

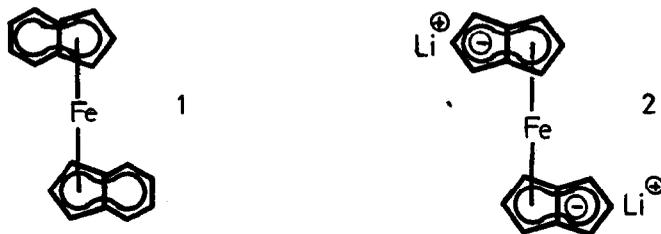
BIS (1, 2, 3-TRIMETHYL-PYRROLO (b)) FERROCEN

Heinrich Volz<sup>x</sup> und Rüdiger Draese

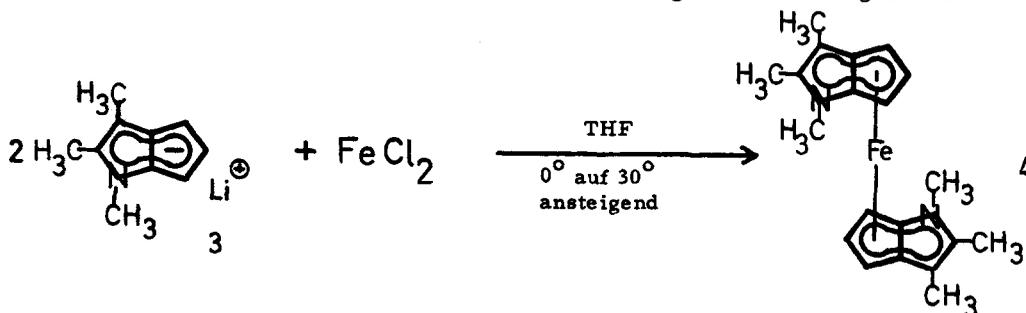
Institut für Organische Chemie der Universität D-75 Karlsruhe

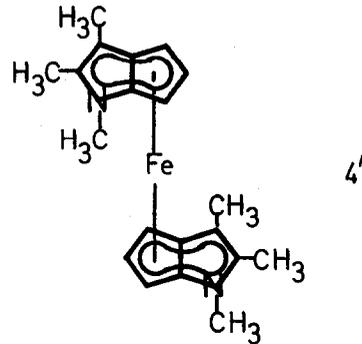
(Received in Germany 11 July 1975; received in UK for publication 4 August 1975)

Ferrocene mit ankondensiertem  $\pi$ -Heterocyclus waren bisher unbekannt<sup>1)</sup>. Bekannt ist, daß Ferrocene mit elektronenabgebenden Substituenten relativ instabil sind. Aminoferrocen zersetzt sich beim Stehen und ist nur als N-Acetylderivat stabil<sup>2)</sup>. 1, 1'-Diaminoferrocen ist bereits so instabil, daß es nur aufgrund seiner Reaktionsprodukte charakterisiert werden konnte<sup>3)</sup>. Oxidationsresistente Ferrocene konnten durch Einführung elektronenanziehender Substituenten (Halogene) hergestellt werden<sup>4)</sup>. Während das Di-indenyleisen<sup>5)</sup> (1) ein relativ stabiles Ferrocenderivat ist, konnte das mit (1) isoelektronische Dipentalenyleisen-di-anion<sup>6)</sup> (2) nur in Lösung erzeugt werden.



Durch Umsetzung des 1, 2, 3-Trimethyl-1-aza-pentalenions (3)<sup>7)</sup> mit Eisen-II-chlorid konnten wir in 79-prozentiger Ausbeute das Bis(1, 2, 3-Trimethyl-pyrrolo(b))ferrocen (4) herstellen. (4) ist isoelektronisch mit (1) und (2) und ist unseres Wissens das erste Ferrocenderivat mit ankondensiertem  $\pi$ -Heterocyclus. (4) kann entweder die Struktur (4) oder (4') besitzen oder auch eine Mischung der beiden Isomeren sein. Bei unseren bisherigen Untersuchungen konnten wir keinen





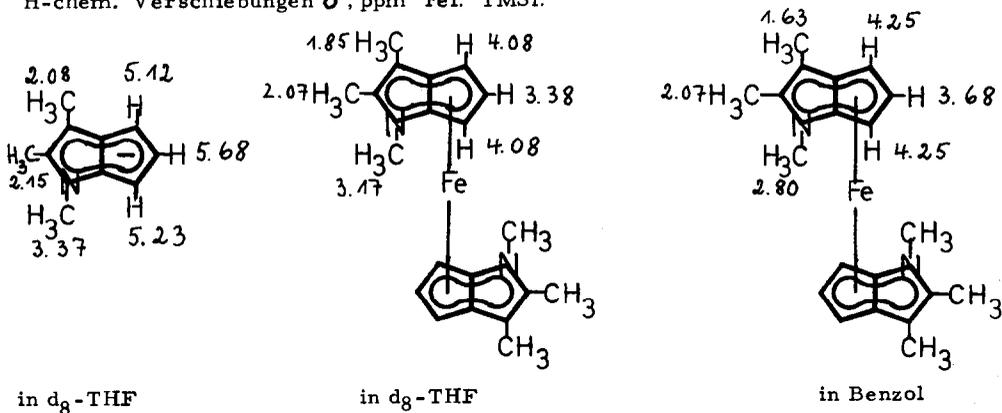
Hinweis für das Vorliegen eines Isomerengemisches finden.

- (4)  $C_{20}H_{24}N_2Fe$  (348.3) dunkelrote Kristalle. Fp 117-119°C  
 Ber. C 69.03 H 6.95 N 8.05  
 Gef. C 69.26 H 7.13 N 8.03  
 Mol.-Masse 348 (massenspekt.)

UV (n-Hexan) längstwellige Absorption:  $\lambda_{max} (\epsilon) = 493 \text{ nm} (439)$ .

Der Pyrrolring, als  $\pi$ -Überschuß-Heterocyclus, destabilisiert das Ferrocen (4) im Vergleich zu Ferrocen und zu Di-indenyleisen (1). Als Festkörper hält sich (4) bei tiefer Temperatur und unter Stickstoff mehrere Tage, in Lösung beobachtet man bereits nach wenigen Stunden eine Zersetzung unter Abscheidung brauner Flocken.

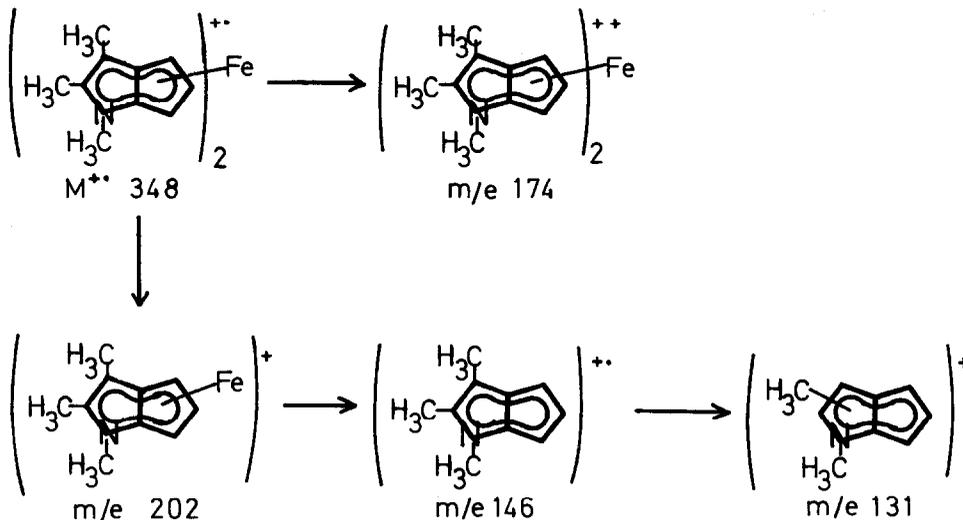
$^1H$ -chem. Verschiebungen  $\delta$ , ppm rel. TMSi.



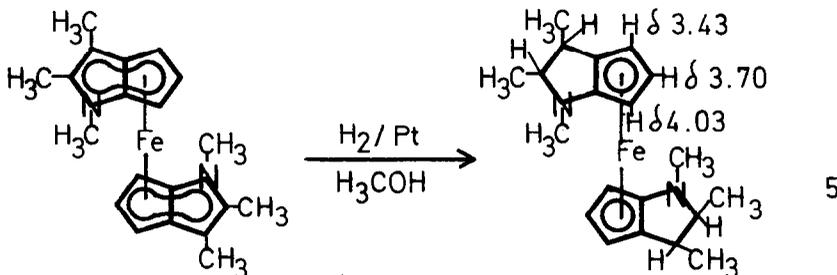
Ähnlich wie im Falle von Di-indenyleisen (1)<sup>8)</sup> beobachten wir beim Übergang von (3) nach (4) im  $^1H$ -NMR-Spektrum eine Verschiebung der Protonensignale des carbocyclischen Ringes um mehr als 1 ppm nach höherem Feld. Die 6- und 6'-Protonen erfahren aufgrund des Anisotropieeffektes des jeweils über ihnen liegenden Pyrrolringes eine besonders starke Verschiebung nach höherem Feld.

Massenspektrum: 70 eV.

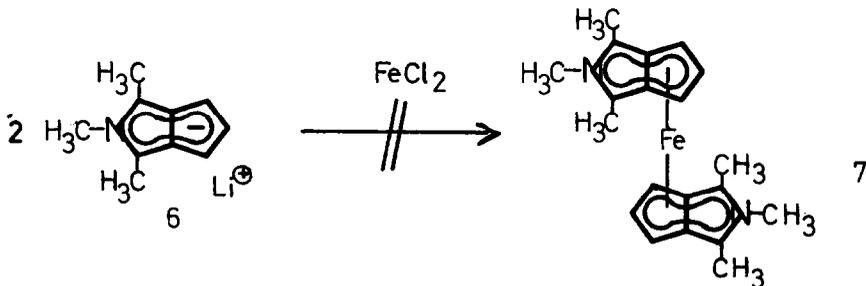
m/e	349	348	333	318	202	174	146	131	56
I <sub>rel</sub>	25.3	100	2,5	3	3.8	6.6	16.3	3.6	3



In einer schleppenden Hydrierung in Methanol über Platin nimmt das rote Bispyrroloferrocen(4) 2 Mol Wasserstoff auf und geht in das orange Bis(1, 2, 3-Trimethyl-pyrrolino(b))ferrocen (5) über (<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum; Massenspektrum  $M^+$  352 = Base Peak).

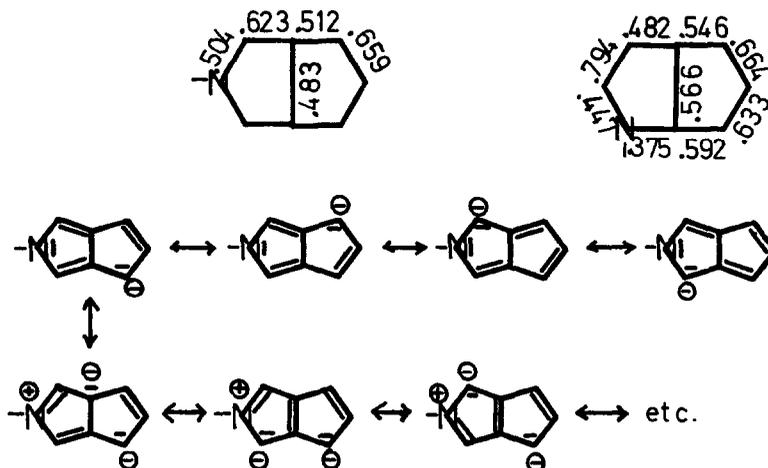


Das 1, 2, 3-Trimethyl-2-azapentalenion (6)<sup>9)</sup> bildete mit Eisen-II-chlorid dagegen nicht das



entsprechende Ferrocenderivat (7).

Wie eine HMO-Rechnung und Valenzstrukturbetrachtungen zeigen, hat die 4-8-Bindung im 2-Azapentalenanion eine kleinere  $\pi$ -Bindungsordnung als alle anderen Bindungen. Es ist möglich, daß aus diesem Grunde das Anion (6) mit Eisen-II-chlorid nicht das Ferrocenderivat (7) bildet.



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

- 1) F. D. Popp und E. B. Moynahan in *Advances in Heterocyclic Chemistry*. Herausgeber A. R. Katritzky und A. J. Boulton. Bd. 13 S. 1 Academic Press, New York 1971.
- 2) a) F. S. Arimoto und A. C. Haven jr., *J. Am. Chem. Soc.* 77, 6295 (1955)  
 b) A. N. Nesmeyanov, E. G. Perevalova, R. V. Golovnuja und L. S. Shilovtseva, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 102, 535 (1955) *C. A.* 50, 4925 (1956) .
- 3) a) G. R. Knox, *Proc. Chem. Soc.* 56 (1959)  
 b) G. R. Knox und P. L. Pauson, *J. Chem. Soc.* 4615 (1961)  
 c) A. N. Nesmeyanov, V. N. Drozd und V. A. Sazonova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 150, 321 (1963) *C. A.* 59 5196 (1963) .
- 4) F. L. Hedberg und H. Rosenberg, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 3239 (1970)
- 5) a) E. O. Fischer und D. Seus, *Z. Naturforsch.* 8b, 694 (1953)  
 b) P. L. Pauson und G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.* 76, 2024 (1954)
- 6) Th. Katz und H. Rosenberger, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 2030 (1963)
- 7) H. Volz und R. Draese, *Tetrahedron Lett.* 4917 (1970)
- 8) a) H. P. Fritz und C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.* 4, 198 (1965)  
 b) J. H. Osiecki, Ch. J. Hoffmann und D. P. Hollis, *J. Organomet. Chem.* 3, 107 (1965)
- 9) H. Volz und B. Meßner, *Tetrahedron Lett.* 4111 (1969)