

METHINFARBSTOFFE METALLOORGANISCHER VERBINDUNGEN

DIFERROCENYLMETHIN-PERCHLORAT

C. Jutz

Organisch-chemisches Institut, Technische Hochschule München

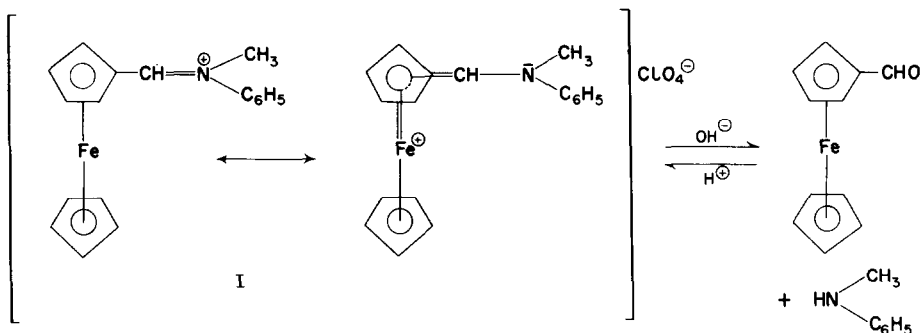
(Received 6 November 1959)

NACH neueren Arbeiten reagiert der Vilsmeier-Primärkomplex^{1,2} aus N-disubstituiertem Formamid und Lewis-Säure - z.B. N-Methylformanilid/ POCl_3 - nach einem S_{E} -Mechanismus mit einer nucleophilen Komponente unter Bildung eines resonanzstabilisierten Immonium-Kations. In zahlreichen Fällen lässt sich dieses Ion aus der Reaktionslösung als Salz (Perchlorat, Fluoroborat) isolieren; die Hydrolyse ergibt die Formylverbindung (Aldehyd). Als nucleophile Partner lassen sich auch, wie wir fanden, quasiaromatische, metallorganische Verbindungen, z.B. Ferrocen (Di-cyclopentadienyl-eisen), einsetzen. So färbt sich die Benzol-Lösung von Ferrocen und Methylformanilid/ POCl_3 nach mehreren Stunden durch die gebildeten Ferrocen-

¹ C. Jutz, Südwestdeutsche Chemiedozenten-Tagung, Karlsruhe, Oktober, 1956; Angew. Chem. 69, 104 (1957); Chem. Ber. 91, 850 (1958).

² H. Bredereck, R. Gompper, K. Klemm und H. Rempfen, Chem. Ber. 92, 837 (1959); Z. Arnold und Mitarbeiter, Coll. Czech. Chem. Comm. 23, 457 (1958); 24, 2379 (1959); 24, 2385 (1959); B. Eistert und F. Haupter, Chem. Ber. 92, 1922 (1959).

dehyd-methylanil-Ionen tief violettrot. Aus der Reaktionslösung wurde das Ferrocen-aldehyd-methylanil-perchlorat (I), nach Hydrolyse Ferrocen-aldehyd³ isoliert. Aus dem Aldehyd, Methylanilin und Säure bildete sich umgekehrt das Farbsalz I praktisch quantitativ wieder. I: $C_{18}H_{18}NFe \cdot ClO_4$ (403,6) ber. C 53,56 H 4,50 gef. C 53,27 H 4,35 Braunschwarze, glänzende Nadeln aus Chloroform/n-Hexan; verpufft beim Erhitzen; zersetzt sich in allen Lösungsmitteln mit Hydroxylgruppen unter Abscheidung unlöslicher, braunschwarzer Niederschläge. λ_{max} bei 515 m μ und 372,5 m μ in Chloroform-lösung.



In weiterer Übereinstimmung mit Ergebnissen rein organischer Verbindungen - Synthese von Methin- und Polymethin- Farbstoffsalzen nach Art der Vilsmeier-Reaktion⁴ - konnte aus Ferrocen und Ferrocen-aldehyd

³ M. Rosenblum, Chem. & Ind. 72 (1957); J. M. Osgerby und P. L. Pauson, Chem. & Ind. 209 (1957).

⁴ K. Hafner, Angew. Chem. 70, 413 (1958); C. Jutz, Chem. Ber. 91, 856 (1958) (Fussnote) und Südwestdeutsche Chemiedozenten-Tagung, Tübingen, April 1959; Angew. Chem. 71, 380 (1959).

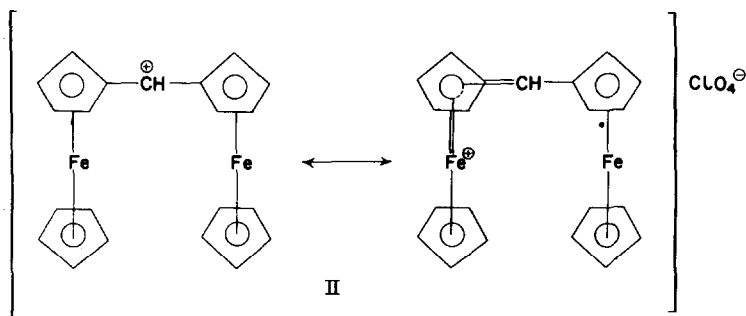
Diferrocenylmethin-perchlorat (II) dargestellt werden. Das tiefblaue Diferrocenylmethin-Kation bildet sich auch direkt aus Ferrocen in Ameisensäure mittels einer Lewis-Säure unter Ausschluss von Luftsauerstoff. Lösungen von II-Salzen in Chloroform hellen sich beim Schütteln mit wässriger Sodalösung nach Hellgelb auf (Diferrocenyl-carbinol).

II: $C_{21}H_{19}Fe_2ClO_4$ (482.5) ber. C 52.27 H 3.96 gef. C 52.62 H 3.91.

Schwarze Nadelchen mit Bronze-Glanz aus Chloroform/n-Hexan; verpufft sehr heftig beim Erhitzen. In Lösungsmitteln mit Hydroxylgruppen tritt ebenfalls langsam Zersetzung ein. Das, dem Farbstoff II entsprechende, Diferrocenyl-trimethin-perchlorat wurde inzwischen auch dargestellt. Die grüne Lösung desselben in CH_2Cl_2 zeigt ein sehr ähnliches Spektr. mit λ_{max} bei 785 $m\mu$ und 425 $m\mu$.

λ_{max} 605 $m\mu$ und 352 $m\mu$ ($lg \epsilon$ 3.89, 4.13); λ_{min} 830 $m\mu$, 440 $m\mu$ und 300 $m\mu$ ($lg \epsilon$ 3.14, 3.22, 3.73), $lg \epsilon$ 3.58 bei 1000 $m\mu$ und $lg \epsilon$ 4.20 bei 230 $m\mu$ in Chloroformlösung.

I.R.-Spektrum: (KBr-Pressling) mit ausgeprägt scharfen Schwingungsbanden bei (cm^{-1}): 652, 668, 749, 826, 834, 840 (stark), 885, 911, 943,



1005, 1036, 1054, 1099 (stärkste Bande mit Überlagerungen), 1120, 1142, 1264, 1321, 1348, 1366, 1396, 1412, 1531 (zweitstärkste Bande), 1613, 2045 (relativ schwache Bande), 2899 (relativ schwache Bande), 3058.

Identisch mit dem Spektrum des Ferrocens ist die Schwingung bei 1099 cm^{-1} , andere Schwingungsbanden sind nach höheren und niedrigeren Frequenzen verschoben, viele im Ferrocenspektrum nicht vorhanden. Wie erwartet, ist II diamagnetisch ($\chi_M^{295.5^\circ\text{K}} -79.1 \pm 1.5\% \cdot 10^{-6}\text{ cm}^3\text{ Mol}^{-1}$).

Für die Erklärung des Reaktionsmechanismus' und der Struktur des Kations II ist die Tatsache von Bedeutung, dass in allen bisher bekannten Fällen ein induktiver (+I)-Effekt der nucleophilen Komponente allein die Vilsmeier-Reaktion nicht ermöglicht. Vielmehr ist eine Stabilisierung des ersten Reaktionsproduktes durch Mesomerie notwendig. Die somit zu fordernde Mesomerie⁵ von I und II lässt sich nach der üblichen Schreibweise durch Grenzformeln nur unbefriedigend ausdrücken. Die Einbeziehung des Fe-Atoms in das mesomere System ohne Änderung der Multiplizität würde jedoch einige formale Schwierigkeiten beheben.

Verbindungen verwandter Art, sowie gemischt organisch-metallorganische Methinfarbstoffsalze werden z.Zt. untersucht.

Folgenden Herren sei an dieser Stelle besonders gedankt: Priv.-Doz. Dr. H. Simon und FrI. Pflaumer (Spezialanalyse), Dipl. Chem. H. Schnith (Aufnahme optischer Spektren), Prof. Dr. E. O. Fischer (I.R.-Spektren), und Dipl. Chem. Th. Kruck (magnetische Wägung). Durch eine Sachbeihilfe der Deutschen Forschungs Gemeinschaft wurde die Arbeit unterstützt.

⁵ R. B. Woodward und Mitarbeiter, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 3458 (1952); A. N. Nesmejanov und Mitarbeiter, sowie zahlreiche Arbeiten anderer Forscher. Vgl. dazu auch die Vortragsreferate, IUPAC-Tagung, München, August/September, 1959, Nr. A 144, A 145, A 146, A 147.