

Ringsubstitutionen und Folgereaktionen an Aromaten-Metall- π -Komplexen I

VON DR. KLAUS PLESSKE

INSTITUT FÜR ANORGANISCHE CHEMIE DER UNIVERSITÄT MÜNCHEN [*]

Schwermetall-Aromaten- π -Komplexe besitzen aromatischen Charakter. Dies zeigt sich unter anderem daran, daß viele solche Verbindungen aromatischen Substitutionsreaktionen zugänglich sind. Es wird eine Übersicht über Substitutions- und Folgereaktionen an derartigen Systemen gegeben.

I. Teil

Einleitung

1. Alkyl-Derivate
2. Aryl-Derivate
3. Alkylen-Derivate
4. Hydroxy-Derivate und Alkohole
5. Äther
6. Halogenverbindungen
7. Pseudohalogenverbindungen
8. Carbonsäuren und Carbonsäurederivate
 - a) Carbonsäuren
 - b) Ester
 - c) Säureanhydride
 - d) Carboxamide
 - e) Carbonsäure- und Sulfonsäurechloride
9. Aldehyde
10. Ketone
 - a) Darstellungsweisen
 - b) Reaktionsweisen
11. Ketosäuren

Einleitung

Der Ausbau der Metall- π -Komplex-Chemie hat seit der Entdeckung des Dicyclopentadienyl-eisens $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ [1,2] zu neuartigen Reaktionsmöglichkeiten und unerwarteten Verbindungstypen geführt. Neben der Erschließung solcher Verbindungen, in denen aromatische Fünf- und Sechsringe und eine Vielzahl olefinischer Kohlenwasserstoffe vorzugsweise mit Übergangsme-

II. Teil

12. Stickstoff-haltige Derivate
 - a) Amino-ferrocen und Ferrocen-Aminosäuren
 - b) Amino-methyl- und -äthyl-Derivate des Ferrocens
 - c) Isocyanate, Harnstoff-Derivate und Urethane des Ferrocens
 - d) Nitro-ferrocen
 - e) Azo-ferrocen
 - f) Oxime, Hydrazone, Semicarbazone und Azine
13. Schwefelhaltige Derivate
 - a) Sulfonsäuren und Sulfonamide
 - b) Sulfinocyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl
 - c) Thiol- und Disulfid-Verbindungen des Ferrocens
 - d) Sulfone
14. Metall- und Nichtmetall-Derivate
 - a) Quecksilber-Derivate
 - b) Alkali-Derivate
 - c) Silyl-Ferrocene
 - d) Borsäure-Derivate des Ferrocens
 - e) Di-ferrocenyl-selen
 - f) Grignard-Verbindungen des Ferrocens
15. Heterocyclische Derivate
16. Polymerisate

tallen π -Bindungen eingehen [3], hat die Beobachtung von Woodward, Rosenblum und Whiting [4], daß sich

[*] Derzeitige Adresse: California Institute of Technology, Gates and Crellin Laboratories of Chemistry, Pasadena, Calif. USA.

[1] T. J. Kealy u. P. L. Pauson, *Nature* (London) 168, 1039 (1951).

[2] S. A. Miller, J. A. Tebboth u. J. F. Tremain, *J. chem. Soc. (London)* 1952, 632.

[3] Zusammenfassende Darstellungen: E. O. Fischer, *Angew. Chem.* 67, 475 (1955); P. L. Pauson, *Quart. Rev. (Chem. Soc., London)* 9, 391 (1955); K. Schlögl, *Österr. Chemiker-Ztg.* 59, 93 (1958); A. N. Nessmejanow u. E. G. Perewalowa, *Fortschr. Chem. (Moskau)* 27, 3 (1958); M. E. Dyatkina, *ibid.* 17, 57 (1958); E. O. Fischer u. H. P. Fritz, *Recent Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry* Bd. 1, 55 (1959); Academic Press, New York; G. Wilkinson u. F. A. Cotton, *Progress in Inorganic Chemistry* Bd. 1, 1 (1959); Interscience Publishers, Inc., New York; P. L. Pauson, *Non-Benzenoid Aromatic Compounds*, S. 107; Interscience Publishers, Inc., New York 1959; P. L. Pauson und H. Zeiss, in *H. Zeiss: Organometallic Chemistry*, Reinhold Publishing Corp., New York 1960, S. 346 und 380; E. O. Fischer u. H. P. Fritz, *Angew. Chem.* 73, 353 (1961).

[4] R. B. Woodward, M. Rosenblum u. M. C. Whiting, *J. Amer. chem. Soc.* 74, 3458 (1952).

Ferrocen durch *Friedel-Crafts*-Reaktion substituieren läßt, ein Teilgebiet der π -Komplex-Chemie eröffnet, das sich mit Substitutions- und Folgereaktionen an derartigen Ring-Metall-Verbindungen befaßt. Die bedeutendste Stellung nimmt hinsichtlich des Stoffumfanges das Ferrocen selbst ein. Daneben waren auch seine höheren Homologen Dicyclopentadienyl-ruthenium („Ruthenocen“) und Di-cyclopentadienyl-osmium („Osmocen“) sowie die „gemischten“ Fünf- bzw. Sechsring-Metall-Carbonyle Cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl ($C_5H_5Mn(CO)_3$), Cyclopentadienyl-vanadin-tetracarbonyl ($C_5H_5V(CO)_4$), Cyclopentadienyl-chrom-nitrosyl-dicarbonyl ($C_5H_5Cr(CO)_2NO$), Benzol-chrom-tricarbonyl ($C_6H_6Cr(CO)_3$) und schließlich auch Dibenzol-chrom ($Cr(C_6H_6)_2$) organischen Substitutionsreaktionen zugänglich. Dieses „organische“ Zweiggebiet der Metall- π -Komplex-Chemie umfaßt also ausschließlich die aus der organischen Chemie bekannten Substitutionen der Ring-Wasserstoffatome durch andere Gruppen unter Erhaltung der ursprünglichen Metall-Ring- π -Bindung, ferner Folgereaktionen, denen die so erhältlichen funktionellen Derivate unterworfen werden können. Angesichts der großen Fülle des bisher untersuchten Materials erscheint eine zusammenfassende Darstellung sinnvoll. Unberücksichtigt bleiben solche Methoden, bei denen fertig vorgebildete Fünf- oder Sechsring-Derivate nachträglich mit Zentralmetallen vereinigt werden.

Die Nomenklatur ist nach folgenden Gesichtspunkten aufgebaut: Die zehn Ringpositionen des Ferrocens, Ruthenocens und Osmocens werden im Sinne der Abb. 1 durch 1 bis 5 bzw. 1' bis 5' bezeichnet. Im Kristall stehen die beiden Ringe des Ferrocens unter Normalbedingungen „auf Lücke“, im Ruthenocen und Osmocen dagegen in Deckung übereinander. Bei erhöhter Temperatur und in gelöstem Zustand sind die Ferrocen-Ringe frei gegeneinander drehbar. Letzteres hat naturgemäß für Isomeriefragen entscheidende Bedeutung. Für Ruthenocen, Osmocen und Dibenzol-chrom liegen bezüglich der Drehbarkeit der Ringe bisher keine Untersuchungen vor.

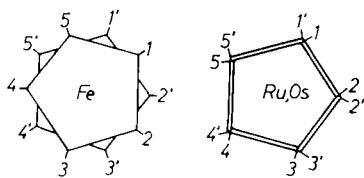


Abb. 1. Stellung der Ringe im Kristallgitter

Im Gegensatz zu den mit arabischen Zahlen bezeichneten Ringstellungen werden die Positionen an den Seitenketten nach Möglichkeit mit griechischen Buchstaben versehen; weiterhin bedeutet Ferrocenyl = $C_5H_5FeC_5H_4$ -1,1'-Ferrocenyl = $-C_5H_4FeC_5H_4-$.

1. Alkyl-Derivate

Die Direktalkylierung nach *Friedel-Crafts* durch Umsetzung der π -Komplexe mit Alkylhalogeniden, Olefinen oder Alkoholen in Gegenwart von $AlCl_3$ bzw. H_3PO_4 als Katalysatoren führt zu schwer trennbaren

Gemischen von stellungsisomeren, ein- und mehrfach alkylierten Produkten. Die Ausbeuten sind im allgemeinen gering. So bildet sich bei der Umsetzung von Ferrocen mit Äthylbromid und $AlCl_3$ nach *Nessmejanow* in 4 % Ausbeute das flüssige, bei 107 bis 108,5 °C/5 Torr siedende Äthylferrocen neben Diäthylferrocen (3,5 %) und einem Gemisch verschiedener Triäthylferrocene (3,5 %) [5]. Führt man die Reaktion in n-Pentan bei etwas höherer Temperatur aus, so steigt die Ausbeute an Äthylferrocen auf 18,5 %; daneben wurden zwei homoannulare (d. h. im gleichen Ring substituierte) Isomere des Diäthylferrocens isoliert [6].

Analoge *Friedel-Crafts*-Reaktionen des Ferrocens mit Methylchlorid (aus dem Gemisch von HCl , $ZnCl_2$ und CH_3OH) [6], Isopropylchlorid [6], n-Butylchlorid [5] und Benzylchlorid [5] führen in kleinen Ausbeuten zu Methylferrocen und Dimethylferrocen (homoannular), Isopropylferrocen und Diisopropylferrocen (homoannular), n-Butylferrocen, Di-n-butylferrocen und Penta-n-butylferrocen bzw. Benzylferrocen. t-Butylchlorid und t-Amylchlorid setzen sich in Petroläther als Lösungsmittel schon ohne $AlCl_3$ -Zusatz mit Ferrocen unter Bildung von t-Butylferrocen und Di-t-butylferrocen bzw. t-Amylferrocen und Di-t-amylferrocen um [7]. Bei der Einwirkung von 1,2-Dichloräthan auf Ferrocen in Gegenwart von $AlCl_3$ erhielten *Nessmejanow* und *Kotschetskowa* [5, 8] neben einem hochpolymeren Material (vgl. Kap. 16) Diferrocenyläthan und durch mehrfache Verknüpfung zweier Ferrocen-Molekeln Pentaäthylen-di-ferrocen und Dodekääthylen-tetra-ferrocen. Erst später wurde von *Rinehart* [9] bewiesen, daß es sich bei diesem „Di-ferrocenyl-äthan“ um das unsymmetrische Umlagerungsprodukt 1,1-Diferrocenyläthan handelte. Bei einfachem Reaktionsablauf wäre 1,2-Diferrocenyläthan zu erwarten gewesen.

Ebenso wie Ferrocen lassen sich auch Cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl $C_5H_5Mn(CO)_3$ und sein Methyl-Derivat $CH_3-C_5H_4Mn(CO)_3$ mit Alkylhalogeniden umsetzen. So sind mit Cyclohexylchlorid Cyclohexyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl bzw. Dicyclohexyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl als flüssige Substanzen in ebenfalls recht geringen Ausbeuten nebeneinander erhältlich [10]. Flüssige, destillierbare Substanzen sind auch die bei der Umsetzung von Äthylbromid mit Methyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl isolierbaren ein-, zwei- und dreifach äthylierten Derivate [11].

Etwas höher liegen die Ausbeuten an Alkyl-Derivaten bei der Behandlung von Ferrocen mit Olefinen unter Druck in Gegenwart von $AlCl_3$. Mit Äthylen entsteht bei 100 bis 150 °C und 30 bis 40 atm Äthylferrocen in 20,5 % Ausbeute neben kleineren Mengen an Diäthylferrocen und einem Gemisch verschiedener mehrfach äthylierter Produkte [12]. Noch höher liegen die Ausbeuten an Isopropylferrocen, Diisopropylferrocen und einem Polyisopropylferrocen-Gemisch bei der analogen Druckreaktion des Ferrocens mit Propylen [12]. Iso-

[5] A. N. *Nessmejanow* u. N. S. *Kotschetskowa*, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 109, 543 (1956).

[6] A. N. *Nessmejanow* u. N. S. *Kotschetskowa*, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 114, 800 (1957).

[7] A. N. *Nessmejanow* u. N. S. *Kotschetskowa*, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 117, 92 (1957).

[8] A. N. *Nessmejanow* u. N. S. *Kotschetskowa*, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 126, 307 (1959).

[9] K. L. *Rinehart* et al., J. Amer. chem. Soc. 82, 2082 (1960).

[10] J. *Kozikowski*, R. E. *Maginn* et al., J. Amer. chem. Soc. 81, 2995 (1959).

[11] R. *Riemschneider* u. H. G. *Kassahn*, Z. Naturforsch. 14b, 348 (1959).

[12] A. N. *Nessmejanow* u. N. S. *Kotschetskowa*, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1958, 242.

butylen setzt sich bei Raumtemperatur zu t-Butylferrocen um, während bei 100 bis 150 °C in 43,5 % Ausbeute kristallines Tri-t-butyl-ferrocen mit heteroannularer Anordnung der Substituenten neben etwas geringeren Mengen von flüssigem Tetra-t-butylferrocen gebildet werden [7]. Cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl wird durch Isobutylen schon bei Normaldruck alkyliert, wobei t-Butyl-, Di-t-butyl- und Tri-t-butyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl entstehen, die sich durch Destillation trennen lassen [10].

Als völlig ungeeignet zur Darstellung von Alkylferrocenen beschrieben *Rausch* und Mitarb. [13] die Reaktion von Ferrocen mit Alkoholen unter dem Einfluß kondensierender Agentien, wie AlCl_3 oder konz. Phosphorsäure. Die in sehr geringer Ausbeute gebildeten alkylierten Produkte ließen sich weder durch Destillation noch durch Chromatographie in befriedigender Weise trennen.

Auf das Problem der Mehrfachsubstitution, wie es uns bei der Direktalkylierung nach *Friedel-Crafts* entgegentritt, sei noch etwas ausführlicher eingegangen. Wie bei der Benzol-Alkylierung setzt auch im Falle der metallgebundenen Ringsysteme der zuerst eintretende Alkyl-Rest durch induktive Effekte die Reaktivität des Ringes soweit herauf, daß Zweit- und Drittsubstitutionen erleichtert werden. Diese Substituenten können bei Monocyclopentadienyl-Verbindungen, wie $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$, die α - oder β -Positionen, bezogen auf den Ersts substituenten, oder nach Maßgabe der sterischen Verhältnisse Kombinationen beider besetzen. Bei den Dicyclopentadienyl Ferrocen, Ruthenocen und Osmocen können darüber hinaus auch Wasserstoffatome des zweiten Ringes ersetzt werden. Das ist bei eintretenden Substituenten 1. Ordnung, also z. B. Alkyl-Gruppen, dann der Fall, wenn diese aus räumlichen Gründen nur in den noch unbesetzten Ring eintreten können. Als Beispiel möge die schon erwähnte t-Butylierung des Ferrocens mittels Isobutylen stehen [7]. Während im Di-t-butyl-ferrocen die beiden Substituenten an einem Ring stehen (entspr. homoannularer Disubstitution), sind Tri-t-butyl-ferrocen und Tetra-t-butyl-ferrocen aus sterischen Gründen heteroannular substituiert. Tritt hingegen ein Substituent 2. Ordnung, z. B. eine Acyl-Gruppe oder ein Metall, in eine Dicyclopentadienyl-Verbindung ein, so wird der substituierte Ring soweit deaktiviert, daß eine Zweitsubstitution am gleichen Ring weitgehend verhindert wird. In diesem Fall ist die heteroannulare Substitution außerordentlich bevorzugt. Wir finden also, wie in den folgenden Kapiteln noch im einzelnen ausgeführt wird, bei allen Acylierungen und Metallierungen neben monosubstituierten immer heteroannular disubstituierte Verbindungen, während eine homoannulare Disubstitution nur in Einzelfällen beobachtet wird.

Diese einfachen Gesetzmäßigkeiten sind bisher nur für Cyclopentadienyl-Komplexe erarbeitet worden. Für Sechsring-Verbindungen gelten nach orientierenden Versuchen wohl andere Gesetzmäßigkeiten (vgl. S. 309). Während sich bei homoannularer Mehrfachsubstitution sowohl an Mono- als auch an Di-cyclopentadienyl-Verbindungen bisher nur in wenigen Fällen Aussagen über die gegenseitige Stellung der Substituenten machen ließen, ist die Entscheidung, ob bei den Di-Ring-Verbindungen homo- oder heteroannulare Substitution eingetreten ist, mit Hilfe der IR-Spektroskopie eindeutig mög-

lich. Bei 1000 und 1100 cm^{-1} besitzt nämlich der Metall- π -gebundene Cyclopentadienyl-Ring starke, charakteristische Banden, die bei Gegenwart einer Seitenkette verschwinden [14].

Alkyl-ferrocene entstehen auch bei der Kondensation von Ferrocen mit Formaldehyd bzw. Benzaldehyd in konz. Schwefelsäure [15] oder flüssigem Fluorwasserstoff [16]. *Rinehart* [17] konnte entgegen den früheren Auffassungen von *Nessmejanow* [15, 18] zeigen, daß bei der Formaldehyd-Kondensation des Ferrocens sym-Diferrocenyläthan gebildet wird. Es kann in flüssigem Fluorwasserstoff in 27 % Ausbeute in Form hochschmelzender gelber Kristalle erhalten werden. Analog führt die Umsetzung mit Benzaldehyd zu sym-Diferrocenyl-diphenyläthan, das auch bei der säurekatalysierten Zersetzung von Phenyl-ferrocenyl-carbinylazid in zwei stereoisomeren Formen neben Ferrocenalddehyd, Anilin, Benzoylferrocen und Phenyl-ferrocenyl-carbinol gebildet wird [21, 22]. Ebenso wie Formaldehyd und Benzaldehyd kondensiert auch der Ferrocenalddehyd selbst mit einem Molekül Ferrocen, wobei allerdings ein tiefblaues Diferrocenylmethinkation entsteht [19].

Diferrocenyl-quecksilber setzt sich nach *Nessmejanow* [20] mit Triphenylchlormethan in geringer Ausbeute zu Triphenylmethyl-ferrocen um. Es liegen bisher keine weiteren Untersuchungen vor, ob diese Umsetzung allgemeinere Bedeutung besitzt.

Eine wesentlich größere Bedeutung als diese direkten Substitutionsmethoden haben Verfahren erlangt, die durch sekundäre Reaktionen an bereits substituierten Derivaten in präparativ bequemer Weise mit höheren Ausbeuten zu definierten Alkyl-Verbindungen führen. So werden Ferrocen-carbonsäure-methylester bzw. Ferrocen - 1.1' - dicarbonsäure - dimethylester mit LiAlH_4 (Molverhältnis Ester: $\text{LiAlH}_4 = 1:6$) in ätherischer Lösung über die Alkohol-Stufe hinaus zu Methylferrocen [23] bzw. 1.1'-Dimethyl-ferrocen [24, 24a] reduziert. Methylferrocen ist ferner durch reduktive Spaltung von Ferrocenylmethyl-trimethyl-ammoniumjodid (III) mit

[14] Vgl. z. B. *A. N. Nessmejanow* et al., Ber. Akad. Wiss. UdSSR 125, 1037 (1959); *H. P. Fritz*, Chem. Ber. 92, 780 (1959); *M. Rosenblum* u. *R. B. Woodward*, J. Amer. chem. Soc. 80, 5443 (1958); *G. R. Knox* u. *P. L. Pauson*, J. chem. Soc. (London) 1958, 692; *A. N. Nessmejanow* et al., Ber. Akad. Wiss. UdSSR 117, 433 (1957); *K. L. Rinehart* et al., J. Amer. chem. Soc. 79, 3420 (1957).

[15] *A. N. Nessmejanow* u. *I. I. Kritskaja*, Nachr. Akad. Wiss., UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1956, 253; *A. N. Nessmejanow* et al., (Chem. Abstr. 50, 13886f. (1956)).

[16] *V. Weinmayr*, J. Amer. chem. Soc. 77, 3009 (1955).

[17] *K. L. Rinehart* et al., J. Amer. chem. Soc. 81, 3126 (1959); *K. L. Rinehart* et al., XVII. Internat. Kongress f. Reine u. Angew. Chemie 1959, Kurzreferate Bd. 1, 29; vgl. Angew. Chem. 72, 38 (1960).

[18] *A. N. Nessmejanow* et al., Ber. Akad. Wiss. UdSSR 117, 433 (1957).

[19] *C. Jutz*, Tetrahedron Letters 1959, Nr. 21, 1.

[20] *A. N. Nessmejanow*, *E. G. Perewalowa* et al., Ber. Akad. Wiss. UdSSR 119, 288 (1958).

[21] *A. Berger*, *J. Kleinberg* et al., Chem. and Ind. 1960, 204.

[22] *A. Berger*, *J. Kleinberg* et al., Chem. and Ind. 1960, 1245.

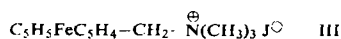
[23] *A. N. Nessmejanow* u. *E. G. Perewalowa*, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 121, 117 (1958).

[24] *A. N. Nessmejanow* u. *E. G. Perewalowa*, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 112, 439 (1957).

[24a] $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$ -Reduktionen vgl. *K. Schlögl*, et al., Mh. Chemie 92, 921 (1961).

[13] *M. Vogel*, *M. D. Rausch* et al., J. org. Chemistry 22, 1016 (1957).

Natriumamalgam in 94 % Ausbeute erhältlich (Fp 118 bis 119 °C).



Zur Darstellung der höheren Alkylderrocene hat sich vor allem die *Clemmensen*-Reduktion von Ketonen bewährt. So gehen Acetylferrocen und 1.1'-Diacetylferrocen bei Behandlung mit amalgamiertem Zink und Salzsäure in Äthylferrocen bzw. 1.1'-Diäthylferrocen über [13, 25, 26]. Ebenso lassen sich 1.1'-Dipropionylferrocen und 1.1'-Dibutyrylferrocen in 1.1'-Dipropylferrocen und 1.1'-Dibutylferrocen überführen [25]. Mit 1.1'-Didecyl-, 1.1'-Ditridecyl-, 1.1'-Dihexadecyl- und Hexadecylferrocen ließen sich erstmals auch länger-kettige Alkylderrocene durch *Clemmensen*-Reduktion der entsprechenden α -Keto-Verbindungen darstellen [13]. Benzylferrocen kann analog aus Benzoylferrocen erhalten werden [27, 28], wobei in geringen Mengen Phenylbenzoyl-diferrocenyl-methan [28] als Nebenprodukt gebildet wird. Letzteres entsteht hingegen als Hauptprodukt, wenn Benzoylferrocen in alkoholischer Lösung mit Zink, alkoholischer HCl und HgCl_2 behandelt wird [28]. In vorzüglichen Ausbeuten sind Benzylferrocen und 1.1'-Dibenzylferrocen auch durch Reduktion der entsprechenden Ketone mit Natrium in Äthanol [27] bzw. mit katalytisch aktiviertem Wasserstoff unter Druck [27] dargestellt worden. 1.1'-Diacetylferrocen läßt sich durch Druckhydrierung in 1.1'-Diäthylferrocen überführen. Als Katalysator haben sich Raney-Nickel [25] und PtO_2 [13] bewährt. Während sich länger-kettige Ferrocenyl-Ketone, wie 1.1'-Dicaprylylferrocen, mit H_2/PtO_2 nicht in Alkyl-Verbindungen umwandeln ließen [13], gehen 2-Acetyl-1.1'-dimethylferrocen [29], „cis“- und „trans“-3.3'-Diacetyl-1.1'-dimethylferrocen [30] leicht in die Äthyl-Verbindungen über.

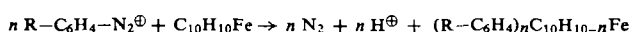
Interessante Substanzen entstehen auch bei der reduktiven Behandlung ringförmiger π -Komplex-Ketone. Beispielsweise ließ sich das auch durch katalytische Hydrierung von Di-indenyl-eisen zugängliche [31] Di-(tetrahydroindenyl)-eisen durch *Clemmensen*-Reduktion von Di-(α -keto-tetrahydroindenyl)-eisen [32] darstellen. Analog bildet sich aus 1.2-(α -Keto-trimethylen)-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl 1.2-(Trimethylen)-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl, das auch als Tetrahydropentalenyl-mangan-tricarbonyl bezeichnet werden kann [33, 34]. Das über drei Methylen-Gruppen verbrückte

1.1'-(Trimethylen)-ferrocen ist durch Hydrierung von 1.1'-(α -Keto-trimethylen)-ferrocen mittels PtO_2 darstellbar [35].

π -Komplexe mit anellierten gesättigten Ringen sind natürlich auch durch katalytische Hydrierung ungesättigter Derivate zugänglich. Außer der schon erwähnten Darstellung von Di-(tetrahydroindenyl)-eisen aus Di-indenyl-eisen [31] läßt sich so Dihydropentalenyl-mangan-tricarbonyl mit Wasserstoff und Raney-Nickel in Tetrahydropentalenyl-mangan-tricarbonyl überführen [33, 34]. Analog dazu sind die Ferrocen-Derivate Cyclopentylferrocen [16], unsymm.-Di-ferrocenyläthan [9], 1-(Dimethylaminomethyl)-2-äthylferrocen, 1-Äthylferrocen-2-carbonsäurenitril und 1-(Hydromethyl)-2-äthylferrocen [36] durch katalytische Hydrierung der entsprechenden Alkenyl-Verbindungen zugänglich geworden.

2. Aryl-Derivate

Aryl-Abkömmlinge sind bisher nur vom Ferrocen bekannt geworden. Nach



können diese präparativ durch Einwirkung von Diazoniumsalzen auf Ferrocen dargestellt werden. Im allgemeinen treten auch bei diesem Substitutionstyp, der von

R	n	Lit.
H	1	[37, 38, 42]
	2	[37, 38, 42]
	3	[38]
H	5	[40]
p-Cl	1	[37]
	2	[37]
m-Cl	1	[38]
	2	[38]
p-NO ₂	1	[37–40]
	2	[37, 39, 40]
m-NO ₂	1	[41]
o-NO ₂	1	[38]
p-CH ₃	1	[40]
o-CH ₃	1	[38]
p-C ₆ H ₅	3	[37]
o-COOH	2	[37]
	Mischg. 3,4	[37]
	1	[38]
p-OH	1	[37, 41]
p-OCH ₃	1	[38, 40]
	2	[38]
8-Carboxy-naphthyl-(1)	1	[37]
	3	[37]
p-SO ₃ H	1	[38]
p-O-C ₆ H ₅	1	[43]
m-O-C ₆ H ₅	2	[43]
p-COCH ₃	1	[42]

Tabelle 1. Aryl-Derivate des Ferrocens

[25] A. N. Nessmejanow u. N. A. Wolkenau, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 107, 262 (1956).

[26] F. S. Arimoto u. A. C. Haven, J. Amer. chem. Soc. 77, 6295 (1955).

[27] M. D. Rausch, M. Vogel et al., J. org. Chemistry 22, 903 (1957).

[28] N. Weliky u. E. S. Gould, J. Amer. chem. Soc. 79, 2742 (1957).

[29] K. L. Rinehart, K. L. Motz et al., J. Amer. chem. Soc. 79, 2749 (1957).

[30] K. L. Rinehart u. K. L. Motz, Chem. and Ind. 1957, 1150.

[31] E. O. Fischer u. D. Seus, Z. Naturforsch. 9b, 386 (1954).

[32] A. N. Nessmejanow, N. A. Wolkenau et al., Ber. Akad. Wiss. UdSSR 111, 362 (1956).

[33] T. H. Coffield, K. G. Ihrman et al., J. Amer. chem. Soc. 82, 1251 (1956).

[34] T. H. Coffield, K. G. Ihrman et al., J. Amer. chem. Soc. 82, 4209 (1960).

[35] K. Schlögl u. H. Seiler, Mh. Chemie 91, 79 (1960).

[36] D. Lednicher u. C. R. Hauser, J. org. Chemistry 24, 43 (1959).

[37] V. Weinmayr, J. Amer. chem. Soc. 77, 3012 (1955).

[38] G. D. Broadhead u. P. L. Pauson, J. chem. Soc. (London) 1955, 367.

[39] A. N. Nessmejanow et al., Ber. Akad. Wiss. UdSSR 97, 459 (1954).

[40] A. N. Nessmejanow et al., Ber. Akad. Wiss. UdSSR 99, 539 (1954).

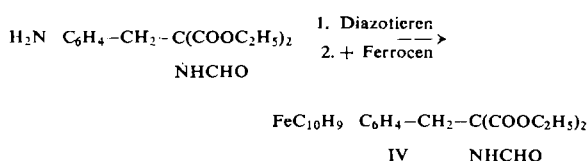
[41] A. N. Nessmejanow et al., Ber. Akad. Wiss. UdSSR 102, 535 (1955).

[42] M. Rosenblum, J. Amer. chem. Soc. 81, 4530 (1959).

[43] S. I. Goldberg, J. org. Chemistry 25, 482 (1960).

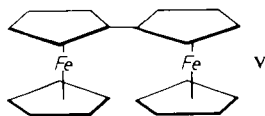
drei Arbeitsgruppen ausgearbeitet wurde [37–41], ein-, zwei- und mehrfach arylierte Derivate nebeneinander auf, die sich jedoch gut trennen lassen. Durch die Variationsmöglichkeiten der Diazoniumsalz-Komponente besitzt man eine ausbaufähige Methode zur Darstellung von Aryl-Ferrocenen. Präparativ läßt man dabei die wäßrige Diazoniumsalz-Lösung mit Lösungen des Ferrocens in verdünnter Schwefelsäure [37], Wasser-Äther-Mischungen [39–41] oder konzentrierter Essigsäure [38] reagieren. Die Reaktionsprodukte sind tiefgefärbte, kristalline, im allgemeinen luftstabile Substanzen. In Tabelle 1 sind die bisher erhaltenen Aryl-Derivate des Ferrocens zusammengestellt.

Bei den zwei- und mehrfachsubstituierten Verbindungen ($n = 2, 3, \dots$) handelt es sich immer um heteroannular arylierte Abkömmlinge. Eine interessante Anwendung dieses Verfahrens fand *Schlögl* [44] in der Darstellung des p-Ferrocenyl-benzylformaminomalonsäure-diäthylesters (IV), der eine wichtige Vorstufe der Aminosäure DL-p-Ferrocenyl-phenylalanin bildet (s. Kap. 12a).



Ähnliche Arylierungen mittels Diazoniumsalzen wurden bisher nur noch am Ruthenocen ausgeführt; allerdings scheint die Reindarstellung der Produkte in diesem Fall auf Schwierigkeiten zu stoßen [45].

Zur Klasse der Aryl-Ferrocene gehört auch das Diferrocenyl, in welchem das Ferrocen selbst als „Aryl“-Komponente fungiert. Die dunkelorange-farbene Substanz vom Fp 239–240 °C, deren Struktur (V) auf Grund der UV- und IR-Spektren [46] gesichert ist, wurde bei der Einwirkung von Tri-n-hexylsilylbromid auf das Metallierungsgemisch des Ferrocens als Nebenprodukt in geringer Menge erhalten [46, 47]. Bessere Ausbeuten lieferte die Umsetzung von Diferrocenyl-quecksilber mit



Palladium [48] oder feinverteiltem Silber [49]. Unter dem Einfluß des Metalles werden Ferrocenyl-Radikale gebildet, die zu Ferrocen und Diferrocenyl disproportionieren; dafür wurden besonders von *Rausch* [49] sichere Beweise erbracht. Diferrocenyl entsteht nach *Nessmejanow* und Mitarbeitern [50, 51] auch bei der Reaktion von Ferrocenyl-borsäure mit Silberoxyd oder

[44] *K. Schlögl*, *Mh. Chemie* 88, 601 (1957).

[45] *M. D. Rausch*, *E. O. Fischer* u. *H. Grubert*, *J. Amer. chem. Soc.* 82, 76 (1960).

[46] *S. I. Goldberg* u. *D. W. Mayo*, *Chem. and Ind.* 1959, 671.

[47] *S. I. Goldberg*, *D. W. Mayo* et al., *J. org. Chemistry* 24, 824 (1959).

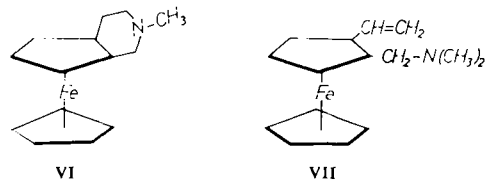
[48] *O. A. Nessmejanow* u. *E. G. Perewalowa*, *Ber. Akad. Wiss. UdSSR* 126, 1007 (1959).

[49] *M. D. Rausch*, *J. Amer. chem. Soc.* 82, 2080 (1960).

fettsauren Kupfersalzen, wie Kupferacetat oder -propionat, oder nach *Shechter* und *Helling* [75] bei der Behandlung von Ferrocenyl-magnesiumbromid mit CoCl_2 . Die präparativ ergiebigste Methode wird jedoch von *Rausch* angegeben. Danach kann Diferrocenyl durch *Ullmann*-Biaryl-Kupplung von Jodferrocen mittels aktivierter Kupferbronze in fast quantitativer Ausbeute gewonnen werden [49, 49a].

3. Alkylen-Derivate

Vinylferrocen, der einfachste Vertreter dieser Verbindungskategorie, wurde erstmalig von *Arimoto* und *Haven* durch thermische Wasserabspaltung aus (α -Hydroxyäthyl)-ferrocen dargestellt. Wesentlich besser sind die Ausbeuten bei der Pyrolyse des entsprechenden Esters, (α -Acetoxyäthyl)-ferrocen [26, 51a]. Eine weitere Darstellungsmöglichkeit besteht in der Behandlung von β -Trimethylammoniumäthyl-ferrocen-jodid (vgl. Kap. 12b) mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak, das dabei unter β -Eliminierung leicht in Vinylferrocen übergeht [52, 53]. Ein Abkömmling des Vinylferrocens entsteht ebenfalls durch eine Eliminierungsreaktion auf interessante Weise. β -Aminoäthyl-ferrocen wandelt sich bei Behandlung mit Formaldehyd-Ameisensäure in einer anomalen *Leuckart-Eschweiler-Clarke*-Reaktion in eine Ringverbindung (VI) um [53, 54, 62], deren quartäres Ammoniumjodid mit starkem Alkali 1-Dimethylamino-methyl-2-vinyl-ferrocen (VII) bildet [62]. Diese Reaktion beansprucht wegen der dadurch ermöglichten Zugänglichkeit von 1,2-substituiertem Ferrocen erhebliches Interesse.



Vinylferrocen läßt sich mit verschiedenen Katalysatoren polymerisieren [26] (vgl. Kap. 16) und überrascht durch seine große Proton-Additionsfreudigkeit, die sich in der leichten Entstehung von α -Azidoäthyl-ferrocen und α -Acetoxyäthyl-ferrocen bei der Einwirkung von Stickstoffwasserstoffsäure bzw. Essigsäure in Benzol-Lösung ausdrückt [55]. Intermediär bildet sich wohl das ener-

[49a] Vgl. auch *E. G. Perewalowa* et al., *Ber. Akad. Wiss. UdSSR* 132, 1093 (1960).

[50] *A. N. Nessmejanow*, *W. A. SSasonowa* et al., *Ber. Akad. Wiss. UdSSR* 126, 1004 (1959).

[51] *A. N. Nessmejanow*, *A. W. SSasonowa* et al., *Chem. Ber.* 93, 2717 (1960).

[51a] Anm. b. d. Korrr.: Eine schonendere Dehydratisierungsmethode wurde von *K. Schlögl*, *Naturwissenschaften* 48, 376 (1961), *Mh. Chemie* 92, 219 (1961), angegeben.

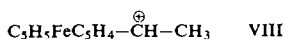
[52] *C. R. Hauser*, *J. K. Lindsay* et al., *J. org. Chemistry* 23, 358 (1958).

[53] *D. Lednicer*, *J. K. Lindsay* et al., *J. org. Chemistry* 23, 653 (1958).

[54] *J. M. Osgerby* u. *P. L. Pauson*, *Chem. and Ind.* 1958, 196.

[55] *C. R. Hauser*, *J. K. Lindsay* et al., *J. org. Chemistry* 22, 717 (1957).

getisch sehr bevorzugte Carboniumion VIII, das auch bei einer Reihe anderer Reaktionen eine entscheidende Rolle spielt [56–59, 62].

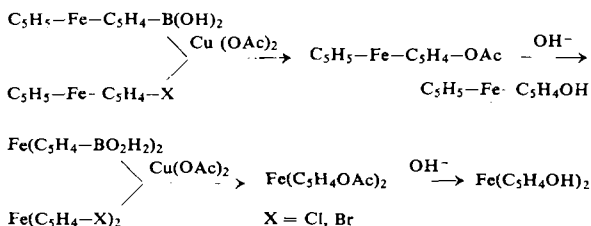


Einer thermischen Wasserabspaltung können auch α,α -Diferrocenyl-äthanol und 1.1'-Di-(α -hydroxy- α -methyl)-propylferrocen unterworfen werden. Man erhält α,α -Diferrocenyl-äthylen [9] bzw. 1.1'-Di-[buten(2)-yl(2)]-ferrocen [60]. Analog sind auch Alkylen-Derivate des Methyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyls zugänglich. Bei 200 °C kann aus [(α -Hydroxy- α -methyl)-äthyl]-methylcyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl, [(α -Hydroxy- α -phenyl)-äthyl]-methylcyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl und [(α -Hydroxy- α -methyl)-propyl]-methylcyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl Wasser abgespalten werden, wobei sich Propenyl(2)-methylcyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl, α -Styryl-methylcyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl und [Buten(2)-yl(2)]-methylcyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl bilden [61].

Daneben kennt man in der Ferrocen-Chemie noch die bemerkenswerte Selbstalkenylierung des Ferrocens in flüssigem HF bei 100 °C, bei der kristallines Cyclopentenyl-ferrocen [16] gebildet wird. Hierbei überrascht vor allem die enorme Stabilität des Alkenyls, zumal andere Olefine unter ähnlichen Bedingungen fluoriert und polymerisiert werden.

4. Hydroxy-Derivate und Alkohole

Die phenol-analogen Verbindungen Hydroxyferrocen und 1.1'-Dihydroxy-ferrocen erhielten *Nessmejanow* und Mitarbeiter [50, 51, 63] in guten Ausbeuten durch alkalische Verseifung ihrer Essigsäureester. Die Ausgangsprodukte Ferrocenylacetat und Ferrocenyl-1.1'-diacetat sind ihrerseits aus Ferrocenyl-borsäure bzw. Ferrocenyl-1.1'-diborsäure oder mono- bzw. disubstituierten Halogenferrocenen und Kupferacetat zugänglich [50, 51].



Das in Form gelber Kristalle vom Fp 166 bis 170 °C anfallende Hydroxyferrocen ist im Gegensatz zu den meisten Ferrocen-Abkömmlingen luftempfindlich und kann nur unter reinem Stickstoff aufbewahrt werden. Es löst sich wie Phenol leicht in wäßrigen Alkalien und läßt sich aus diesen

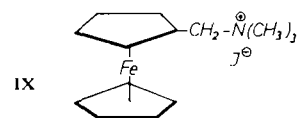
- [56] G. R. Buell, E. McEwen et al., *Tetrahedron Letters* 1959, Nr. 5, 16.
 [57] J. H. Richards, Abstracts of Papers, 135th Mect. Amer. chem. Soc., Boston 1959, S. 87.
 [58] J. H. Richards, XVII. Internat. Kongreß f. Reine u. Angew. Chemie, Kurzreferate Bd. 1, 31.
 [59] J. H. Richards u. E. A. Hill, *J. Amer. chem. Soc.* 81, 3484 (1959).
 [60] R. Riemschneider u. D. Helm, *Chem. Ber.* 89, 155 (1956).
 [61] R. Riemschneider u. H. G. Kassahn, *Chem. Ber.* 92, 3208 (1959).
 [62] D. S. Trifan u. R. Bacskai, *Tetrahedron Letters* 1960, Nr. 13, 1.
 [63] A. N. Nessmejanow, W. A. SSasonowa et al., *Tetrahedron Letters* 1959, No. 17, 13.

Lösungen mit CO₂ wieder ausfällen. Wie aus den Dissoziationskonstanten hervorgeht [50, 51], ist Hydroxyferrocen ($K = 6,9 \cdot 10^{-11}$) eine schwächere Säure als Phenol ($K = 1,2 \cdot 10^{-10}$). Das zweifach substituierte 1.1'-Dihydroxyferrocen ist ähnlich wie das durch Verseifung von 1.1'-Di-benzoyloxy-3.3'-dimethyl-ferrocen erhaltene 1.1'-Dihydroxy-3.3'-dimethyl-ferrocen [64] sehr instabil und nur kurze Zeit haltbar. Bei der Luftoxydation entsteht unter Metallabspaltung das Dimer des Cyclopentadienons [50, 51].

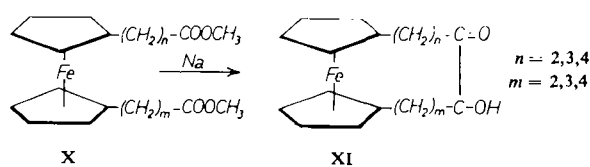
Hydroxyferrocen und 1.1'-Dihydroxy-ferrocen bilden luftstabile Methyläther (s. Kapitel 5). Mit Benzoylchlorid oder Benzolsulfochlorid lassen sich nach *Schotten-Baumann* die mono- oder disubstituierten Benzoessäure- bzw. Sulfonsäureester darstellen [50, 51, 63].

Die Esterspaltung des Ferrocenyl-acetats ist auch mit Phenylmagnesiumbromid möglich, wobei nach der Hydrolyse neben Diphenyl-methyl-carbinol ebenfalls Hydroxyferrocen isoliert werden kann [50, 51, 63].

Außer den Hydroxy-Derivaten mit direkter Ring-Sauerstoff-Bindung sind π -Komplexe mit alkoholischer Funktion in der Seitenkette bekannt. Zu ihrer Darstellung haben sich Reduktionen von Carbonsäuren, Estern, Aldehyden und Ketonen mit komplexen Hydriden sowie Grignardierungen von Keto-Gruppen bewährt. β -Ferrocenyl-äthanol [53, 65], γ -Ferrocenyl-allyl-alkohol und γ -Ferrocenyl-propanol-(1) [44] sind in guten Ausbeuten durch LiAlH₄-Reduktion aus Ferrocenyl-essigsäure, Ferrocenyl-acrylsäure bzw. β -Ferrocenyl-propionsäure dargestellt worden. Ferrocencarbonsäuremethylester und Ferrocen-1.1'-dicarbonsäure-dimethylester reagieren in ätherischer Lösung mit LiAlH₄ im Molverhältnis Ester:LiAlH₄ = 1:3 unter Bildung von Hydroxymethyl-ferrocen [44, 24] bzw. 1.1'-Di-hydroxymethyl-ferrocen [24] (vgl. hingegen die in Kap. 1 erwähnte Methyl- und 1.1'-Dimethylferrocen-Bildung). Hydroxymethyl-ferrocen entsteht auch bei der Einwirkung von LiAlH₄ in Äther [44, 66] (90 % Ausbeute) oder NaBH₄ in Methanol [67] (85 % Ausbeute) auf Ferrocen-aldehyd. Zum gleichen Produkt führt ferner die alkalische Verseifung von Ferrocenylmethyl-trimethylammoniumjodid (IX) in vorzüglicher Ausbeute [70, 72].



Im Zusammenhang mit den Esterreduktionen seien die Acyloin-Kondensationen erwähnt, die *Schlögl* und *Seiler* [35] durch Umsetzung von feinverteiltem Natrium mit längerkettigen ω -Ferrocenyl-1.1'-dicarbonsäuredimethylestern (X) gelangen.



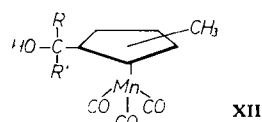
- [64] R. E. Benson u. R. V. Lindsay, *J. Amer. chem. Soc.* 79, 5471 (1957).
 [65] K. L. Rinehart, R. J. Curby et al., *J. Amer. chem. Soc.* 79, 3420 (1957).
 [66] P. J. Graham et al., *J. Amer. chem. Soc.* 79, 3416 (1957).
 [67] G. D. Broadhead, J. M. Osgerby u. P. L. Pauson, *J. chem. Soc. (London)* 1958, 650.

Dabei bilden sich verbrückte Ferrocen-Derivate. Aus ω -Ferrocenyl-1.1'-dipropion-, -butter- und -valeriansäure-dimethylester ($n=m=2,3,4$) wurden so Ring-Acyloine der Gliederzahl 9, 11 und 13 (unter Einbeziehung des zentralen Eisens) und bei Verwendung des unsymmetrischen ω -Ferrocenyl-1-buttersäure-1'-valeriansäure-dimethylesters ($n=3, m=4$) der Gliederzahl 12 erhalten.

Erwartungsgemäß lassen sich auch π -Komplex-Ketone mit Hydriden zu sekundären Alkoholen reduzieren. So werden Acetylferrocen und 1.1'-Diacetyl-ferrocen mit LiAlH_4 in α -Hydroxyäthyl-ferrocen [26] bzw. 1.1'-Di- α -hydroxyäthyl-ferrocen [66] umgewandelt. Analog geht Acetylcyclopentadienyl-vanadintetracarbonyl mit LiBH_4 in das relativ instabile α -Hydroxyäthyl-cyclopentadienyl-vanadin-tetracarbonyl über, das durch Veresterung mit Acetanhydrid das stabilere α -Acetoxyäthyl-cyclopentadienyl-vanadin-tetracarbonyl bildet [68]. 1.1'-Dibenzoyl-ferrocen und Benzoylruthenocen lassen sich analog in α -Hydroxybenzyl-ferrocen [28,30], 1.1'-Di- α -hydroxybenzyl-ferrocen [30] bzw. α -Hydroxybenzyl-ruthenocen [69] überführen.

α -Hydroxyäthyl-ferrocen entsteht auch aus Methylmagnesiumjodid und Ferrocenaldehyd [70]. Die Grignardierung von Keto-Verbindungen zu tertiären Alkoholen läßt sich gleichfalls auf π -Komplex-Ketone übertragen. So konnten durch Reaktion von 1.1'-Diacetyl-ferrocen und 1.1'-Dibenzoyl-ferrocen mit Methylmagnesiumjodid, Äthyl-magnesiumbromid und Phenyl-magnesiumbromid und Phenyl-magnesiumjodid die tertiären Alkohole 1.1'-Di-(α -hydroxy-isopropyl)-ferrocen, 1.1'-Di-(α -hydroxy-isobutyl)-ferrocen und 1.1'-Di-(hydroxy-diphenylmethyl)-ferrocen dargestellt werden. Bei der mittleren Verbindung waren die erwartungsgemäß auftretenden Stereoisomeren voneinander trennbar [60]. α,α -Diferrocenyl-äthanol ist aus Methylmagnesiumjodid und Diferrocenylketon erhalten worden [9].

Ähnliche Reaktionsmöglichkeiten sind auch in der Cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl-Chemie bekannt. So setzt sich Benzoylcyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl mit Phenylmagnesiumbromid zu (Hydroxy-diphenylmethyl)-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl um, das in konz. Schwefelsäure Halochromie zeigt [68,71]. Riemschneider und Mitarbeiter [61] erhielten weiterhin aus Acetyl- bzw. Benzoylmethylcyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl und CH_3MgJ , $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ bzw. $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ die Carbinole XIIa bis d.



- a: $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$ c: $\text{R} = \text{CH}_3, \text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$
b: $\text{R} = \text{CH}_3, \text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$ d: $\text{R} = \text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$

Der als Alternativmöglichkeit bestehende Angriff der Grignard-Reagentien an den drei CO-Liganden tritt also nicht in Erscheinung.

[68] K. Plesske, Diss., Univ. München 1960.

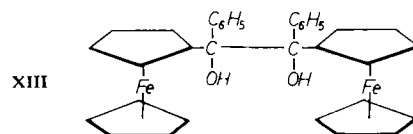
[69] D. E. Bublitz, J. Kleinberg et al., Chem. and Ind. 1960, 936.

[70] C. R. Hauser u. J. K. Lindsay, J. org. Chemistry 22, 906 (1957).

[71] E. O. Fischer u. K. Plesske, Chem. Ber. 91, 2719 (1958).

[72] J. K. Lindsay u. C. R. Hauser, J. org. Chemistry 22, 355 (1957).

Als einziger ferrocenhaltiger mehrwertiger Alkohol ist bisher das sym-Diferrocenyl-diphenyl-äthandiol¹ (XIII) durch



gleichzeitige Umsetzung von Benzoylferrocen mit Methylmagnesiumbromid und wasserfreiem Cobaltchlorid erhalten worden [28].

5. Äther

Methoxy-ferrocen und 1.1'-Dimethoxyferrocen sind am besten durch Umsetzung von Ferrocenylacetat bzw. Ferrocenyl-1.1'-diacetat mit Dimethylsulfat darstellbar [50,51,73]. Beide Verbindungen sind im Gegensatz zu den Hydroxy-Derivaten luftbeständig. Der durch direkte Umsetzung von Hydroxyferrocen mit Allylbromid entstehende Ferrocenyl-allyläther ließ sich überraschenderweise nicht der Claisen-Umlagerung unterwerfen [50,51].

Nessmejanow und Mitarbeiter [50,51] erhielten O-Ferrocenyl-glykolsäure und O,O'-[Ferrocenyl-(1.1')]-diglykolsäure aus Hydroxy-ferrocen bzw. 1.1'-Dihydroxy-ferrocen und Chloressigsäure in alkalischem Medium. 1.1'-Dihydroxy-3.3'-dimethylferrocen liefert analog O,O'-[3.3'-Dimethylferrocenyl-(1.1')]-diglykolsäure [64].

Ätherbildung tritt auch bei der Einwirkung von PBr_3 auf Hydroxymethyl-ferrocen ein, dabei entsteht Di-(ferrocenylmethyl)-äther. Dieser bildet sich bei Verwendung des reaktiveren PCl_3 nur noch in kleinen Mengen neben dem normalen Chlorierungsprodukt, Chlormethyl-ferrocen [44].

α -Hydroxybenzyl-ferrocen und Diferrocenyl-phenyl-carbinol lassen sich schon durch Umsetzung mit Methanol in die entsprechenden Äther überführen [28]. Die hohe Reaktivität der Hydroxyl-Gruppe des α -Hydroxybenzyl-ferrocens zeigt sich auch in der Meerwein-Ponndorf-Reduktion von Benzoylferrocen. Das primär gebildete α -Hydroxybenzyl-ferrocen reagiert mit dem überschüssigen Isopropylalkohol sofort zu α -Isopropoxybenzyl-ferrocen weiter [28]. 1.1'-Dibenzoylferrocen verhält sich analog [60]. Bei diesen Ätherbildungen treten im Übergangszustand wieder α -Ferrocenyl-Carboniumionen auf (vgl. Kap. 3) [73a].

Anisol-chrom-tricarbonyl ist durch Behandlung von Chlorbenzol-chrom-tricarbonyl mit NaOCH_3 erhältlich [139].

6. Halogen-Verbindungen

Eine direkte Halogenierung der Ferrocenringe ist bisher nicht gelungen. Bei Halogenierungsversuchen mit elementarem Jod, Brom oder Chlor bilden sich unter bestimmten Bedingungen tiefgefärbte Ferrocen-Halogen-Addukte, z. B. im Falle des Jods $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Fe}\cdot\text{J}_{20}$ und $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Fe}\cdot\text{J}_6$, denen mit Reduktionsmitteln das Halogen unter Rückbildung des unveränderten Ferrocens wieder entzogen werden kann [60,74]. Unter schärferen Be-

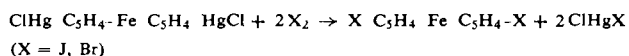
[73] A. N. Nessmejanow, W. A. SSasonowa et al., Ber. Akad. Wiss. UdSSR 129, 1060 (1959).

[73a] Anm. b. d. Korr.: Äther des Hydroxymethyl-ferrocens lassen sich mit metallischem Lithium zu Ferrocenyl-methyl-lithium spalten (A. N. Nessmejanow, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 133, 1105 1960)).

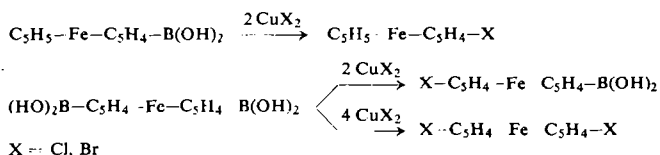
[74] A. N. Nessmejanow, E. G. Perewalowa et al., Ber. Akad. Wiss. UdSSR 100, 1099 (1955).

dingungen wird der Komplex über die Stufe des Ferricinium-Kations zu halogenierten Cyclopentanen abgebaut.

Präparativ gangbare Wege zu Halogen-Derivaten des Ferrocens (nur von diesem sind solche Derivate bisher bekannt), sind erst durch Ligandenaustauschreaktionen erschlossen worden. In Xylol oder Chloroform setzen sich die Chlorquecksilber(II)-ferrocene nämlich mit elementarem Jod oder Brom gemäß



zu einfach bzw. zweifach substituierten Jod- oder Bromferrocenen um, die als stabile, gelbe bis gelborangefarbene Festsubstanzen isoliert werden können [74]. Die Ausbeute an Jodferrocen beträgt 64 %, während 1.1'-Dijodferrocen, Bromferrocen und 1.1'-Dibromferrocen in relativ kleinen Ausbeuten anfallen. Durch Umsetzung der aus 1-Halogenferrocenyl-1'-borsäuren und HgCl_2 entstehenden (vgl. Kap. 14d) [50, 51] Verbindungen 1-Chlor-1'-[chlorquecksilber(II)]-ferrocen bzw. 1-Brom-1'-[chlorquecksilber(II)]-ferrocen mit Jod sind 1-Chlor-1'-jodferrocen und 1-Brom-1'-jodferrocen als gemischte Dihalogen-Ferrocene erhalten worden [50, 51]. Ein zweites Verfahren besteht in der Umsetzung der Ferrocenylborsäure-Derivate mit Kupferhalogeniden in wäßriger Lösung.



Hier liegen die Ausbeuten weitaus günstiger [50, 51]. Bei Einwirkung kleiner Mengen CuX_2 auf Ferrocenyl-1.1'-diborsäure wird nur eine $\text{B}(\text{OH})_2$ -Gruppe gegen Halogen ausgetauscht, und man gelangt zu 1-Halogenferrocenyl-1'-borsäuren, die für Weiterreaktionen von Interesse sind. In Tabelle 2 sind die bisher dargestellten Halogen-ferrocene zusammengestellt.

Halogen-Derivat	Aussehen	Fp [°C]	Lit.
Chlor-ferrocen	gelbe Krist.	59–60	[50, 51]
Brom-ferrocen	gellgelbe Krist.	32–33	[74]
Jod-ferrocen	gelborange Krist.	44–45	[74]
1.1'-Dichlor-ferrocen	gelbe Kristalle	75–77	[50, 51]
1.1'-Dibrom-ferrocen	gelbe Kristalle	50–51	[50, 51, 74]
1.1'-Dijod-ferrocen	rotbraune Flüss. $n_D^{20} = 1,682$; $d_4^{20} = 2,286 \text{ g/cm}^3$	—	[74]
1-Chlor-1'-jod-ferrocen	—	42–44	[50, 51]
1-Brom-1'-jod-ferrocen	—	28–30	[50, 51]

Tabelle 2. Halogen-ferrocene

Recht interessant sind die Reaktionen einiger dieser Verbindungen. Während nucleophile Austauschreaktionen mit KOH oder CH_3COOK nicht gelingen, setzen sich Brom- und Chlorferrocene mit $\text{Cu}(\text{II})$ -acetat zu Ferrocenylacetat bzw. Ferrocenyl-1.1'-diacetat (vgl. Kap. 4) [50, 51] um. Grignardierungen gelangen nach anfänglichen Mißerfolgen [74] erst in jüngster Zeit [75] (vgl. Kap. 14f). Jodferrocen hat

[75] H. Shechter u. J. F. Helling, J. org. Chemistry 26, 1034 (1961).

weiter für die Ullmann-Reaktion Bedeutung bekommen, durch die Diferrocenyl nun auch in größeren Mengen zugänglich geworden ist [49] (vgl. Kap. 2).

7. Pseudohalogen-Verbindungen

Pseudohalogen-Abkömmlinge, in denen eine oder zwei Ringpositionen durch CN oder SCN ersetzt sind, sind bisher ebenfalls nur vom Ferrocen bekannt. Ferrocen-carbonsäurenitril $\text{C}_5\text{H}_5-\text{Fe}-\text{C}_5\text{H}_4-\text{CN}$ läßt sich nach verschiedenen Methoden darstellen. Die Friedel-Crafts-Umsetzung von Bromcyan mit Ferrocen in Gegenwart von AlCl_3 führt nur zu geringen Spuren der Verbindung [67]. Wesentlich bessere Ergebnisse erzielten Nessmejanow, Perewalowa und Mitarbeiter [76] durch direkte Cyanierung des Ferricinium-Kations mit KCN oder besser flüssiger Blausäure. Setzt man etwa Ferricinium-tetrabromoferrat (III) $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]^+\text{FeBr}_4^-$ in wäßrig-alkalischer Lösung mit Kaliumcyanid um, so entsteht direkt, allerdings in nur 3-proz. Ausbeute, Ferrocen-carbonsäurenitril. Eine Ausbeute von 86 % kann jedoch erzielt werden, wenn man flüssiges HCN in Tetrahydrofuran mit einem Gemisch von Ferrocen und wasserfreiem FeCl_3 (intermediäre Ferriciniumsalz-Bildung) reagieren läßt. Das Produkt fällt in Form stabiler Kristalle vom Fp 107–108 °C an, die sich chromatographisch reinigen lassen. Diese Reaktion stellt zugleich die erste Substitution am Ferricinium-Kation dar, das sich bisher allen elektrophilen Angriffen gegenüber inert verhielt.

Mittels dieser Arbeitstechnik können auch Methylferrocen, Äthylferrocen, Chlorferrocen und Ferrocen-carbonsäurenitril unter Zweitsubstitution cyaniert werden. Interessanterweise tritt im Falle der alkyl-substituierten Ferrocene der CN-Rest in den gleichen Ring ein, während beim Chlorferrocen und Ferrocen-carbonsäurenitril heteroannular substituierte Derivate auftreten.

Ferrocen-carbonsäurenitril läßt sich ferner in guter Ausbeute darstellen, wenn man Chlor- oder Bromferrocen einer nucleophilen Austauschreaktion mit Kupfer(I)-cyanid unterwirft [50, 51]. Zum gleichen Produkt kommt man auch durch Wasserabspaltung aus dem durch Umsetzung von Ferrocen-aldehyd mit Hydroxylamin leicht zugänglichen Ferrocen-aldoxim. Die Dehydratisierung ist mit Acetanhydrid/ P_2O_5 [66], Acetanhydrid, PCl_5 , N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid oder Raney-Nickel [67] möglich. Nach Nessmejanow und Reutow [77] lassen sich auch aus Ferrocen-1.1'-dicarboxamid und Ferrocen-carboxamid mit Acetanhydrid Wasserabspaltungen erreichen, die zu Ferrocen-1.1'-dicarbonsäure-dinitril bzw. Ferrocen-carbonsäure-nitril führen. Ferrocenyl-acetonitril $\text{C}_5\text{H}_5-\text{Fe}-\text{C}_5\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CN}$ bildet sich bei der Einwirkung von KCN auf Ferrocenyl-methyl-trimethylammoniumjodid (IX) [53, 54, 78]. Analog kann aus (1-Vinyl-ferrocenyl-2-methyl)-trimethylammoniumjodid 1-Vinyl-ferrocenyl-2-acetonitril dargestellt werden [36].

[76] A. N. Nessmejanow, E. G. Perewalowa et al., Chem. Ber. 93, 2729 (1960).

[77] A. N. Nessmejanow u. O. A. Reutow, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 120, 1267 (1958).

[78] J. M. Osgerby u. P. L. Pauson, J. chem. Soc. (London) 1958, 656.

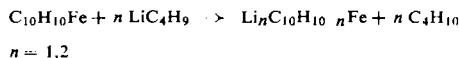
Rhodano-ferrocen NCS $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{Fe}$ bildet sich vermutlich als Zwischenprodukt bei der Reaktion zwischen Diferrocenylquecksilber und Dirhodan [20]. In Substanz konnte es bisher nicht dargestellt werden.

8. Carbonsäuren und Carbonsäure-Derivate

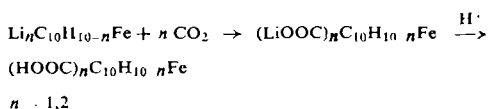
a) Carbonsäuren

π -Komplex-Carbonsäuren mit direkt am Ring befindlicher Carboxyl-Funktion sind bisher vom Ferrocen, Ruthenocen, Osmocen, Cobalticinium-Kation, Cyclopentadienyl-mangantricarboxyl und Dibenzolchrom bekannt geworden. Sie können prinzipiell durch Metallierung und anschließende Carboxylierung, durch Oxydation von Acetyl- und Methyl-Derivaten oder durch Verseifung von Nitrilen und Carboxamiden dargestellt werden.

Benkeser und Mitarbeiter [79] und unabhängig von ihnen Nessmejanow, Perewalowa und Mitarbeiter [39] entdeckten in der Metallierbarkeit des Ferrocens mittels Lithiumbutyl gemäß



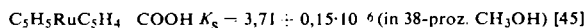
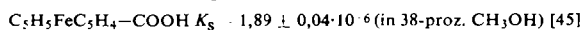
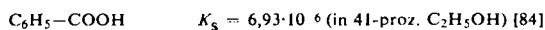
ein neuartiges Substitutionsprinzip der Metall- π -Komplexe, das sich in der Folge auch auf Ruthenocen, Osmocen [45] und Dibenzolchrom [80] übertragen ließ. Als Metallierungsmittel haben sich außer Lithiumbutyl [39, 45, 47, 79, 81, 82] Natriumphenyl [24, 47] und Natriumamyl [80, 83] bewährt, die mit den Komplexen in inerten Lösungsmitteln umgesetzt werden. Die Reaktionslösungen lassen sich ohne Isolierung der entstehenden Alkali-Derivate (vgl. Kap. 14b) mit CO_2 umsetzen. Nach dem Ansäuern erhält man die Carbonsäuren.



Bei der Lithiumbutyl-Metallierung von Ferrocen, Ruthenocen und Osmocen besteht die Möglichkeit der Einfach- und der heteroannularen Zweifachsubstitution, so daß Mono- und Dicarbonsäuren immer nebeneinander auftreten. Die Ferrocen- und Ruthenocen-carbonsäuren lassen sich auf Grund ihrer Löslichkeitseigenschaften gut voneinander trennen, bei den Osmocen-Derivaten war die Trennung bisher noch nicht möglich. Nach dem ursprünglich von Benkeser [79] angegebenen Verfahren der Ferrocen-Metallierung mit LiC_4H_9 in Äther und anschließender Carboxylierung, bei dem Ferrocen-carbonsäure in 4,5 % und Ferrocen-1.1'-dicarbonsäure in nur 1,6 % Ausbeute entstanden, hat die Arbeitsweise von Mayo [82] wesentliche Ausbeuteverbesserungen gebracht. Ferrocencarbonsäure und Ferrocen-1.1'-dicarbonsäure sind gelbe, stabile Verbindungen vom Fp 225–230 °C bzw. 250 °C. Ebenfalls gut kristallisierte und luftbeständige Substanzen sind Ruthenocencarbonsäure und Ruthenocen-

1.1'-dicarbonsäure, die durch Einwirkung von LiC_4H_9 auf Ruthenocen in Äther oder Äther-Tetrahydrofuran-Mischung und nachfolgende Carboxylierung gewonnen werden können [45]. Das Carbonsäuregemisch, das bei der analogen Reaktion des Osmocens entsteht, setzt sich nach den Analysen zu etwa gleichen Teilen aus Osmocencarbonsäure und Osmocen-1.1'-dicarbonsäure zusammen [45].

Beim Vergleich der Dissoziationskonstanten von Benzoesäure, Ferrocencarbonsäure und Ruthenocen-carbonsäure ergeben sich interessante Abstufungen. Ferrocencarbonsäure und Ruthenocencarbonsäure sind in alkoholischer Lösung



schwächere Säuren als Benzoesäure. Die etwas größere Acidität der Ruthenocencarbonsäure gegenüber der Ferrocencarbonsäure dürfte wohl durch die ansteigende Metall-Ring-Bindungsfestigkeit in der Reihe Ferrocen-Ruthenocen-Osmocen zu erklären sein. Die daraus zu folgernde abnehmende π -Elektronendichte in den Ringen bedingt in der gleichen Reihenfolge durch mesomere und induktive Effekte die wachsende Säurestärke der Carbonsäuren.

Interessanterweise treten bei den Umsetzungen des Ferrocens mit Natriumphenyl [24] oder Natriumamyl [83] nur Zweifachmetallierungen auf, so daß sich nach diesen Verfahren ausschließlich Ferrocen-1.1-dicarbonsäure gewinnen läßt. Die Ausbeuten liegen mit 42 und 68 % recht günstig. Mit Natriumamyl und anschließender Carboxylierung ließ sich auch 1.1'-Dimethyl-ferrocen in eine 1.1'-Dimethyl-ferrocencarbonsäure bisher ungeklärter Konstitution überführen [83].

Überraschende Resultate lieferten Untersuchungen von E. O. Fischer und H. Brunner [80] über Metallierung und Carboxylierung des Dibenzolchroms. Diese lange Zeit für weitgehend inaktiv gehaltene [68, 85] Verbindung läßt sich mit Natriumamyl in Alkanen metallieren und durch Umsetzung mit CO_2 und Veresterung mit Dimethylsulfat in ein Gemisch von mono-, di- und mehrfach-substituierten Dibenzolchrom-carbonsäuremethylestern überführen. Der bisher aus dem Reaktionsgemisch abgetrennte Dibenzolchrom-dicarbonsäure-dimethylester besteht aus einem äußerst schwierig aufzutrennenden Gemisch homoannular disubstituierter Isomere, wie gaschromatographisch bewiesen werden konnte [86]. In diesem Gemisch überwiegt die m-Verbindung. Damit bietet sich bei $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ein grundsätzlich anderes Bild als bei den Dicyclopentadienylen des Fe, Ru und Os, bei denen neben den Monocarbonsäuren ausschließlich die heteroannular disubstituierten Dicarbonsäuren entstehen. An den Sechsringen des Dibenzolchroms ist offenbar die homoannulare Zweit-Substitution außerordentlich bevorzugt; außerdem sind Anzeichen für drei- und mehrfach carboxylierte Derivate vorhanden, die bei den Fünfring-Verbindungen bisher nie beobachtet wurden.

Ferrocen-carbonsäure und Ferrocen-1.1'-dicarbonsäure bilden sich im übrigen erwartungsgemäß auch bei der Einwirkung von CO_2 auf die Grignard-Verbindungen des Ferrocens [75].

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von π -Komplex-Carboxyl-Verbindungen bietet die Oxydation der im allgemeinen leicht zugänglichen Acetyl-Derivate mit Hypohalogeniten oder Jod in Pyridin. Die Methode

[79] R. A. Benkeser, D. Goggin u. G. Schroll, J. Amer. chem. Soc. 76, 4025 (1954).

[80] E. O. Fischer u. H. Brunner, Z. Naturforsch. 16b, 406 (1961).

[81] M. D. Rausch, M. Vogel et al., J. org. Chemistry 22, 900 (1957).

[82] D. W. Mayo, P. Shaw et al., Chem. and Ind. 1957, 1388.

[83] A. N. Nessmejanow, E. G. Perewalowa et al., Ber. Akad. Wiss. UdSSR 120, 1263 (1958).

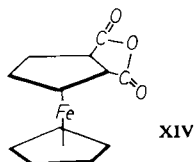
[84] W. Fröhlich, Diss., Univ. München 1960.

[85] E. O. Fischer u. H. P. Fritz, Z. Naturforsch. 12b, 67 (1957).

[86] E. O. Fischer u. H. Brunner, unveröffentl.

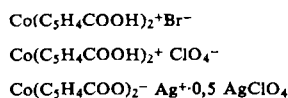
wurde schon von *Woodward* [4] zur Darstellung der Ferrocen-1.1'-dicarbonsäure durch Hypojodit-Oxydation von 1.1'-Diacetyl-ferrocen verwendet. Ebenso kann Acetylferrocen mit Jod in Pyridin-Lösung in 50 % Ausbeute in Ferrocencarbonsäure überführt werden [16, 87, 29].

Richards und *Curphey* [88] konnten mit Hilfe dieser Reaktion einen eleganten Strukturbeweis für das bei der Acetylierung von Ferrocen in geringen Mengen entstehende 1.2-Diacetyl-ferrocen führen. Sie oxydierten die Verbindung mit NaOCl zur Ferrocen-1.2-dicarbonsäure; Wasserabspaltung mit N.N'-Dicyclohexylcarbodiimid ergab das Anhydrid XIV.

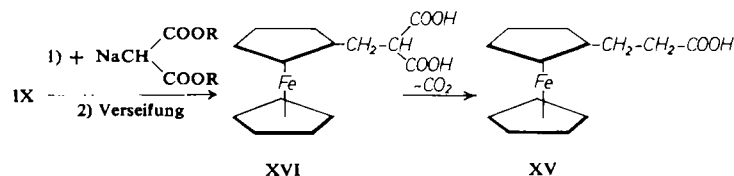


Durch Jod-Oxydation von 1.1'-Dimethyl-2-acetyl-ferrocen und 1.1'-Dimethyl-3-acetyl-ferrocen können in allerdings geringen Ausbeuten 1.1'-Dimethyl-ferrocen-2-carbonsäure bzw. 1.1'-Dimethyl-ferrocen-3-carbonsäure erhalten werden [29]. Mit dieser Arbeitstechnik war es auch erstmals möglich, Carbonsäuren des Cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyls und seines Methyl-Derivates darzustellen. Die Synthese durch Metallierung und Carboxylierung war bisher erfolglos, da Umsetzungen von $C_5H_5Mn(CO)_3$ mit Lithiumbutyl stets zur Zerstörung der Verbindung führten [68]. Oxydiert man jedoch Acetyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl und Acetyl-methyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl mit Jod in Pyridin, so entstehen in 87 bzw. 65 % Ausbeute die entsprechenden Carbonsäuren [89].

Methyl-Gruppen lassen sich mit alkalischem Permanganat zu Carboxyl-Gruppen oxydieren, wie *E. O. Fischer* und *Herberich* [90] am 1.1'-Dimethyl-cobalticinium-Kation zeigten. In guten Ausbeuten wurden folgende Verbindungen gefaßt:



Auf diese Weise gelang erstmals die Darstellung funktioneller Derivate des Cobalticinium-Kations, das sich bisher trotz seiner ferrocen-analogen Elektronenverteilung allen Substitutionsversuchen gegenüber völlig resistent verhielt.



Ferrocencarbonsäure-Abkömmlinge ließen sich auch durch alkalische Verseifungen von Säureamiden und Nitrilen darstellen. Aus Ferrocencarbonsäureamid und N.N-Diphenyl-ferrocencarbonsäureamid, die durch *Friedel-Crafts*-Reaktion leicht zugänglich sind, entsteht bei Behandlung mit alkoholischer KOH Ferrocencarbonsäure. Analog können 1-Acetyl-ferrocen-1'-carbonsäure und 1-Benzoyl-ferrocen-1'-carbonsäure durch Hydrolyse von 1-Acetyl-ferrocen-1'-N.N-diphenyl-carbonsäureamid bzw. 1-Benzoyl-ferrocen-1'-N.N-diphenyl-carbonsäureamid erhalten werden [91]. (Über die Darstellung der Ausgangsverbindungen s. Kap. 8 d.) Unerwarteterweise ließen sich die von *Rausch* [92] dargestellten einfach N-substituierten Ferrocencarbonsäureamide selbst unter relativ scharfen Bedingungen nicht zu Ferrocencarbonsäure verseifen. An Nitrilen wurde bisher lediglich Äthyl-ferrocencarbonsäurenitril durch mehrstündiges Kochen in alkoholisch-wäßriger NaOH-Lösung in guter Ausbeute in Äthyl-ferrocencarbonsäure (homoannular) umgewandelt [76]. Ferrocencarbonsäure bildet sich ferner bei der *Cannizzaro*-Reaktion des Ferrocenalddehyds neben Hydroxymethyl-ferrocen [67, 72] und durch Decarboxylierung der Ferrocen-1.1'-dicarbonsäure mittels Trichloressigsäure in Nitrobenzol bei 120–130 °C [77].

Benzoessäure-chromtricarbonyl schließlich wurde durch Verseifung von Benzoessäuremethylester-chromtricarbonyl in Form stabiler, orangefarbener Kristalle vom Fp 201–202 °C erhalten. Aus potentiometrischen Messungen der Dissoziationskonstante folgt eine gegenüber Benzoessäure recht erhebliche Aciditätssteigerung (Faktor 20) [138].

Weiter sind eine Reihe von π -Komplex-Carbonsäuren bekannt, in denen der komplex gebundene Ring durch ein oder mehrere CH_2 -Gruppen von der Carboxyl-Funktion getrennt ist. Ferrocenyl-essigsäure ist durch Verseifung von Ferrocenylacetonitril [78, 53] und durch *Willgerodt*-Reaktion des Acetylferrocens [78, 66, 65] in guten Ausbeuten erhältlich. Aus 1.1'-Diacetyl-ferrocen läßt sich durch *Willgerodt*-Reaktion Ferrocenyl-1.1'-diessigsäure darstellen [65].

Die Gewinnung von β -Carboxyäthyl-ferrocen (XV) ist auf mehreren Wegen möglich. Bei der thermischen Behandlung von Ferrocenylmethyl-malonsäure (XVI) entsteht XV unter Decarboxylierung in guter Ausbeute [93]. Das Ausgangsprodukt kann durch Umsetzung von Ferrocenylmethyl-trimethylammoniumjodid (IX) mit Natrium-malonester und anschließende Verseifung erhalten werden.

Weiterhin kann die aus Malonsäure und Ferrocenalddehyd entstehende [44, 67, 94] β -Ferrocenyl-acrylsäure mit H_2/Pd zu XV hydriert werden [78]. Auf gleiche Weise entsteht β -Carboxyäthyl-cyclopentadienyl-mangantricarbonyl durch Hydrierung von β -Carboxyvinyl-cyclopentadienyl-mangantricarbonyl [33, 34, 95]. XV ist wei-

terhin durch Verseifung von β -Carboäthoxyäthyl-ferrocen [65], durch *Clemmensen*-Reduktion von Carboäthoxyacetyl-ferrocen [96] und durch Druckhydrierung von Oxalyl-ferrocen mit PtO_2 als Katalysator [65] darstellbar. Ebenso erhält man die länger-kettigen ω -Ferro-

[87] V. Weinmayr, A.P. 2683157 (1954); Chem. Abstr. 49, 10364a (1955).

[88] J. H. Richards u. T. J. Curphey, Chem. and Ind. 1956, 1456.

[89] R. Riemschneider u. K. Petzold, Z. Naturforsch. 15b, 627 (1960).

[90] E. O. Fischer u. G. E. Herberich, Chem. Ber. 94, 1517 (1961).

[91] W. F. Little u. R. Eisenthal, J. Amer. chem. Soc. 82, 1577 (1960).

[92] M. D. Rausch, P. Shaw et al., J. org. Chemistry 23, 505 (1958).

[93] C. R. Hauser u. J. K. Lindsay, J. org. Chemistry 22, 1246 (1957).

[94] G. D. Broadhead, J. M. Osgerby u. P. L. Pauson, Chem. and Ind. 1957, 209.

[95] M. Cais et al., Chem. and Ind. 1960, 202.

[96] J. B. Thomson, Chem. and Ind. 1959, 1122.

cenyl-carbonsäuren (γ -Carboxypropyl-ferrocen, δ -Carboxybutyl-ferrocen und ε -Carboxyvaleryl-ferrocen) durch Einwirkung von H_2/PtO_2 auf die entsprechenden Ketocarbonsäuren (Darstellung s. Kap. 11) [65], oder wie im Falle des δ -Carboxyvaleryl-ferrocens [65], durch Verseifung des Äthylesters. γ -Carboxypropyl-cyclopentadienyl-mangantricarbonyl entsteht durch *Clemmensen*-Reduktion der Ketosäure (β -Carboxypropionyl-cyclopentadienyl-mangantricarbonyl) [95]. Die zweifach substituierten Ferrocencarbonsäuren 1.1'-Di-(β -carboxy-äthyl)-ferrocen, 1.1'-(γ -carboxypropyl)-ferrocen und 1-(β -Carboxypropionyl)-1'-(γ -carboxypropyl)-ferrocen lassen sich durch Verseifung ihrer Ester erhalten [35]. (Darstellung der Ausgangssubstanzen vgl. Kap. 8b).

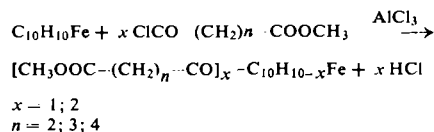
b) Ester

Ferrocencarbonsäure setzt sich mit absolutem Äthanol in Benzol bei Gegenwart von konzentrierter HCl zu dem stabilen Ferrocencarbonsäure-äthylester um [16]. Analog sind Ferrocencarbonsäure-methylester und Ferrocen 1.1'-dicarbonsäure-dimethylester durch Einwirkung von Methanol auf die entsprechenden Säuren erhältlich [79,4]. Ebenso leicht läßt sich 1.1'-Di-(β -carboxypropionyl)-ferrocen mit Äthanol und H_2SO_4 verestern [66].

Eleganter ist die Umsetzung der Säuren mit Diazomethan in ätherischer Lösung, die besonders bei säureempfindlichen Substanzen mit Vorteil anwendbar ist. Nach dieser Methode konnten Ferrocencarbonsäure-methylester [44], 1.1'-Di-(δ -carbomethoxybutyl)-ferrocen [35], Ferrocensulfonsäure-methylester [97] und Carbomethoxymethyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl [89] erhalten werden. Zur Darstellung des Dibenzolchrom-dicarbonsäure-dimethylesters (vgl. Kap. 8a) mußte auf die wenig schonende Umsetzung des Carboxylierungsgemisches mit Dimethylsulfat zurückgegriffen werden. Wegen der Luft- und Säureempfindlichkeit der freien Carbonsäure sind die Ester-Ausbeuten recht gering. Der Ester hingegen bleibt, überraschenderweise auch in Lösung, von Luft weitgehend unangegriffen [86,80].

In sehr guter Ausbeute bildet sich Ferrocen-1.1'-dicarbonsäure-dimethylester aus Ferrocen-1.1'-dicarbonsäure-dichlorid und Methanol [43].

Durch Einwirkung von Halbesterschloriden, wie Bernsteinsäuremethylesterchlorid ($n=2$), Glutarsäuremethylesterchlorid ($n=3$) und Adipinsäuremethylesterchlorid ($n=4$), auf Ferrocen gelang es [32,35,65], in einer *Friedel-Crafts*-Acylierung Ketoester darzustellen. Je nach dem

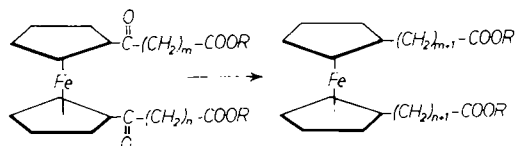


Molverhältnis der Reaktionspartner und der AlCl_3 -Menge kann die Einfach- oder die Zweifachsubstitution bevorzugt sein. Die um eine CH_2 -Gruppe ärmeren Ketoester Carboäthoxyacetyl-ferrocen ($n=1$, $x=1$) und 1.1'-Di-carboäthoxyacetyl-ferrocen ($n=1$, $x=2$) sind durch Carboäthoxylierung von Acetyl- [65,98] bzw. 1.1'-

[97] G. R. Knox u. P. L. Pauson, J. chem. Soc. (London) 1958, 692.

[98] C. R. Hauser u. J. K. Lindsay, J. org. Chemistry 22, 482 (1957).

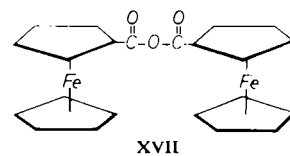
Diacetyl-ferrocen [35] mit Kohlensäurediäthylester zugänglich geworden. Die Ketoester können durch Reduktion in die gesättigten Ester umgewandelt werden. Bei der *Clemmensen*-Reduktion mit amalgamiertem Zink und HCl geht Carboäthoxyacetyl-ferrocen bei gleichzeitiger Verseifung in β -Carboxyäthyl-ferrocen [96] über. Mit Wasserstoff unter Druck über PtO_2 wandeln sich 1.1'-Di-(carboäthoxyacetyl)-ferrocen ($m=n=1$), 1.1'-Di-(β -carbomethoxypropionyl)-ferrocen ($m=n=2$) (Reduktion auch nach *Clemmensen* möglich [32]), 1.1'-Di-(γ -carbomethoxybutyryl)-ferrocen ($m=n=3$) und 1-(β -Carbomethoxypropionyl)-1'-(β -carbomethoxybutyryl)-ferrocen ($m=2$, $n=3$) in die gesättigten Ester um [35].



Daneben kennt man Verbindungen, in denen sich der π -Komplex-Rest in der alkoholischen Esterkomponente befindet. Die besonders für die Darstellung der Hydroxyferrocene interessanten Vertreter Ferrocenyl-acetat und Ferrocenyl-1.1'-diacetat [50,51] wurden bereits erwähnt. Durch Umsetzung von Hydroxyferrocen und 1.1'-Dihydroxyferrocen mit Benzoylchlorid bzw. Benzolsulfochlorid nach *Schotten-Baumann* [50,51] konnten Benzoyloxyferrocen, 1.1'-Di-(benzoyloxy)-ferrocen, Benzolsulfonyloxy-ferrocen und 1.1'-Di-(benzolsulfonyloxy)-ferrocen als beständige, kristalline Substanzen dargestellt werden. 1.1'-Dimethyl-3.3'-di-(benzoyloxy)-ferrocen und 1.1'-Dimethyl-3.3'-di-(benzolsulfonyloxy)-ferrocen entstehen analog [64]. Die recht luftempfindlichen Hydroxyferrocene werden durch Veresterungen völlig stabil gegenüber Luftoxydation und lassen sich daher in der Esterform besser handhaben. Ferner wurden Benzoyloxymethyl-ferrocen [72], α -Acetoxyäthyl-cyclopentadienyl-vanadintetracarbonyl [68], Phenyl-ferrocenyl-carbonyl-azid und Phenyl-ruthenocenyl-carbonyl-azid [69,21] aus den zugrundeliegenden π -Komplex-Alkoholen dargestellt.

c) Säureanhydride

Ferrocencarbonsäure-anhydrid (XVII) kann in guter Ausbeute durch Einwirkung von Pyridin und Spuren Wasser auf Ferrocencarbonsäurechlorid dargestellt werden [77,99]. Seine Bildung wurde auch anstatt des er-



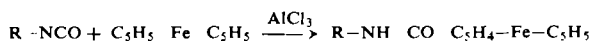
warteten Peroxyds bei der Reaktion zwischen Ferrocencarbonsäurechlorid und Na_2O_2 beobachtet [100]. Ferrocen-1.2-dicarbonsäure geht bei Wasserabspaltung in das intramolekulare Anhydrid XIV über [88].

d) Carbonsäureamide

Carbonsäureamide sind bisher nur von den beiden Ferrocencarbonsäuren und der Ruthenocencarbonsäure beschrieben worden. Wie zuerst von *Weliky* und *Gould* [28] und später von *Rausch* und Mitarbeitern [92] angegeben, setzt sich Ferrocen gemäß

[99] E. M. Acton u. R. M. Silverstein, J. org. Chemistry 24, 1487 (1959).

[100] H. H. Lau u. H. Hart, J. org. Chemistry 24, 280 (1959).

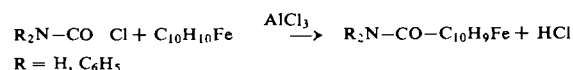


mit Isocyanaten unter $AlCl_3$ -Katalyse zu N-substituierten Ferrocen-carboxamiden um. Selbst bei Verwendung von überschüssigem Isocyanat erhält man mit recht guten Ausbeuten ausschließlich die Mono-Derivate. Bisher wurden Ferrocen-carboxamide mit R =Phenyl, p-Bromphenyl, p-Diphenyl, 1-Naphthyl-, Äthyl und n-Octadecyl als kristalline, beständige Substanzen dargestellt. Die Methode ließ sich auf Ruthenocen übertragen; mit Phenylisocyanat entstand in guter Ausbeute stabiles Ruthenocen-carboxanil [45].

Speziell Ferrocen-carboxanilid bildet sich in relativ geringer Ausbeute auch bei der Einwirkung von Phenylisocyanat auf das Metallierungsgemisch des Ferrocens [92] und bei der Beckmann-Umlagerung von Benzoylferrocen-oxim [28].

N-substituierte Ferrocen-carboxamide erhält man ferner durch Umsetzung von Ferrocen-carbonsäurechlorid mit Ammoniak [26], Anilin [92], Hydrazin [44], 2-Aminothiazol, Morpholin, N-Phenyl- α -naphthylamin, Phenothiazin [99] und Aminoferrocen [99]. Ebenso entsteht Ferrocen-1.1'-dicarboxamid aus Ferrocen-1.1'-dicarbonsäure-dichlorid und NH_3 [77].

Eine weitere Reaktion vom *Friedel-Crafts*-Typ, die Umsetzung des Ferrocens mit Carbamylchlorid bzw. N,N-Diphenylcarbamylchlorid, führte in guten Ausbeuten zu



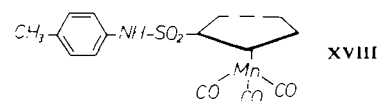
Ferrocen-carboxamid bzw. N,N-Diphenyl-ferrocen-carboxamid [91]. Die Substitution findet auch in diesem Fall bevorzugt nur an einem Ring statt; nur bei Verwendung eines N,N-Diphenyl-carbamylchlorid-Überschusses konnte das zweifach acylierte Produkt in geringer Menge gefaßt werden. Der unsubstituiert gebliebene Ring kann jedoch leicht acetyliert oder benzoiliert werden. Wie schon erwähnt, erlaubt die Hydrolyse dieser Verbindungen dann die Darstellung von 1-Acyl-ferrocen-1'-carbonsäuren (vgl. Kap. 8a).

e) Carbonsäure- und Sulfonsäurechloride

Säurechloride lassen sich durch Einwirkung von PCl_3 , $POCl_3$ oder PCl_5 auf Carbon- oder Sulfonsäure-Derivate von π -Komplexen darstellen. So bildet sich Ferrocencarbonsäurechlorid aus Ferrocencarbonsäure und PCl_5 als tiefrote kristalline Verbindung [22, 44, 92, 99, 45, 100]. Zur Chlorierung der Ferrocen-1.1'-dicarbonsäure hat sich PCl_3 besser bewährt [77, 43].

Analog geht Ferrocensulfonsäure bei der Behandlung mit PCl_3 in Ferrocensulfochlorid [97] und Ferrocen-1-sulfo-1'-carbonsäure in das gemischte Säurechlorid 1-Chlorsulfo-ferrocen-1'-carbonsäurechlorid [101] über. Ferrocen-1.1'-disulfonsäure chloriert man vorzugsweise in Form ihres Bleisalzes. Mit PCl_3 entsteht das Monochlorid 1-Chlorsulfo-ferrocen-1'-sulfonsäure und mit $POCl_3$ das Dichlorid Ferrocen-1.1'-disulfochlorid [102]. Behandelt man das p-Toluidid der Cyclopentadienyl-

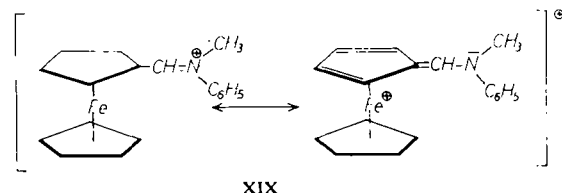
mangantricarboxyl-sulfonsäure (XVIII) mit PCl_5 , so erhält man das Cyclopentadienyl-mangan-tricarbinolsulfochlorid in fast quantitativer Ausbeute [103].



9. Aldehyde

Aus dieser Substanzklasse kennt man bisher Derivate des Ferrocens, Ruthenocens, Cyclopentadienyl-mangan-tricarboxyls und Benzol-chrom-tricarboxyls. Besonders gut untersucht ist der Ferrocen-aldehyd.

Die *Vilsmeier*-Formylierung mit N-Methylformanilid in Gegenwart von $POCl_3$ ist auch auf Ferrocen anwendbar. Die glatt verlaufende Formylierung, die in der organischen Chemie nur an besonders reaktiven Aromaten, wie Anthracen, Phenoläthern und Dialkylanilinen, nicht jedoch am Benzol oder seinen Alkyl-Derivaten möglich ist, bestätigt die „aromatische“ Reaktivität des Ferrocens. Das *Vilsmeier*-Verfahren wurde soweit verbessert [44, 66, 67, 104], daß der Aldehyd in 78 % Ausbeute in Form stabiler braunroter Kristalle vom Fp 121–122 °C erhalten werden kann. Nach Jutz [105a] entsteht in der Reaktionsmischung zunächst ein als Perchlorat fällbares resonanzstabilisiertes Ferrocen-aldehyd-methylanil-Kation (XIX); aus dem durch Hydrolyse Ferrocen-aldehyd und Methylanilin freigesetzt werden.



Ferner kann man Ferrocen-aldehyd durch *Sommelet*-Reaktion von Ferrocenylmethyl-trimethylammoniumjodid (IX) mit Hexamethylentetramin in Eisessig gewinnen [67, 94]. Die Ausbeute liegt mit ca. 40 % jedoch relativ niedrig.

Mit aktiviertem MnO_2 gelang es *Rinehart*, Methylferrocen in 23 % Ausbeute zu Ferrocen-aldehyd zu oxydieren. Die Oxydation von 1.1'-Dimethylferrocen führte hingegen nicht zu Ferrocen-1.1'-dialdehyd, sondern blieb auf der Stufe des 1-Methyl-ferrocen-1'-aldehyds stehen [106, 106a].

Aktiviertes MnO_2 hat sich auch bei der Oxydation von Hydroxymethyl-ferrocen zu Ferrocen-aldehyd bewährt [55, 70, 72]. Die Ausbeute ist vorzüglich (98 %), allerdings ist die Darstellung des Ausgangsproduktes selbst nur über mehrere Stufen möglich (vgl. Kap. 4), so daß die direkte Formylierung immer noch die ergiebigste Methode sein dürfte.

Von mehr theoretischem Interesse ist die Entstehung des Ferrocen-aldehyds neben Anilin, Benzoyl-ferrocen, sym.-Di-ferrocenyl-diphenyl-äthan und Phenyl-ferrocenyl-carbinol bei

[103] M. Cais u. J. Kozikowski, J. Amer. chem. Soc. 82, 5667 (1960).

[104] M. Rosenblum, Chem. and Ind. 1957, 72.

[105] (a) C. Jutz, Tetrahedron Letters 1959, Nr. 21, 1. (b) A. Treibs u. R. Zimmer-Galler, Chem. Ber. 93, 2539 (1960).

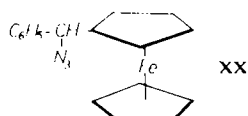
[106] K. L. Rinehart et al., J. Amer. chem. Soc. 82, 4112 (1960).

[106a] Anm. b. d. Korrr.: Der Dialdehyd wurde kürzlich von P. L. Pauson, J. chem. Soc. (London) 1961, 4604, auf anderem Wege erhalten.

[101] A. N. Nessmejanow u. O. A. Reutow, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Akt. chem. Wiss. 1959, 926.

[102] A. N. Nessmejanow, E. G. Perewalowa et al., Ber. Akad. Wiss. UdSSR 119, 949 (1958).

der säurekatalysierten Zersetzung von Phenyl-ferrocenyl-carbinylazid (XX). Für den Zerfall werden mehrere Mechanismen diskutiert [21,22,107]. Die analoge Zersetzung von



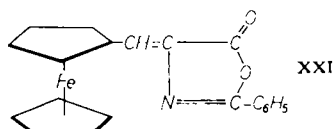
Phenyl-ruthenocenyl-carbinylazid ergab Ruthenocen-aldehyd [69]. Eine ähnliche Möglichkeit scheint auch in der Osmocen-Chemie zu bestehen [107].

Formylcyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl ließ sich in guter Ausbeute durch Reduktion von Cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl-carbonsäurechlorid mit $\text{LiAlH}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ als destillierbares, rötliches Öl erhalten [33,34,95]. Über die Darstellung des Säurechlorids existieren allerdings keine Angaben.

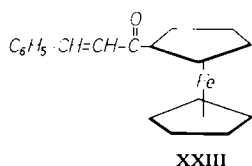
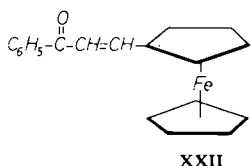
Benzaldehyd-chrom-tricarbonyl schließlich wurde durch Verseifung von Benzaldehyddiäthylacetal-chrom-tricarbonyl gewonnen, das aus Benzaldehyd-diäthylacetal und $\text{Cr}(\text{CO})_6$ entsteht. Der komplexe Aldehyd geht eine Cannizzaro-Reaktion ein [108].

Chemisch verhält sich Ferrocen-aldehyd ähnlich wie aromatische Aldehyde. So geht er in wäßrig-alkoholischer Lösung mit starkem Alkali eine Cannizzaro-Reaktion ein, wobei Ferrocencarbonsäure und Hydroxymethylferrocen entstehen [67,72]. Weiter sind Kondensationsreaktionen mit C-H-aciden Verbindungen und Estern bekannt.

So setzt sich Malonsäure mit Ferrocen-aldehyd in Pyridin-Piperidin-Lösung zu β -Ferrocenyl-acrylsäure um [44,67,94], die über verschiedene Zwischenstufen auch durch Claisen-Reaktion des Aldehyds mit Essigsäure-t-butylester in Gegenwart von LiNH_2 erhältlich ist [70]. Bei der Kondensation mit Hippursäure bildet der Aldehyd das Azlacton 2-Phenyl-4-(ferrocenyl-methylen)-oxazol-5 (XXI) [44,78,94].



Mit 5-(Ferrocenyl-methylen)-barbitursäure aus Ferrocen-aldehyd und Barbitursäure konnten Graham und Mitarbeiter die erste ferrocen-haltige Barbitursäure darstellen [66]. Mit Acetophenon tritt der Aldehyd in einer typischen Claisen-Schmidt-Kondensation bei Gegenwart von etwas Alkali un-



ter Wasseraustritt zu β -Ferrocenyl-acryloylbenzol (XXII) zusammen [44,70], das mit dem auf anderem Wege zugänglichen (vgl. Kap. 10b) Cinnamoyl-ferrocen (XXIII) isomer ist. Die beiden Verbindungen unterscheiden sich im wesentlichen nur in ihren IR-Spektren [44].

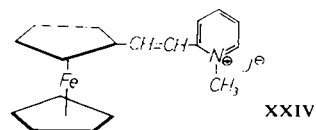
Während Ferrocen-aldehyd allein in Gegenwart von Cyanid kein Acyloin bildet, gelingt zusammen mit Benzaldehyd eine

[107] A. Berger, W. E. McEwen et al., J. Amer. chem. Soc. 83, 2274 (1961).

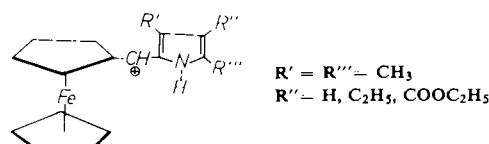
[108] E. Moshardini, F. Calderazzo u. R. Ercoli, Chimica e Ind. (Milano) 42, 1231 (1960).

„gemischte“ Benzoin-Kondensation, die zu 1-Phenyl-2-ferrocenyl-äthanol-(1-on-(2)) (Mandeloil-ferrocen) führt [67].

Auch C-H-acide Heterocyclen reagieren mit Ferrocen-aldehyd. 1,2-Dimethylpyridiniumjodid bildet dabei das „Stilbazol“-Derivat XXIV [67].



A. Treibs und Mitarbeiter stellten durch Kondensation mit Pyrrol-Abkömmlingen tiefgefärbte, mit Perchlorat fällbare Methin-Farbstoff-Salze des Typs XXV dar [105b].



XXV (eine von drei mesomeren Formen)

Eine ähnliche Verbindung wurde im tiefschwarzen, ebenfalls resonanzstabilisierten Diferrocenyl-methinperchlorat gefunden, das entweder aus Ferrocen-aldehyd und Ferrocen oder direkt aus Ferrocen und Ameisensäure in Gegenwart von Lewis-Säuren, wie POCl_3 , gebildet wird [105a].

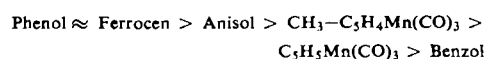
Kondensationsreaktionen scheint im Prinzip auch das analoge Formyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl zugänglich zu sein, wie das Beispiel der Darstellung von β -Carboxyvinyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl aus dem Aldehyd und Malonsäure zeigt [33,34,95].

Ferrocen-aldehyd läßt sich mit CH_3MgJ in α -Ferrocenyl-äthanol überführen [70]. Wie alle Aldehyde bildet Ferrocen-aldehyd eine Bisulfit-Verbindung [66,104], ein Cyanhydrin [66] und ein extrem leicht verseifbares Vollacetal [67]. Oxime, Semicarbazone, Hydrazone und Azine der Aldehyde vgl. Kap. 12f.

10. Ketone

a) Darstellungsweisen

Zur Darstellung der Metall- π -Komplex-Ketone hat sich vor allem die Friedel-Crafts-Acylierung als geeignet erwiesen. Außer vom Ferrocen sind von Ruthenocen, Osmocen, Cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl, Cyclopentadienyl-vanadin-tetracarbonyl, Cyclopentadienyl-chrom-nitrosyl-dicarbonyl und Benzol-chrom-tricarbonyl Ketone durch Friedel-Crafts-Acylierung mit Säurechloriden und Säureanhydriden dargestellt worden. Darüber hinaus erlaubt die Acylierung Aussagen über die Reaktivität des Ferrocens [67] und Cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyls [10] im Vergleich zu organischen Aromaten. Aus Konkurrenzacylierungen ergab sich die folgende Reihe sinkender Reaktivität:



Die präparative Arbeitstechnik unterscheidet sich nicht wesentlich von den in der organischen Chemie eingeführten Methoden, allerdings muß man gewöhnlich unter Luftausschluß in völlig luftfreien Lösungsmitteln arbeiten. Als Solventien haben sich vor allem Methylenchlorid und Schwefelkohlenstoff, seltener Chloroform, Äthylenchlorid, Acetanhydrid oder flüssiger Fluorwasserstoff bewährt. Borfluorid [67,98], Zinn(IV)-chlorid [39], Phosphorsäure [66] und flüssiger Fluorwasserstoff [16] können in einigen Fällen mit Vorteil als Acylierungskatalysatoren dienen, in allen anderen Fällen wurde AlCl_3 für diesen Zweck verwendet.

Substituenten	Literatur
Acetyl-	[16, 29, 39, 66, 67, 98, 109]
1.1'-Diacetyl-	[13, 45, 60, 67, 110]
1.2-Diacetyl-	[88, 109]
2-Acetyl-1.1'-dimethyl-	[29, 83]
3-Acetyl-1.1'-dimethyl-	[29]
Acetyl-1.1'-dimethyl- (Konstit. unbek.)	[66]
2.2'-Diacetyl-1.1'-dimethyl- (2-cis-trans-Isomere)	[30, 83]
3.3'-Diacetyl-1.1'-dimethyl- (2 cis-trans-Isomere)	[30]
1-Acetyl-2-äthyl-	[109]
1-Acetyl-1'-äthyl-	[109]
1-Acetyl-3-äthyl-	[109]
Diacetyl-diäthyl- (Konstit. unbek.) (2 Isomere)	[110]
2-Acetyl-1.1'-diisopropyl-	[29]
3-Acetyl-1.1'-diisopropyl-	[29]
1-Acetyl-2-phenyl-	[42]
1-Acetyl-3-phenyl-	[42]
1-Acetyl-1'-phenyl-	[42]
1-Acetyl-2.2'-diphenyl-	[42]
1-Acetyl-3.3'-diphenyl-	[42]
Chloracetyl-	[44]
1-Acetyl-1'-benzoyl-	[110]
1-Acetyl-1'-carbamyl-	[91]
1-Acetyl-1'-(N,N-diphenyl-carbamyl)-	[91]
Propionyl-	[65, 98, 111]
1.1'-Dipropionyl-	[25]
β-Phenyl-propionyl-	[112]
Di-(β-chlorpropionyl)-	[4]
1.1'-Diacryloyl-	[4]
Cinnamoyl-	[111]
1.1'-Dibutryl-	[25]
1.1'-Dicaprylyl-	[13]
1.1'-Dicaprinoyl-	[13]
1.1'-Dilauroyl-	[13]
1.1'-Di-tridecanoyl-	[13]
Palmitoyl-	[13]
1.1'-Dipalmitoyl-	[13]
Benzoyl-	[27, 28]
1.1'-Dibenzoyl-	[25, 27, 45, 60]
1-Benzoyl-1'-(N,N-diphenyl-carbamyl)-	[91]
Anisoyl-	[28]
Ferrocenoyl-	[45]
Ruthenocenoyl-	[45]

Tabelle 3. Ferrocen-Ketone durch *Friedel-Crafts*-Acylierung
(kursiv gesetzte Literaturstellen: präparativ beste Methoden)

Wie aus Tabelle 3 ersichtlich ist, können mit Hilfe der *Friedel-Crafts*-Methode zahlreiche Ketoverbindungen des Ferrocens dargestellt werden. Obwohl eine innermolekulare Resonanzbeziehung zwischen den beiden Fünfringen von Dicyclopentadienyl anzunehmen ist, deaktiviert der zuerst eintretende Acylrest den zweiten Ring nicht so stark, daß die Zweitsubstitution merklich erschwert wird. Bei Gegenwart genügender Mengen des Acylierungsmittels und eines AlCl_3 -Überschusses tritt sogar fast ausschließlich Zweifachacylierung in heteroannularen Ringpositionen ein. Ein homoannular disubstituiertes Ferrocen-Derivat wurde bisher lediglich im 1.2-Diacetylferrocen gefunden (in jüngster Zeit wurde auch über ein homoannulares Dibenzoyl-ruthenocen unbekannter Substituentenstellung berichtet [69]), das in 1,2 % Ausbeute neben 76 % 1.1'-Diacetyl- und 2,4 % Acetyl-ferrocen bei der Umsetzung von Ferrocen mit Acetylchlorid und AlCl_3 im Molverhältnis Ferrocen:

[109] M. Rosenblum u. R. B. Woodward, J. Amer. chem. Soc. 80, 5443 (1958).

[110] A. N. Nessmejanow u. N. A. Wolkenau, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 111, 605 (1956).

[111] M. D. Rausch u. L. E. Coleman, J. org. Chemistry 23, 107 (1958).

[112] T. A. Mashburn, C. R. Hauser et al., J. org. Chemistry 25, 1982 (1960).

$\text{CH}_3\text{COCl}:\text{AlCl}_3 = 1:2,5:2,5$ isoliert werden konnte [109]. Die Ausbeute an Acetyl-ferrocen kann auf 86 % gesteigert werden, wenn man die Reaktionspartner nur im Verhältnis Ferrocen: $\text{CH}_3\text{COCl}:\text{AlCl}_3 = 1:1:1$ umsetzt. Das Disubstitutionsprodukt wird hierbei überhaupt nicht gebildet [67]. Ebenfalls ausschließlich Acetylferrocen (Ausbeute bis zu 90 % [98]) wird erhalten, wenn man statt AlCl_3 Borfluorid [67,98], Phosphorsäure [66], Zinn(IV)-chlorid [39] oder Fluorwasserstoff [16] als Katalysatoren und Acetanhydrid als Acylierungsmittel verwendet.

Acetyl-ferrocen bildet orangefarbene Nadeln vom Fp 85 bis 86 °C, 1.1'-Diacetyl-ferrocen rubinrote Kristalle vom Fp 131 °C. Beide Verbindungen sind wie alle in Tabelle 3 aufgeführten Ketone stabile Substanzen, die durch Destillation, Sublimation, Umkristallisation oder Chromatographie rein erhalten werden.

Vom Diferrocenyl (Kap. 2) hat Rausch [49] ebenfalls Acetyl- und Benzoyl-Derivate dargestellt.

Bei der Acylierung von Ruthenocen und Osmocen, die erstmals Rausch, Fischer und Grubert [45,120] gelang, ergeben sich gegenüber Ferrocen interessante Abstufungen (Tabelle 4). Bei der Acetylierung und Benzoylierung von Ruthenocen nach *Friedel-Crafts* bilden sich nämlich selbst bei Anwendung größerer Acetylchlorid- und AlCl_3 -Mengen bevorzugt die monosubstituierten Derivate. 1.1'-Diacetyl-ruthenocen und 1.1'-Dibenzoyl-ruthenocen entstehen nur in geringen Ausbeuten. Vom Osmocen konnten bisher überhaupt nur die Mono-acyl-Verbindungen gefaßt werden. So bildet sich z. B. unter analogen Bedingungen, wie sie zur Darstellung von 1.1'-Dibenzoyl-ferrocen in 70 % Ausbeute verwendet wurden, bei der Osmocen-Benzoylierung lediglich Benzoyl-osmocen in 62 % Ausbeute [45,120,121]. Die in der Reihe Ferrocen-Ruthenocen-Osmocen zunehmend stärker werdende Ring-Metall-Bindung hat eine zunehmende innermolekulare Wechselwirkung zwischen beiden Ringen zur Folge, so daß der deaktivierende Einfluß des Ersts substituenten auf den zweiten Ring sich in steigendem Maße auswirken kann.

Ausgangs- verbindungen	Substituenten	Lit.
Ruthenocen	Acetyl-	[45]
	1.1'-Diacetyl-	[45, 120]
	Benzoyl-	[45, 120]
	1.1'-Dibenzoyl-	[45, 120]
	Dibenzoyl-(homoannular) Ferrocenoyl-	[69] [45]
Osmocen	Acetyl-	[45, 120]
	Benzoyl-	[45, 121]

Tabelle 4. Ruthenocen- und Osmocen-Ketone durch *Friedel-Crafts*-Acylierung (kursiv gesetzte Literaturstellen: präparativ beste Methoden)

Durch *Friedel-Crafts*-Acylierung sind auch Ketoverbindungen von Monocyclopentadienyl-Metall-Verbindungen zugänglich geworden (Tabelle 5), deren Ringsubstituierbarkeit damit prinzipiell nachgewiesen werden konnte. Cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl läßt sich in guten Ausbeuten acetylieren und benzoylieren [10,68,71,113]. Acetyl- und Benzoyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl sind an der Luft stabile, kristalline Substanzen vom Fp 41,5 bis 42,5 bzw. 73,5 bis 74,5 °C.

[113] F. A. Cotton u. J. R. Leto, Chem. and Ind. 1958, 3168.

In glatter Reaktion entstehen auch die Keto-Derivate des Methylcyclopentadienyl-mangan-tricarbonyls [11,61]. Die Aufklärung der Substituentenstellung steht allerdings noch aus. Das schon recht sauerstoff-empfindliche Cyclopentadienyl-vanadin-tetracarbonyl wird durch Acetylierung [114–116] interessanterweise merklich stabilisiert. Auch Cyclopentadienyl-chrom-nitrosyl-dicarbonyl läßt sich acetylieren, wie wir durch Darstellung des bei 27 bis 28 °C schmelzenden, tiefroten Acetyl-cyclopentadienyl-chrom-nitrosyl-dicarbonyls beweisen konnten [117,68]. Acetyl-Abkömmlinge durch nachträgliche Ringsubstitution sind weiterhin von Benzol-chrom-tricarbonyl [118,119] und seinen Methyl- und Äthylhomologen [118] bekannt geworden.

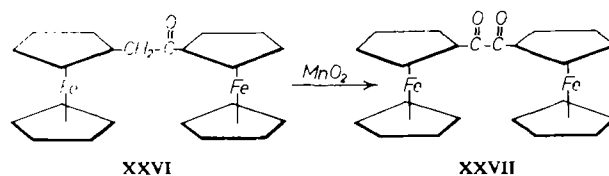
Bei diesen Acylierungen an Aromaten-Metall-Carbonylen sind bisher ausschließlich Monosubstitutionsprodukte isoliert worden. Die Zweitsubstitution dürfte durch die deaktivierende Wirkung des elektronenanziehenden Ersts substituents erschwert werden, wie man dies von den Aromaten und den Dicyclopentadienyls des Fe, Ru und Os her kennt.

Ausgangs- verbindung	Substituenten	Lit.
$C_5H_5Mn(CO)_3$	Acetyl- Benzoyl- Acetyl-methyl- Benzoyl-methyl-(2 Isomere) p-Chlorbenzoyl-methyl- (2 Isomere) Acryloyl-methyl- Adipinoyl-bis(methyl)- p-Terephthaloyl-bis(methyl)-	[10, 71, 113] [10, 71] [11] [11, 61] [61] [61] [61] [61]
$C_5H_5V(CO)_4$	Acetyl- Propionyl- Acetyl-methyl- Propionyl-methyl-	[114, 115, 116] [68, 115] [115] [115]
$C_5H_5Cr(CO)_2NO$	Acetyl-	[117]
$C_6H_6Cr(CO)_3$	Acetyl- Acetyl-methyl- Acetyl-äthyl-	[118, 119] [118] [118]

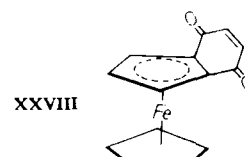
Tabelle 5. Ketone von Aromaten-Metall-Carbonylen durch *Friedel-Crafts*-Acylierung (kursiv gesetzte Literaturstellen: präparativ beste Methoden)

Neben der *Friedel-Crafts*-Acylierung haben andere Verfahren zur Darstellung von π -Komplex-Ketonen eine relativ geringe Bedeutung erlangt. So fanden *Nessmejanow* und Mitarbeiter [20], daß sich Diferrocenyl-quecksilber mit Acetylchlorid in nur rund 1 % Ausbeute zu Acetylferrocen umsetzt. β -Phenylpropionyl-ferrocen, 1.1'-Di-(β -phenylpropionyl)-ferrocen und β -Benzoyläthyl-ferrocen können durch katalytische Hydrierung der ungesättigten Verbindungen Cinnamoyl-ferrocen [111], 1.1'-Dicinnamoyl-ferrocen [112] bzw. β -Benzoylvinyll-ferrocen [44] dargestellt werden. Weiterhin ist die Oxydation von Methylengruppen zu Keto-Gruppen mittels aktiviertem MnO_2 nur in Einzelfällen interessant. So werden Äthyl-ferrocen, Diferrocenyl-methan und Ferrocenyl-acetyl-ferrocen („Desoxy-ferrocain“, XXVI) unter recht milden Be-

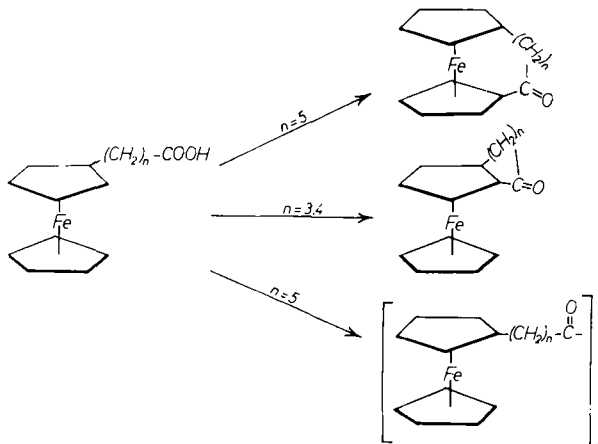
dingungen in Acetyl-ferrocen (Ausbeute 15 %), Diferrocenyl-keton bzw. „Ferrocil“ (XXVII) überführt.



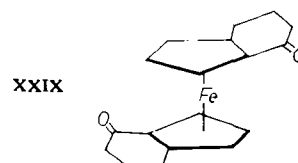
Bei Anwendung dieses Verfahrens auf 1.2-(α -Ketotrimethylen)-ferrocen gelang auch die Darstellung des rotviolettten Ferrocenobenzochinons XXVIII [106].



In der Ferrocen- und Cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl-Chemie sind außerdem Ringketone bekannt geworden, die durch Ringschlußreaktionen aus Carbonsäuren mit endständigem Komplexrest unter der wasserabsplattendenden Wirkung von Polyphosphorsäure oder Trifluoressigsäure entstehen. Nach *Rinehart* [65,122] können die einfach substituierten ω -Ferrocenyl-carbonsäuren in Abhängigkeit von der Kettenlänge dabei in dreifacher Weise reagieren. Man erhält das heteroannular verbrückte 1.1'- α -Ketotrimethylen-ferrocen bei $n=2$, die homoannularen Ringketone 1.2- α -Ketotetramethylen-ferrocen ($n=3$) und 1.2- α -Ketopentamethylen-ferrocen ($n=4$) und bei $n=5$ intermolekular verbrückte polymere Ketoverbindungen.



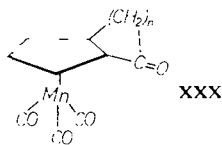
Das disubstituierte 1.1'-Di-(γ -carboxypropyl)-ferrocen geht nach Fall 2 einen zweifachen homoannularen Ringschluß unter Bildung von Di-(α -keto-tetrahydroindenyl)-eisen (XXIX) ein [32]. Der Beweis für diese Struktur konnte durch *Clemmensen*-Reduktion zu Di-tetrahydroindenyl-eisen und Vergleich mit einer auf anderem Wege erhältlichen authentischen Substanz [123] erbracht werden [123 a].



- [114] F. Calderazzo, R. Ercoli et al., *Chim. e Ind. (Milano)* 42, 52 (1960).
 [115] R. Riemschneider et al., *Mh. Chemie* 91, 307 (1960).
 [116] E. O. Fischer u. K. Plesske, *Chem. Ber.* 93, 1006 (1960).
 [117] E. O. Fischer u. K. Plesske, *Chem. Ber.* 94, 93 (1961).
 [118] R. Riemschneider et al., *Mh. Chemie* 90, 571 (1959).
 [119] R. Ercoli, F. Calderazzo et al., *Chim. e Ind. (Milano)* 41, 404 (1959).
 [120] M. D. Rausch, E. O. Fischer u. H. Grubert, *Chem. and Ind.* 1958, 756.
 [121] R. Riemschneider, *Mh. Chemie* 90, 658 (1959).

- [122] K. L. Rinehart u. R. J. Curby, *J. Amer. chem. Soc.* 79, 3290 (1957).
 [123] E. O. Fischer u. D. Seus, *Z. Naturforsch.* 9b, 386 (1954).
 [123 a] Über einen zweifachen heteroannularen Ringschluß vgl. K. Schlögl et al., *Tetrahedron Letters* 1960, No. 7, 4.

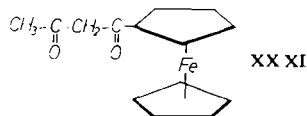
Ringketone des Cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyls vom Typ XXX sind durch analoge Umsetzung der entsprechenden Carbonsäuren mit Phosphorsäure isolierbar. So wurden 1.2-(α -Keto-trimethylen)-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl ($n = 2$) [33, 34], 1.2-(α -Keto-tetramethylen)-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl ($n = 3$) und 1.2-(α -Keto-pentamethylen)-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl ($n = 4$) [95] dargestellt.



b) Reaktionsweisen

Wie in der rein organischen Chemie gelangt man auch von den π -Komplex-Ketonen zu neuen Derivaten. Die Oxydations- (Kap. 8a) und Reduktionsverfahren (Kap. 1 und 4), welche Carbonsäuren, Alkohole und Alkyl-Derivate ergeben, und die Aminomethylierung (Kap. 12b) sind an anderer Stelle erwähnt. Es seien hier noch einige Reaktionsmöglichkeiten besonders von Acetyl-Abkömmlingen angeführt. Auf Grund der C-H-Acidität ihrer Methyl-Gruppe sind diese nämlich, wie alle Ketone, in der Lage, mit Carbonyl-Verbindungen basenkatalysierte Kondensationen einzugehen. Acetyl-ferrocen setzt sich mit Benzaldehyd und Spuren Alkali zu (Benzyliden-acetyl)-ferrocen (Cinnamoylferrocen) um [44, 111, 98]. Analog bilden sich die gleichfalls gut kristallisierten „Chalkone“ Cinnamoyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl [124] und Cinnamoyl-cyclopentadienyl-vanadin-tetracarbonyl [68]. 1.1'-Diacetyl-ferrocen liefert mit einem Überschuß an Benzaldehyd das rote 1.1'-Dicinnamoylferrocen [112]. Bei Verwendung kleinerer Mengen des Aldehyds entsteht hingegen nicht das zu erwartende 1-Acetyl-1'-cinnamoyl-ferrocen, sondern es konnten für die entstehende gelbe Substanz aus dem IR-Spektrum verschiedene Strukturen wahrscheinlich gemacht werden, die durch inter- bzw. intramolekulare Ringschlüsse zwischen noch aktiven Acetyl-Gruppen und C=C-Doppelbindungen von Cinnamoyl-Gruppierungen zustande kommen können. Die vollständige Aufklärung steht allerdings noch aus [112].

β -Diketone des Ferrocens lassen sich durch Esterkondensation von Acetyl- bzw. 1.1'-Diacetyl-ferrocen mit Essigsäure-, Propionsäure- und Benzoesäureestern in Gegenwart von Alkalialkoholaten bzw. -amiden darstellen. So bildet Acetyl-ferrocen mit Essigsäureäthylester, Trifluoressigsäureäthylester oder Benzoesäure-



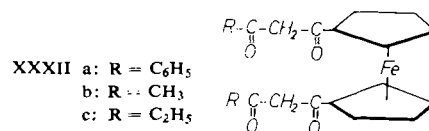
methylester Ferrocenoyl-aceton (XXXI) [125, 128], Ferrocenoyl-trifluoraceton [125] bzw. Ferrocenoyl-acetophenon [98, 128]. XXXI entsteht auch aus Ferrocen-carbonsäuremethylester und Aceton in Gegenwart von

[124] E. O. Fischer u. K. Plesske, Chem. Ber. 92, 2841 (1959).

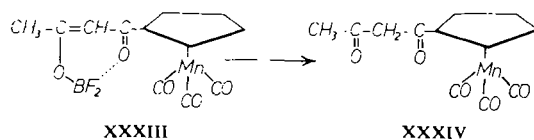
[125] V. Weinmayr, Naturwissenschaften 45, 311 (1958).

[126] C. R. Hauser u. C. E. Cain, J. org. Chemistry 23, 1142 (1958).

NaNH₂ [127]. Aus 1.1'-Diacetyl-ferrocen und Benzoesäuremethylester, Essigsäureäthylester bzw. Propionsäure-äthylester erhält man die Bis- β -diketone 1.1'-Bis-(benzoyl-acetyl)-ferrocen (XXXIIa) [126, 128], 1.1'-Di-(β -ketobutyryl)-ferrocen (XXXIIb) und 1.1'-Di-(β -ketovaleryl)-ferrocen (XXXIIc) [128].



Dagegen ließ sich Acetyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl mit Estern unter ähnlichen Bedingungen nicht zur Kondensation bringen. Erst die Einwirkung von Acetanhydrid und gasförmigem BF₃ führte zunächst zum sehr stabilen, roten Difluorborsäure-enolester des (β -Ketobutyryl)-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyls (XXXIII), aus dem mit NaF in siedendem Methanol das erwünschte β -Ketobutyryl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl (XXXIV) erhalten wurde [124].



Als typische β -Diketone bilden Ferrocenoyl-aceton [127], Ferrocenoyl-acetophenon [98], 1.1'-Bis-(benzoyl-acetyl)-ferrocen [126] und (β -Ketobutyryl)-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl [124] Chelate mit Metallen wie Cu, Al und Th.

Auf die Carbäthoxylierung von Acetyl- und 1.1'-Diacetyl-ferrocen mit Kohlensäurediäthylester wurde schon hingewiesen (Kap. 8b). Oxime, Semicarbazone, Hydrazone und Azine von Ketonen vgl. Kap. 12f.

11. Ketosäuren

Die im Zusammenhang mit länger-kettigen Carbonsäuren (Kap. 8a) schon erwähnten Ketosäuren des Ferrocens und Cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyls erhält man in meist guten Ausbeuten durch *Friedel-Crafts*-Reaktion der π -Komplexe mit cyclischen Anhydriden. Beim Ferrocen können Mono- und Disubstitutionsprodukte entstehen, deren Ausbeute durch Variation der Molverhältnisse und der AlCl₃-Menge gesteuert werden kann. So bildet Bernsteinsäureanhydrid mit Ferrocen unter Ringöffnung β -Carboxypropionyl-ferrocen [65] oder 1.1'-Di-(β -carboxypropionyl)-ferrocen [66, 32], während mit Glutarsäureanhydrid bisher lediglich das monosubstituierte γ -Carboxybutyryl-ferrocen [65] gefaßt wurde. Mit Phthalsäureanhydrid setzt sich Ferrocen zu o-Carboxybenzoyl- [32] bzw. 1.1'-Di-(o-carboxybenzoyl)-ferrocen [4] um.

Analog reagiert Cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl mit Bernsteinsäure- und Glutarsäureanhydrid. Man erhält in sehr guten Ausbeuten β -Carboxypropionyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl [71, 95] bzw. γ -Carboxybutyryl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl [95] in Form stabiler Kristalle. Ketoester des Ferrocens sind in Kap. 8b erwähnt worden.

(Fortsetzung des Beitrages folgt in Heft 10)

[127] L. Wolf u. M. Beer, Naturwissenschaften 44, 442 (1957).

[128] C. R. Cain, T. A. Mashburn et al., J. org. Chemistry 26, 1030 (1961).