

CYCLISIERENDE TRIMERISIERUNG VON FERROCENYLACETYLENEN UND ACETYLFERROCEN:

1.2.4- UND 1.3.5-TRIFERROCENYLBENZOLE

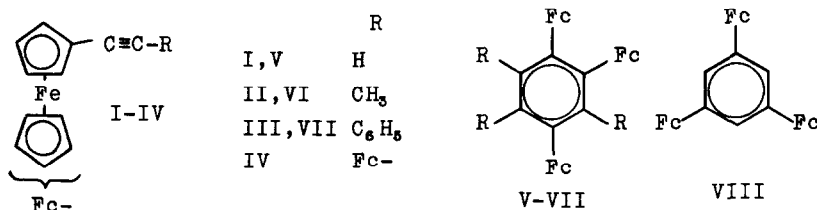
Karl Schlögl und Heidelore Soukup

Organisch-chemisches Institut der Universität Wien

(Received 16 January 1967)

Ferrocenylacetylene (I-IV) sind kürzlich gut zugänglich geworden (1). Cyclisierende Trimerisierung bot die Möglichkeit, daraus Triferrocenylbenzole darzustellen, die von einigen Gesichtspunkten aus von Interesse sind.

Bereits die thermische Behandlung von Ferrocenylacetylen (I) (16 Stdn., 170-180° bei 0.05mm im Einschlußrohr) lieferte in überraschend glatter Reaktion mit 90% Ausbeute ein chromatographisch einheitliches Produkt vom Schmp. 247-250°(Zers.) (nach Sublimation bei 230° und 0.05mm). Elementaranalyse*, Massenspektrum (MS, Molgewichtsspitze bei 630, M^{++} bei 315), NMR- und UV-Spektren (TAB.2 und 3) und der oxydative Abbau mit $KMnO_4$ zur Trimellitsäure als einzigem Produkt bewiesen eindeutig das Vorliegen von 1.2.4-Triferrocenylbenzol (V, $C_{36}H_{30}Fe_3$). Eine rein thermische Trimerisierung von Phenylacetylen ist unseres Wissens bisher noch nicht beschrieben worden.



Während die thermische Behandlung der Ferrocenylacetylene II-IV keine definierten Produkte lieferte, erhielt man bei der katalytischen Trimerisierung die gewünschten Benzolderivate V-VII in guten Ausbeuten. Dazu wurden die Ferrocenylacetylene mit etwa 10 Gew.-% $Co_2(CO)_8$ bei 0.02-0.05mm eingeschmolzen, 15 Min. erhitzt (s. TAB.1) und die Trimeren durch Chromatographie isoliert.

* Die C,H-Analysen aller beschriebenen Verbindungen stimmten innerhalb der Fehlergrenzen mit den berechneten Werten überein.

TABELLE 1. Trimerisierung von Ferrocenylacetylenen mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

Acetylen- derivat	R	Temp.	Reaktionsprodukt					
			Nr. Ausb.	Schmp.	Formel*	Molgewicht ber.gef.(MS)		
I	H	70°	V	45%	247-250°	$\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{Fe}_3$	630	630
II	CH_3	120°	VI	82%	145-147°	$\text{C}_{39}\text{H}_{36}\text{Fe}_3$	672	672
III	C_6H_5	180°	VII	73%	155-157°	$\text{C}_{54}\text{H}_{42}\text{Fe}_3$	858	--

Das dabei aus I erhaltene Produkt war mit dem durch thermische Trimerisierung dargestellten (V) identisch. Auch bei II war unsymmetrische cyclisierende Trimerisierung erfolgt, wie aus dem NMR-Spektrum des Benzolderivates VI hervorging, bei dem drei Methylprotonensignale auftreten: ein Dublett um 7.10 und ein Singlett bei 7.40 τ (vgl. TAB.2). In Analogie zu V und VI kann auch für das trimere Phenylferrocenylacetylen (III) die unsymm. Struktur VII angenommen werden.

Aus Diferrocenylacetylen (IV) konnte keine definierte Verbindung erhalten werden. Hier dürfte die Bildung des Trimeren (Hexaferrocenylbenzol) vor allem aus sterischen Gründen sehr erschwert, wenn nicht unmöglich sein. Wie Stereomodelle zeigen, liegt allerdings auch schon in V eine sehr gedrängte ("overcrowded") Struktur vor, bei der nur mehr ein Ferrocenylrest koplanar zum Benzolring liegen kann. Die sterische Behinderung gilt in noch stärkerem Maß für die Trimethyl- und phenylderivate VI bzw. VII, wie auch aus den Fc-H-Signalen der NMR-Spektren sowie aus den UV-Spektren hervorgeht (vgl. TAB.2 und 3).

Schließlich führte die Behandlung von I mit dem Ziegler-Katalysator ($\text{AlEt}_3 - \text{TiCl}_4$) ebenfalls nur zum unsymm. Produkt V (wenn auch nur in geringer Ausbeute).

Im offensichtlichen Gegensatz zu Phenylacetylenen (vgl.2) entstehen also aus den Ferrocenylacetylenen I-III bei der cyclisierenden Trimerisierung (zumindest nach den bisher angewendeten Methoden) ausschließlich die unsymm. Benzolderivate V-VII.

Das symmetrische 1.3.5-Triferrocenylbenzol (VIII) konnten wir schließlich durch Reaktion von Acetylferrocen (Fc-COCH_3) und ortho-Ameisensäureester mit HCl-Gas in CHCl_3 in 48% Ausbeute erhalten (vgl.3). Nach Sublimation bei 250°

* Vgl. die Fußnote auf der vorigen Seite.

und 0.05mm schmilzt VIII von 265-266°. Es unterscheidet sich vom isomeren V auch am Dünnschichtchromatogramm (Benzol-Ligroin) durch einen etwas kleineren R_F -Wert. Die Struktur VIII ($C_{36}H_{30}Fe_3$) wurde durch Analyse, MS (Molgewichtsspitze bei 630, M^{++} bei 315) und vor allem durch Oxydation mit $KMnO_4$ zur Trimesinsäure bewiesen.

Die NMR-Spektren der beiden Isomeren V und VIII weisen charakteristische Unterschiede auf und sind gleichfalls mit den angegebenen Strukturen in vollem Einklang. Bei V absorbieren die 3 Benzol- und 12 bzw. 15 Ferrocen-Ringprotonen als unsymm. Multipletts. Das Spektrum von VIII ist viel einfacher: entsprechend der symm. Struktur tritt hier nur ein Benzol-H-Signal (bei 2.53 τ) auf. Auch die entsprechenden Ferrocen-Ringprotonen sind untereinander jeweils identisch. Ein scharfes Signal bei 5.86 τ entspricht den 15 Protonen der drei unsubstituierten Fünfringe, während die je 6 Protonen in α - bzw. β -Stellung der substituierten Ringe bei 5.21 bzw. 5.57 τ absorbieren (s. TAB.2).

TABELLE 2. NMR-Spektren von Triferrocenylbenzolen*

Benzol-derivat	Benzol-H	Ferrocen-H	Methyl-H	in
V	um 2.37(3)	5.23(6) 5.61(6) um 5.88(15)	---	CDCl ₃
VIII	2.53(3)	5.21(6) 5.57(6) 5.86(15)	---	CDCl ₃
VI	---	um 5.83(12) um 6.12(15)	7.10(6) 7.40(3)	CCl ₄
VII	2.58(5) um 2.78(10)	um 6.25(27)	---	CCl ₄

Die UV-Spektren aller Triferrocenylbenzole dokumentieren ebenfalls deutlich die typischen Strukturmerkmale; dies geht vor allem aus einem Vergleich der Spektren von Phenylferrocen (4), V und VIII hervor, womit die Strukturen V-VIII zusätzlich bestätigt werden (s. TAB.3). Während im Spektrum des symm. Produktes VIII, in dem eine koplanare Anordnung aller vier aromatischen Ringe möglich ist, die Bande bei 280m μ die größte Intensität aufweist, kann laut

* Aufgenommen mit dem Varian-Spektrometer A-60 A. Die chemischen Verschiebungen sind τ -Werte unter Verwendung von Tetramethylsilan als innerem Stand. Die relativen Bandenintensitäten (Protonenzahlen) sind in () angegeben.

Modell im unsymm. Isomeren V nur mehr ein Ferrocenylrest koplanar zum Benzolring liegen. Damit wird hier der ϵ -Wert der fraglichen Bande (284m μ) gegenüber VIII stark erniedrigt. Vgl. (4) für ähnliche spektrale Zusammenhänge bei isomeren Diphenylferrocenen.

TABELLE 3. UV-Absorptionsbanden von Triferrocenylbenzolen*

Benzol-derivat	Maxima und Schultern (S) in m μ ; ϵ -Werte in ()			
Phenylferrocen(4)	238(17600)	278(10600)	310(S)	447(330)
V	235(S,22600)	284(15100)	335(S,5600)	450(1150)
VIII	235(S,24900)	280(23600)	330(S,3800)	450(930)
VI		282(19000)	340(S,3900)	455(1310)
VII	250(S,22700)	310(S,12330)		472(3000)

DANK

Der Regierung der Vereinigten Staaten von Amerika sind wir für die finanzielle Unterstützung durch Kontrakt 61(052)-940 sehr zu Dank verpflichtet. Für die Aufnahme der Massenspektren danken wir den Herren Prof.Dr. G.Spiteller, Göttingen, und Dr. H.Egger, Wien; für die NMR-Spektren Fr. I.Sarang, Wien.

LITERATUR

1. K.Schlögl und W.Steyrer, Monatsh.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).
2. Vgl.u.a.: W.Hübel und C.Hoogzand, Chem.Ber. 93, 103 (1960); A.Furlani Donda, E.Cervone und M.A.Biancifori, Rec.Trav.Chim. 81, 585 (1962).
3. H.O.Wirth, W.Kern und E.Schmitz, Makromol.Chem. 68, 69 (1963).
4. M.Rosenblum, J.O.Santer und W.Glenn Howells, J.Am.Chem.Soc. 85, 1450 (1963).

* Gemessen mit dem registrierenden Gerät "Spectronic 505" (Bausch und Lomb) in 95% Äthanol.