

## Cyclotrimerisierung von Ferrocenderivaten: Triferrocenyl-benzole

(39. Mitt. über Ferrocenderivate)<sup>1</sup>

Von

**K. Schlögl\*** und **Heidelore Soukup**

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 9. Januar 1968)

Cyclotrimerisierung von Ferrocenylacetylen und seinen Derivaten führt unter verschiedenen Bedingungen ausschließlich zu 1,2,4-Triferrocenyl-benzolen. Davon ist besonders die glatte Trimerisierung bei der rein thermischen Behandlung von Ferrocenyl- bzw. Methylferrocenylacetylenen bemerkenswert. Optisch aktives ( $\alpha$ -Methylferrocenyl)-acetylen liefert dabei ein stark aktives 1,2,4-Tri-( $\alpha$ -methylferrocenyl)-benzol. Aus Ferrocenylmethyl- bzw. Ferrocenyl-phenyl-acetylen erhält man bei Verwendung von  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  als Katalysator die sterisch stark überladenen (unsymm.) Trimethyl- bzw. Triphenyl-triferrocenyl-benzole.

Die recht starren Konformationen der unsymm. Benzol-derivate sowie des aus Acetylferrocen zugänglichen 1,3,5-Triferrocenyl-benzols lassen sich aus ihren *NMR*- und *UV*-Spektren, sowie aus der *ORD* des optisch aktiven Trimeren ableiten.

Polycyclotrimerisierung von 1,1'-Diacetylferrocen ergibt ein thermisch ziemlich stabiles, strukturell interessantes Polymeres.

Cyclotrimerization of ferrocenyl acetylene and its derivatives under various conditions yields exclusively 1.2.4-triferrocenyl-benzenes. Therefrom, the smooth trimerization upon purely thermal treatment of ferrocenyl- and methylferrocenyl-acetylenes seems especially remarkable. Optically active ( $\alpha$ -methylferrocenyl)-acetylene thereby affords a strongly active 1.2.4-tri-( $\alpha$ -

\* Herrn Prof. Dr. *J. W. Breitenbach* zum 60. Geburtstag gewidmet.

<sup>1</sup> 38. Mitt.: *H. Falk* und *G. Haller*, *Mh. Chem.* **99**, 279 (1968); die vorliegende Arbeit zählt unter dem Titel „Cyclotrimerisierung von Ferrocenyl-acetylenen“ als 8. Mitt. über Ferrocen-Acetylene. 7. Mitt. s. *G. Haller* und *K. Schlögl*, *Mh. Chem.* **98**, 603 (1967).

methylferrocenyl)-benzene. From ferrocenyl-methyl- and ferrocenyl-phenyl-acetylene, resp., employing  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  as a catalyst, sterically overcrowded (unsymmetrical) trimethyl- and triphenyl-triferrocenylbenzenes are obtained.

The rather rigid conformations of the unsymmetrical benzene derivatives and of 1.3.5-triferrocenylbenzene (accessible from acetylferrocene) can be deduced from their *NMR*- and *UV*-spectra, as well as from the *ORD* of the optically active trimer.

Polycyclotrimerization of 1.1'-diacetylferrocene affords a thermally rather stable, structurally interesting polymer.

## Einleitung

Ferrocenderivate, in denen der Ferrocenylrest (*Fc*-) direkt an andere aromatische Systeme (wie Benzol, Thiophen, Pyridin oder Ferrocen selbst) gebunden ist, beanspruchen von mehreren Gesichtspunkten aus Interesse<sup>2</sup>. Von Ferrocenylbenzolen waren bisher nur Monoferrocenyl-derivate bekannt<sup>3</sup> (vgl. jedoch <sup>4, 5</sup> für jüngste Ergebnisse). Da Ferrocenylacetylene jetzt recht bequem zugänglich geworden sind<sup>6</sup>, bot sich die Möglichkeit, aus ihnen durch Cyclotrimerisierung Triferrocenyl-benzole zu erhalten und deren Eigenschaften zu studieren. Darüber, sowie über die Trimerisierung von Acetylferrocen (und die Cyclopolymerisation von Diacetylferrocen) soll im folgenden berichtet werden<sup>4</sup>.

### 1,2,4-Triferrocenyl-benzole

Acetylderivate können bekanntlich an Metallkatalysatoren verschiedenen Typs (wie etwa Metallcarbonylen<sup>7</sup> oder Ziegler-Katalysa-

<sup>2</sup> Vgl. z. B.: *C. D. Broadhead* und *P. L. Pauson*, *J. Chem. Soc. [London]* **1955**, 367; *E. G. Perevalowa*, *N. A. Simukowa*, *T. V. Nikitina*, *P. D. Reshetov* und *A. N. Nesmejanow*, *Izvest. Akad. Nauk SSSR* **1961**, 77; *Chem. Abstr.* **55**, 17 645 d (1961); *M. Rosenblum*, *W. Glenn Howells*, *A. K. Banerjee* und *C. Bennett*, *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 2726 (1962); *A. N. Nesmejanow*, *V. A. Sazonowa* und *V. N. Drozd*, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **154**, 158 (1964); *K. Schlögl* und *M. Fried*, *Mh. Chem.* **94**, 537 (1963); *A. N. Nesmejanow*, *V. A. Sazonowa* und *V. A. Gerasimenko*, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **147**, 634 (1962); *M. D. Rausch*, *J. Org. Chem.* **26**, 1802 (1961); *Inorg. Chem.* **1**, 414 (1962).

<sup>3</sup> *Broadhead* und *Pauson*; *Perevalowa* et al.; *Rosenblum* et al.; loc. cit.<sup>2</sup>

<sup>4</sup> Für eine vorläufige Mitteilung einiger Ergebnisse der vorliegenden Arbeit vgl. *K. Schlögl* und *H. Soukup*, *Tetrahedron Letters [London]* **1967**, 1181.

<sup>5</sup> *M. Rosenblum*, *N. Brawn* und *B. King*, *Tetrahedron Letters [London]* **1967**, 4421.

<sup>6</sup> *K. Schlögl* und *W. Steyrer*, *Mh. Chem.* **96**, 1520 (1965); *M. Rosenblum*, *N. Brawn*, *J. Papenmeier* und *M. Applebaum*, *J. Organometal. Chem.* **6**, 173 (1966); *M. D. Rausch*, *A. Siegel* und *L. P. Klemann*, *J. Org. Chem.* **31**, 2703 (1966).

<sup>7</sup> Vgl. u. a.: *W. Hübel* und *C. Hoogzand*, *Chem. Ber.* **93**, 103 (1960); *U. Krüerke*, *C. Hoogzand* und *W. Hübel*, *Chem. Ber.* **94**, 2817 (1961); *W. Strohmeier* und *Cl. Barbeau*, *Z. Naturforsch.* **19b**, 262 (1964).

toren)<sup>8</sup> zu symmetrischen oder unsymmetrischen (1,3,5- oder 1,2,4-) Benzolderivaten trimerisiert oder zu konjugierten Polyenen polymerisiert werden. Für die Cyclotrimerisierung haben sich Co-Komplexe<sup>7</sup> und Ziegler-Katalysatoren<sup>8</sup> besonders bewährt; letztere sind zur Trimerisierung von disubstituierten Acetylenen gut geeignet. Bei monosubst. Acetylenen hängt das Verhältnis Benzolderivat/Polymere — ebenso wie die Isomerenverteilung (symm./unsymm. subst. Benzolderivate) bei mono- und disubst. Acetylenen — wesentlich von der Katalysatorzusammensetzung (etwa dem Verhältnis Al/Ti)<sup>8</sup> ab.

### 1. Thermische Trimerisierung

Bei der thermischen Behandlung von Acetylenen (wie Phenyl-<sup>9</sup> oder Pyridyl-acetylen<sup>10</sup>) entstehen überwiegend Polymere. Nach russischen Autoren<sup>9</sup> wird dabei aus Phenylacetylen auch 1,3,5-Triphenylbenzol in mäßigen Ausbeuten (bis 25%) gebildet. Eigene Versuche zur thermischen Polymerisation von Phenylacetylen (Bedingungen vgl. exper. Teil) führten zu mehreren Substanzen, in denen laut Dünnschichtchromatogramm (DC) das symmetrische Benzolderivat nur in etwa 15% vorlag.

Es war daher ziemlich überraschend, daß bei Versuchen zur Polymerisation von Ferrocenylacetylen (1) durch Erhitzen auf 170—180° (10—20 Stdn. bei 0,05 Torr) in sehr glatter Reaktion (in über 90proz. Ausb.) ein einheitliches (DC!), kristallines Produkt entstand; Molekulargewichtsbestimmung, Elementaranalyse, Massen-, NMR- und UV-Spektren (vgl. S. 939), und vor allem der oxydative Abbau mit KMnO<sub>4</sub> zur Trimellitsäure bewiesen eindeutig das Vorliegen von (unsymm.) 1,2,4-Triferrocenylbenzol (2).

Ein autokatalytischer Effekt der metallorganischen Verbindung konnte ausgeschlossen werden, da beim Erhitzen von Phenylacetylen (s. oben) in Gegenwart von katalytischen Mengen von Ferrocen oder Ferrocenylacetylen (1) keine Änderung in der Zusammensetzung der Polymerisationsprodukte (gegenüber der therm. Behandlung von reinem Phenylacetylen) eintrat. Auch hier entstanden wieder etwa 15% 1,3,5-Triphenylbenzol.

Das gegensätzliche Verhalten von Phenyl- bzw. Ferrocenylacetylen bei der thermischen Polymerisation ist überaus bemerkenswert. Beim Phenyl-

<sup>8</sup> Vgl. u. a.: E. F. Lutz, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 2551 (1961); F. W. Hoover, O. W. Webster und C. T. Handy, J. Org. Chem. **26**, 2234 (1961); A. Furlani Donda, E. Cervone und M. A. Biancifiori, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **81**, 585 (1962); G. Drejahl, H.-H. Hörhold und H. Bretschneider, J. prakt. Chem. [4] **25**, 113 (1964).

<sup>9</sup> P. S. Shantarovich und J. A. Shlyapnikova, Vysokomolek. Soedinenja, **1961**, 364, 1495. Chem. Abstr. **55**, 26 517 b (1961); **56**, 10 377 b (1962).

<sup>10</sup> Y. Okamoto und D. Alia, Chem. and Industry **1964**, 1311.

derivat entstehen nur 15—25% des symmetrischen Trimeren, während aus Ferrocenylacetylen in fast quant. Ausbeute das unsymmetrische Produkt gebildet wird. Die genannten Autoren<sup>9</sup> diskutieren für Phenylacetylen einen radikalischen Mechanismus; daraus kann aber vorläufig keine plausible Erklärung für das divergierende Verhalten von Ferrocenylacetylen gegeben werden; dies wird vielleicht erst nach eingehenderen Untersuchungen möglich sein.

Im Hinblick auf die glatte Bildung des sterisch stark überladenen Moleküls **2** und auf seine bevorzugte Konformation (vgl. S. 939) war es von Interesse, auch im Ferrocenrest substituierte Ferrocenylacetylene zu trimerisieren. Dabei konnte der Einfluß von Substituenten in verschiedenen Ringpositionen (vor allem aber in  $\alpha$ -Stellung zur Äthynylgruppe) untersucht werden.

Hierfür boten sich vor allem Methylferrocenyl-acetylene (**3**) an, von denen wir kürzlich die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Isomeren aus den entsprechenden isomeren Acetyl-methylferrocenen (**4**) — auch in optisch aktiver Form — dargestellt haben<sup>11</sup>.

Das heteroannular subst. Produkt 1'-Methylferrocenyl-acetylen (**3 c**) war in reiner Form noch nicht bekannt (vgl.<sup>12</sup> für das NMR-Spektrum einer Isomerenmischung). Zu seiner Synthese wurde das als Ausgangsmaterial benötigte 1-Methyl-1'-acetyl-ferrocen (**4 c**) auf einem neuen Weg dargestellt, da die Acetylierung von Methylferrocen und Auftrennung des Isomerengemisches vor allem bezüglich der  $\beta$ - und 1'-subst. Isomeren eher mühsam und recht unergiebig ist<sup>13</sup>.

Veresterung der Ferrocen-1,1'-dicarbonsäure (**6**) unter geeigneten Bedingungen ergab den Halbester **7** in befriedigender Ausbeute. Umwandlung von **7** in das Chlorid **8** und Reduktion von **8** mit  $\text{LiAlH}(\text{OCMe}_3)_3$  lieferte den Aldehyd **9**, der nach *Clemmensen* zum Methylferrocen-carbonsäuremethylester **10** reduziert wurde. Hierauf wurde **10** zur Säure **11** verseift, und diese über ihr Chlorid **12** mit Dimethyl-Cd zum gewünschten Acetylmethylferrocen **13** (= **4 c**) umgesetzt, das mit einem aus Methylferrocen durch Acetylierung und Isomerentrennung erhaltenen Produkt<sup>13</sup> identisch war.

Schließlich konnte **13** in der mehrfach beschriebenen Weise<sup>6, 11</sup> durch Chlorformylierung mit Dimethylformamid/ $\text{POCl}_3$  und Fragmentierung des dabei erhaltenen Chloracroleins **14** (mit  $\text{NaNH}_2$  in fl.  $\text{NH}_3$ ) in 1'-Methylferrocenyl-acetylen (**3 c**) umgewandelt werden.

Vor der thermischen Trimerisierung der reinen Methylferrocenyl-acetylene **3 a** bzw. **3 c** studierten wir die Cyclotrimerisierung an einem

<sup>11</sup> H. Falk und K. Schlögl, Tetrahedron [London] **22**, 3047 (1966); G. Haller und K. Schlögl, Mh. Chem. **98**, 603 (1967).

<sup>12</sup> K. Schlögl, H. Falk und G. Haller, Mh. Chem. **98**, 82 (1967).

<sup>13</sup> E. A. Hill und J. H. Richards, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 4216 (1961); Y. Nagai, J. Hooz und R. A. Benkeser, Bull. Chem. Soc. Japan **37**, 53 (1964).

Gemisch der drei isomeren Acetylene **3**, in dem das Isomerenverhältnis durch *NMR* ermittelt worden war. (Gemische isomerer Methylferrocenderivate können mit Hilfe der relativen Intensitäten der Methylsignale in den *NMR*-Spektren rasch und recht genau analysiert werden.)<sup>12</sup> Dabei konnte aus dem *NMR*-Spektrum des Gemisches der gebildeten Benzolderivate **5** und vor allem des nicht umgesetzten Acetylgemisches (**3**) die Änderung im Isomerenverhältnis ermittelt werden. Da sich dieses Verhältnis bei der Trimerisierung im Rahmen der Fehlergrenzen der Methode nicht änderte, erfolgt also keine sterische Beeinflussung der Reaktion — etwa durch die Methylgruppe in  $\alpha$ -Stellung. Eine solche hätte ja dazu geführt, daß im Reaktionsprodukt die sterisch weniger gehinderten  $\beta$ - und heteroannular methylierten Produkte (**5 b**, **c**) bzw. im rückgewonnenen Acetylgemisch das  $\alpha$ -Isomere **3 a** angereichert hätten sein müssen.

Die Cyclotrimerisierung der reinen Methylferrocenyl-acetylene (**3 a**, **3 c**) bestätigte dann diese Ergebnisse. In beiden Fällen erhielt man die gewünschten Benzolderivate **5 a** bzw. **5 c** in vergleichbaren — wenn auch gegenüber dem unsubst. Ferrocenylacetylen **1** deutlich verminderten — Ausbeuten (vgl. Tab. 1). Von den Eigenschaften von **5** sind vor allem der deutlich tiefere Schmelzpunkt von **5 c** (vgl. Tab. 1) und die *NMR*-Spektren von Interesse (Tab. 2). Auch für **5 a** und **5 c** wurden die Strukturen durch Analysen, Spektren (vgl. S. 941) und Molekulargewichtsbestimmung gesichert.

## 2. Optisch aktives 1,2,4-Tri-( $\alpha$ -methylferrocenyl)-benzol (**5 a**)

Wie bereits erwähnt, sind  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Methylferrocenyl-acetylene (**3 a**, **b**) auch in optisch aktiver Form bekannt<sup>11</sup>. Die Trimerisierung solcher Acetylene bot die Möglichkeit, zu optisch aktiven Triferrocenylbenzolen zu gelangen; die optischen Daten (vor allem die *ORD*) mußten — zusammen mit den *NMR*-Spektren — eine Aussage über die bevorzugten Konformationen dieser trisubstit. Benzole gestatten. Überdies können optisch aktive „Kohlenwasserstoffe“ dieses neuartigen Typs auch vom allgemeinen stereochemischen Standpunkt einiges Interesse beanspruchen. Wegen der schlechten Zugänglichkeit von **3 b** (vgl.<sup>11</sup>) haben wir vorläufig optisch aktives **3 a** trimerisiert; es war aus einer optisch aktiven Methylferrocen- $\alpha$ -carbonsäure ( $[\alpha]_D - 28,1^\circ$ ) erhalten worden (vgl.<sup>11</sup>), ist daher 53% optisch rein<sup>14</sup> und besitzt die absolute Konfiguration (*1R*)\*.

Aus dem nur schwach rechtsdrehenden Acetylen **3 a** ( $[\alpha]_D + 1^\circ$ ) entstand ein stark linksdrehendes 1,2,4-Tri-[(*1R*)- $\alpha$ -methylferrocenyl]-benzol,

\* Zur (*R*, *S*)-Nomenklatur von Metallocenen vgl.<sup>14</sup>.

<sup>14</sup> K. Schlögl, Fortschr. chem. Forschung **6**, 479 (1966); in „Topics in Stereochemistry“, Bd. I, 39; Interscience, 1967.

Tabelle 1.

| Benzol-<br>derivat<br>Nr. | Aus<br>Acetylen<br>Nr. | Methode* | Tem.,<br>°C | Zeit     | Ausb.,<br>%d. Th. | Umkrist.<br>aus |
|---------------------------|------------------------|----------|-------------|----------|-------------------|-----------------|
| 2                         | 1                      | A        | 170—180     | 16 Stdn. | 90                | Subl.†          |
| 2                         | 1                      | B        | 70          | 15 Min.  | 45                | Subl.           |
| 2                         | 1                      | C        | —           | —        | 15                | Subl.           |
| 5a                        | 3a                     | A        | 170         | 36 Stdn. | 59                | Petroläther     |
| 5c                        | 3c                     | A        | 170         | 42 Stdn. | 71                | Petroläther     |
| 18                        | 15                     | B        | 120         | 15 Min.  | 82                | Petroläther     |
| 19                        | 16                     | B        | 180         | 15 Min.  | 73                | Petroläther     |
| 20                        | Acetyl-<br>ferrocen    | D        | —           | —        | 48                | Subl.           |

\* A: thermische Polymerisation; B: katalytisch mit  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ; C: katalytisch mit  $\text{TiCl}_4/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ; D: HCl-Gas in o-Ameisensäureäthylester (vgl.<sup>16</sup>)

5a ( $[\alpha]_D - 144^\circ$ ). Aus dem ziemlich umfangreichen Material über die optischen Eigenschaften von aktiven Ferrocenen (und Metallocenen) (vgl.<sup>14</sup>) läßt sich die bevorzugte Konformation von (—)-5a mit einiger Sicherheit wie folgt ableiten:

5a weist (wie alle aktiven Ferrocenderivate) in der Gegend der langwelligen Ferrocenabsorption (d—d-Übergang um 450 nm) einen Cotton-Effekt auf (Abb. 1). Er ist im vorliegenden Fall positiv und dem abfallenden Ast eines kurzwelligen, negativen Effektes aufgeprägt. Die molare Amplitude *A* des langwelligen Cottoneffektes ist mit etwa 10 000 (für die optisch reine Verbindung) im Vergleich mit dem Methylferrocenylacetylen 3a oder der entsprechenden Methylferrocen- $\alpha$ -carbonsäure (*A* jeweils um 1000)<sup>11, 14</sup> überraschend hoch. Solche große Amplituden sind bei Metallocenen nach den bisherigen Erfahrungen auf das Überwiegen einer bevorzugten Konformation zurückzuführen, wodurch der ursprünglich symmetrische Metallocenchromophor (beim Ferrocen um 450 nm) (stark) asymmetrisch gestört wird<sup>14, 15</sup>.

Von den laut Stereomodell von 5a überhaupt möglichen Konformationen scheint diejenige am wahrscheinlichsten, bei der ein Methylferrocenylrest (*Me-Fc-*) annähernd koplanar zum Benzol angeordnet ist, während die beiden einander benachbarten *Me-Fc*-Reste etwa senkrecht dazu liegen; d. h. ihre Molekülachsen liegen in der Benzolebene. [Vgl. hierzu die Formelbilder I—III, in denen die Absolutkonfiguration des verwendeten Acetylens 3a, also (1*R*), berücksichtigt ist.] Dabei wird einerseits durch die Koplanarität Resonanzenergie gewonnen, während durch

<sup>15</sup> H. Falk, G. Haller und K. Schlögl, Mh. Chem. 98, 2058 (1967).

## Triferrocenyl-benzole

| Schmp.,<br>°C | Formel             | Analysen |           |           | Gef.  |      |                   |
|---------------|--------------------|----------|-----------|-----------|-------|------|-------------------|
|               |                    | C        | Ber.<br>H | Mol.-Gew. | C     | H    | Mol.-Gew.**       |
| 247—250       | $C_{36}H_{30}Fe_3$ | 68,57    | 4,77      | 630       | 68,29 | 4,91 | 630 ( <i>MS</i> ) |
| 247—250       |                    |          |           |           |       |      |                   |
| 246—249       |                    |          |           |           |       |      |                   |
| 242—245       | $C_{39}H_{36}Fe_3$ | 69,64    | 5,35      | 672       | 69,11 | 5,32 | 650 ( <i>O</i> )  |
| 132—135       | $C_{39}H_{36}Fe_3$ | 69,64    | 5,35      | 672       | 69,31 | 5,49 | 680 ( <i>O</i> )  |
| 145—147       | $C_{39}H_{36}Fe_3$ | 69,64    | 5,35      | 672       | 69,81 | 5,41 | 672 ( <i>MS</i> ) |
| 155—157       | $C_{54}H_{42}Fe_3$ | 75,53    | 4,89      | 858       | 75,28 | 4,77 | 858 ( <i>MS</i> ) |
| 265—266       | $C_{36}H_{30}Fe_3$ | 68,57    | 4,77      | 630       | 68,91 | 4,73 | 630 ( <i>MS</i> ) |

\*\* *MS*: Massenspektroskopisch; *O*: osmometrisch (Dampfdruckosmometer in Chloroform-Lösung).

† Sublimiert bei 230—250° und 0,05 Torr.

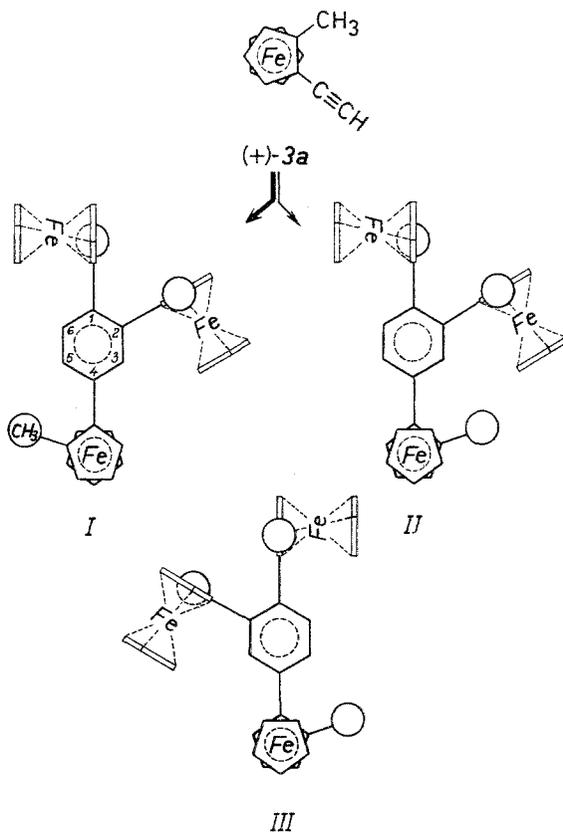


Tabelle 2. NMR-Spektren von Triferrocenyl-benzolen \*

| Triferrocenylbenzol<br>Nr. | Substitution | Benzolprotonen        |          | Ferrocenprotonen |               | Methylprotonen | Lösungsmittel   |
|----------------------------|--------------|-----------------------|----------|------------------|---------------|----------------|-----------------|
|                            |              | $\alpha$              | $\beta$  | $\alpha$         | übrige        |                |                 |
| 2                          | 1,2,4-       | um 7,63 (3)           | 4,77 (2) | 4,39 (2)         | ~ 4,12 (23)** | —              | $\text{CDCl}_3$ |
| 20                         | 1,3,5-       | 7,47 (3)              | 4,77 (6) | 4,39 (6)         | 4,12 (15)     | —              | $\text{CDCl}_3$ |
| 5a                         | 1,2,4-       | um 7,71 (3)           | 4,50 (1) | 4,15 (9)         | 4,08 (14)     | 2,36 (3)       | $\text{CDCl}_3$ |
| 5c                         | 1,2,4-       | um 7,65 (3)           | 4,65 (2) | 4,30 (2)         | ~ 3,98 (20)   | 1,92 (3)       | $\text{CDCl}_3$ |
| 18                         | 1,2,4-       | —                     | —        | —                | ~ 4,17 (12)   | um 2,90 (6)    | $\text{CCl}_4$  |
| 19                         | 1,2,4-       | 7,42 (5) um 7,22 (10) | —        | —                | ~ 3,75 (27)   | —              | $\text{CCl}_4$  |

\* Die chemischen Verschiebungen sind  $\delta$ -Werte unter Verwendung von  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  als innerem Standard. Die relativen Bandenintensitäten (Protonenzahlen) sind in Klammern angegeben.

\*\* In der vorläufigen Mitt. <sup>4</sup> wurden die Intensitäten irrtümlich mit 6,6 und 15 angegeben.

Tabelle 3. UV-Absorptionsbanden von Triferrocenyl-benzolen

| Ferrocenylbenzol Nr.         | Maxima und Schultern (S) in nm; $\epsilon$ -Werte in ( ) * |                 |
|------------------------------|--|-----------------|
| Phenylferrocen <sup>10</sup> | 238 (17 600)   | 278 (10 600)    |
| 2                            | 235 (S, 22 600)  | 284 (15 100)    |
| 20                           | 235 (S, 24 900)  | 280 (23 600)    |
| 5a                           | —  | 272 (11 600)    |
| 18                           | —  | 282 (19 000)    |
| 19                           | 250 (S, 22 700)  | 310 (S, 12 330) |
|                              |  | 310 (S)         |
|                              |  | 335 (S, 5600)   |
|                              |  | 330 (S, 3800)   |
|                              |  | 320 (S, 3240)   |
|                              |  | 340 (S, 3900)   |
|                              |  | 447 (330)       |
|                              |  | 450 (1150)      |
|                              |  | 450 (930)       |
|                              |  | 442 (450)       |
|                              |  | 455 (1310)      |
|                              |  | 472 (3000)      |

\* In 95proz. Äthanol.

die große räumliche Entfernung der drei *Me-Fc*-Reste voneinander die geringste sterische Wechselwirkung gewährleistet ist.

Für eine koplanare Anordnung des einen *Me-Fc*-Restes (an C-4) gäbe es zwei Möglichkeiten (I und II), wovon jedoch in I (mit dem Rest *unter* der

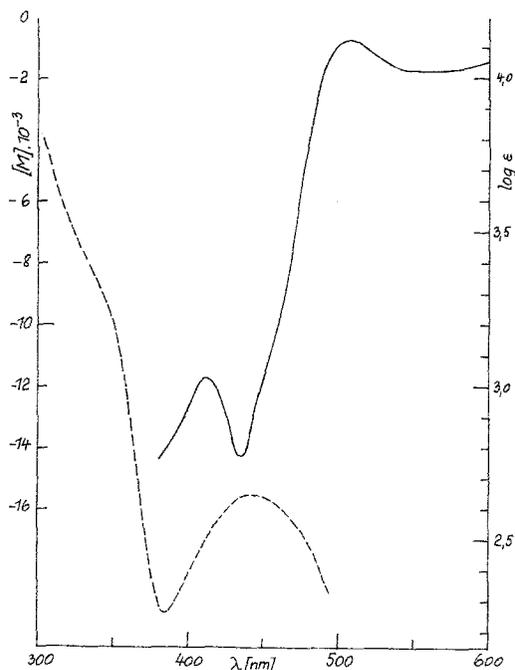
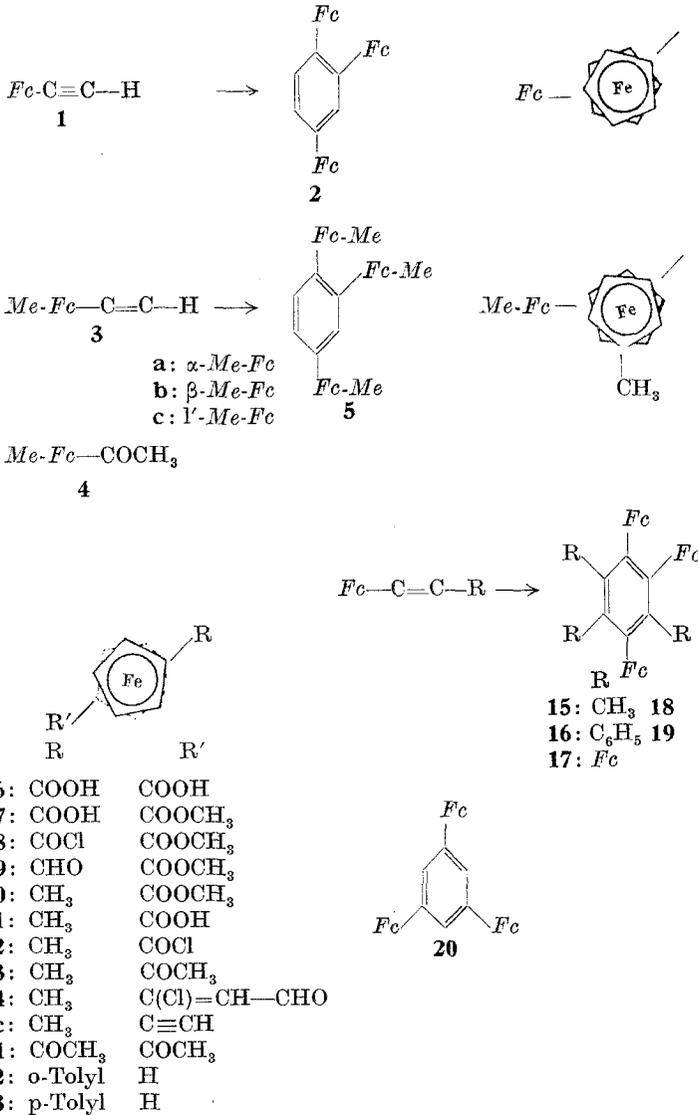


Abb. 1. ORD und Elektronenabsorption von (—) 1,2,4-Tri-( $\alpha$ -methylferrocenyl)-benzol (5a) in Benzol bzw. Äthanol

Zeichenebene) die Wechselwirkung zwischen der Methylgruppe (deren Position ja durch die Absolutkonfiguration determiniert ist) und dem *Me-Fc*-Rest (an C-2) wegfällt; damit wird I gegenüber II bevorzugt sein. Die Möglichkeit III (mit den zwei benachbarten *Me-Fc*-Resten an C-1 und C-6) ist mit I identisch.

Man blickt nun entlang der Molekülachsen der *Me-Fc*-Reste, wobei die Bindung *Fc*—Benzol nach oben gerichtet ist, und die unsubstit. Fünfringe vom Beschauer abgewendet sind. Dabei liegen die „wirksamen“ Reste (die den jeweiligen Ferrocenchromophor stören) links oder rechts von einer Ebene, die durch die erwähnte Achse und das *Fc*-substituierte Benzol-C-Atom (C-1, C-2 oder C-4) definiert ist. Im untersuchten Fall (I) liegen die Reste zweimal (und zwar für *Me-Fc* an C-2 oder C-4) rechts oder überwiegend rechts, während für *Me-Fc* am C-1 der *Me-Fc*-Rest



am C-4 links vom Beschauer liegt, allerdings für eine Störung des Ferrocenchromophors schon ziemlich weit entfernt ist. (In diesem Fall liegt *Me-Fc* am C-2 in der erwähnten Ebene.) Es überwiegen also die Störungen des Chromophors von *einer* Seite, woraus insgesamt eine asymmetrische Störung resultiert.

In voller Übereinstimmung mit zahlreichen optisch aktiven Metallocenen weitgehend starrer Konformation<sup>14, 15</sup> tritt also ein starker *Cotton-*

Effekt auf. Nach den bisherigen Erfahrungen haben die Methylgruppen keinen nennenswerten Einfluß auf die Größe der Amplituden.

Auf Grund dieser Überlegungen kann ferner postuliert werden, daß bei einem optisch aktiven 1,3,5-Tri-( $\alpha$ -methylferrocenyl)-benzol (etwa aus aktivem **4a**) wegen der viel höheren Symmetrie die Amplitude des erwähnten Cotton-Effektes wesentlich kleiner sein sollte. Leider scheiterten bisher Versuche, ein solches Produkt darzustellen (vgl. S. 938).

Die aus den optischen Daten abgeleitete wahrscheinlichste Konformation von **5a**, nämlich I, konnte dann durch die *NMR*-Befunde bestätigt werden (s. S. 939).

### 3. Katalytische Trimerisierung

In den bisher beschriebenen Triferrocenyl-benzolen (**2**, **5**) waren noch drei Positionen des Benzolringes unsubstituiert. Im Hinblick auf stereochemische Aspekte haben wir auch substit. Ferrocenylacetylene (**15**—**17**) der Trimerisierung unterworfen, wobei also hexasubstit. Benzolderivate entstehen mußten. Erwartungsgemäß versagte in diesen Fällen die thermische Trimerisierung. Sowohl beim Ferrocenylacetylen (**1**) selbst, als auch bei seinem Methyl- und Phenylderivaten (**15**, **16**) gelang jedoch die katalytische Cyclisierung mit  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ . Dazu wurden die Acetylene mit etwa 10 Gew. % an Katalysator bei 0,02—0,05 Torr eingeschmolzen, 15 Min. erhitzt (Temp. vgl. Tab. 1) und die Benzolderivate (**2**, **18**, **19**) durch Chromatographie isoliert. Das dabei aus **1** erhaltene Produkt war mit dem oben beschriebenen 1,2,4-Triferrocenyl-benzol (**2**) identisch. Analoge Ergebnisse haben kürzlich *Rosenblum*, *Brawn* und *King* in Dioxan-Lösung erhalten<sup>5</sup>. Auch beim Ferrocenyl-methyl-acetylen (**15**) erfolgte unsymmetrische Trimerisierung zu **18**, wie vor allem aus dem *NMR*-Spektrum von **18** folgt (s. unten). In Analogie zu **2** und **18** und den Ergebnissen bei den Acetylenen **3** nehmen wir auch für Triphenyl-triferrocenyl-benzol (aus **16**) die unsymmetrische Struktur **19** an. Unter den bisher untersuchten Bedingungen lieferte Diferrocenyl-acetylen **17** kein Benzolderivat. [Zur Bildung anderer Produkte bei der Behandlung von **17** mit  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  in Dioxan vgl. <sup>5</sup>]. Wie sich an Modellen zeigen läßt, dürfte die Bildung von Hexaferrocenyl-benzol vor allem aus sterischen Gründen erschwert, wenn nicht unmöglich sein. Allerdings liegen auch schon im Triphenyl- und Trimethyl-triferrocenyl-benzol (**19** bzw. **18**) bei der dichten Packung der Substituenten am Benzolring bemerkenswert überladene („overcrowded“) Strukturen vor.

Auch mit dem *Ziegler*-Katalysator  $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{-TiCl}_4]$ , Verhältnis Al/Ti etwa 2,5 : 1] entstand aus **1** — allerdings nur in mäßigen Ausbeuten — das unsymmetrische Produkt **2**.

### 1,3,5-Triferrocenyl-benzol (20)

Nach den erwähnten Ergebnissen gelingt es also nicht (vgl. auch<sup>5</sup>), eine symmetrische Cyclotrimerisierung von Ferrocenylacetylen — sei es thermisch oder katalytisch — zu erreichen.

1,3,5-Triphenyl-benzol ist jedoch bekanntlich außer aus Phenylacetylen auch durch Trimerisierung von Acetophenon zugänglich. Von den zahlreichen hierfür angewendeten Methoden schien uns für das vorliegende Problem (Trimerisierung von Acetylferrocen zu 1,3,5-Triferrocenyl-benzol, 20) besonders ein neueres Verfahren geeignet<sup>16</sup>, bei dem acetylierte Aromaten in Gegenwart von *o*-Ameisensäureäthylester und HCl-Gas trimerisiert werden.

Nach dieser Methode ließ sich Acetylferrocen in 48 Proz. Ausb. zum gewünschten Produkt 20 cyclisieren. Wie bei 2 wurde die Struktur 20 durch Molgewichtsbestimmung, Elementaranalysen, *NMR*- und *UV*-Spektren (s. S. 939) und vor allem durch Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  zur Trimesinsäure bewiesen. Vom Isomeren 2 unterscheidet sich das symm. Produkt 20 vor allem durch seine Spektren, den um etwa 20° höheren Schmp., aber auch am *DC*, wo es etwas stärker als 2 adsorbiert wird.

Eine Übertragung dieser Trimerisierungsmethode auf die entsprechenden (isomeren) Acetylmethylferrocene (4) scheiterte. Wie erwähnt, wäre hier vor allem das optisch aktive 1,3,5-Tri-( $\alpha$ -methylferrocenyl)-benzol von Interesse gewesen. Bei der Behandlung von 4 mit HCl-Gas (auch unter  $\text{O}_2$ -Ausschluß) entstehen stark gefärbte, wasserlösliche Niederschläge; die gewünschten Trimeren konnten nicht isoliert werden.

### Polycyclotrimerisierung von 1,1'-Diacetylferrocen

Anwendung der erwähnten Cyclotrimerisierungsmethode auf das bifunktionelle 1,1'-Diacetylferrocen (21) sollte zu Polymeren von interessanter Struktur führen. Von solchen Produkten, die nur aus Benzol- und Ferrocen-Partialstrukturen (in etwa schichtenförmiger Anordnung der Ringe) aufgebaut sein sollten, konnte eine hohe thermische Stabilität erwartet werden.

Tatsächlich schied sich aus einer Lösung von Diacetylferrocen in  $\text{CHCl}_3$  und *o*-Ameisensäureester bei der Behandlung mit HCl-Gas ein unlösliches, asbestartig verfilztes, dunkles Produkt ab, das in den gebräuchlichen Lösungsmitteln für Polymere unlöslich ist. Es verfärbt sich bis gegen 300° nur, ohne zu verkohlen oder zu schmelzen. Das *IR*-Spektrum (in KBr) zeigte, daß noch CO-Gruppen (nicht trimerisierte Endgruppen) vorliegen.

Die thermische Stabilität wurde durch thermogravimetrische Analyse (vorläufig nur bei drei Temperaturen) geprüft; bei den beiden höheren

<sup>16</sup> H. O. Wirth, W. Kern und E. Schmitz, Makromol. Chem. 68, 69 (1963).

Temp. wurde auch nach längerer Zeit keine Gewichtskonstanz erreicht (Abb. 2). Wie bei anderen Ferrocen-polymeren<sup>17</sup>, wurden auch hier die Erwartungen bezüglich einer sehr hohen thermischen Stabilität eigentlich nicht erfüllt. Trotzdem scheint die Struktur dieses neuartigen Polymeren weitere Untersuchungen zu rechtfertigen.

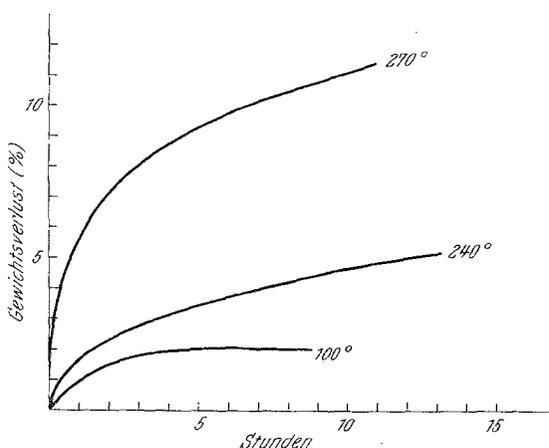


Abb. 2. Thermogravimetrische Analyse des Polycyclotrimerisierungsproduktes von Diacetylferrocen

### NMR-, UV-Spektren und Konformationen von Triferrocenyl-benzolen

Die NMR- und UV-Spektren aller erwähnten Triferrocenyl-benzole konnten nicht nur als Bestätigung für die angegebenen Strukturen herangezogen werden, sondern lieferten auch wichtige Aufschlüsse bezüglich der Konformationen dieser sterisch stark gehinderten Moleküle.

Erwartungsgemäß weisen die NMR-Spektren der beiden Isomeren **2** und **20** charakteristische Unterschiede auf (Abb. 3). Beim unsymm. Produkt **2** absorbieren die drei Benzol- und 23 der insgesamt 27 Ferrocenprotonen als unsymm. Multipletts um 7,63 bzw. 4,12  $\delta$  (Tab. 2). Beim symmetrischen Trimeren **20** hingegen sind die drei Benzol- und vor allem die 15 Protonen der drei unsubstit. Fünfringe äquivalent, und deshalb verschmelzen die entsprechenden Signale zu Singletts bei 7,47 bzw. 4,12  $\delta$ .

Noch aufschlußreicher für die Zuordnung der Konstitution und Konformation der beiden Isomeren (**2** und **20**) sowie ihrer Methylderivate **5** und **18** sind die Signale der Ferrocenprotonen in den  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Positionen der substituierten Fünfringe. Beim symmetrischen Produkt **20** liegt das  $A_2B_2$ -System mit je 6 äquivalenten  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Protonen bei 4,77 bzw.

<sup>17</sup> H.-J. Lorkowski, Fortschr. chem. Forsch. **9**, 207 (1967).

4,39  $\delta$ . Damit scheint bewiesen, daß alle Ringe (weitgehend) koplanar angeordnet sind, denn nur so kann die Äquivalenz zwanglos erklärt

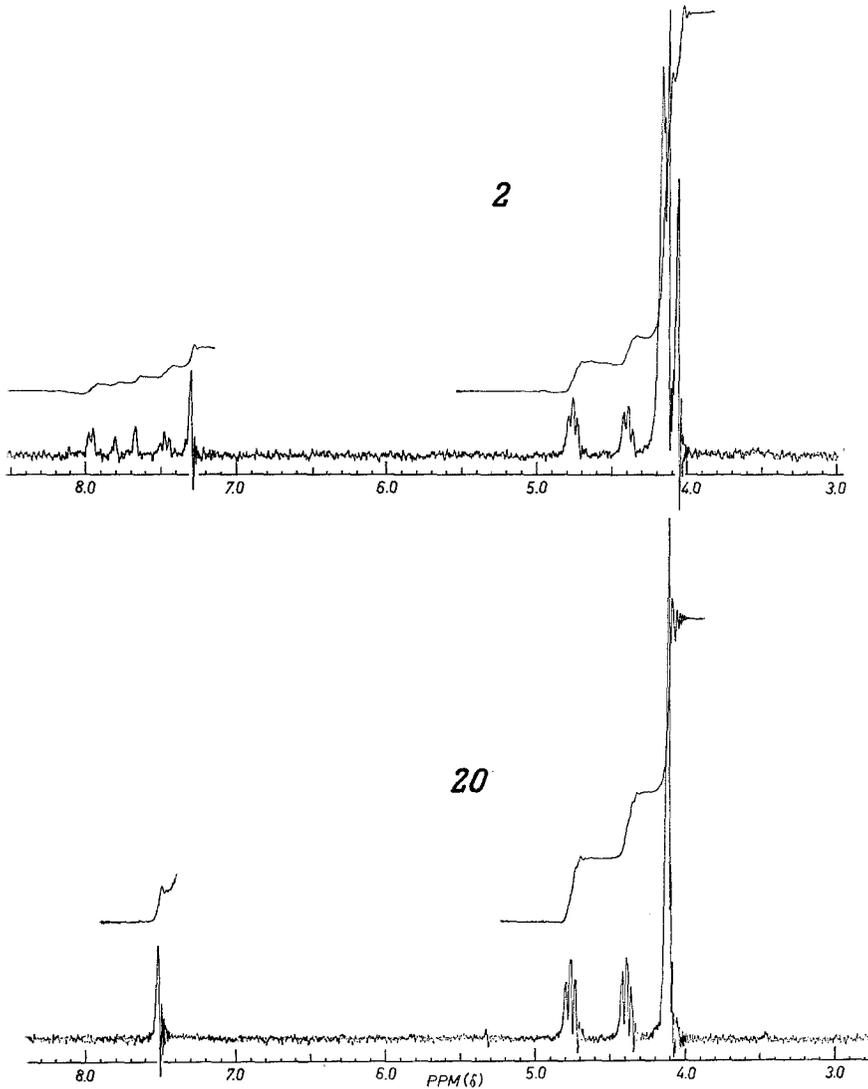


Abb. 3. *NMR*-Spektren von 1,2,4- und 1,3,5-Triferrocenyl-benzol (**2** bzw. **20**) in  $\text{CDCl}_3$

werden. Es kann aber nicht abgeleitet werden, ob alle drei *Fc*-Reste „*cis*“ zueinander liegen oder — was aus entropischen Gründen viel wahrscheinlicher ist — zwei von ihnen „*cis*“ und einer „*trans*“ angeordnet sind.

Im unsymm. Benzolderivat **2** treten nur mehr je zwei  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Protonen (mit gleichen chem. Verschiebungen wie bei **20**) als  $A_2B_2$ -System auf\*. Dies spricht eindeutig dafür, daß nur mehr ein *Fc*-Rest koplanar zum Benzol liegt; die beiden anderen *Fc*-Reste sind aus der Ebene gedreht (wahrscheinlich um etwa  $90^\circ$ ), wodurch die sterische Wechselwirkung minimal ist (vgl. Formel I auf S. 933). Die zugehörigen vier  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Protonen liegen dann über oder unter der Benzolebene, sind demnach nach höherem Feld verschoben (vgl.<sup>18</sup>) und fallen mit den übrigen *Fc*-Protonen zusammen (23 Protonen in einem unsymm. Multiplett um 4,12  $\delta$ ; Tab. 2).

Ganz analog liegen die Verhältnisse beim Tri-(1'-methylferrocenyl)-benzol (**5 c**). Unsymmetrische Multipletts um 7,65  $\delta$  (3 Benzol-H) und vor allem wieder das  $A_2B_2$ -System von je zwei  $\alpha$ - und  $\beta$ -Ringprotonen (Tab. 2) beweisen, daß hier Struktur (1,2,4-) und Konformation die gleichen wie bei **2** sind.

Das *NMR*-Spektrum von Tri-( $\alpha$ -methylferrocenyl)-benzol (**5 a**) ist bezüglich der Ferrocenprotonen weniger eindeutig. Hier scheint nur ein Signal bei tieferem Feld auf (1 H bei 4,50  $\delta$ ), wobei es sich zweifellos um das einzelne  $\alpha$ -Proton des „koplanaren“ *Fc*-Restes handelt (vgl. I auf S. 933). Eine durch die  $\alpha$ -Methylgruppe verursachte (geringfügige) Drehung aus der Benzolebene würde bewirken, daß dieses Proton ebenso wie die beiden nicht äquivalenten  $\beta$ -Protonen über bzw. unter die Benzolebene zu liegen kommt, und daß damit ihre Signale gegen höheres Feld verschoben werden<sup>18</sup>. Dies ist bei dem  $\alpha$ -Proton der Fall ( $\Delta\delta = 0,27$  ppm gegenüber **2**); die  $\beta$ -Protonen fallen dann bereits mit den übrigen *Fc*-Ringprotonen zusammen (23 H bei  $\sim 4,10$   $\delta$ ).

Bei den Methylderivaten von **2** (mit den Methylgruppen entweder am Ferrocen: **5**, oder am Benzol: **18**) können zusätzliche Informationen aus den Signalen der Methylprotonen gewonnen werden. Bei den beiden Methylferrocenyl-derivaten (**5 a**, **5 c**) absorbieren jeweils 3 H (1  $CH_3$ ) bei tieferem und 6 H (2  $CH_3$ ) bei höherem Feld, wobei die Verschiebungen bei **5 a** besonders ausgeprägt sind (2,36 bzw. 1,66  $\delta$ ). Hier liegt eine Methylgruppe (diejenige des koplanaren *Fc*-Restes) praktisch in der Benzolebene (und ist daher nach tieferem Feld verschoben), während zwei  $CH_3$ -Gruppen (der einander benachbarten *Me-Fc*-Reste) über oder unter der Benzolebene liegen und nach höherem Feld verschoben sind.

Als Modellsubstanzen für **5 a** wurden *o*- bzw. *p*-Tolyl-ferrocen (**22**, **23**) vermessen, die durch Umsetzung von Ferrocen mit diazot. *o*- bzw. *p*-Toluidin dargestellt wurden<sup>3</sup>. In beiden Fällen liegt die Methylgruppe in

\* Vgl. die Fußnote\*\* bei der Tab. 2.

<sup>18</sup> R. H. Bible, Interpret. of NMR-Spectra; Plenum Press, New York 1965; S. 17—19.

der Benzolebene, bei **22** zusätzlich in einer ähnlichen Umgebung wie bei **5 a**. In ausgezeichneter Übereinstimmung mit **5 a** liegt in beiden Fällen das Methylsignal bei  $\sim 2,35 \delta$  (gegenüber  $2,32$  bei Toluol). Es ist also auch kein Einfluß des *Fc*-Substituenten festzustellen. Beim *heteroannular* methylierten Triferrocenyl-benzol **5 c** sind die (aufgespaltenen) Methylsignale (vgl. Tab. 2) schwieriger zu deuten. Die drei Methylgruppen sind nicht äquivalent; laut Modell fallen alle drei in das Grenzgebiet des Anisotropiekegels. Zusammen mit der freien Drehbarkeit der methylierten Fünfringe bewirkt dies, daß die drei Signale nahe beieinander liegen. Es ist anzunehmen, daß das Singlett bei tieferem Feld ( $1,92 \delta$ ) dem „koplanaren“ *Me-Fc*-Rest zuzuordnen ist.

Schließlich beweist das Auftreten von drei Methylsignalen beim Triferrocenyl-trimethyl-benzol (**18**), daß auch hier die unsymmetrische 1,2,4-Struktur vorliegt.

Auch in den *UV*-Spektren der Triferrocenyl-benzole (vor allem der beiden Isomeren **2** und **20**) — auch im Vergleich mit dem Spektrum von Phenylferrocen — spiegeln sich die wesentlichen Struktur- und Konformationsmerkmale wider (Tab. 3). Im symm. Trimeren **20** liegt, wie erwähnt, eine koplanare Anordnung aller vier Ringe vor (vgl. die Diskussion der *NMR*-Spektren) — sei es in der symmetrischen Konformation mit allen drei *Fc*-Resten in „*cis*“ (Punktgruppe  $C_{3v}$ ) oder (wahrscheinlicher) mit je zwei *Fc*-Resten „*cis*“ und einem „*trans*“ (Punktgruppe  $C_s$ )\*. Demnach weist im Spektrum von **20** die Bande bei 280 nm, welche dem konjugierten Benzol-Chromophor entspricht<sup>19</sup>, die höchste Intensität auf ( $\epsilon \sim 24\ 000$ ).

Wie erwähnt, verhindern im unsymmetrischen Trimeren **2** die sterischen Verhältnisse eine maximale Konjugation der Chromophore; es liegt nur mehr *ein* *Fc*-Rest etwa koplanar zum Benzol (vgl. I auf S. 933). Demnach wird hier der  $\epsilon$ -Wert der betreffenden Bande — ebenso wie in den anderen 1,2,4-Triferrocenylbenzolen (etwa **5 a** und **18**) — deutlich erniedrigt, wobei allerdings der Einfluß der zusätzlichen Substituenten (Methyl für **5** und **18**, Phenyl für **19**) zu berücksichtigen ist. Erwartungsgemäß sind in **2** und **20** sowohl Lage als auch Intensität der Ferrocenbande (um 450 nm) weitgehend identisch.

Ähnliche spektrale Zusammenhänge wurden bereits von *Rosenblum* bei den isomeren Diphenyl-ferrocenen diskutiert<sup>19</sup>.

\* Im 1,3,5-Triphenylbenzol liegen laut Röntgenstrukturanalyse bzw. Elektronenbeugung die vier Ringe (allerdings im Kristall bzw. im Dampf) nicht in einer Ebene; *M. Shehata Farag*, *Acta Cryst.* **7**, 117 (1954); *O. Bastiansen*, *Acta chem. Scand.* **6**, 205 (1952).

<sup>19</sup> *M. Rosenblum*, *J. O. Santer* und *W. Glenn Howells*, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 1450 (1963).

Aus den spektralen Daten (*NMR* und *UV*, sowie der *ORD* für optisch aktives **5 a**) folgen für die symmetrischen bzw. unsymmetrischen Triferrocenyl-benzole die bereits mehrfach diskutierten bevorzugten Konformationen, die durch die besonderen strukturellen Merkmale dieser Verbindungen weitgehend starr sind: Für **2** (und seine Derivate) die in der Formel I auf S. 933 wiedergegebene, für **20** die symmetrische Konformation mit vier koplanaren Resten (vgl. S. 942). Im Trimethyl-triferrocenylbenzol **18** sollten laut Modell die beiden einander benachbarten *Fc*-Reste (an C-1 und C-2) mit der Benzolebene einen Winkel von etwa 45° einschließen (d. h. nicht 90° wie in I auf S. 933 angedeutet); im Triphenyl-derivat **19** können die drei Phenylreste zum zentralen Benzolring nur mehr etwa senkrecht angeordnet sein.

Der Regierung der Vereinigten Staaten von Amerika sind wir für die finanzielle Unterstützung durch Kontrakt 61(052)-940 zu großem Dank verpflichtet. Herrn Dr. *H. Falk* und Frau Dr. *I. Schuster*, beide Organ.-chem. Institut, danken wir für die Aufnahme und Interpretation der *ORD*-Kurve (*H. F.*) bzw. Messung der *NMR*-Spektren (*I. S.*), den Herren Prof. Dr. *G. Spiteller*, Göttingen, und Dr. *H. Egger*, Wien, für die Aufnahme der Massenspektren.

Die Mikroanalysen wurden von Herrn *H. Bieler* im Mikrolabor des Organ.-chem. Institutes ausgeführt.

### Experimenteller Teil

Alle Schmelzpunkte wurden am *Kofler*-Mikroskop (Thermometerablesung) ermittelt und sind unkorrigiert. Bei der Säulenchromatographie wurde Aluminiumoxid, stand. nach *Brockmann*, bei der Dünnschichtchromatographie (*DC*) Kieselgel-G (*Merck*) als Adsorbens verwendet. Die *NMR*-, *IR*- und *UV*-Spektren wurden mit den Geräten Spektrometer A-60 A (*Varian*), Spektrophotometer 327 (*Perkin-Elmer*) und Spectronic 505 (*Bausch & Lomb*) aufgenommen. Zur Aufnahme der *ORD*-Kurve [von (—)-**5 a**] vgl. z. B.<sup>11</sup>.

Die für die Trimerisierung benötigten Ferrocenyl-acetylene **1**, **3 a**, **15** und **16** wurden nach beschriebenen Verfahren dargestellt und gereinigt<sup>6, 11</sup>.

#### *1'*-Methylferrocenyl-acetylen (**3 c**)

*1-Carboxy-1'-carbomethoxy-ferrocen* (**7**): Eine Suspension von 5,0 g (18,2 mMol) Ferrocen-1,1'-dicarbonsäure (**6**) in 50 ml Methanol wurde mit 0,3 ml konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt; die am Wasserbad erhitzte Mischung wurde solange mit Methanol verdünnt, bis klare Lösung eingetreten war. Anschließend haben wir den Großteil des Methanols im Vak. abgedampft, den Rückstand mit konz. wäbr. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung versetzt und den gebildeten Dimethylester mit Äther extrahiert. Beim Ansäuern der Carbonatlösung mit verd. HCl und Extraktion mit Äther (5mal) blieb die Hauptmenge der noch vorhandenen Säure **6** ungelöst, während **7** in die Ätherphase ging. Die quantit. Trennung von **6** und **7** gelang aber erst durch präparative *DC* (Benzol—Äthanol, 5 : 1). Dabei erhielt man 2,9 g (52% d. Th.) des Halbesters **7** vom Schmp. 149—150°.

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>FeO<sub>4</sub>. Ber. Äqu.-Gew. 274. Gef. Äqu.-Gew. 279 (Tit.).

Zur Darstellung des *Chlorides* **8** wurden 0,86 g (3 mMol) Halbester **7** in 25 ml absol. Benzol suspendiert, mit 2,5 ml (30 mMol)  $\text{PCl}_3$  1,5 Stdn. bei 75° unter  $\text{N}_2$  gerührt und die Mischung schließlich 2mal mit absol. Benzol im Vak. abgedampft.

*1'-Carbomethoxy-ferrocen*aldehyd (**9**). Eine Lösung des Säurechlorides **8** in absol. *THF* (8 ml) wurde nach gutem Spülen der Apparatur mit  $\text{N}_2$  auf -75° gekühlt. Nach 30 Min. wurde unter Rühren eine Lösung von 4 mMol  $\text{LiAlH}(\text{OCMe}_3)_3$  in *THF* während 20 Min. zugetropft. Nach weiteren 45 Min. haben wir allmählich auf 20° erwärmt, das Lösungsmittel bei Zimmertemp. im Vak. abgedampft, den Rückstand mit Eiswasser behandelt, mit verd.  $\text{HCl}$  angesäuert, mit Äther extrahiert, die Ätherlösung mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen, getrocknet und abgedampft. Reinigung des Rückstandes durch präparative *DC* in Benzol lieferte 0,37 g (46% d. Th.) Aldehyd, der nach Umkristallisieren aus Petroläther (*PÄ*) von 81—83° schmolz. IR ( $\text{CCl}_4$ ): 2760, 1750 und 1692  $\text{cm}^{-1}$ .  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{FeO}_3$ .

*1-Methyl-1'-carbomethoxy-ferrocen* (**10**) erhielt man durch 2stdg. Kochen einer Lösung von 0,37 g (1,37 mMol) **9** in 6 ml Benzol unter Zusatz von 6 g amalgam. Zn und je 6 ml konz.  $\text{HCl}$ , Wasser und Methanol. Übliche Aufarbeitung (Verdünnen mit Äther, Waschen mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und  $\text{H}_2\text{O}$ , Trocknen und Reinigung durch präparative *DC* mit Benzol—*PÄ*, 1 : 1) ergab 0,34 g (96% d. Th.) des gewünschten Esters **10** vom Schmp. 45—46°. Er war nach *DC*, *IR* und *NMR*<sup>12</sup> mit einem auf anderem Weg dargestellten Produkt<sup>20</sup> identisch. Das gleiche gilt für die *Methylferrocen-1'-carbonsäure* (**11**), die aus dem Ester **10** durch alkal. Verseifung in 95% Ausb. erhalten wurde. Schmp. 152—154° (Lit.<sup>20</sup> 148—151°).  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{FeO}_2$ .

Das *Chlorid* **12** dieser Säure wurde in der bei **8** beschriebenen Weise dargestellt.

Daraus haben wir das *Acetylderivat* **13** wie folgt erhalten: Eine Lösung von **12** (1,31 mMol) in Benzol (5 ml) wurde unter Rühren zu einer äther. Lösung von  $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$  getropft, die aus 15 mMol  $\text{CH}_3\text{MgJ}$  und 1,38 g trock.  $\text{CdCl}_2$  (7,5 mMol) durch 45 Min. langes Kochen unter Rückfluß bereitete worden war. Nach 1,5 Stdn. haben wir mit Eis zersetzt, mit verd.  $\text{HCl}$  angesäuert, mit Äther extrahiert und die Ätherlösung mit  $\text{NaHCO}_3$  und Wasser gewaschen, getrocknet und abgedampft. Reinigung des Rückstandes durch präparative *DC* (Benzol) lieferte 0,139 g **13** (44% d. Th.), Schmp. 59—60°, das in jeder Hinsicht (*DC*, *IR* und *NMR*) mit einem nach<sup>13</sup> dargestellten Produkt identisch war.  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{FeO}$ .

Daraus wurde schließlich das gewünschte *1'-Methylferrocenylacetylen* **3c** in der mehrfach ausführlicher beschriebenen Weise<sup>6, 11</sup> durch Chlorformylierung mit Dimethylformamid/ $\text{POCl}_3$  und anschließende Fragmentierung des dabei gebildeten (in Substanz isolierten) *1-Methylferrocenyl-chloracroleins* ( $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{FeClO}$ , **14**) mit  $\text{NaNH}_2$  in fl.  $\text{NH}_3$  erhalten. Die Reinigung von **3c** erfolgte durch präparat. *DC* in *PÄ*. 0,84 g (3,5 mMol) **13** lieferten 0,41 g **14** (51% d. Th.) Öl. Sdp.<sub>0,01</sub> 40—50° (Kugelrohr, Luftbadtemp.). Das *IR*-Spektrum (in  $\text{CCl}_4$ ) mit Banden bei 3305 und 2108  $\text{cm}^{-1}$  und das *NMR*-Spektrum ( $\text{CCl}_4$ ) mit einem scharfen Methylsignal bei 1,97  $\delta$  (vgl.<sup>12</sup>) bewiesen das Vorliegen eines isomerenfreien Acetylenes der erwarteten Struktur.

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{Fe}$ . Ber. C 69,62, H 5,39. Gef. C 69,50, H 5,30.

<sup>20</sup> H. Falk, G. Haller und K. Schlögl, Mh. Chem. **98**, 592 (1967).

*Cyclotrimerisierung*1. *Thermisch (Methode A, Tab. 1)*

Dazu wurden die Ferrocenylacetylene (**1** bzw. **3**) in Mengen bis zu 1,0 g in Glasröhrchen bei  $\sim 0,05$  Torr eingeschmolzen und erhitzt; Temperaturen und Zeiten sind der Tab. 1 zu entnehmen. Nach Erkalten wurde der Röhreninhalt durch präparative *DC* (**5**) bzw. Kristallisation und/oder Sublimation (**2**) gereinigt (s. Tab. 1). Ausbeuten, Schmp. und Analysen der Triferrocenylbenzole (**2**, **5**) s. Tab. 1. Die *NMR*- und *UV*-Spektren sind in den Tab. 2 und 3 zusammengestellt (s. auch Abb. 3). Betr. der *ORD* von optisch aktivem **5a**, das aus (*1R*)-**3a** in der für rac. **5a** beschriebenen Weise (vgl. Tab. 1) erhalten wurde, s. Abb. 1.

Oxydation von **2**: Dazu wurden 0,20 g **2** in einer Lösung von 3,0 g  $\text{KMnO}_4$  in 20 ml 4*n*-KOH 20 Stdn. unter Rühren auf  $100^\circ$  erhitzt. In der erkalteten Mischung wurde überschüssiges Permanganat und  $\text{MnO}_2$  durch  $\text{SO}_2$  reduziert; die fast klare Lösung haben wir nach dem Ansäuern mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im Apparat erschöpfend mit Äther extrahiert. Waschen der Ätherlösung mit Wasser, Trocknen und Abdampfen ergaben 0,05 g rohe Säure, die nach Schmp. ( $211$  bis  $214^\circ$ , Zers.) und Papierchromatogramm mit *Trimellitsäure* identisch war. Die Identität wurde zusätzlich durch die *NMR*-Spektren der beiden Trimethylester (dargestellt mit Diazomethan) bewiesen.

2. *Katalytisch*a) *Mit*  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  (*Methode B, Tab. 1*)

Die Ferrocenylacetylene (**1** oder die disubstituierten Acetylene **15** bzw. **16**) wurden mit etwa 10 Gew.-% an  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  innig gemischt und die Mischungen bei  $\sim 0,05$  Torr in Röhren eingeschmolzen. Temp. und Reaktionszeiten s. Tab. 1. Dort sind auch die weiteren Angaben über Ausb., Schmp., Reinigung und Analysen angegeben. Die Isolierung erfolgte, wie bei Methode *A* beschrieben. *NMR*- und *UV*-Spektren der hexasubst. Benzolderivate (**18**, **19**) s. Tab. 2 und 3.

b) *Mit*  $\text{TiCl}_4/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  (*Methode C, Tab. 1*)

Eine Lösung von  $\sim 60$  mg  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  in 30 ml trockenem *PÄ* (Sdp.  $85$  bis  $95^\circ$ ) wurde unter  $\text{N}_2$  mit  $\sim 30$  mg  $\text{TiCl}_4$  versetzt und einige Zeit bei  $20^\circ$  gerührt. Dazu tropfte man eine Lösung von 1,0 g ( $4,7$  mMol) **1** in 15 ml *PÄ*, erwärmte dann allmählich auf  $60^\circ$  und rührte noch 6 Stdn. bei dieser Temp. Schließlich wurde auf zerkleinertes Eis gegossen, gut mit Äther extrahiert, die Ätherlösung mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und Wasser gewaschen, getrocknet und abgedampft. Auftrennung des Rückstandes durch präparative *DC* (*PÄ*) lieferte neben viel unumgesetztem Ferrocenylacetylen (**1**) 0,15 g (15% d. Th.) **2** vom Schmp.  $246$ – $249^\circ$ , das mit dem nach Methode *A* oder *B* erhaltenen Produkt identisch war (*DC*, *NMR*).

*1,3,5-Triferrocenyl-benzol (20)*

In eine Mischung von 5,7 g (25 mMol) Acetylferrocen und 4,44 g (30 mMol) *o*-Ameisensäureäthylester wurde während 4 Stdn. bei  $20^\circ$  trockenes  $\text{HCl}$ -Gas eingeleitet, und die Mischung dann weitere 18 Stdn. bei Zimmertemp. aufbewahrt. Die dunkelgrüne Lösung, aus der sich ein Niederschlag abgeschieden hatte, wurde mit Benzol verdünnt, mit  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und  $\text{H}_2\text{O}$  ge-

waschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, im Vak. eingedampft und der Rückstand an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit Benzol chromatographiert. Dabei erhielt man neben etwas unumgesetztem Acetylferrocen als rascher wandernde Bande 2,5 g (48% d. Th.) **20**, das durch Kristallisation aus Cyclohexan— $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und anschließende Sublimation bei 0,05 Torr und  $250^\circ$  gereinigt wurde. Schmp.  $265\text{—}266^\circ$ . Analysen s. Tab. 1; *NMR*- und *UV*-Spektren Tab. 2 und 3 (s. auch Abb. 3).

Die *Oxydation* wurde mit alkal.  $\text{KMnO}_4$  in der bei **2** beschriebenen Weise ausgeführt und lieferte 76% d. Th. einer Benzoltricarbonsäure vom Schmp.  $348\text{—}351^\circ$ , bei der es sich nach dem Schmp. und vor allem dem *NMR*-Spektrum des Trimethylesters (Vergleich mit einer authent. Probe!) um die Trimesinsäure handelte.

#### *Polycyclotrimerisierung von 1,1'-Diacetylferrocen*

Eine Mischung von 1,08 g (4 mMol) Diacetylferrocen (**21**), 6 ml  $\text{CHCl}_3$  und 1,43 g (9,6 mMol) *o*-Ameisensäureester wurde bei  $20^\circ$  mit  $\text{HCl}$ -Gas gesättigt. Nach längerem Stehen (20 Stdn.) hatte sich ein asbestartig verfilzter, dunkler Niederschlag abgeschieden, der durch mehrstdg. Rühren mit verd.  $\text{NaOH}$  und ausgiebiges Waschen mit Methanol, Benzol und Äther gereinigt wurde. Ausb. 0,98 g. Unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln für polymere Stoffe (wie Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid usw.). Das dunkle Produkt wird bis gegen  $300^\circ$  nur noch dunkler, ohne zu schmelzen oder zu verkohlen. Thermogravimetrische Analyse s. Abb. 2; *IR* (in  $\text{KBr}$ ): Die  $\text{CO}$ -Bande bei  $1680\text{ cm}^{-1}$  beweist das Vorliegen von nichtkondensierten „Endgruppen“.

