

ÜBER DIE SYNTHESE EINES VIERFACH ÜBERBRÜCKTEN FERROCENS¹

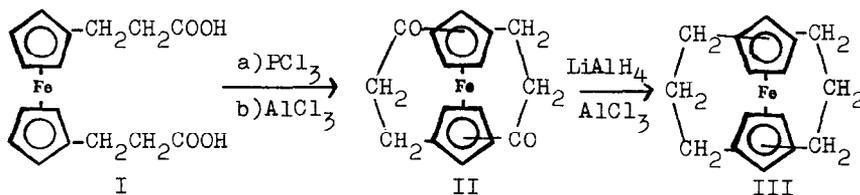
K. Schlögl und M. Peterlik

Organisch-Chemisches Institut der Universität Wien

(Received 1 May 1962)

AUSGEHEND von dem früher beschriebenen zweifach überbrückten Ferrocen: Bis-trimethylen-ferrocen (III),² gelangten wir jetzt durch systematische Einführung weiterer Trimethylenbrücken zu einem drei- und vierfach heteroannular überbrückten Ferrocen (VI bzw. XI).

Eine wesentliche Voraussetzung dafür war die Verbesserung der Synthese von III durch intramolekulare Friedel-Crafts-Cyclisierung der Ferrocen-1,1'-bis-propionsäure (I). Behandlung des Dichlorides von I mit AlCl_3 in grosser Verdünnung führte in einem Schritt zum heteroannularen Diketon (II, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{FeO}_2$, Schmp. 210°), das mit $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$ glatt zum sauerstoff-freien Bis-ring (III) reduziert werden konnte.³ In einer auf Ferrocen bezogenen Gesamtausbeute von 15% d.Th. ist III, das in jeder Hinsicht mit dem früher beschriebenen Produkt identisch ist,² damit zu einer recht gut zugänglichen Verbindung geworden.



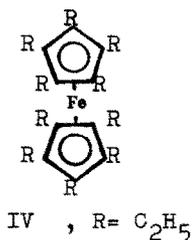
¹ 10. Mittlg. über Ferrocenderivate. 9. Mittlg.: K. Schlögl und H. Pelousek, *Liebigs Ann.* **651**, 1 (1962).

² K. Schlögl und H. Seiler, *Tetrahedron Letters* No. 7, 4 (1960).

³ K. Schlögl, A. Mohar und M. Peterlik, *Mh. Chem.* **92**, 921 (1961).

Durch die neue Synthese ist nun auch endgültig die bis-heteroannulare Überbrückung in III bewiesen: Eine bis-homoannulare Überbrückung ist auszuschließen, da die früher beschriebene² Verbindung u.a. aus 1,1'-Trimethylenferrocen dargestellt wurde, dem die für homoannulare Substitution charakteristische I.R.-Bande bei 1105 cm^{-1} fehlte. Bei gemischt homo-heteroannularer Überbrückung hingegen hätte die Cyclisierung von I zu einem Diketon mit zwei CO-Gruppen an einem Ring führen müssen, was allen bisherigen Erfahrungen widerspricht.

Obwohl Kalottenmodelle eine mehrfache Überbrückung d.h. eine weitgehende Substitution des Ferrocenkerns möglich erscheinen liessen, schien es doch wünschenswert, als Modellverbindung zuerst ein möglichst hoch substituiertes Ferrocen darzustellen. Ausgehend vom 1,1'-Diäthylferrocen, konnte durch abwechselnde Friedel-Crafts-Acylierung und Reduktion mit $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$ ³ als erste vollsubstituierte Ferrocenverbindung Decaäthylferrocen (IV) erhalten werden.



Als Folge steigender Symmetrie und fehlender Isomerie (von einem Diacetyl-tetraäthylferrocen sind z.B. dreizehn Stellungsisomere möglich!) handelt es sich beim Octa-, Nona- und Decaäthylferrocen um kristallisierte Substanzen [IV, C₃₀H₅₀Fe, Schmp. 210-230° (Z.)]. Die niederen Homologen sind flüssig und weisen mit steigender Substitution abnehmende n_D - und zunehmende R_F -Werte auf. (Dünnschichtchromatographie⁴ auf Kieselgel-G,

⁴ K. Schlögl, H. Pelousek und A. Mohar, Mh. Chem. 92, 533 (1961).

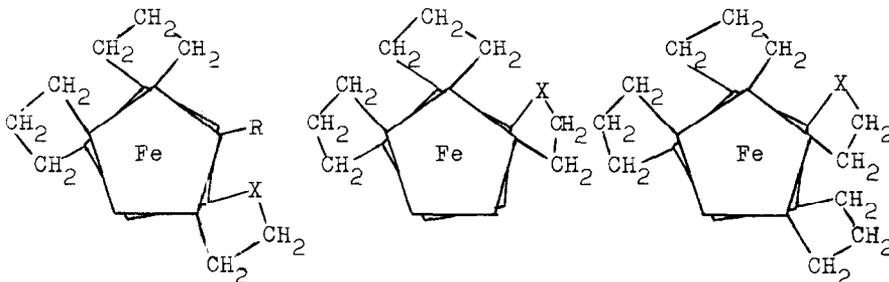
Hexan als Fliessmittel). In den I.R.-Spektren nimmt die Intensität der für Fc-H charakteristischen Bande unter gleichzeitiger Verschiebung nach grösseren Wellenlängen ($3090 \rightarrow 3040 \text{ cm}^{-1}$) stark ab, um beim Decaäthylferrocen ganz zu verschwinden. Auch im Kernresonanzspektrum fehlt trotz hoher Verstärkung ein für ein Ringproton charakteristisches Signal ($5.8-6.0 \tau$).⁵ Allerdings ist dieser Befund wegen Substanzmangels bei dem ungünstigen Verhältnis des nachzuweisenden Protons zu den aliphatischen Methyl- und Methylenprotonen, das z.B. beim Nonaäthylferrocen 1:4,5 beträgt, nicht ganz eindeutig.

Da nun die Möglichkeit einer völligen Substitution von Ferrocen durch die Synthese von IV bewiesen war, wurden unter Heranziehung der schon früher benutzten Reaktionsfolge² (Vilsmeier-Reaktion: Aldehyd \rightarrow Knoevenagel-Kondensation: Acrylsäure \rightarrow Hydrierung: Propionsäure \rightarrow Ringschluss mit Trifluoressigsäureanhydrid und schliesslich Reduktion des cyclischen Ketons mit $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$ ³) zwei weitere heteroannulare Brücken in III eingeführt. Alle Zwischenprodukte, wie Aldehyde, Acrylsäuren, Propionsäure und Ringketone sind kristallisiert und wurden überdies mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie auf ihre Reinheit geprüft.⁴

Das dreifach überbrückte Keton (V, $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{FeO}$) konnte in die zwei möglichen Isomeren (Va, Schmp. $159-160^\circ$; Vb, Schmp. $185-188^\circ$) aufgetrennt werden, die nach Reduktion mit $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$ die beiden isomeren Tris-trimethylen-ferrocene ($\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{Fe}$) VIa (Schmp. $156-160^\circ$) und VIb (Schmp. $150-155^\circ$) ergaben. Der Mischschmelzpunkt zeigt deutliche Depression ($115-155^\circ$), und auch die I.R.-Spektren unterscheiden sich im Gebiet von $900-1000 \text{ cm}^{-1}$, während VIa und VIb dünnschichtchromatographisch nicht unterscheidbar sind. Wegen Substanzmangels wurde nur das in grösserer Menge erhaltene Isomere

⁵ K.L. Rinehart, Jr., A.K. Frerichs, P.A. Kittle, L.F. Westman, D.H. Gustafson, R.L. Pruett und J.E. McMahon, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 4111 (1960).

VIa, dem wir die 1,2,4-Struktur zuschreiben, weiterverarbeitet. Auch hier verlief die Reaktionsfolge über den Aldehyd (VII, $C_{20}H_{22}FeO$, Schmp. $109-113^{\circ}$), die Acrylsäure (VIII, $C_{22}H_{24}FeO_2$, Schmp. $150-160^{\circ}$) und die Propionsäure (IX, $C_{22}H_{26}FeO_2$, Schmp. 160°) bis zum Ringketon (X, $C_{22}H_{24}FeO$, Schmp. $175-180^{\circ}$), das schliesslich nach Reduktion das schön kristallisierte,



	X	R
Va	CO	H
VIa	CH ₂	H
VII	CH ₂	CHO
VIII	CH ₂	CH=CH.COOH
IX	CH ₂	CH ₂ CH ₂ COOH

Vb : X = CO
 VIb: X = CH₂

X : X = CO
 XI: X = CH₂

chromatographisch einheitliche Tetrakis-trimethylen-ferrocen (XI, $C_{22}H_{26}Fe$) vom Schmp. $159-162^{\circ}$ lieferte. Da besonders bei den beiden letzten Cyclisierungsschritten die Ausbeuten erwartungsgemäss stark absanken, erhielten wir schliesslich aus 25 g Ferrocen (über 17 Stufen) nur 4 mg der vierfach überbrückten Verbindung XI. Somit erscheint - zumindest gegenwärtig - die Synthese eines fünffach überbrückten Ferrocens fast aussichtslos.

Wie schon bei den Polyäthylferrocenen zeigte sich auch bei den Poly(trimethylen)-verbindungen in den I.R.-Spektren mit zunehmender Substitution, also in der Reihe III-VI-XI, eine stetige Intensitätsabnahme der Fc-H-Bande unter gleichzeitiger Lageverschiebung der Bande von 3090 nach 3040 cm^{-1} .

Die Analysen aller erwähnten Substanzen zeigten befriedigende Übereinstimmung mit den berechneten Werten.

Für die finanzielle Unterstützung der vorliegenden Arbeit haben wir der Regierung der U.S.A. zu danken.

Unser Dank gilt ferner Herrn Doz. Dr. J. Derkosch, Universität Wien, für die Aufnahme der I.R.-Spektren, Herrn Prof. Dr. E.O. Fischer, Universität München, der die Aufnahme des NMR-Spektrums ermöglichte, sowie Herrn Dr. Fritz, der die Aufnahme ausführte und das Spektrum interpretierte.