

OXIDATION METALLOORGANISCHER VERBINDUNGEN

III. OXIDATION VON METHYLFERROCEN ZU FERROCENCARBONSAUREN

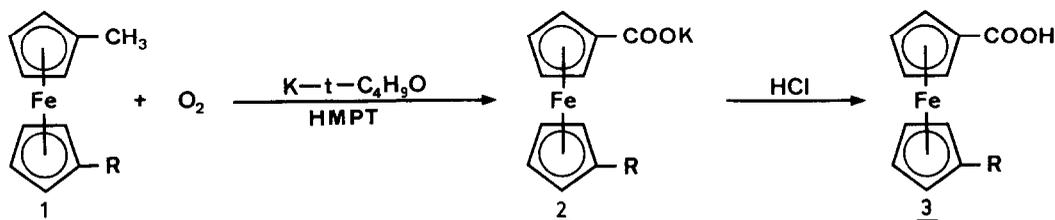
G. SCHMITT<sup>†</sup> UND S. ÜZMAN

(Institut für Technische Chemie und Petrolchemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, D5100 Aachen, Alte Maastrichter Straße 2)

(Received in Germany 30 June 1975; received in UK for publication 15 September 1975)

Die direkte Überführung von Methylgruppen in Carboxylfunktionen ist bei Metallocenverbindungen bisher nur bei Methylcobaltociniumsalzen <sup>1)</sup> und Toluylcyclopentadienyl-eisen(III)-salzen <sup>2)</sup>, nicht dagegen bei Methylderivaten des Ferrocens gelungen. Bei diesen wurde lediglich über die Oxidation von Methylferrocen mit aktivem Manganoxid zu Ferrocenaldehyd berichtet <sup>3)</sup>.

Wir fanden nun, daß Methylferrocen (1, R=H) in Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) mit molekularem Sauerstoff in Anwesenheit von überschüssigem Kalium-t-butylat zum Kaliumsalz der Ferrocencarbonsäure reagiert.



In einem typischen Beispiel wurden 150 mmol Kalium-t-butylat in 110 ml HMPT unter Argon gelöst und mit 15 mmol Methylferrocen, gelöst in 20 ml HMPT, versetzt. Das Gemisch wurde bei Raumtemperatur gerührt und dann 24 Stdn. bei 80°C mit getrocknetem Sauerstoff durchspült. Danach wurde das Reaktionsgut auf Eis gegossen und die entstandene alkalische Lösung mehrfach mit Äther extrahiert <sup>4)</sup>. Die wäßrige Phase wurde nun mit 10-proz. Salzsäure angesäuert und erneut mehrfach mit Äther extrahiert. Aus den getrockneten ätherischen Phasen wurde nach Abdestillieren des Lösungsmittels Ferrocencarbonsäure mit einer Ausbeute von 12 % der Theorie als Rückstand erhalten. Da nur 20 % des eingesetzten Methylferrocens umgesetzt waren, entspricht dies einer Selektivität von 60 %.

Der geringe Umsatz scheint in einer Inhibierung durch im Verlauf der Oxidation gebildete Reaktionsprodukte begründet zu sein. Dies geht z.B. daraus hervor, daß der Umsatz selbst bei dreifach längerer Reaktionszeit nur ge-

ringförmig zunahm. Eine Umsatzsteigerung ließ sich zwar durch Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 100°C erzielen, jedoch sank hierbei die Selektivität durch Zersetzungsreaktionen. Wie Blindversuche zeigten, ist die Selektivitätsminderung weniger einer durchgreifenden Oxidation des Methylferrocens, sondern vornehmlich dem langsamen Zerfall der Ferrocencarbonsäure zuzuschreiben, der insbesondere bei langen Reaktionszeiten die Ausbeute merkbar verringert. Die große Stabilität des Methylferrocens wird vor allem in der Tatsache deutlich, daß nach 24-stündiger Behandlung mit Sauerstoff bei 80°C noch 80 % des Einsatzmaterials unzersetzt zurückerhalten wurden.

Es war nun interessant, daß 1,1'-Dimethylferrocen (1, R=CH<sub>3</sub>) unter den gleichen Reaktionsbedingungen nur bis zur Methylmonocarbonsäure oxidiert werden konnte. Die beste Ausbeute wurde mit 12.5 % (bez. auf das Einsatzprodukt) nach 24 Stdn. Reaktionszeit bei 80°C und einem molaren Verhältnis von Dimethylferrocen zu K-t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O wie 20:1 erhalten.

Die erwartete Dicarbonsäure ließ sich interessanterweise selbst in Spuren nicht nachweisen. Dieses Ergebnis ähnelt stark dem Oxidationsverlauf des p-Xylols<sup>5)</sup>, in dem die Weiteroxidation der Methylmonocarbonsäure (hier: Toluylsäure) ebenfalls gehemmt ist. Im Falle des 1,1'-Dimethylferrocens muß diese Hemmung jedoch auf einen transannularen Substituenteneffekt zurückgeführt werden.

Das weitere Studium der Oxidation von Methylferrocenen gilt dem tieferen Verständnis des Reaktionsablaufes und den Ursachen der Oxidationsinhibierung. Abgesehen von ihrer präparativen Bedeutung eröffnen sich durch diese Oxidationsreaktion neue Bereiche in der vergleichenden Betrachtung aromatischer und "metallocenischer" Systeme.

#### Literatur und Bemerkungen

- 1) E. O. Fischer u. G. E. Herberich, Chem. Ber. 94, 1517 (1961)
- 2) A. N. Nesmejanov, N. A. Vol'kenau u. E. I. Sirotkina, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1967, 1170
- 3) K. L. Rinehart, Jr., A. F. Ellis, C. J. Michejda u. P. A. Kittle, J. Amer. Chem. Soc. 82, 4112 (1960)
- 4) In den eingeeengten Extrakten konnte mittels gaschromatographischer Analysen nur das Einsatzmaterial, nicht aber Oxidationsprodukte wie Hydroxymethylferrocen oder Ferrocenaldehyd nachgewiesen werden.
- 5) E. Katzschmann, Chem. Ing. Techn. 38, 1 (1966)