

Optisch aktives 1,3-Diferrocenyl-1,3-diphenyl-allen

47. Mitt. über Stereochemie von Metallocenen¹; 63. Mitt. über Ferrocenderivate²

Karl Schlögl* und Michael Widhalm

Institut für Organische Chemie, Universität Wien,
A-1090 Wien, Österreich

(Eingegangen 11. Juni 1980. Angenommen 24. Juni 1980)

Stereochemistry of Metallocenes, 47; Ferrocenes, 63: Optically Active 1,3-Diferrocenyl-1,3-diphenyl-allene

The title compound **2** was prepared by thermal dehydration of 1,3-diferrocenyl-1,3-diphenyl-propenol (**24**) with 70% yield. **24** was accessible from 1,3-diferrocenyl-propanedione-1,3 (**25**) in two steps with 10% overall yield: Treatment of **25** with phenyllithium gave 1,3-diferrocenyl-3-phenyl-propenone (**8**) which after repeated reaction with phenyllithium afforded **24**.

Partial optical resolution of **2** was achieved by chromatography on triacetyl cellulose in ethanol, whereby both (+)- and (–)-**2** were obtained with different enantiomeric purities as could be deduced from the CD-spectra with $\Delta\epsilon$ -values of + 0.18 and – 1.64, resp., at 480 nm.

Attempts to prepare 1,3-diferrocenyl-allene and 1,3-diferrocenyl-1-phenyl-allene failed. In this context several 1,3-diferrocenyl-propenols, -propenones, -propenes, -propanones, -propanes and -butadienes were obtained.

(*Keywords: Chromatographic Resolution on Acetylcellulose; Circular Dichroism; 1,3-Diferrocenylbutadienes; 1,3-Diferrocenylpropanes; 1,3-Diferrocenylpropenes; 1,3-Diferrocenylpropenols*)

Einleitung

Chiralität und damit potentielle optische Aktivität von Ferrocenderivaten kann entweder durch entsprechende unsymmetrische, *homo*-anulare Substitution des Ferrocens (etwa mit zwei verschiedenen Resten in 1,2- oder 1,3-Stellung) und damit verbundene Verminderung der Symmetrie von D_{5d} auf C_1 oder durch Einführung von Chiralitätselementen (wie Zentren oder Achsen) in Seitenketten des Ferrocens verursacht werden³. Im ersten Fall liegt ein inhärent asymmetrischer

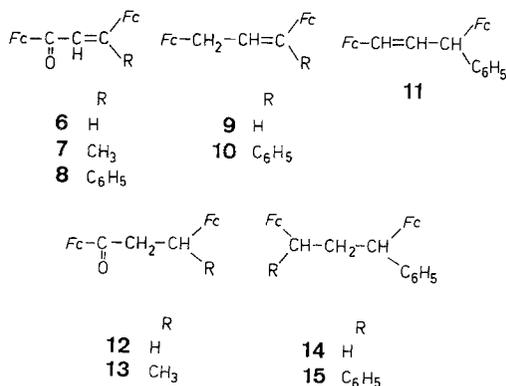
5 war durch Reduktion des entsprechenden Carbinols **4** mit $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$ zugänglich; **4** wurde entweder durch Umsetzung von Benzoylferrocen mit dem Li-Derivat von Ferrocenylacetylen oder aus 1,3-Diferrocenyl-propinon (**3**)^{5a} und Phenyllithium erhalten.

Von weiteren potentiellen Synthesemethoden für Allene schieden einige, wie etwa Enthaloxygenierung oder Dehydrohalogenierung entsprechender Halogenderivate, sowie jene, die über eine *Wittig*reaktion⁷, über Enol-phosphate⁸ oder Lithiumdialkylcuprate⁹ verlaufen, wegen der zu erwartenden Probleme bei der Darstellung entsprechender Ausgangsprodukte (auf Grund unserer Erfahrungen in der Ferrocenchemie)³ aus. Bei der zur Darstellung von Ferrocenylallenen bereits verwendeten Methode über eine primäre Cyclo-addition von Dibromcarben an Ferrocenylalkene¹⁰ nehmen die Ausbeuten mit der Raumerfüllung der Substituenten *R* in $\text{Fc}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}$ stark ab (etwa von *R* = H zu CH_3 von 36 auf 15%); für *R* = C_6H_5 konnte kein Umsatz mehr erreicht werden¹⁰. Damit schien auch die für Diphenylallene beschriebene Synthese über Cyclopropanderivate¹¹ für Diferrocenylallene nicht anwendbar.

Als die Methode der Wahl zur Darstellung von Diferrocenyl-allenen blieb demnach die Dehydratisierung entsprechender Propenole — wie sie schon zur erstmaligen Synthese eines optisch aktiven Allens (1,3-Diphenyl-1,3-di- α -naphthyl-allen) verwendet worden war¹².

Diferrocenylpropenole

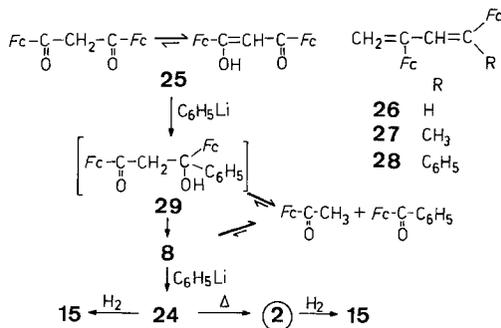
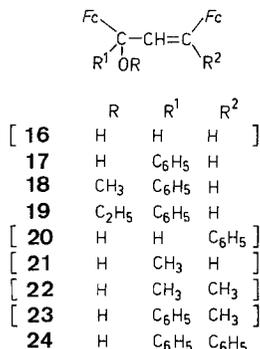
Bei der Synthese von 1,3-Diferrocenyl-propenon (**6**) konnte die Ausbeute der Aldolkondensation von Acetylferrocen mit Ferrocen-aldehyd von 42%¹³ auf 82% erhöht werden. Aus **6** erhielt man mit einigen



Reduktionsmitteln, wie LiAlH_4 , NaBH_4 oder modifizierten Li-Al-hydriden, unter verschiedenen Bedingungen zwar das gewünschte Propenol **16**, das sich jedoch nicht isolieren ließ und rasch wieder zum Keton **6** oxidierte. Daneben entstand mit NaBH_4 und LiAlH_4 auch 1,3-

Diferrocenyl-propen (**9**), mit den modifizierten Li-Al-hydriden und mit NaBH_3CN auch 1,3-Diferrocenyl-propanon (**12**).

Das oben erwähnte Propinol **4** ließ sich andererseits glatt zum Propenol **17** reduzieren, aus dem in Methanol (bei Säurekatalyse) leicht der entsprechende Methylether **18** gebildet wurde.



Zur Darstellung 1,3-disubstituierter Diferrocenyl-propenole gingen wir von den Kondensationsprodukten **7** und **25** des Acetyl-ferrocens aus: Einerseits erhielt man durch Aldolkondensation 1,3-Diferrocenyl-buten-2-on-1 (**7**)¹⁴ und andererseits bei der Esterkondensation mit Ferrocencarbonsäure-methylester 1,3-Diferrocenyl-propandion-1,3 (**25**), dessen Synthese gegenüber der Literatur¹⁵ verbessert wurde.

Die durch Addition von Methyl- oder Phenyl-lithium an **7** intermediär entstehenden Allylalkohole **22** bzw. **23** konnten nicht isoliert werden, da sie spontan zu den konjugierten Diferrocenyl-dienen **27** bzw. **28** dehydratisierten (im Falle des Phenylderivates offenbar nach Allylumlagerung).

Entsprechend lieferte auch LiAlH_4 -Reduktion von **7** (gleichfalls nach Allylumlagerung) überwiegend (88%) 1,3-Diferrocenyl-butadien-1,3 (**26**) neben 5% des gesättigten Ketons **13**.

Beim Diferrocenyl-diphenyl-propenol (**24**) war eine spontane Eliminierung von H_2O nicht mehr möglich: Auch hier erhielt man zwar bei der Umsetzung von **25** mit (2 mol) Phenyllithium im ersten Schritt mit etwa 30% Ausbeute nur Diferrocenyl-phenyl-propenon (**8**), dessen Bildung sich aus der Reaktion der Enolform von **25** mit Phenyllithium und anschließende Dehydratisierung von **29** erklärt. Neben **8** entstanden in beträchtlichen Mengen (etwa 70%) Benzoyl- und Acetylferrocen, also Produkte einer Retroaldolreaktion des intermediär gebildeten Aldols **29**. Erneute Umsetzung des Propenons **8** mit Phenyllithium lieferte dann mit 35% Ausbeute das gewünschte 1,3-Diferrocenyl-1,3-diphenyl-propenol (**24**), dessen Struktur analytisch, spektroskopisch sowie durch katalytische Hydrierung zum 1,3-Diferrocenyl-1,3-diphenyl-propan (**15**) gesichert wurde.

Ein Versuch zur Darstellung von **24** aus Dibenzoylmethan war erfolglos, da keine nennenswerte Umsetzung des Diketons mit Ferrocenyllithium zu erreichen war.

Dehydratisierung der Diferrocenylpropenole: Diferrocenyldiphenyl-allen (**2**)

Säurekatalyse

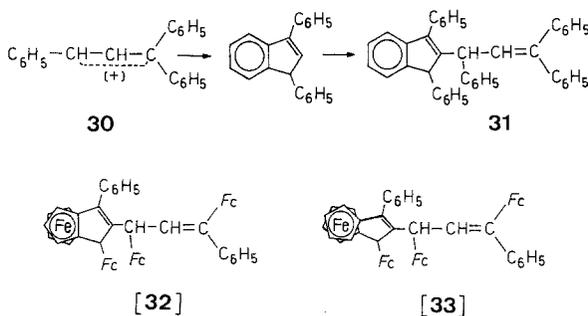
Versuche, Diferrocenyl-phenyl-propenol (**17**) mit *p*-Toluolsulfonsäure, Essigsäureanhydrid oder saurem Al_2O_3 zum entsprechenden Diferrocenyl-phenyl-allen (**1**) zu dehydratisieren, scheiterten: In den beiden ersten Fällen entstand ein roter Feststoff, aus dessen Spektren (UV, IR, NMR und MS) keine konkreten Strukturhinweise zu erhalten waren. U. a. war im IR keine Allenbande festzustellen. Bei der Adsorption von **17** an saurem Al_2O_3 und Eluierung mit Benzol/Ethanol erhielt man lediglich den Ethylether **19**.

Bei der säurekatalysierten Dehydratisierung von Triphenylpropenol hatte man im Gegensatz zur ursprünglichen Annahme¹⁶ nicht Triphenylallen, sondern — wie später gezeigt wurde¹⁷ — ein Dimeres erhalten, das auch aus authentischem Triphenylallen bei Säurebehandlung entsteht¹⁸. Schon 1925 war für dieses Dimere die Struktur eines Indenderivates postuliert worden¹⁹; ein endgültiger Konstitutionsbeweis im Sinn von **31** erfolgte jedoch erst 1965²⁰. **31** wird nach Cyclisierung des intermediär entstehenden (mesomeren) Carbeniumions **30** durch erneute elektrophile Substitution gebildet.

Bei analoger Reaktionsfolge des aus Diferrocenyl-phenyl-propenol (**17**) durch Protonierung zu erwartenden Kations sind einige Isomere (je nach primärer *homo*- oder *hetero*-anularer Cyclisierung) möglich, von denen zwei in **32** und **33** gezeigt sind.

Hinweise für solche Strukturen sind allerdings bei der erwähnten roten Festschubstanz (bei der wahrscheinlich ein nur schwer trennbares Isomerenmischgemisch vorliegt) kaum zu finden. Untersuchungen in diese Richtung sind geplant.

Von mehreren Versuchen zur säurekatalysierten Dehydratisierung von Diferrocenyl-diphenyl-propenol (**24**) führte nur die Chromatographie an saurem Al_2O_3 zu geringen Mengen eines Kohlenwasserstoffes, bei dem es sich nach dünn-schichtchromatographischem und massenspektroskopischem Vergleich mit dem unten beschriebenen Produkt um das Allen **2** handelte.



In den anderen Fällen (Essigsäure- oder Trifluoressigsäureanhydrid, *p*-Toluolsulfonsäure, Weinsäure oder auch CuSO_4) entstanden zwar Kohlenwasserstoffe, die jedoch laut Massenspektren ($m/e = 440$ oder 452) kein Allen waren und wegen der geringen Mengen nicht näher untersucht wurden.

Thermolyse

Erhitzen des Propenols **24** im Vakuum führte zum Allen **2** (siehe unten). Es wurde daher auch Diferrocenyl-phenyl-propenol (**17**) der Thermolyse unterworfen: Beim einstündigen Erhitzen von **17** im Vakuum entstand (neben wenig Propenon **8**, dessen Synthese als Zwischenprodukt für die Darstellung von **24** oben erwähnt wurde) ein Gemisch von zwei gelben Kohlenwasserstoffen, von denen einer in weit größerer Menge gebildet wurde. Die Massenspektren (mit einem Molekulargewichtspike von 486) wiesen auf Diferrocenyl-phenyl-propene hin (jeweils *cis*- oder *trans*-**10** oder **-11**). Bei der Reduktion des erwähnten Propenons **8** entweder mit $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$ oder mit LiAlH_4 (über ein nicht isoliertes Propenol — vermutlich **20**) erhielt man gleichfalls zwei gelbe Kohlenwasserstoffe der Molmasse 486, von denen laut DC der als Hauptmenge entstehende mit dem oben erwähnten (Hauptmenge!) identisch war. Alle Verbindungen der Masse 486 lieferten bei der katalytischen Hydrierung 1,3-Diferrocenyl-1-phenyl-propan (**14**), das auch durch Hydrierung des Propenols **17** oder des Propins **5** zugänglich war, womit das C-Skelett der fraglichen Propene gesichert war. Die Entscheidung zwischen den Strukturen **10** und **11** erfolgte durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie: Demnach handelt es sich bei dem jeweils als

Hauptprodukt gebildeten Kohlenwasserstoff um 1,3-Diferrocenyl-1-phenyl-propen (**10**).

Die Bildung der (isomeren) Diferrocenyl-phenyl-propene bei der Thermolyse des Propenols **17** (durch formalen Ersatz von OH durch H) war eher überraschend, läßt sich aber allenfalls durch Beteiligung des Ferrocens als (Redox-)Katalysator und/oder Ablauf über intermediäre Radikale und Allylumlagerung erklären.

Das gewünschte Diferrocenyl-diphenyl-allen (-propadien) (**2**) entstand schließlich mit 70% Ausbeute bei der thermischen Behandlung des entsprechenden Propenols **24** (2 h bei 140° und 10⁻³ mbar) als kristalline Substanz vom Schmp. 137—138°.

In den IR- und Raman-Spektren fehlten zwar typische Allenbanden, jedoch ist dies für symmetrische aromatische Allene nicht ungewöhnlich²².

Von den übrigen Spektren von **2** war vor allem das ¹³C-NMR-Spektrum mit der typischen Absorption eines Allen-C-Atoms bei 207,1 ppm²³ strukturbeweisend. (Für die UV-, Massen- und ¹H-NMR-Spektren siehe den exper. Teil.)

Als chemischer Strukturbeweis diente die katalytische Hydrierung von **2**, wobei laut Massenspektrum 4 H-Atome unter Bildung von 1,3-Diferrocenyl-1,3-diphenyl-propan (**15**) aufgenommen wurden; **15** entstand auch bei der Hydrierung des Propenols **24** (s. oben). In beiden Fällen lag bei den Hydrierungsprodukten **15** ein durch DC trennbares Diastereomergemisch vor, wobei die als Hauptmenge entstandene Mesoform stärker absorbiert wird. Die Konfigurationszuordnung erfolgte durch ¹H-NMR-Spektroskopie:

Bei der Mesoform werden die Methinprotonen (an C-1 und C-3 des Propanteils) durch die diastereotopen Methylenprotonen zu einem dublettierten Dublett (bei 3,60 und 3,68 ppm mit $J = 9$ bzw. 6 Hz) aufgespalten, während sie in der Racemform als zwei identische Triplets bei 2,79 ppm ($J = 8$ Hz) absorbieren. Die CH₂-Protonen (an C-2) erscheinen bei der Mesoform als zwei dublettierte Triplets bei 2,92 ppm und im Racemat als Triplets bei 3,61 ppm ($J = 8$ Hz).

Optisch aktives Diferrocenyl-diphenyl-allen: (+)- und (—)-**2**

Von den zur Darstellung optisch aktiver Allene angewendeten Methoden (vgl. ²⁴) waren aus den eingangs erwähnten Gründen (siehe S. 92) weitaus die meisten als Zugang für optisch aktives **2** nicht anwendbar. Vor allem konnte die attraktiv erscheinende asymmetrische Dehydratisierung von Propenolen — also in unserem Fall von **24** — mit Hilfe optisch aktiver Säuren als Katalysator (vgl. ^{12, 24}) nicht herangezogen werden (siehe S. 95).

Für die ersten Versuche zur Enantiomerentrennung von **2** schien die Chromatographie an Acetylcellulose aussichtsreich, die unter anderem

beim Spiro-bi[3]ferrocenophandion eine optische Reinheit von etwa 10% ergeben hatte⁶. Die dort angewendeten Bedingungen (partiell acetylierte Cellulose, Benzol)⁶ führten bei **2** jedoch nur zur spurensweisen Anreicherung von (+)-**2**. Deutlich bessere Ergebnisse erzielten

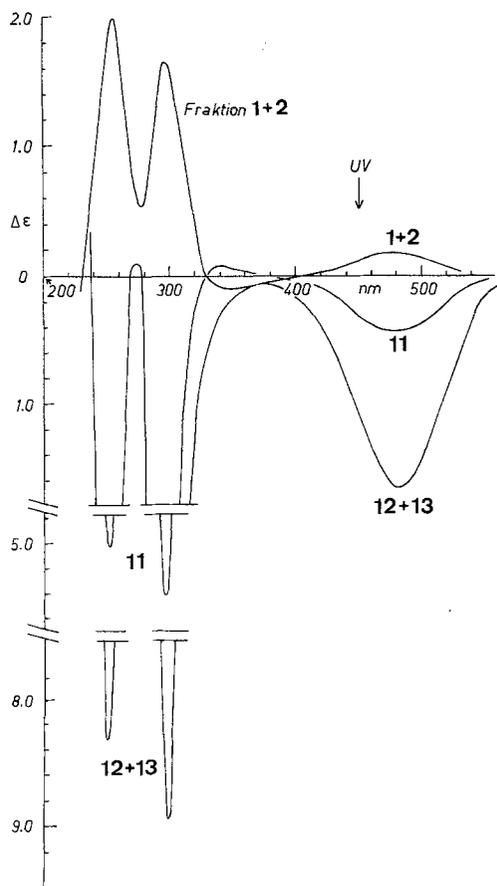


Abb. 1. CD-Spektren von (+)- und (–)-1,3-Diferrocenyl-1,3-diphenyl-allen (**2**) in Ethanol. Fraktionen 1 + 2, 11 und 12 + 13 der chromatographischen Enantiomerentrennung

wir bei der Chromatographie von **2** an Triacetylcellulose²⁵ in Ethanol unter 1,5 bar Druck. Von insgesamt 13 Fraktionen wurden die Fraktionen 1 + 2, 11 und 12 + 13 vermessen, wobei die ersten (1 + 2) rechtsdrehend und 11 linksdrehend waren: $[\alpha]_D^{20} = +110 \pm 30^\circ$ bzw. $-70 \pm 35^\circ$ (in Ethanol). In den Fraktionen 12 und 13 war die Konzentration von **2** für eine Ermittlung der opt. Rotation zu gering.

Auch in den gemessenen Fraktionen (1 + 2 bzw. 11) sind die Drehungen wegen der geringen Konzentrationen mit recht hohen Fehlergrenzen behaftet.

Wesentlich signifikanter waren die in Abb. 1 gezeigten CD-Spektren; sie beweisen, daß *beide* Enantiomeren von **2** angereichert wurden und die letzten Fraktionen eine deutlich höhere enantiomere Reinheit als die ersten aufweisen.

Laut DC waren die einzelnen Fraktionen rein; in den Massenspektren zeigte sich allerdings neben **2** ($m/e = 560$) noch ein Molgewichtspeak der Masse 562 (in einer Menge von etwa 15–20%) mit den zugehörigen Fragmenten. Dieselbe Verbindung — offensichtlich ein Diferrocenyl-diphenyl-propen — entstand auch in einer Lösung von **2** in Ethanol (und zwar nach 4 Tagen zu etwa 10% — die Chromatographiedauer von **2** betrug 3 Tage). Die Bildung dieses Reduktionsproduktes kann derzeit nicht erklärt werden, soll aber näher studiert werden.

Dieses überraschende Ergebnis hat sicherlich keinen Einfluß auf die chromatographische Enantiomertrennung von **2**: Es wurden ja beide Enantiomeren angereichert, womit eine allfällige asymmetrische Reduktion und damit kinetische Racematspaltung von **2** auszuschließen ist. Eine chromatographische Racematspaltung des primär gebildeten Tetraaryl-propens ist wegen der zu erwartenden leichten Isomerisierung (und damit Racemisierung durch Allylumlagerung) äußerst unwahrscheinlich.

Über die vermutlich nur geringen enantiomeren Reinheiten sowie über die absolute Konfiguration von **2** können derzeit keine Aussagen gemacht werden. Eine Interpretation des Circular dichroismus — wie etwa beim Diphenylallen²⁶ — scheint wegen des vorhandenen Ferrocenchromophors erst nach eingehenderen Studien an geeigneten Vergleichssubstanzen sinnvoll.

Untersuchungen in diese Richtung sind geplant, wobei für die Ermittlung der enantiomeren Reinheit und absoluten Konfiguration vor allem auch die Racematspaltung an einer Vorstufe von **2** — zweckmäßig **24** — untersucht werden soll.

Dank

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung sind wir für die Förderung im Rahmen der Projekte 3033 und 3574 zu großem Dank verpflichtet. *M. W.* dankt dem Bundesministerium für Wissenschaft und Forschung für ein Forschungsstipendium. Für die Aufnahme der NMR-, Massen-, Raman- und CD-Spektren danken wir den Herren Dr. *W. Silhan*, Dr. *A. Nikiforov* und *H. Bieler*, Dr. *W. Mikenda* sowie Dr. *R. Schölm* (alle Institut für Organische Chemie).

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (unkorrigiert): *Kofler*-Heiztischmikroskop (mit Thermometerablesung). IR (CH_2Cl_2): Perkin-Elmer 237. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; *TMS*, δ -Werte in ppm): Varian-EM-360 und Varian XL-100-15. $^{13}\text{C-NMR}$: Varian

XL-100-15. UV (Ethanol): Cary-15. MS: Varian MAT CH-7. Optische Rotation: Perkin-Elmer 141 (1 dm-Küvette, thermostatiert bei $20 \pm 0,1^\circ$). CD: Dichrograph Mark III (Jobin Yvon). DC: Karten ALF (Riedel de Haen). Alle Reaktionen wurden unter Ar ausgeführt. Wenn nicht anders angegeben, erfolgte die Reinigung der Ferrocenderivate durch Säulenchromatographie an neutralem Al_2O_3 (Brockmann, Akt.-Stufe II—III).

1,3-Diferrocenyl-1-phenyl-propinol (4)

Eine aus 1,05 g (5 mmol) Ethinylferrocen^{5d} und 3.4 ml einer Lösung von *n*-Butyllithium (etwa 15%ig) in 20 ml absol. Ether hergestellte Lösung wurde während 20 min zu 1,45 g (5 mmol) Benzoylferrocen in Ether unter Rühren zuge tropft. Nach 2 h wurde die Mischung in üblicher Weise aufgearbeitet und chromatographisch gereinigt. Die beiden ersten Zonen enthielten unumgesetztes Ausgangsprodukt und wurden mit Benzol, 4 mit Ether eluiert. Ausb. 1,98 g (79% d. Th.) gelbe Nadeln. IR: 3 570 (OH), 2 230 cm^{-1} (C \equiv C). NMR: 3,10 (s, 1 H); 4,20 (s, 5 H); 4,35 (s, m, 9 H); 4,15 (t, 2 H); 4,50 (t, 2 H); 7,25—7,85 (m, 5 H). $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{Fe}_2\text{O}$ (500,2). MS (*m/e*, %): 500 (62), 435 (43), 290 (90), 210 (100).

1,3-Diferrocenyl-1-phenyl-propin (5)

Eine Lösung von 500 mg (1 mmol) 4 in 20 ml absol. Ether wurde zu einer gerührten Mischung aus 227 mg (1,7 mmol) AlCl_3 und 68 mg (1,8 mmol) LiAlH_4 in 10 ml Ether getropft. Nach 30 min Rühren bei Raumtemp. wurde nach üblicher Aufarbeitung das Rohprodukt chromatographisch (in Benzol) gereinigt. Man erhielt eine viskose, dunkelgelbe Substanz, die sich selbst bei Aufbewahrung unter Argon im Eisschrank zersetzte. Ausb. 0,41 (85% d. Th.). IR: 2 230 cm^{-1} (C \equiv C). NMR: 4,15 (m, 6 H); 4,25 (s, 5 H); 4,27 (s, 5 H); 4,50 (t, 2 H); 4,85 (s, 1 H); 7,15—7,45 (m, 5 H). $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{Fe}_2$ (484,2). MS (*m/e*): 484 (100); sowie die für Ferrocenderivate charakteristischen Fragmentionen.

1,3-Diferrocenyl-propenon (6)

Zu einer frisch bereiteten Natriummethylatlösung (aus 0,24 g, d. s. 10 mmol NaH in 10 ml absol. Methanol) wurde eine Lösung von 2,14 g (10 mmol) Ferrocenalddehyd und 2,28 g (10 mmol) Acetylferrocen in 20 ml Methanol zuge tropft. Nach 4 h Erhitzen unter Rückfluß wurden die beim Abkühlen ausfallenden Kristalle abgesaugt. Einengen und Ansäuern der Mutterlauge lieferte noch etwas unreines Produkt. Beide Fraktionen wurden mit heißem Wasser gewaschen und getrocknet. Ausb. 3,48 g (82% d. Th.) dunkelrotes, feinkristallines Pulver. Schmp. 208—210° (Lit.¹³ 205—206°). Das NMR-Spektrum war mit der Struktur im Einklang. $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{Fe}_2\text{O}$ (424,1).

1,3-Diferrocenyl-1-phenyl-propenol-1 (17)

Eine Lösung von 250 mg (0,5 mmol) 4 in 20 ml absol. THF wurde mit 30 mg (0,8 mmol) LiAlH_4 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung erfolgte die Reinigung durch Chromatographie. Zuerst wurde mit Benzol eine hellrot gefärbte Zone, dann eine gelbe mit Ether eluiert. Daraus konnte nach Verdampfen des Lösungsmittels und Verreiben mit Ether-Hexan eine hellgelbe mikrokristalline Substanz erhalten werden. Ausb. 180 mg (72% d. Th.) vom Schmp. 128—130°. IR: 3 545 cm^{-1} (OH). NMR: 2,80 (s, 1 H); 4,10 (s, 5 H); 4,30 (m, 8 H); 4,35 (s, 5 H); 6,30 (s, 2 H); Vinylprotonen: diese Zuordnung wurde durch ein „Shift-Experiment“ bestätigt; $J = 15$ Hz). $\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{Fe}_2\text{O}$ (502,2). MS (*m/e*): 502 (3), 486 (55), 420 (10), 364 (45).

1,3-Diferrocenyl-propandion-1,3 (25)

5 ml (28 mmol) einer 50%igen NaNH_2 -Suspension in Toluol wurden mit 10 ml absol. *THF* überschichtet; dann wurde unter Rühren und Spülen mit trock. Ar eine Lösung aus 4,20 g (18,4 mmol) Acetylferrocen in 40 ml absol. *THF* während 20 min zugetropft. Nach weiteren 15 min Rühren wurden 2,25 g (9,2 mmol) Ferrocencarbonsäuremethylester in 20 ml *THF* zugetropft und anschließend noch 2 h unter Rückfluß erhitzt.

Überschüssiges NaNH_2 wurde mit Ethanol zersetzt, die Mischung mit 100 ml H_2O versetzt und vorsichtig angesäuert. Die organische Phase wurde mit 200 ml Ether verdünnt, abgetrennt, mit H_2O und ges. NaCl -Lösung gewaschen, getrocknet und abgedampft, wobei man eine rotbraune, viskose Masse erhielt, aus der durch Verreiben mit einer Methanol-Ether-Mischung (5:1) das Produkt fast rein ausfiel. Der Kristallbrei wurde mit Wasser gewaschen und getrocknet. Aus der Mutterlauge konnte durch Chromatographie an Kieselgel mit Toluol-Ethanol (97:3) weiteres **25** gewonnen werden. Gesamtausb. 2,01 g (50% d. Th.). NMR: 4,20 (s, 10 H), 4,50 (t, 4 H), 4,85 (t, 4 H), 5,95 (s, 1 H).

$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{Fe}_2\text{O}_2$ (440,1). Ber. C 62,77, H 4,58; Molmasse 440.
Gef. C 62,51, H 4,67; Molmasse 440 (MS).

1,3-Diferrocenyl-butadien-1,3 (26)

Eine Lösung von 250 mg (0,57 mmol) **7**¹⁴ in 15 ml absol. Ether wurde zu einer gerührten Suspension aus 11 mg LiAlH_4 und 5 ml absol. Ether getropft. Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. und üblicher Aufarbeitung erhielt man durch Chrom. in Benzol 210 mg (88% d. Th.) **26** als amorphen, gelben Feststoff vom Schmp. 71—75°. $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{Fe}_2$ (421,9). MS (*m/e*): 422 (25), 211 (8).

Neben **26** wurden 12 mg (5%) des Ketons **13** isoliert. Schmp. 143—145°. NMR: 4,15 (s, m, 14 H), 4,50 (t, 2 H), 4,75 (t, 2 H), 2,90 (m, 2 H), 1,35 (d, 3 H). $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{Fe}_2\text{O}$ (440,2). MS (*m/e*): 440 (100), 213 (25).

2,4-Diferrocenyl-pentadien-1,3 (27)

Eine Lösung von 200 mg (0,46 mmol) **7**¹⁴ in 15 ml absol. Ether wurde mit etherischer CH_3Li -Lösung versetzt (etwa 2facher molarer Überschuß) und die Mischung 30 min bei 0° gerührt. Nach üblicher Aufarbeitung und Chromatographie in Benzol konnten 150 mg (74% d. Th.) des Diens **27** als dunkelgelbes Kristallisat erhalten werden. Schmp. 93—95°. NMR: 2,20 (d, 3 H), 4,05—4,55 (m, 18 H), 4,95 (m, 1 H), 5,45 (m, 1 H), 6,50 (m, 1 H). $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{Fe}_2$ (436,2). MS (*m/e*): 436 (65), 421 (2), 370 (80), 355 (2), 314 (100), 299 (3).

1,3-Diferrocenyl-1-phenyl-butadien-1,3 (28)

Eine Lösung von 300 mg (0,70 mmol) **7**¹⁴ in 20 ml absol. Ether wurde mit einem Überschuß von etherischer Phenyllithium-Lösung versetzt. Nach 2 h Rühren waren nur mehr Spuren des Ausgangsproduktes nachweisbar (DC!). Nach üblicher Aufarbeitung und Vorreinigung an Al_2O_3 /Benzol erfolgte nochmalige Chromatographie mit Petrolether-Ether-Mischungen (4:1 bis 1:1). Ausb. 100 mg (29% d. Th.). Schmp. 113—115°. NMR: 4,10—4,55 (m, 19 H), 5,10 (m, 1 H), 6,80 (m, 1 H), 7,35 (s, 5 H). $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{Fe}_2$ (498,2). MS (*m/e*): 498 (30), 432 (35), 376 (40).

1,3-Diferrocenyl-3-phenyl-propenon-1 (8)

Eine Lösung von 1,50 g (3,4 mmol) **25** in 80 ml trockenem Benzol wurde unter Rühren und Eiskühlung solange mit etherischer Phenyllithium-Lösung tropfenweise versetzt, bis der anfänglich auftretende orangerote Niederschlag wieder in Lösung ging und die Mischung einen gelbbraunen Farbton angenommen hatte. Es wurde noch 30 min bei Raumtemp. mit einem geringen Überschuß von Phenyllithium gerührt und der vollständige Umsatz durch DC überprüft. Nach Zugabe von 2 g Weinsäure wurde mit Ether verdünnt und mit Wasser zersetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über NaSO₄ getrocknet, das Lösungsmittel im Vak. abgedampft und der Rückstand mit Toluol-CHCl₃ (9:1) chromatographiert, um Benzoylferrocen und partiell Acetylferrocen zu entfernen. Das so erhaltene Produkt war tiefrot, halbfest und enthielt noch etwa 10% Acetylferrocen. Ausb. etwa 30% d. Th. IR: 1 670 cm⁻¹ (CO). NMR: 4,20 (s, 10 H), 4,40 (m, 4 H), 4,50 (t, 2 H), 4,80 (t, 2 H), 7,00 (s, 1 H), 7,35 (m, 5 H). C₂₉H₂₄Fe₂O (500,2). MS (*m/e*): 500 (100), 435 (75).

1,3-Diferrocenyl-1,3-diphenyl-propenol (24)

1,00 g der noch mit etwas Acetylferrocen verunreinigten Substanz **8** wurde in 50 ml trockenem Benzol gelöst. Dazu ließ man solange etherische Phenyllithium-Lösung unter Eiskühlung tropfen, bis die tiefrote Lösung eine braungelbe Farbe angenommen hatte. Es wurde noch 20 min mit einem geringen Überschuß von Phenyllithium gerührt und der Umsatz durch DC geprüft. Nach üblicher Aufarbeitung und chromatographischer Reinigung (Toluol) erhielt man 0,37 g (etwa 35% d. Th.) vom Schmp. 133—135°. IR: 3 580 cm⁻¹ (OH). NMR: 2,35 (s, 1 H), 4,10 (s, 5 H), 4,25 (s, 5 H), 4,20 (m, 8 H), 6,90 (s, 1 H), 6,80—7,50 (m, 5 H). MS (*m/e*): 578 (9), 560 (72), 440 (100), 375 (49).

C₃₅H₃₀Fe₂O (578,3). Ber. C 72,74, H 5,23; Molmasse 578,0995.

Gef. C 72,56, H 5,31; Molmasse 578,100 (MS).

1,3-Diferrocenyl-1,3-diphenyl-propadien (2)

600 mg (1,1 mmol) **24** wurden 2 h bei 10⁻³ mbar auf 140 °C erhitzt. Nach Abkühlung der Mischung im Vak. wurde das Rohprodukt in Toluol chromatographiert. Die schnell wandernde gelbe Zone wurde noch einmal mit Isooctan-CCl₄ (1:1) chromatographiert. Das viskose orange Produkt kristallisierte nach einigen h im Kühlschrank. Ausb. 0,40 g (69% d. Th.). Schmp. 137—138°. UV (Ethanol); λ_{max} [nm] (ε): 280 (14 500), 340 (2 800), 450 (600). ¹H-NMR: 4,10 (s, 10 H), um 4,20 (m, 8 H), 7,15—7,70 (m, 10 H). ¹³C-NMR: 109,2 (C-1 und C-3), 207,1 (C-2 des Propadiens), 69,4 (unsubst. Ferrocen-C), 68,0, 68,2, 68,4, 68,6, 69,1 (subst. Ferrocen-C), 127,3; 128,2; 128,4; 137,0 ppm (Benzol-C). MS (*m/e*): 560 (100), 494 (26), 373 (25), 315 (12), 280 (13), 239 (14).

C₃₅H₂₈Fe₂ (560,3). Ber. C 72,66, H 5,19.

Gef. C 72,90, H 5,42.

1,3-Diferrocenyl-1,3-diphenyl-propan (15)

80 mg (0,14 mmol) des Allens **2** wurden in 80 ml Ethanol mit 0,5 g Pd/C (10%) in einer Parr-Apparatur 18 h bei 3,5 bar H₂ hydriert. Nach üblicher Aufarbeitung und Chromatographie mit *n*-Hexan-CCl₄ (1:1) fiel das Diastereomerenmisch von **15** als hellgelbes, mikrokristallines Pulver an. Ausb. 70 mg

(87% d. Th.). Die Trennung in die Stereoisomeren gelang durch mehrmaliges Entwickeln mit Hexan- CCl_4 (1:1) an analytischen Al_2O_3 -DC-Platten, wobei die in geringerer Menge (etwa 20%) entstehende Racemform rascher eluiert wurde.

Hydrierung des Allylkohlols **24** lieferte unter analogen Bedingungen gleichfalls **15** (mit 85% Ausb.), wobei allerdings laut NMR-Spektrum fast ausschließlich die Mesoform gebildet wurde.

$\text{C}_{35}\text{H}_{32}\text{Fe}_2$ (564,3). MS (m/e) für Racem- und Mesoform: 564 (100), 499 (8), 378 (6), 289 (8), 288 (6), 275 (75).

NMR: Racemform: 2,79 (t, $J = 8$ Hz; 2 H), 3,61 (t, 2 H), 4,12 (s, 10 H), 4,10 (m, 8 H), 7,55 (m, 10 H). Mesoform: 2,92 (m, 2 H), 3,64 (m, 2 H), 4,20 (s, 10 H), 4,22 (m, 8 H), 7,57 (m, 10 H) (vgl. auch S. 97).

Thermolyse von 17: 1,3-Diferrocenyl-1-phenyl-propen (10) und 1,3-Diferrocenyl-3-phenyl-propenon-1 (8)

Nach einstündigem Erhitzen von 100 mg **17** bei 10^{-3} mbar auf 140°C und anschließender Chromatographie in *n*-Hexan/Ether (3:1) erhielt man als Hauptmenge (etwa 50%) den Kohlenwasserstoff **10** sowie als Nebenprodukt (etwa 20%) das Keton **8**. **10** konnte auch mit 80% Ausb. durch Reduktion von **8** mit $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$ (1:1) in Ether bei Raumtemp. erhalten werden.

$\text{10: C}_{29}\text{H}_{26}\text{Fe}_2$ (486,2). MS (m/e): 486 (22), 420 (11), 364 (3), 299 (12). NMR: 2,90 (d, 2 H), 4,10 (m, 18 H), 6,18 (t, 1 H), 7,35 (m, 5 H).

8stündige Hydrierung von **10** mit Pd/C (10%) in Ethanol bei 3,5 bar H_2 lieferte 1,3-Diferrocenyl-1-phenyl-propan (**14**) mit 90% Ausb. Schmp. $129\text{--}131^\circ$. NMR: 2,20 (m, 4 H), 3,55 (m, 1 H), 4,05 (m, 18 H), 7,20 (m, 5 H), $\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{Fe}_2$ (488,2). MS (m/e): 488 (100), 423 (12), 302 (12).

Chromatographische Enantiomerentrennung: (+)- und (–)-2

10 mg racem. Diferrocenyl-diphenyl-allen **2** wurden an Triacetylcellulose²⁵ (Säule: $50 \times 0,8$ cm) mit Ethanol unter 1,5 bar Druck chromatographiert. Nach etwa 48 h erschien die erste Fraktion (Nr. 1); insgesamt wurden 13 Fraktionen je 2 ml erhalten. Die Konzentrationen an **2** wurden UV-spektrometrisch bestimmt. Die folgenden Messungen wurden direkt an den aus der Säule erhaltenen Lösungen ausgeführt.

Fraktion 1 + 2 (4 ml, $c = 0,0136$): $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 110 \pm 30^\circ$ ($\alpha_{\text{D}} = +0,015 \pm 0,004^\circ$). CD; $\lambda(\Delta\varepsilon)$: 255 (+2,0), 295 (+1,65), 345 (–0,12), 480 (+0,18) (vgl. Abb. 1).

Fraktion 11 (2 ml, $c = 0,0143$): $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -70 \pm 35^\circ$ ($\alpha_{\text{D}} = -0,010 \pm 0,005^\circ$). CD: 252 (–5,02), 275 (+0,15), 295 (–5,4), 342 (+0,08), 480 (–0,43) (vgl. Abb. 1).

Fraktion 12 + 13 (im Vak. eingedampft, Rückstand in 2 ml Ethanol gelöst; $c = 0,0093$): Keine meßbare optische Drehung. CD: 255 (–8,3), 300 (–8,9), 480 (–1,64). MS (m/e): 560 (100), 562 (31), 494 (46), 496 (29), 373 (64), 375 (64). Die Peaks bei 562, 496 und 375 fallen mit den Isotopenpeaks der Peaks 560, 494 und 373 zusammen (beim Molekulargewichtspeak von **2** beträgt die Intensität des Isotopenpeaks etwa 13%; daraus berechnet sich die Menge der Verbindung mit der Molmasse 562 zu etwa 18%).

Literatur

46. Mitt.: K. Schlögl und R. Schölm, Liebigs Ann. Chem., im Druck.
62. Mitt.: M. Benedikt und K. Schlögl, Mh. Chem. **109**, 805 (1978).
- Vgl. K. Schlögl und H. Falk in: Methodicum Chemicum (F. Korte, Hrsg.),

- Bd. 8, S. 433, 453. Stuttgart: G. Thieme. 1974. Bzw. S. 469, 493. New York: Academic Press. 1976.
- 4 Vgl. u. a.: K. Schlögl in: Topics in Stereochem. (N. L. Allinger und E. L. Eliel, Hrsg.), Bd. 1, S. 39. New York: Interscience. 1967; H. Falk und O. Hofer, Mh. Chem. **100**, 1507, 1540 (1969); H. Falk, Ch. Krassa und K. Schlögl, Mh. Chem. **100**, 254 (1969); K. Schlögl, Pure and Appl. Chem. **23**, 413 (1970); H. Lehner und K. Schlögl, Mh. Chem. **101**, 895 (1970); H. Falk und H. Lehner, Tetrahedron **27**, 2279 (1971).
 - 5 Vgl. u. a.: a) K. Schlögl und A. Mohar, Mh. Chem. **93**, 861 (1962); b) K. Schlögl und H. Egger, Mh. Chem. **94**, 376 (1963); c) K. Schlögl und H. Egger, Mh. Chem. **95**, 1750 (1964); d) K. Schlögl und W. Steyrer, Mh. Chem. **96**, 1520 (1965); e) K. Schlögl und W. Steyrer, J. Organometal. Chem. **6**, 399 (1966).
 - 6 H. Falk, W. Fröstl und K. Schlögl, Mh. Chem. **102**, 1270 (1971).
 - 7 Siehe z. B.: Z. Hamlet und W. D. Barker, Synthesis **1970**, 543; H.-J. Bestmann und H. Hartung, Chem. Ber. **99**, 1198 (1966).
 - 8 J. Cymerman Craig und M. Moyle, J. Chem. Soc. (London) **1963**, 3712.
 - 9 W. H. Pirkle und Ch. W. Boeder, J. Org. Chem. **43**, 1950 (1978).
 - 10 W. M. Horspool, R. G. Sutherland und B. J. Thomson, J. Chem. Soc. (London) C **1971**, 1550, 1558, 1563.
 - 11 W. M. Jones, J. W. Wilson, jr. und F. B. Tutweiler, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 3309 (1963); J. M. Walbrick, J. W. Wilson, jr., und W. M. Jones, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 2895 (1968).
 - 12 P. Maitland und W. H. Mills, J. Chem. Soc. (London) **1936**, 987.
 - 13 M. Furdik, M. Dzurilla, S. Toma und J. Suchy, Acta Fac. Rerum Nat. Univ. Comenianae, Chimia **8**, 569 (1964); C. A. **61**, 12033 (1964).
 - 14 P. L. Pauson und W. E. Watts, J. Chem. Soc. (London) **1962**, 3880.
 - 15 L. Wolf und H. Henning, Z. Chem. **3**, 469 (1963).
 - 16 K. H. Meyer und K. Schuster, Ber. dtsh. chem. Ges. **55**, 815 (1922).
 - 17 K. Ziegler, H. Grabbe und F. Ulrich, Ber. dtsh. chem. Ges. **57**, 1983 (1924).
 - 18 T. L. Jacobs, D. Dankner und S. Singer, Tetrahedron **20**, 2177 (1964).
 - 19 F. Straus und M. Ehrenstein, Liebigs Ann. Chem. **442**, 93 (1925).
 - 20 D. Rewicki, Chem. Ber. **99**, 392 (1966).
 - 21 Zur analogen Darstellung von Tetraphenylallen vgl. K. Ziegler, Liebigs Ann. Chem. **434**, 34 (1923).
 - 22 J. H. Wotiz und D. E. Mancuso, J. Org. Chem. **22**, 207 (1957).
 - 23 J. P. C. M. van Dongen, M. J. A. de Bie und R. Steur, Tetrahedron Lett. **1973**, 1371.
 - 24 R. Rossi und P. Diversi, Synthesis **1973**, 25.
 - 25 G. Hesse und R. Hagel, Chromatographia **9**, 62 (1976).
 - 26 S. F. Mason und G. W. Vane, Tetrahedron Lett. **1965**, 1593.