

EIN ZWEIFACH ÜBERBRÜCKTES FERROCEN

K.Schlögl und H.Seiler

Organisch-chemisches Institut der Universität Wien

(Received 24 February 1960)

VON überbrückten(bridged)Ferrocenen waren bisher nur solche Vertreter bekannt, in denen die (heteroannulare) Verknüpfung der beiden Cyclopentadienringe durch eine C-Kette erfolgt. Solche Verbindungen konnten durch intramolekulare Acylierung (Brücke von 3 C-Atomen)¹, über α, ω -Bis-cyclopentadienylal-kane (Brücke: 3-5 C-Atome)² oder durch Acyloinringschluss von Ferrocen-1,1'-bisfettsäureestern (Brücke: 4-10 C-Atome)³ erhalten werden.

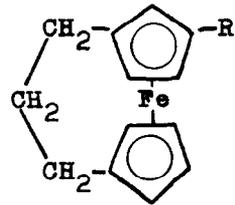
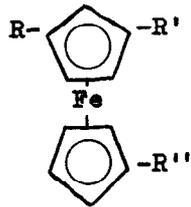
Ausgehend vom β -Ferrocenyl-propionsäuremethylester(I) (aus der entsprechenden Säure⁴ mit Diazomethan erhalten), von der Ferrocen-1,1'-bispropionsäure(V)³ oder auch vom einfach überbrückten Ferrocen(VIII)^{2,3} gelang nun die Darstellung der zweifach überbrückten Verbindung : Bis-(trimethylen)-ferrocen(XIII). Von allen drei Ausgangsprodukten gelangt man dabei zur gleichen Schlüsselsubstanz , dem überbrückten Keton(XII).

¹ K.L.Rinehart, Jr. und R.J.Curby, Jr., J. Amer. Chem. Soc. **79**, 3290 (1957).

² A.Lüttringhaus und W.Kullick, Angew. Chem. **70**, 438 (1958).

³ K.Schlögl und H.Seiler, Mh. Chem. **91**, 79 (1960).

⁴ K.Schlögl, Mh. Chem. **88**, 601 (1957).



I R=H , R' = (CH₂)₂COOMe , R'' =H

II R=CHO , R' = (CH₂)₂COOMe , R'' =H

III R= CH=CHCOOH , R' = (CH₂)₂COOH , R'' =H

IV R=R' = (CH₂)₂COOH , R'' =H

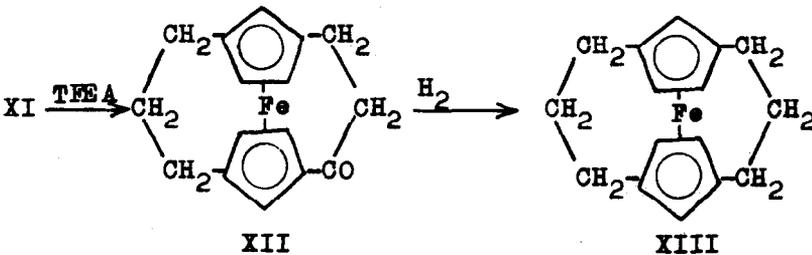
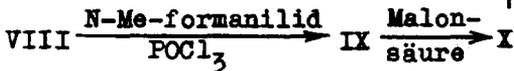
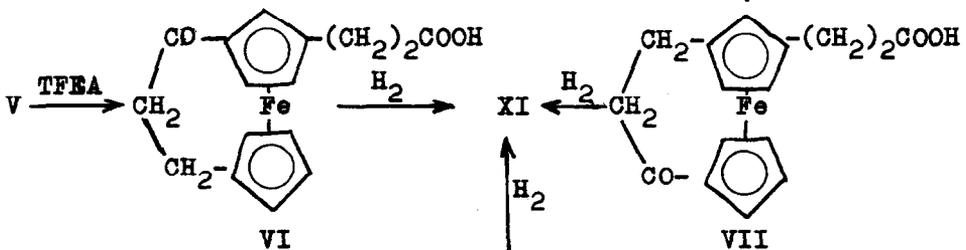
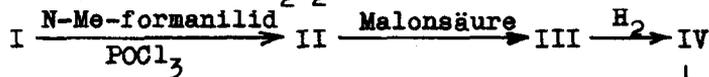
V R=H , R' = R'' = (CH₂)₂COOH

VIII R=H

IX R=CHO

X R= CH=CHCOOH

XI R= (CH₂)₂COOH



Zur Synthese wurden die folgenden vier Reaktionen herangezogen, die sich schon früher bei der Darstellung von Ferrocenderivaten bewährt hatten:

(1) Formylierung mit N-Methyl-formanilid und POCl_3 analog der Darstellung von Ferrocen-aldehyd⁵.

(2) Knövenagel-Kondensation der Aldehyde (II, IX) mit Malonsäure und Hydrierung der Acrylsäuren (III, X) zu den entsprechenden Propionsäuren (IV, XI)^{4,5}

(3) Ringschluss der Propionsäuren zu den Ringketonen (VI, VII, XII) mit Trifluoressigsäure-anhydrid (TFEA)¹

(4) Katalytische Hydrierung der Ringketone (in Eisessig mit PtO_2/H_2) zu den 1,1'-Trimethylen-verbindungen (XI, XIII).

Die Formylierung (mono)-substituierter Ferrocene scheint - wahrscheinlich wegen der Aktivierung des substituierten Ringes - zu homoannularer Substitution zu führen; die entsprechenden Produkte (II, IV) zeigen nämlich ebenso wie das aus Äthylferrocen gewonnene Formyl-äthyl-ferrocen und der daraus durch Reduktion erhältliche Alkohol (Äthyl-hydroxymethyl-ferrocen) im IR eine für einen unsubstituierten Cyclopentadienring charakteristische scharfe Bande bei 1105 cm^{-1} und daneben eine deutlich schwächere um 1000 cm^{-1} (9,10 μ -Regel⁶).

⁵ G.D.Broadhead, J.M.Osgerby und P.L.Pauson, J.Chem.Soc. 650 (1958).

⁶ M.Rosenblum, Chem.& Ind. 953 (1958); J.Amer.Chem.Soc. 81,4530 (1959); M.Rosenblum und R.B.Woodward, J.Amer.Chem.Soc. 80,5443 (1958).

Die Annahme einer homoannularen Substitution wird ferner dadurch gestützt, daß die Bis-propionsäure (IV) mit der auf eindeutigen Weg erhaltenen 1,1'-Bis-verbindung(V)³ nicht identisch ist.

Über die reaktionsfähigen Formylverbindungen dürfte sich somit ein bequemer Weg zur Darstellung homoannular(di-) substituierter Ferrocenderivate eröffnen.

Der Ringschluss von IV und V mit TFBA führte nur zur Monoacylierung (VI,VII), was auf Grund der Inaktivierung des Ferrocenmoleküls durch eine CO-Gruppe gegenüber einer zweiten Acylierung verständlich ist. Nach Hydrierung zur Ringpropionsäure(XI) jedoch, die auch aus VIII über IX und X erhältlich ist, liess sich glatt der zweite Ringschluss zum Keton(XII) erreichen, das nach neuerlicher Hydrierung das gewünschte Bis-(trimethylen)-ferrocen (XIII) lieferte.

Bis auf diese beiden letzten Verbindungen wurden von den Zwischenprodukten die Säuren nur papierchromatographisch³ auf ihre Reinheit geprüft und die Aldehyde nach Chromatographie an Al_2O_3 IR-spektroskopisch charakterisiert.

Das 1,1'-Trimethylen-3,3'-(α -ketotrimethylen)-ferrocen (XII) schmolz nach chromatographischer Reinigung(Al_2O_3) und Umkristallisieren aus Methanol-Wasser von 110-113° (Ber. für $C_{16}H_{16}FeO$: C, 68.60; H, 5.76; Gef.: C, 68.15; H, 5.83). 1,1'-Trimethylen-3,3'-trimethylen-ferrocen(XIII) wurde durch Chromatographie(Al_2O_3), Destillation (bei 0,3mm und 80-100° Luftbadtemp.) und Kristallisation (Methanol-Wasser) gereinigt.

Schmp. 88-91^o. (Ber.für C₁₆H₁₈Fe : C, 72.20; H, 6.82; Gef.: C, 72.48; H, 6.89).

Die Frage nach der Stellung der beiden Brücken zueinander (1,2 oder α - bzw. 1,3 oder β) kann auf Grund bereits vorliegender experimenteller und IR-spektroskopischer Befunde mit einiger Sicherheit zugunsten der 1,3-Substitution entschieden werden. Vor allem aus sterischen Gründen überwiegen bei Acylierungen von Alkylderivaten die 1,3-disubstituierten Produkte.^{6,7} Diese unterscheiden sich als solche ebenso wie nach Reduktion zu den Dialkylderivaten durch IR-Banden im Gebiet von 900 - 1000 cm⁻¹ charakteristisch von den 1,2-Isomeren.^{6,7} Tatsächlich stehen ein beim Ringketon(XII) auftretendes Dublett (905 und 930 cm⁻¹) bzw. zwei sehr scharfe Banden (911 und 936 cm⁻¹) beim Bis-trimethylen-ferrocen(XIII) in gutem Einklang mit Befunden bei Alkyl-acetyl- und Bis-alkylderivaten, bei denen die Stellung der Substituenten in 1,3 gesichert ist^{6,7}.

Die Aufnahme der IR-Spektren verdanken wir Herrn Dr. J. Derkosch. Für die Überlassung von Ferrocen haben wir Herrn Dr. V. Weinmayr, E. I. duPont de Nemours & Co, Wilmington(Del.) bestens zu danken.

⁷ K. L. Rinehart, Jr., K. L. Motz und S. Moon, J. Amer. Chem. Soc. 79, 2749 (1957).