

OXYDATION VON FERROCEN-MANNICHBASEN MIT MnO_2 ZU FORMYLFERROCENEN

Karl Schlögl und Manfred Walser

Organisch-chemisches Institut der Universität Wien

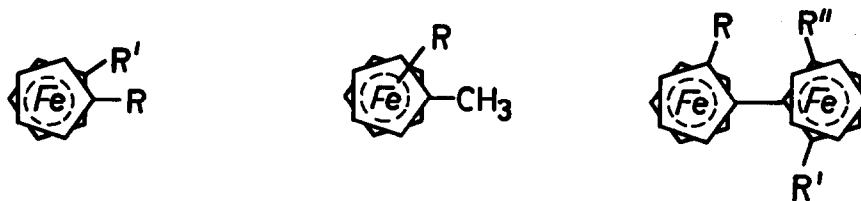
(Received in Germany 12 October 1968; received in UK for publication 16 October 1968)

Bei der Chromatographie von α, α' -Bis-(N,N-dimethylaminomethyl)-biferrocenyl (1) an basischem Al_2O_3 in Benzol entsteht neben den beiden Stereoisomeren VIII und XI eine rote Substanz vom Schmp. 142-145°. IR-, NMR- und MS-Spektren bewiesen das Vorliegen von α -Formyl- α' -(dimethylaminomethyl)-biferrocenyl (IX). Diese glatt verlaufende Oxydation von CH_2NMe_2 zu CHO^* veranlaßte uns, die Oxydation von Ferrocen-Mannichbasen zu untersuchen; dafür schien "aktives" MnO_2 (2) besonders geeignet. Tatsächlich konnten in allen untersuchten Fällen (TAB.) die erwarteten Formylferrocene erhalten werden. Damit ist eine neue Darstellung (oder zumindest Bildungsweise) für Ferrocen-Aldehyde aus den leicht zugänglichen Ferrocen-Mannichbasen (3) gegeben.

Aktiver Braunstein war schon früher zur Oxydation von Arylaminen herangezogen worden : So erhält man aus N-Alkyl-anilinen unter Oxydation der Alkylgruppen Anilinderivate (z.B. aus N,N-Dimethylanilin N-Methylformanilid) (4), Benzylaniline liefern Benzalaniline (5), und aus Ferrocenylaminen vom Typ $Fc-CH_2-NH-$ oder $Fc-NH-CH_2-$ entstehen die entsprechenden Schiff'schen Basen, die ihrerseits bei offenkettigen Verbindungen leicht der Hydrolyse zu $Fc-CHO$ bzw. $Fc-NH_2$ unterliegen (6).

Die MnO_2 -Oxydation von N,N-Dimethyl-benzylamin mit einem großen Überschuß von Oxydationsmittel (bis 400:1 in $CHCl_3$ bei 20°) liefert bis etwa 50% Benzaldehyd. Beim Diäthylderivat sind die Ausbeuten noch besser (7). Zur Synthese von Benzaldehyd(en) hat diese Methode allerdings kaum präparative Bedeutung.

* Unter gleichen Bedingungen läßt sich $Fc-CH_2NMe_2$ unverändert chromatographieren



	R	R'		R		R	R'	R''
I	CH ₂ NMe ₂	H	VI [*]	CH ₂ NMe ₂	VIII ^{**}	CH ₂ NMe ₂	H	CH ₂ NMe ₂
II	CHO	H	VII [*]	CHO	IX	CH ₂ NMe ₂	H	CHO
III	CH ₂ NMe ₂	CH ₂ NMe ₂			X	CHO	H	CHO
IV	CH ₂ NMe ₂	CHO			XI	CH ₂ NMe ₂	CH ₂ NMe ₂	H
V	CHO	CHO			XII	CH ₂ NMe ₂	CHO	H
					XIII	CHO	CHO	H
					XIV	CH ₂ OH	CH ₂ OH	H
					XV	-CH ₂ OCH ₂ -		H
					XVI	CH ₃	H	CH ₂ NMe ₂
					XVII	CH ₃	H	CHO

TABELLE 1. Oxydation von Ferrocen-Mannichbasen mit MnO₂ : Formylferrocene

Mannich- base	Lösungs- mittel	Temp. (°C)	Zeit (Stdn.)	Nr.	Formylferrocene		
					Ausb. %	Schmp. °C	Formel
I	CHCl ₃ (CH ₂ Cl) ₂	61	24	II	17	115-120	C ₁₁ H ₁₀ FeO
					19		
					53		
					50-54		
III	(CH ₂ Cl) ₂	84	4	IV } V }	19	180-184	C ₁₄ H ₁₇ FeNO C ₁₂ H ₁₀ FeO ₂
VI [*]	CHCl ₃ (CH ₂ Cl) ₂	61	3	VII [*]	13		C ₁₂ H ₁₂ FeO
					18		
VIII	CHCl ₃	20	60	IX X	32	142-145	C ₂₄ H ₂₅ Fe ₂ NO C ₂₂ H ₁₈ Fe ₂ O ₂
					6		
		61	16 [†]	IX, X	<5		
XI	CHCl ₃	20	20	XII XIII	26		C ₂₄ H ₂₅ Fe ₂ NO C ₂₂ H ₁₈ Fe ₂ O ₂
					32		
XVI	CHCl ₃	61	2	XVII	12	119-122	C ₂₂ H ₂₀ Fe ₂ O

* Gemisch der Stellungsisomeren (α, β und 1').

**Zur (vorläufigen) stereochem. Zuordnung (Racem- bzw. Meso-form) vgl. (1).

Von den racem. Verbindungen VIII-X, XVI und XVII ist nur ein Antipode gezeigt.

† 50-fache Menge MnO₂.

Alle Oxydationen wurden in Chloroform oder Äthylenchlorid (meist in der Siedehitze)(TAB.1) unter portionenweiser Zugabe von insgesamt etwa der 10-20-fachen Menge an aktivem MnO_2 ausgeführt. Im Gegensatz zu den Benzolderivaten (7) führt große Erhöhung der MnO_2 -Menge zu einer deutlichen Verschlechterung der Ausbeute. Nach den angegebenen Zeiten (TAB.1) , längstens jedoch nach Verschwinden des Ausgangsmaterials (DC !), wurde filtriert, gewaschen, durch Extraktion mit H_3PO_4 in neutrale und basische Anteile getrennt, und die oft komplexen Gemische durch Chromatographie (an Al_2O_3 nach Brockmann, oder präparative DC an Kieselgel-G) gereinigt. Die Identifizierung der nur in einigen Fällen kristallin erhaltenen Formylferrocene erfolgte entweder durch Vergleich mit authentischen Proben (II, V, VII und XVII) oder durch Massen- (IX, X, XII, XIII), NMR- (VII, XIII) und IR-Spektroskopie (II, IV, IX, XII, XIII) bzw. durch N-Analyse (IX). XIII wurde auf unabhängigem Weg auch durch Umsetzung des Bis-Methojodides von XI mit OH^- (wobei als Hauptprodukt der cyclische Äther XV vom Schmp. 160-162° entstand) und MnO_2 -Oxydation des in geringer Menge gebildeten Bis-Carbinols XIV dargestellt.

Erwartungsgemäß sind die Ausbeuten bei der Oxydation der monofunktionellen Verbindung I zum Ferrocensaldehyd II am besten, nämlich um 50% (TAB.1). Bei den anderen Mannichbasen, besonders aber den Bis-Verbindungen III, VIII und XI traten die erwarteten Gemische der Mono- und Bis-Formylferrocene (IV, IX , XII bzw. V, X, XIII) auf. Daneben lagen in einigen Fällen laut DC noch weitere Oxydationsprodukte (bisher ungeklärter Konstitution) vor, die zum Teil auch durch Oxydation der Methylgruppen (entweder N-Me oder Fc-Me in VI und XVI) entstanden sein könnten. Tatsächlich fanden sich immer wieder tiefrote Produkte, die in ihren IR-Spektren intensive (Aldehyd)-CO-Banden erkennen ließen.

Zweifelloos sollte es möglich sein, durch Variation der Oxydationsbedingungen die bisher erhaltenen Ausbeuten (TAB.1) zu verbessern.

Das Isomerengemisch VII (aus der Isomerenmischung der Mannichbase VI erhalten) (8) entsprach hinsichtlich seiner Isomerenverteilung (α , β und $1'$) laut NMR-Spektrum durchaus dem Verhältnis, das auch bei der Vilsmeier-Formylierung von Methylferrocen entsteht (8).

Im Fall der stereoisomeren Verbindungen IX und X einerseits sowie XII und

XIII andererseits (Racemat bzw. Mesoform) (1) ist bemerkenswert, daß von den Bis-Aldehyden die Mesoform XIII stabiler ist, bei den Formyl-mannichbasen jedoch das Racemat IX höhere Stabilität als XII zu besitzen scheint.

Bezüglich des Oxydationsmechanismus scheint ein primärer Angriff an der durch den Fc-Rest aktivierten CH_2 -Gruppe plausibel (vgl. auch 4). Das dabei gebildete Carbinolamin (Fc-CHOH-NMe_2) zerfällt dann in Aldehyd und Dimethylamin. Laut DC-Kontrolle liegen die Formylferrocene bereits in der Reaktionsmischung vor und entstehen also nicht erst bei der Aufarbeitung. Für das Auftreten des Carbinolamins als Zwischenprodukt spricht, daß unter den Oxydationsprodukten von I (nach kürzeren Reaktionszeiten in CHCl_3) das Dimethylamid der Ferrocencarbonsäure (Fc-CONMe_2) – wenn auch in sehr geringer Menge ($<1\%$) – vorliegt.

Bemerkenswert scheint ferner die Beobachtung, daß bei der Oxydation von I mit der 3-5-fachen Menge MnO_2 (einmalige Zugabe, 16 Stdn. in siedendem Äthylenchlorid) in guten Ausbeuten (25-35%) $\text{Fc-CH}_2\text{OH}$ entsteht. Dieses Ergebnis kann derzeit nicht erklärt werden, es sei denn, man postuliert eine (recht unwahrscheinliche) direkte Substitution von $-\text{NMe}_2$ durch OH (aus dem Oxid). Weitere Oxydation mit MnO_2 ergäbe dann in bekannter Reaktion (vgl.3) den Aldehyd.

DANK

Herrn Dr. B.W.Rockett, Wolverhampton, danken wir bestens für die Bekanntgabe von Ergebnissen vor deren Veröffentlichung sowie für die Überlassung von Substanzproben (VIII, XI, XVI, XVII); den Herren Dr. G.Schaden, Darmstadt, und Dr. H. Egger, Wien, für die Aufnahme bzw. Interpretation der Massenspektren.

LITERATUR

1. G.Marr, R.E.Moore und B.W.Rockett, Tetrahedron Letters 1968, 2517.
2. L.F.Fieser und M.Fieser, Reagents for Organic Synthesis, p.637. John Wiley and Sons, New York (1967).
3. Vgl.z.B.: M.Rosenblum, Chemistry of the Iron Group Metallocenes, p.137. Interscience, New York (1965).
4. H.B.Henbest und A.Thomas, J.Chem.Soc. 1957, 3032.
5. G.F.Pratt und T.P.McGovern, J.Org.Chem. 29, 1540 (1964).
6. K.Schlögl, M.Fried und H.Falk, Monatsh.Chem. 95, 576 (1964); K.Schlögl und H.Mechtler, Monatsh.Chem. 97, 150 (1966).
7. E.F.Curragh, H.B.Henbest und A.Thomas, J.Chem.Soc. 1960, 3559.
8. H.Falk, G.Haller und K.Schlögl, Monatsh.Chem. 98, 592 (1967).