**). Die *endo*-Stellung der Phenylgruppe folgt hier aus dem bevorzugten Angriff des Wasserstoffes von „außen“. Weder aus dem IR und MS noch aus dem sehr komplexen NMR-Spektrum des Phenylketols war eine eindeutige Zuordnung möglich. Eine Entscheidung ergab sich aus den Umsetzungen mit optisch aktivem Ausgangsmaterial: Geht man nämlich vom linksdrehenden Keton **2** der Absolutkonfiguration (1 *R*)^{9, 10, 11} aus, so ist das Vorzeichen der optischen Drehung solcher Ketone nur abhängig von der Absolutkonfiguration des *Fc*-C=O-Chromophors. Der Phenylrest bzw. die OH-Gruppe haben nur einen untergeordneten Einfluß auf die Größe der Drehung, keinen aber auf deren Richtung. Es muß demnach das Ketol **6** der Absolutkonfiguration (1 *R*) linksdrehend, **8** (1 *S*) dagegen rechtsdrehend sein.

Aus linksdrehendem Keton **2** wurde das Ketol dargestellt; es war stark linksdrehend, somit kommt ihm die Struktur **6** zu. Demnach ist also die dem Phenylrest benachbarte C=O-Gruppe bei der Hydrierung erhalten geblieben.

Durch energische Reduktion mit LiAlH₄ lassen sich die beiden Ketoalkohole **5** und **6** in die gewünschten Diole überführen. Dabei entsteht aus **5** ein Gemisch der *endo/endo*- (**10**) und *exo/endo*-Verbindung (**12**) im Verhältnis 2:1, während bei der phenylsubstituierten Verbindung laut DC nur ein Diol, das *endo/endo*-Isomere **11**, gebildet wird. Die Konfigurationszuordnungen ergibt sich wieder aus IR und MS. Die MS der Verbindungen

⁸ E. Boyland und D. Manson, J. chem. Soc. [London] **1951**, 1837.

⁹ H. Falk und K. Schlögl, Mh. Chem. **96**, 1065 (1965).

¹⁰ K. Schlögl, Fortschr. chem. Forschung **6**, 479 (1966).

¹¹ H. Falk und K. Schlögl, Tetrahedron [London], im Druck.

10 und **12** sind bereits im Zusammenhang diskutiert worden¹. Das *MS* von **11** bestätigt diese Zuordnungen.

Läßt man auf die Ketole **5** und **6** aktiviertes MnO_2 bei Zimmertemp. einwirken, so findet eine Dehydrierung statt, die eine Verbindung mit einem um 2 Masseneinheiten kleineren Molgewicht (268 aus 270 bzw. 344 aus 346) liefert. Da bei den neuen Verbindungen die OH-Bande im IR-Spektrum verschwunden und die Carbonylgruppe erhalten ist, kann es sich nur um die Diketone **13** und **14** handeln. Bei längerer Reaktionsdauer entsteht durch weitere Dehydrierung in steigendem Maße auch das entsprechende Chinon.

Im Gegensatz zu den Ketoalkoholen **5**, **6** und **7** sind die Diketone thermisch und gegen Oxydation empfindliche Verbindungen. Im adsorbierten Zustand (*DC*) tritt bald, mit verdünntem Alkali sofort Verharzung ein; sie schmelzen nicht unzersetzt. Es fällt auf, daß die Diketone trotz der zweiten konjugierten Carbonylgruppe heller gefärbt sind als die Ketole (Kristalle, Lösung und adsorbiert).

Hydriert man das Diketon **13** mit Pt in Äthanol, so entsteht als einziges Produkt das Ketol **5**. Da dieselbe Verbindung auch aus dem Chinon **3** gebildet wird, scheint das Diketon das Zwischenprodukt der Hydrierung des Chinons zu sein. In diesem Zusammenhang ist von Interesse, daß das Monoketon **1** (α -Ketotetramethylen-ferrocen) unter denselben Bedingungen nicht hydriert wird. Hingegen wird das heteroanular überbrückte 1,1'-(α -Ketotrimethylen)-ferrocen **17** glatt zum entsprechenden Alkohol reduziert. Von diesen beiden Verbindungen ist die Geometrie auf Grund von Röntgenstrukturanalysen exakt bekannt^{12, 13}: Während im homoanularen Keton **1** die Carbonylgruppe weitgehend koplanar mit dem Cyclopentadienylring liegt, steht sie im heteroanularen **17** fast senkrecht auf die Ringebene. Die unterschiedliche Reaktivität der beiden C=O-Gruppen im Diketon **13** dürfte also mit einer von der Koplanarität stark abweichenden Stellung der einen Carbonylgruppe zu erklären sein. Einen auffallenden Einfluß der Verdrehung der C=O-Gruppe gegen die Ringebene auf das Hydrierverhalten beobachteten bereits *Huisgen* und *Rapp*¹⁴ an Benzocyclenonen.

Die Diketone sind mit den Hydrochinonen **15** bzw. **16** tautomer. Sie zeigen aber interessanterweise nur sehr geringe Tendenz zur Enolisierung. Dies geht aus dem IR, dem NMR-Spektrum und auch aus dem Ausbleiben einer Umsetzung mit Acetanhydrid (in Pyridin oder Eisessig) und mit Diazomethan hervor. Durch verd. HCl läßt sich anscheinend geringe Enolisierung erreichen, da in stark saurer wäßrig-alkohol. Lösung bei Zim-

¹² Persönliche Mitt. von Prof. Dr. *E. P. Fleischer* an Prof. Dr. *K. Schlögl*.

¹³ *N. D. Jones*, *R. E. Marsh* und *J. H. Richards*, *Acta Crystallogr.* **19**, 330 (1965).

¹⁴ *R. Huisgen* und *W. Rapp*, *Chem. Ber.* **85**, 826 (1952).

mertemp. langsame Oxydation zum Chinon (über das Hydrochinon) nachweisbar ist. Die tautomeren Diketone von 1,4-Naphthalin-diolen¹⁵ zeigen ein ähnliches Verhalten. Hingegen enolisiert sich das Tautomere des Hydrochinons, Cyclohex-2-en-dion-(1,4), das erst kürzlich dargestellt werden konnte¹⁶, ziemlich leicht.

*Rinehart*² beschreibt das Hydrochinon **15** als Reduktionsprodukt (Natriumdithionit) des Chinons **3**. Es wurde aber nicht näher charakterisiert. Wir erhielten bei der Dithionitreduktion von **3** ein Substanzgemisch, in dem das Diketon **13** eindeutig identifiziert wurde (*DC!*).

Bei energischer LiAlH_4 -Reduktion von **13** entsteht erwartungsgemäß ein Gemisch der Dirole **10** und **12**.

Wir danken Herrn Prof. Dr. *K. Schlögl* für wertvolle Anregungen und dem Vorstand des Institutes, Herrn Prof. Dr. *F. Wessely*, für die Ermöglichung der Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle Schmp. wurden am *Kofler*-Apparat bestimmt (Thermometerablesung). Bei der Säulenchromatographie wurde Aluminiumoxid, stand. nach *Brockmann*, bei der Dünnschichtchromatographie (*DC*) Kieselgel-G (Merck) als Adsorbens verwendet.

Die IR-Spektren wurden am Perkin-Elmer „Infracord“, die NMR-Spektren am A-60-A-Gerät der Fa. Varian aufgenommen. Die Aufnahme der NMR-Spektren verdanken wir Herrn Ing. *W. Silhan*. Die *MS* wurden mit einem Massenspektrometer CH 4 (Vakuumschleuse, TO 4-Ionenquelle) der Friedr. Krupp Meß- und Analysetechnik, Bremen, aufgenommen.

An Stelle der konventionellen Verbrennungsanalysen haben wir durchwegs die Massenspektrometrie in Verbindung mit *DC* zur Kontrolle von Elementarzusammensetzung und Reinheit herangezogen.

Chinone (3 und 4) durch MnO_2 -Oxydation:

Einige Zehntelogramm der Ketone wurden in etwa 5–10 ml Äthylenchlorid mit aktiviertem MnO_2 ¹⁷ 8–12 Stdn. gekocht; dabei wurde von Zeit zu Zeit frisches MnO_2 zugesetzt, bis die Mischung breiig wurde. Der Verlauf der Oxydation wurde dünn-schichtchromatographisch verfolgt (Benzol/Äthanol 15 : 1, blauer Fleck des Chinons hinter rotem des Ketons). Schließlich wurde die Mischung über eine kurze Al_2O_3 -Säule filtriert, mit CH_2Cl_2 eluiert und abgedampft. Im Rückstand wurde das Ausgangsmaterial vom Chinon durch präp. *DC* abgetrennt. **3** ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{FeO}_2$) kristallisiert in blauviolettten Kristallen, Schmp. 146–148° (Lit.² 146–147°).

MS: *MG* = 266 (höchste Spitze = 100%), alle Bruchstücke < 10%. **4** ($\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{FeO}_2$) erstarrte glasig. *MS*: *MG* = 342 (100%), alle Bruchstücke < 10%.

¹⁵ *R. H. Thomson*, Quart. Reviews [Chem. Soc.] **10**, 27 (1956).

¹⁶ *E. W. Garbisch, jr.*, J. Amer. chem. Soc. **87**, 4971 (1965).

¹⁷ *J. Attenburrow, A. F. B. Cameron, J. H. Chapman, R. M. Evans, B. A. Hems, A. B. A. Jansen und T. Walker*, J. chem. Soc. [London] **1952**, 1094.

Ketoalkohole 5, 6 und 7 durch Hydrierung:

Das Chinon wurde in Äthanol gelöst, PtO₂ nach Adams (50—100 mg) zugegeben und die Hydrierung in Gang gesetzt. Bei **3** wurde nach 1 Stde., bei **4** nach 4 Stdn. abgebrochen, der Katalysator abfiltriert und eingedampft. Für die Darstellung der Ketole ist es zweckmäßiger, das Chinon ohne Abtrennung des Ausgangsmaterials zur Hydrierung einzusetzen, da die chromatographische Trennung des unveränderten Ketons vom Ketol wesentlich glatter verläuft. Der Abdampfdruckstand wurde mit Benzol unter Zusatz steigender Mengen Äther (8 : 1 bis 4 : 1) an Al₂O₃ chromatographiert oder durch präp. DC aufgetrennt. Aus einer orangefarbenen Zone erhielt man die Ketole. Sie wurden aus Benzol/Petroläther umkristallisiert.

5 (C₁₄H₁₄FeO₂): Schmp. 127—130°. IR: 1685 (C=O), 3610 und 3560 cm⁻¹ (OH). MS: vgl. Abb. 1. MG = 270, 252 = M — H₂O (*), 205 = M — C₅H₅, 187 = 205 minus H₂O (*), 159 = 187 — CO, 131 = M — C₅H₅Fe — H₂O, 103 = 131 — CO. Bezüglich 138 und 121 vgl.¹ (Intensitätsverhältnis 2).

6 (C₂₀H₁₈FeO₂): Schmp. 180—182° (Zers.), IR: 1665 (C=O), Doppelbanden um 3630 und 3570 cm⁻¹ (OH). MS: MG = 346 (100%), 281 (83%) = M — C₅H₅ (*), 263 (4%) = 281 — H₂O (*).

7 (C₂₀H₂₄FeO₂): Schmp. 140—142°. IR: 1675 (C=O), 3610 und 3560 cm⁻¹ (OH). MS: MG = 352 (100%), 287 (28%) = M — C₅H₅ (*).

Zur Darstellung der optisch aktiven Verbindungen **6** und **7** wurde linksdrehendes Keton **2**, [α]_D = —273°, eingesetzt ([α]_D der opt. reinen Verbindung: —614°). Es resultierte ein Phenylketol **6**, [α]_D = —67 ± 6° (c = 0,35) (korrigiert auf optische Reinheit —150° ± 15°), und ein Cyclohexylketol **7** von [α]_D = —100 ± 10° (c = 0,26), korrigiert —225 ± 20°.

Folgende Verbindungen wurden unter den gleichen Bedingungen hydriert (1 Stde. Reaktionsdauer): Das Diketon **13** lieferte einheitliches Ketol **5**. Ringketon **1** wurde unverändert zurückgewonnen. Aus dem heteroanularen Ringketon **17** entstand das entsprechende Carbinol (DC!).

Diole 10, 11, 12:

Die Ketole **5** und **6** bzw. das Diketon **13** haben wir mit einem Überschuß LAH in absol. THF 1 Stde. am Wasserbad erhitzt, dann mit feuchtem Äther und der minimalen Menge Wasser zersetzt, abgesaugt, abgedampft und durch präp. Schichtchromatographie aufgetrennt. Aus **5** entstanden die Diole **10** und **12** im Mengenverhältnis von etwa 2 : 1, aus **6** konnte nur das *endo/endo*-Diol **11** isoliert werden. Ausb. um 90% d. Th. Umkristallisiert wurde aus Benzol/Petroläther.

10 (C₁₄H₁₆FeO₂): Schmp. 118—120°. IR: 3610 und 3560 cm⁻¹ (OH).

11 (C₂₀H₂₀FeO₂): Schmp. 115—118°. MS: MG = 348 (100%), 312 (21%) = M — 2 H₂O (*), 193 (80%) = M — C₅H₅Fe — 2 OH.

12 (C₁₄H₁₆FeO₂): Schmp. 128—130°. IR: 3610 und 3560 cm⁻¹. Die OH-Bande bei 3560 cm⁻¹ ist bei der *endo/endo*-Verbindung (**10**) wesentlich intensiver als bei **12** (Fe-gebundenes OH^{6, 7}). Beide Substanzen wurden in CCl₄ bei einer Konz. um 4 · 10⁻³ Mol/Lit. in 20 mm Schichtdicke gemessen. MS siehe¹.

* Metastabilen Peaks zuzuordnen.

Diketone 13 und 14:

Die Ketole **5** bzw. **6** wurden in CH_2Cl_2 mit der etwa 20fachen Gewichtsmenge akt. MnO_2 versetzt und unter häufigem Umschütteln einige Stdn. bei Raumtemp. stehengelassen. Der Reaktionsverlauf wurde mit Hilfe der *DC* verfolgt. Die Abtrennung von Ausgangsmaterial und Chinon erfolgte durch präp. *DC* (Benzol/Äthanol 15:1), worauf aus Benzol/Petroläther umkristallisiert wurde. Ausb. zwischen 30 und 50% d. Th.

13 ($\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{FeO}_2$): Schmp. 126—128° (Zers.). IR: Aufgespaltene C=O-Bande: 1690 und 1700 cm^{-1} .

MS: *MG* = 268 (100%), 240 = *M* - 28 (*), 212 = 240 - 28 (*), 184 = 212 - 28 (*), alle Fragmente < 10% von *M*. NMR: Symm. Multiplett bei $\delta = 2,92$ (4 H), Singlett bei $\delta = 4,28$ (5 H, unsubst. Cyclopentadienylring) und Multipletts bei $\delta = 4,86$ (1 H) und 5,18 (2 H): subst. Ring.

14 ($\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{FeO}_2$): Schmp. 156—158° (Zers.). IR: 1670, Schulter bei 1680 cm^{-1} (C=O).

MS: *MG* = 344 (100%), 316 (10%) = *M* - CO (*), 225 (32%).

Bei der Umsetzung von **13** mit Acetanhydrid in Pyridin (1 Stde. bei 100°) oder Acetanhydrid in Eisessig (20—60°) wurde ebenso wie beim Versetzen von **13** mit äther. Diazomethanlösung und mehrtägigem Stehenlassen nur Ausgangsmaterial zurückgewonnen (*DC*!).

Eine Lösung von **13** in Äthanol wurde mit dem gleichen Volumen 2 *n*-HCl versetzt und bei Zimmertemp. unter Luftzutritt stehengelassen. Bereits nach 20 Min. war im *DC* das Chinon **3** nachweisbar.

Eine äthanol. Lösung des Chinons **3** wurde mit gesätt. Natriumdithionitlösung versetzt, wobei die blaue Lösung sofort gelb wurde. Nach starkem Verdünnen mit Wasser wurde rasch mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die Lösung färbte sich an der Luft bald wieder bläulich. Im CH_2Cl_2 -Extrakt konnte durch *DC*-Vergleich das Diketon **13** nachgewiesen werden. Außerdem waren Chinon, Harz und gelbliche Flecken (Hydrochinon **15**?) sichtbar.