

CO₂-Fixierung her bekannte Mechanismus beteiligt ist. Bereits nach acht Sekunden sind Essigsäure und β -Hydroxy-buttersäure und nach vierzig Sekunden auch die Poly- β -hydroxy-buttersäure so stark markiert, daß die Isotopenverteilung in den isolierten und gereinigten Säuren ermittelt werden konnte. Nach kurzen Versuchszeiten (8, 20, 40, 60, 120 sec) waren Essigsäure, β -Hydroxy-buttersäure und Poly- β -hydroxy-buttersäure völlig gleichmäßig markiert, so daß uniform markierte Essigsäure an irgendeiner Stelle aus dem „Calvin-Cyclus“ austreten muß.

Zieht man lediglich die an anderen Bakterien nachgewiesenen Reaktionen der Bildung von aktivierter Essigsäure in Betracht, so sind insbesondere zwei Reaktionen zu erörtern, die an der Essigsäure- bzw. Poly- β -hydroxy-buttersäure-Synthese aus CO₂ und H₂ beteiligt sein können. Erstens könnte 3-Phosphoglycerinsäure über Brenztraubensäure durch oxydative Decarboxylierung Acetyl-CoA liefern; in diesem Falle würde von drei fixierten CO₂-Molekülen jeweils eines wieder verloren gehen. Zweitens könnte aus Fructose-6-phosphat und/oder Xylulose-5-phosphat, die beide Intermediäre des

„Calvin-Cyclus“ sind, im Zuge einer Phosphoketolase-Reaktion [52] Acetylphosphat abgespalten werden. Dieser Fall würde eine Variante des Photosynthese-Cyclus darstellen; ein Verlust gebundenen Kohlenstoffs durch Decarboxylierung würde nicht eintreten. Bei beiden Reaktionen würde das aus dem Cyclus ausscherende Acetat uniform markiert sein und lediglich den im vorhergehenden Umlauf des Kreisprozesses der CO₂-Fixierung gebundenen Kohlenstoff, nicht den frisch fixierten CO₂-Kohlenstoff enthalten.

Wir sind dabei, diese Fragen durch Aktivitätsmessung der Brenztraubensäure-Dehydrogenase und Phosphoketolase an Extrakten aus organotroph und C-autotroph gezogenen Zellen zu überprüfen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für eine Sachbeihilfe.

Eingegangen am 29. November 1961 [A 184]

[52] M. Schramm u. E. Racker, *Nature* (London) 179, 1349 (1957); M. Schramm, V. Klybas u. E. Racker, *J. biol. Chemistry* 233, 1283 (1958); J. Hurwitz, *Biochim. biophys. Acta* 28, 599 (1958); E. C. Heath, J. Hurwitz, B. L. Horecker u. A. Ginsburg, *J. biol. Chemistry* 231, 1009 (1958).

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

VON DR. KLAUS PLESSKE

INSTITUT FÜR ANORGANISCHE CHEMIE DER UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Teil I: Angewandte Chemie 74, 301 (1962)

12. Stickstoff-haltige Derivate

a) Aminoferrocen und Ferrocen-Aminosäuren

Als einziges Metall- π -Komplex-Derivat mit direkt am Ring befindlicher NH₂-Gruppe ist bisher Aminoferrocen beschrieben worden. Seine Darstellung ist auf verschiedenen Wegen möglich. In geringer Ausbeute bildet es sich bei der Einwirkung von O-Benzyl-hydroxylamin [129] oder günstiger O-Methyl-hydroxylamin [99] auf das Metallierungsgemisch des Ferrocens mit Lithiumbutyl. Dabei soll auch 1,1'-Diaminoferrocen in äußerst geringen Mengen entstehen [129a]. Nitroferrocen [130, 131] und Azoferrocen [132] lassen sich erwartungsgemäß mit Eisen und HCl bzw. durch katalytische Hydrierung in Aminoferrocen überführen. N-Ferrocenyl-benzyl-urethan (XXXV), das durch Curtius-Umlagerung des Ferrocen-carbonsäureazids (aus C₅H₅FeC₅H₄-COCl

[129] A. N. Nessmejanow, E. G. Perewalowa et al., *Ber. Akad. Wiss. UdSSR* 102, 535 (1955).

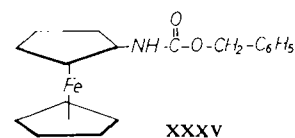
[129a] Anm. b. d. Korr.: 1,1'-Diaminoferrocen wurde von G. R. Knox, *Proc. chem. Soc. (London)* 1959, 56, dargestellt.

[130] H. Grubert u. K. L. Rinehart, *Tetrahedron Letters* 1959, Nr. 12, 16.

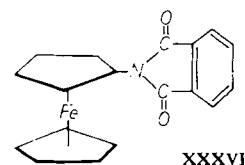
[131] J. F. Helling u. H. Shechter, *Chem. and Ind.* 1959, 1157.

[132] A. N. Nessmejanow, E. G. Perewalowa et al., *Tetrahedron Letters* 1960, Nr. 1, 1.

und NaN₃) in Benzylalkohol entsteht [26], kann durch reduktive Spaltung mit Wasserstoff [26, 99] oder durch alkalische Hydrolyse [26] in Aminoferrocen umgewandelt werden.



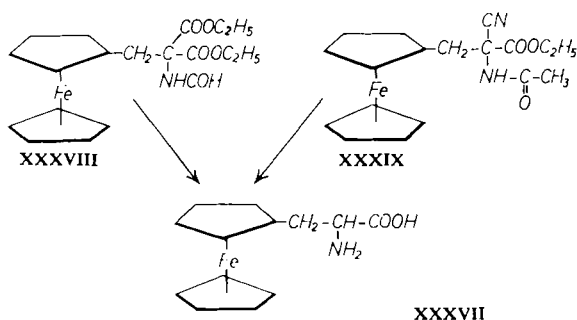
Eine weitere Methode wurde von Nessmejanow [50, 51] in der Spaltung von N-Ferrocenyl-phthalimid (XXXVI) mit Hydrazin gefunden, wobei Aminoferrocen in 82 % Ausbeute entsteht. XXXVI wiederum kann durch Umsetzung von Kupfer-phthalimid mit Chlor- oder Bromferrocen erhalten werden [50, 51].



Aminoferrocen ist eine sublimierbare, gelbbraune Substanz vom Fp 153 bis 155 °C. Sie löst sich in Säuren und kann durch Basen wieder ausgefällt werden. Die Basenkonstante beträgt 1,55 · 10⁻⁹ [129] (Anilin 7,2 · 10⁻¹¹). Mit Acetanhydrid, p-Toluolsulfochlorid und Ferrocen-carbonsäurechlorid setzt

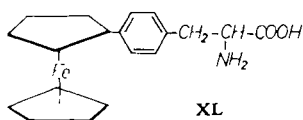
sich Aminoferrocen nach *Schotten-Baumann* zu N-Acetylaminoferrocen [133], N-Ferrocenyl-p-toluolsulfonamid [99] und zu N-Ferrocenoylaminoferrocen um.

π -Komplexhaltige Aminosäuren sind bisher ebenfalls nur vom Ferrocen gefunden worden. So setzte *Schlögl* [44] Ferrocen-carbonsäurechlorid mit Aminosäure-äthylestern, wie Glycin-, Leucin-, Phenylalanin- und Methionin-äthylester, um und erhielt N-Ferrocenoylaminosäureester, die zu N-Ferrocenoyl-Aminosäuren verseift werden konnten. Neben diesen N-substituierten Aminosäuren ist β -Ferrocenyl-alanin (XXXVII) als C-ferrocenylierte Aminosäure bekannt geworden. Die Verbindung wird durch Verseifung in einem Schritt aus Ferrocenylmethyl-formaminomalonsäure-diäthylester (XXXVIII) (gleichzeitige Decarboxylierung) [44,78] oder Ferrocenylmethyl-acetamidocyanessigsäure-äthylester [93] (XXXIX) erhalten.



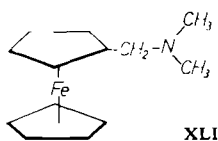
XXXVIII erhält man aus Chlormethyl-ferrocen und Kaliumformaminomalonsäure-diäthylester [44] oder aus Ferrocenylmethyl-trimethylammoniumjodid (IX) und Natriumformaminomalonsäure-diäthylester [78]. XXXIX entsteht analog aus IX und Acetamidocyanessigsäure-äthylester [93].

In Kap. 2 war die Darstellung des p-Ferrocenylbenzyl-formaminomalonsäure-diäthylesters beschrieben worden. Durch Verseifung und Decarboxylierung kann daraus β -p-Ferrocenyl-phenylalanin XL gewonnen werden [44].



b) Aminomethyl- und Aminoäthyl-Derivate des Ferrocens

C-Atome, die durch Nachbargruppeneffekte eine besondere C-H-Acidität aufweisen, lassen sich mit Formaldehyd und Ammoniak oder sekundären Aminen aminomethylieren. Wie *Lindsay* und *Hauser* [72,134] erstmals zeigen konnten, ist Ferrocen für eine Aminomethylierung ebenfalls reaktiv genug. Aus Ferrocen und Paraformaldehyd oder besser N,N,N',N'-Tetramethyl-diaminomethan und Dimethylamin konnte so das beständige, destillierbare, flüssige N,N-Dimethylaminomethyl-ferrocen (XLI) dargestellt werden [72,134].

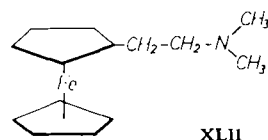


[133] K. Schlögl u. H. Seiler, *Naturwissenschaften* 45, 337 (1958).
[134] C. R. Hauser u. J. K. Lindsay, *J. org. Chemistry* 21, 382 (1956).

Die Verbindung ist auch durch Aminomethylierung mittels N,N,N',N'-Tetramethyl-diaminomethan allein (Phosphorsäure als Kondensationsmittel) erhältlich [78]. Ähnlich wurde auch Piperidinomethyl-ferrocen dargestellt [78]. XLI entsteht ferner in guter Ausbeute durch reduktive Aminierung von Ferrocen-aldehyd [66]. Mit CH_3J läßt sich XLI in Ferrocenylmethyl-trimethylammoniumjodid (IX) überführen [72,134].

Das unsubstituierte Aminomethyl-ferrocen erhielt *Schlögl* [44] in vorzüglicher Ausbeute als destillierbares Öl durch LiAlH_4 -Reduktion von Ferrocen-carbonsäureamid.

Zu β -Aminoäthyl-Verbindungen kommt man auf mehreren Wegen. So geht Ferrocenylmethyl-trimethylammoniumjodid (IX) bei Einwirkung von KNH_2 in flüssigem NH_3 unter Kettenverlängerung in β -Dimethylaminoäthyl-ferrocen (XLII) über [52,54,55]. β -Aminoäthyl-ferrocen selbst kann durch Reduktion von



Ferrocenylacetonitril (Kap. 7) mit LiAlH_4 dargestellt [53,54] und mit einem CH_3J -Überschuß in das quartäre Ammoniumsalz überführt werden [53].

α -Aminoäthyl-ferrocen läßt sich durch reduktive Aminierung von Ferrocen-aldehyd [66] oder weniger günstig von Acetylferrocen [66] gewinnen. Acetylferrocen geht mit Paraformaldehyd und Dimethylamin eine normale *Mannich*-Kondensation ein, die in guter Ausbeute zum β -Aminoketon (β -Dimethylaminopropionyl-ferrocen) führt [111].

c) Isocyanate, Harnstoff-Derivate und Urethane des Ferrocens

Ferrocenyl-isocyanat $\text{OCN}-\text{C}_{10}\text{H}_9\text{Fe}$ kann aus Aminoferrocen und Phosgen (Molverhältnis 1:1) [133] oder durch kurzzeitiges Erhitzen von Ferrocen-carbonsäure-azid in Toluol [133] dargestellt werden. Aus Aminomethyl-ferrocen und COCl_2 entsteht analog Ferrocenylmethyl-isocyanat [44]. Ferrocenyl-isocyanat bildet bei Reduktion mit LiAlH_4 N-Methylaminoferrocen [133]. Setzt man Aminoferrocen mit Phosgen im Molverhältnis 2:1 um, so erhält man N,N'-Diferrocenyl-harnstoff [99]. Die Verbindung ist auch aus Ferrocenyl-isocyanat durch Umsetzung mit Wasser oder Aminoferrocen zugänglich [133]. Durch Anlagerung von Ammoniak und Anilin an Ferrocenyl-isocyanat entstehen weiterhin N-Ferrocenyl-harnstoff bzw. N-Ferrocenyl-N'-phenylharnstoff [133]. Letzterer ist auch aus Phenylisocyanat und Aminoferrocen gewinnbar. N,N'-Dicyclohexyl-N-ferrocenoyl-harnstoff entsteht durch Anlagerung von Ferrocen-carbonsäure an N,N'-Dicyclohexyl-carbodiimid [100].

Das als Ausgangsprodukt zur Aminoferrocen-Synthese (Kap. 12a) bedeutungsvolle N-Ferrocenyl-benzyl-urethan entsteht durch Zersetzung von Ferrocen-carbonsäure-azid in Benzylalkohol bei 200°C [26,99]. Weitere Urethane sind durch Anlagerung von Alkoholen an Ferrocenyl-isocyanat gewonnen worden [133].

d) Nitroferrocen

Als einziger Vertreter der Metall- π -Komplex-Nitroverbindungen ist Nitroferrocen beschrieben worden. Seine Darstellung gelang *Grubert* und *Rinehart* [130] und un-

abhängig *Helling* und *Shechter* [131] durch Umsetzung von Ferrocenyl-lithium mit n-Propylnitrat bzw. N_2O_4 . Dabei erfolgt nur am einfach metallierten Ferrocen der $\text{Li}-\text{NO}_2$ -Austausch. Die äußerst stabile Substanz bildet sublimierbare, tiefrote Nadeln vom Fp 130°C . Erst bei ca. 190°C tritt Zersetzung ein.

e) Azo-ferrocen

Azo-ferrocen ist eine gleichfalls luftstabile, tiefviolette Substanz vom Fp $256-258^\circ\text{C}$, die zuerst von *Nessmejanow*, *Perewalowa* und Mitarbeitern [132] durch Einleiten von N_2O in die Metallierungslösung des Ferrocens mit Lithiumbutyl erhalten wurde. Es läßt sich durch katalytische Hydrierung in Aminoferrocen überführen. Da sich Aminoferrocen nicht diazotieren ließ, konnte Azo-ferrocen nicht durch direkte Azokupplung dargestellt werden.

f) Oxime, Hydrazone, Semicarbazone und Azine

Auch in der π -Komplex-Chemie können Umsetzungen mit typischen Aldehyd- und Keton-Reagentien zur Charakterisierung von Carbonylfunktionen dienen. Bisher sind bekannt:

Oxime von

Ferrocen-aldehyd [72, 66, 67, 104]

Benzoyl-ferrocen [28, 27]

Acetyl-ferrocen [26, 39]

1.1'-Dibenzoyl-ferrocen [27]

1.1'-Diacetyl-ferrocen [4]

Acetyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl [68]

Benzoyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl [68]

Semicarbazone von

Ferrocen-aldehyd [66, 72, 104]

Acetyl-ferrocen [39]

Ruthenocen-aldehyd [69]

2.4-Dinitrophenylhydrazone von

Ferrocen-aldehyd [104]

Acetyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl [71]

Benzoyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl [71]

Ruthenocen-aldehyd [69]

Acetyl-cyclopentadienyl-vanadin-tetracarbonyl [114]

Acetyl-benzol-chrom-tricarbonyl [119]

Acetyl-cyclopentadienyl-chrom-nitrosyl-dicarbonyl [117]

Hydrazone von

Acetyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl [135]

Acetyl-methyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl ([135])

Isonicotinyl-hydrazon von

Ferrocen-aldehyd [66]

Azine von

Ferrocen-aldehyd [66]

Acetyl-methyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl [135]

13. Schwefel-haltige Derivate

a) Sulfonsäuren und Sulfonamide

Sulfonsäuren und ihre Abkömmlinge sind bisher nur vom Ferrocen und Cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl bekannt geworden. *Weinmayr* [16] gelang am Ferrocen eine Sulfurierung mit konz. Schwefelsäure in Acetanhydrid-Lösung. Später wurden auch Chlorsulfonsäure in Acetanhydrid [97] und Pyridin- bzw. Dioxan- [135] *R. Riemschneider*, *Z. Naturforsch.* 16b, 78 (1961).

Schwefeltrioxyd in Dichloräthan [25, 110, 136] zur Substitution verwendet. Je nach dem Molverhältnis der Komponenten tritt Mono- oder heteroannulare Disubstitution ein. Die besten Ausbeuten wurden bei der SO_3 -Methode [110, 136] erzielt (Ferrocensulfonsäure und Ferrocen-1.1'-disulfonsäure in je ca. 85 % Ausbeute). Die beiden Ferrocensulfonsäuren sind gelbe, kristallisierte (Ferrocensulfonsäure-dihydrat: Fp $103-104^\circ\text{C}$) Substanzen, die an feuchter Luft Wasser anziehen und langsam oxydativ zerstört werden. Es hat sich daher die sofortige Überführung in die stabilen Ammoniumsalze besonders bewährt.

Als Nebenprodukt bei allen Sulfurierungen entsteht das schwerlösliche und unter Zersetzung schmelzende Eisen(II)-salz der Ferrocen-sulfonsäure $[\text{O}_3\text{S}-\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Fe}]_2\cdot\text{Fe}^{2+}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Die freien Fe(II) -Ionen bilden sich durch teilweise Zerstörung des Ferrocens durch das überschüssige Sulfurierungsmittel. Die Ausweitung der Direktsulfurierung auf weniger beständige π -Komplexe dürfte aus diesem Grunde gewissen Einschränkungen unterliegen.

Wie Ferrocen selbst ist auch Ferrocencarbonsäure mittels SO_3 -Dioxan in 1-Carboxyferrocen-1'-sulfonsäure überführbar [101]. In vorzüglicher Ausbeute läßt sich Cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl-sulfonsäure durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)}_3$ in Acetanhydrid gewinnen [103]. In diesem Fall ist die Überführung der Sulfonsäure in das gelbe, bei $204-207^\circ\text{C}$ schmelzende p-Toluidid recht vorteilhaft.

Durch Umsetzung der Sulfonsäurechloride (deren Darstellung auf S. 312 beschrieben ist) mit Ammoniak oder Aminen sind Sulfonamide von π -Komplexen erhältlich. Ferrocen-sulfonamid kann so aus Ferrocen-sulfochlorid und Ammoniak erhalten werden [97]. Bei der Einwirkung von Diäthylamin auf Ferrocen-sulfochlorid bzw. Ferrocen-1.1'-disulfochlorid entsteht analog Ferrocen-sulfonsäure-diäthylamid bzw. Ferrocen-1.1'-disulfonsäure-bis-(diäthylamid) [102].

Cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl-sulfochlorid bildet mit p-Toluidin das in Kap. 8e und 13a erwähnte p-Toluidid der Cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl-sulfonsäure (XVIII) [103].

b) Sulfinsäuren

Ferrocen-sulfochlorid ließ sich mit Zink zu Ferrocen-sulfinsäure reduzieren [136a] (mit LiAlH_4 entsteht Ferrocen-thiol [97]). Cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl-sulfochlorid wird in wäßriger Lösung mittels Natriumsulfit leicht in Cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl-sulfinsäure umgewandelt [103]. Die Verbindung hat für die Darstellung der Quecksilber(II)-Derivate des $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)}_3$ Bedeutung (Kap. 14a).

c) Thiol- und Disulfid-Verbindungen des Ferrocens

Ferrocen-thiol entsteht in fast quantitativer Ausbeute bei der LiAlH_4 -Reduktion von Ferrocen-sulfochlorid [97]. Durch Luftsauerstoff wird es zu Diferrocenyl-disulfid oxydiert, das mit LiAlH_4 in das Thiol zurück verwandelt wird [97]. Diferrocenyl-disulfid wurde auch

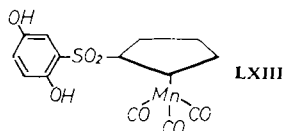
[136] *A. N. Nessmejanow, E. G. Perewalowa et al.*, *Ber. Akad. Wiss. UdSSR* 114, 335 (1957).

[136a] *A. N. Nessmejanow u. E. G. Perewalowa*, *Ber. Akad. Wiss. UdSSR* 119, 949 (1958); 132, 853 (1960).

durch Reduktion des aus Dirhodan und Diferrocenyl-quecksilber gebildeten Reaktionsproduktes mit Natriumthiosulfat erhalten [20].

d) Sulfone

Sulfone des Ferrocens sind bisher nur in recht geringen Ausbeuten durch Umsetzung von Benzolsulfochlorid bzw. Ferrocen-sulfochlorid mit Diferrocenyl-quecksilber gewonnen worden [20]. Phenyl-ferrocenyl-sulfon und Diferrocenylsulfon sind beständige, kristallisierte Verbindungen vom Fp 145–146 °C bzw. 270–275 °C (Zers.). Sulfone sind außerdem vom Cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl dargestellt worden. Nach *Cais* [103] kann Cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl-sulfochlorid unter *Friedel-Crafts*-Bedingungen mit Anisol umgesetzt werden, wobei isomere (wahrscheinlich o- und p-) Methoxyphenylsulfonyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl entstehen. Cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl-sulfinsäure addiert wie andere Sulfinsäuren leicht Chinone. Beschrieben wird diese Reaktion mit Benzochinon, die zu 2.5-Dihydroxyphenylsulfonyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl (LXIII) führt. Weitere Sulfone des

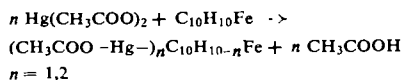


$C_5H_5Mn(CO)_3$ wurden durch Umsetzung des Natrium-Salzes der Cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl-sulfonsäure mit aliphatischen Halogeniden gewonnen [103].

14. Metall-Derivate

a) Quecksilber-Derivate

Wie zuerst *Nessmejanow*, *Perewalowa* und Mitarbeiter [39] fanden, lassen sich Quecksilber-Derivate des Ferrocens bequem darstellen. Im Gegensatz zu den bei der Benzol-Mercurierung notwendigen relativ scharfen Bedingungen reagiert Ferrocen in Äther-Alkohol oder Benzol-Alkohol schon bei Raumtemperatur mit $Hg(CH_3COO)_2$ gemäß



Durch Versetzen mit KCl- oder LiCl-Lösung werden die nebeneinander entstehenden mono- und disubstituierten Acetatoquecksilber(II)-Derivate in Chlorquecksilber(II)-ferrocen bzw. 1.1'-Di-[chlorquecksilber(II)]-ferrocen übergeführt, die sich durch ihre verschiedenen Löslichkeitseigenschaften, besonders in n-Butanol, gut trennen lassen.

Die optimalen Reaktionsbedingungen sind später untersucht worden [81]. Chlorquecksilber(II)-ferrocen ist auch aus Ferrocenyl-borsäure mit $HgCl_2$ erhalten worden [50, 51]. Da die Ausbeute jedoch mit ca. 20 % recht gering ist, dürfte die Direktmercurierung präparativ vorzuziehen sein. Die in ähnlicher Weise erhältlichen 1-Halogen-1'-[chlor-quecksilber(II)]-ferrocene sind in Tabelle 6 erwähnt.

Die Chlorquecksilber(II)-ferrocene haben für Folgereaktionen größeres Interesse erlangt, es sei hier nur auf die Darstellung der Halogen-Derivate (Kap. 6) hingewiesen.

Diferrocenyl-quecksilber bildet sich unter Symmetrisierung aus Chlorquecksilber(II)-ferrocen bei Einwirkung von Natriumthiosulfat [39], Natriumstannit, Natriumjodid oder bei vorsichtiger Tieftemperatur-Hydrolyse [81].

Der Mercurierung mit $Hg(CH_3COO)_2$ ist auch Ruthenocen zugänglich [45]. Das Gemisch aus Chlormercuri-ruthenocen und 1.1'-Di-[chlorquecksilber(II)]-ruthenocen ließ sich nicht in die Komponenten trennen.

Cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl ließ sich nicht direkt mercurieren. Chlorquecksilber(II)-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl kann man jedoch durch eine Austauschreaktion zwischen Cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl-sulfinsäure und $HgCl_2$ in guter Ausbeute darstellen [103]. Die Verbindung fällt in kristalliner Form (Fp 135–136 °C) an. Bei dem Versuch, durch Ummetallierung mittels Lithiumbutyl zu dem auf direktem Wege nicht darstellbaren Lithium-Derivat des $C_5H_5Mn(CO)_3$ zu kommen, wurde lediglich eine Symmetrisierung zum Bis-(cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl)-quecksilber(II) erreicht.

In Tabelle 6 sind alle bisher beschriebenen π -Komplex-Quecksilber-Derivate zusammengestellt.

Verbindung	Aussehen	Fp [°C]
Chlorquecksilber(II)-ferrocen [39, 50, 51, 81]	goldgelbe Blättchen	194–196
1.1'-Di[chlorquecksilber(II)]-ferrocen [39, 81]	hellgelbes Pulver	300 (Zers.)
Diferrocenyl-quecksilber [39, 81]	gelborangefarb. Krist. (2 stabile Formen)	235–236 245–248
Gemisch aus Chlorquecksilber(II)-ruthenocen u. 1.1'-Di[chlorquecksilber(II)]-ruthenocen [45]	gelbe Nadeln	217–218 (Zers.)
[Chlorquecksilber(II)]-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl [103]	gelbe Kristalle	135–136
Bis-(cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl)-quecksilber(II) [103]	Kristalle	178–179

Tabelle 6. π -Komplex-Quecksilber-Derivate

b) Alkali-Derivate

Die Lithium- und Natrium-Derivate des Ferrocens, Ruthenocens, Osmocens und Dibenzol-chroms sind äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindliche Substanzen, die mit Vorteil nicht in Substanz isoliert, sondern noch in der Metallierungslösung Weiterreaktionen unterworfen werden. In Tabelle 7 sind die Reaktionsmöglichkeiten dieser Verbindungsklasse zusammengestellt.

Alkali-Derivat von	Umsetzung mit	Reaktionsprodukt
Ferrocen [24, 39, 79, 82, 83] Ruthenocen [45] Osmocen [45] Dibenzol-chrom [80, 86]	CO_2	Carbonsäuren
Ferrocen [47, 79, 81]	$R_3Si-Hal$	Silyl-Ferrocene (Diferrocenyl)
Ferrocen [50, 51]	$B(OR)_3$	Ferrocen-borsäuren
Ferrocen [92]	$R-NCO$	Ferrocen-carboxamid
Ferrocen [99, 129]	$R-CH_2-ONH_2$	Aminoferrocen
Ferrocen [130, 131]	$N_2O_4, C_3H_7ONO_2$	Nitroferrocen
Ferrocen [132]	N_2O	Azoferrocen

Tabelle 7. Umsetzungsmöglichkeiten der π -Komplex-Alkali-Derivate

c) Silyl-Ferrocene

Ferrocenyl-lithium und Ferrocenyl-1.1'-dilithium setzen sich in guten Ausbeuten mit Triphenylsilylchlorid zu Triphenylsilyl-ferrocen bzw. 1.1'-Bis-(triphenylsilyl)-ferrocen um, die als stabile, kristalline Verbindungen isoliert werden konnten [79]. Als Nebenprodukt entsteht in geringen Mengen Diferrocenyl (Kap. 2). Analog wurden Trimethylsilyl-ferrocen, 1.1'-Bis-(trimethylsilyl)-ferrocen [81], Tri-n-hexylsilyl-ferrocen und 1.1'-Bis-(tri-n-hexylsilyl)-ferrocen [47] als aromatisch riechende, destillierbare Flüssigkeiten gewonnen. Die Verwendung der entsprechenden Na-Ferrocen-Derivate hat sich präparativ nicht bewährt [47]. In Tabelle 8 sind die Silyl-ferrocene zusammengestellt.

Rest	Kp [°C/Torr]	Fp [°C]	n_D^{20}	Lit.
Triphenylsilyl-fc	—	142–143	—	[79]
1.1'-Bis-(triphenylsilyl)-fc	—	253–254	—	[79]
Trimethylsilyl-fc	64–65/0,045	23	1,5696	[81]
1.1'-Bis-(trimethylsilyl)-fc	87–88/0,06	16	1,5454	[81]
Tri-n-hexylsilyl-fc	180–198/0,20	—	1,5202	[47]
1.1'-Bis-(tri-n-hexylsilyl)-fc	—	—	1,5054	[47]

Tabelle 8. Silyl-Ferrocene. fc = ferrocen

d) Borsäure-Derivate des Ferrocens

Ferrocenyl-borsäure (Fp 143–148 °C) und Ferrocenyl-1.1'-diborsäure (Fp 180 °C, Zers.) wurden von *Nessmejanow* [50,51] durch Einwirkung von Borsäureestern auf die Ferrocenyl-lithium-Derivate, anschließendes Ansäuern und Trennung durch fraktionierte alkalische Extraktion als gelbe, kristalline Substanzen dargestellt. Beim Kochen mit $ZnCl_2$ werden beide Säuren (wie rein organische Borsäuren) zu Ferrocen hydrolysiert.

Tabelle 9 gibt eine Übersicht über die Folgereaktionen der Ferrocen-borsäuren.

	Umsetzg. mit	Produkt S.
Ferrocenyl-borsäure	$HgCl_2$	Chlorquecksilber(II)-fc
	$Cu(OOCH_3)_2$	Ferrocenylacetat Verseifung → Hydroxy-fc
	$Cu(OOCC_2H_5)_2$	Ferrocenylpropionat
	$AgO, Cu(OOCR)_2$	Diferrocenyl
	$CuCl_2, CuBr_2$	Chlor-fc, Brom-fc
Ferrocenyl-1.1'-diborsäure	4 $CuCl_2, 4 CuBr_2$	1.1'-Dichlor-fc 1.1'-Dibrom-fc
	2 $CuCl_2, 2 CuBr_2$	1-Chlorferrocenyl-1'-borsäure 1-Bromferrocenyl-1'-borsäure
	$Cu(OOCH_3)_2$	Ferrocenyl-1.1'-diacetat Verseifung → 1.1'-Dihydroxy-fc
1-Chlor-ferrocenyl-1'-borsäure	$HgCl_2$	1-Chlor-1'-[chlorquecksilber(II)]-fc → gemischte Dihalogen-fc
1-Brom-ferrocenyl-1'-borsäure	$HgCl_2$	1-Brom-1'-[chlorquecksilber(II)]-fc → gemischte Dihalogen-fc

Tabelle 9. Folgereaktionen der Ferrocen-Borsäuren [50, 51]
(fc = ferrocen)

e) Diferrocenyl-selen

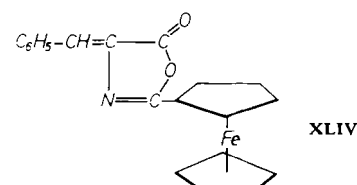
Diferrocenyl-quecksilber reagiert mit $SeBr_4$ in Chloroform. Aus der Reaktionslösung kann durch Hydrolyse und Reduktion mit $Na_2S_2O_3$ in 21 % Ausbeute Diferrocenyl-selen als beständige, kristalline Substanz (Fp 151–153 °C) isoliert werden [20].

f) Grignard-Verbindungen des Ferrocens

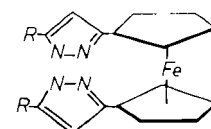
Nach anfänglich negativ verlaufenen Versuchen [74] ist es *Shechter* und *Helling* [75] gelungen, Ferrocenyl-Grignard- und Ferrocenyl-1.1'-di-Grignard-Verbindungen zu erhalten. Chlor-, Brom- und Jodferrocen sowie 1.1'-Dibromferrocen wurden mit Magnesium-Pulver und CH_3J in Tetrahydrofuran umgesetzt. In befriedigenden Ausbeuten entstanden die entsprechenden Grignard-Verbindungen. Das CH_3J wirkt auch in geringsten Mengen als Initiator. Der Nachweis für die Grignardierung wurde durch Überführung in die Ferrocen-carbonsäuren erbracht. Bei Verschärfung der Reaktionsbedingungen und besonders bei Zusatz von Äthylenbromid wird in steigendem Maße Diferrocenyl gebildet. Dafür wird ein Radikal-Mechanismus diskutiert. Bei Umsetzung von Ferrocenyl-magnesiumbromid mit Cobalt(II)-chlorid wird Diferrocenyl in 80 % Ausbeute erhalten.

15. Heterocyclische Derivate

Ferrocen-Derivate mit heterocyclischen Seitenketten sind in dieser Zusammenfassung schon verschiedentlich erwähnt worden. Es sei nur an 5-(Ferrocenyl-methylen)-barbitursäure (Kap. 9), 1-Ferrocenyl-2-[N-methylpyridylum-(2)]-äthylenjodid (XXIV) (Kap. 9), die Ferrocenyl-pyrryl-methin-Salze (XXV) (Kap. 9) und 2-Phenyl-4-(ferrocenyl-methylen)-oxazon(5) (XXI) (Kap. 9) erinnert. Ein Isomeres zu XXI konnte durch Azlacton-Ringschluß von N-Ferrocenoyl-glycin und anschließende Kondensation mit Benzaldehyd erhalten werden XLIV [44].

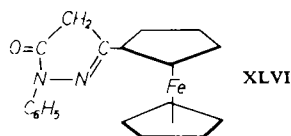


Pyrazol- und Pyrazolon-Abkömmlinge sind durch Kondensation von β -Diketonen oder β -Ketoestern mit Hydrazin bzw. Phenylhydrazin zugänglich. So bildet Ferrocenoyl-acetophenon mit Hydrazin in äthanolischer Lösung leicht 5-Phenyl-3-ferrocenyl-pyrazol [98]. Die zweifach substituierten β -Diketone Bis-(1.1'-benzoyl-acetyl)-ferrocen (XXXIIa), 1.1'-Di-(β -ketobutyryl)-ferrocen (XXXIIb) und 1.1'-Di-(β -ketovaleryl)-ferrocen (XXXIIc) (Kap. 10b) gehen in die Bis-pyrazolyl-ferrocene XLV über [126,128].



XLV a: R = C_6H_5 ; b) R = CH_3 ; c) R = C_2H_5

Analog wird aus β -Ketobutyrylcyclopentadienyl-mangantricarboxyl (XXXIV) mit Hydrazin beständiges, gelbes, kristallines [5-Methyl-pyrazolyl-(3)]-cyclopentadienyl-mangan-tricarboxyl erhalten [124]. Carbäthoxyacetyl-ferrocen läßt sich mit Phenylhydrazin zu 1-Phenyl-3-ferrocenyl-pyrazolon-(5) (XLVI) umsetzen [98].



16. Polymerisate

Nessmejanow und Mitarbeiter [5,8] erhielten bei der Friedel-Crafts-Reaktion von Dichloräthan mit Ferrocen neben unsym.-Diferrocenyläthan, Pentaäthylen-di-ferrocen und Dodekaäthylen-tetra-ferrocen (Kap. 1) eine hochpolymere Substanz, die das erste eisenorganische Elektronenaustauscherharz darstellt. Ein weiteres ferrocen-haltiges Polymerprodukt der Bruttozusammensetzung $(C_{16}H_{18}O_{1,5}Fe)_x$ entsteht nach Riemschneider und Mitarbeiter [60] bei der Dehydratisierung von 1.1'-Di-(α -hydroxy- α -methyl-äthyl)-ferrocen.

Gesteuerte Polymerisationen wurden bisher lediglich an Vinyl- und Cinnamoyl-Derivaten des Ferrocens und Cyclopentadienyl-mangan-tricarboxyls erprobt. Wegen der ausgesprochenen Oxydations- und Reduktionseigenschaften der ferrocenhaltigen Polymerisate erscheint die weitere Entwicklung derartiger Elektronenaustauscher auch für praktische Zwecke recht interessant [140]. Vinyl-ferrocen kann mit Phosphorsäure, Azodiisobuttersäurenitril und $K_2S_2O_8$ zu Polymeren verschiedener Konsistenz umgesetzt werden. Außerdem gelangen Copolymerisationen mit Methylmethacrylat, Styrol, Chloropren und Formaldehyd [26]. Weitere Copolymerisationen wurden zwischen Cinnamoyl-ferrocen und Styrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat, Äthylacrylat, 1.1'-Dihydroperfluorbutylacrylat, Butadien und Isopren [137] sowie Cinnamoyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarboxyl mit Styrol [124] ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Prof. Dr. E. O. Fischer, bin ich für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit, sowie für wertvolle Diskussionen und Anregungen zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

Eingegangen am 22. August 1961 [A 182]

[137] L. E. Coleman u. M. D. Rausch, J. Polymer Sci. 28, 207 (1958).

[138] E. O. Fischer, K. Öfele et al., Chem. Ber. 91, 2763 (1958).

[139] B. Nicholls u. M. C. Whiting, J. chem. Soc. (London) 1959, 551.

[140] B. Sansoni et al., Angew. Chem. 73, 299 (1961).

ZUSCHRIFTEN

Reaktivitätsfolge von Dienen gegenüber Maleinsäureanhydrid bei der Diels-Alder-Reaktion

Von Dr. J. Sauer, D. Lang und A. Mielert

Institut für Organische Chemie der Universität München

Die kinetische Verfolgung der Addition von Maleinsäureanhydrid an Diene durch UV-spektroskopische Konzentrationsbestimmung bzw. Dilatometrie in Dioxan erlaubt erstmals, eine große Anzahl von Dienen in ihrer Reaktivität zu vergleichen; da die bis jetzt von uns untersuchten Dienophile ähnliche Reaktivitätsreihen zeigen, enthalten die Tabellen 1

Dien	$10^5 \cdot k_2$ (1/Mol·sec)	E_A (kcal/Mol)	lg A
1. Cyclopentadien*	9210000	8,93	5,40
2. 9.10-Dimethylantracen ...	1600000	10,9	6,04
3. 1.2-Bis-exomethylen-cyclohexan	755000	—	—
4. 1.1'-Bicyclopentenyl	118000	—	—
5. 1-Methoxybutadien	84100	—	—
6. 2-Phenylbutadien	~ 60000	—	—
7. 1.1'-Bicyclohexenyl	39100	—	—
8. 2.3-Dimethylbutadien	33600	12,0	5,21
9. trans-1-Methylbutadien ...	22700	—	—
10. 2-Methylbutadien	15400	—	—
11. 2.3-Bis-exomethylen-bicyclo-(2.2.1)-heptan	14800	—	—
12. Cyclohexadien*	13200	12,6	5,22
13. Butadien	6830	—	—
14. trans-1-Phenylbutadien	4280	13,9	5,63
15. Tetracyclon	1670	—	—
16. 2-Chlorbutadien	690	—	—
17. trans,trans-1.4-Diphenylbutadien	296	13,3	4,08
18. Hexachlorcyclopentadien* ..	1,14	19,1	5,80

Tabelle 1. RG-Konstanten bei 30 °C in Dioxan und Arrhenius-Parameter der Diels-Alder-Additionen des Maleinsäureanhydrids an Diene. (*-von Hubert Wiest gemessen).

Anthracen-Derivat	$10^5 \cdot k_2$ (1/Mol·sec)	E_A (kcal/Mol)	lg A
1. 9.10-Dimethyl-	141000	10,9	6,04
2. 9.10-Diäthyl-	24200	11,9	5,84
3. 9-Methyl-	11200	13,3	6,24
4. 9-Äthyl-	4420	13,1	5,76
5. 9-Methoxy-	1630	14,8	6,25
6. Anthracen	646	16,3	6,67
7. 9-Chlor-	192	16,8	6,41
8. 9.10-Dimethoxy-	191	14,8	5,29
9. 9-Brom-	152	—	—
10. 9-Phenyl-	49,0	16,7	5,74
11. 9.10-Dichlor-	~ 28	—	—
12. 9-Nitro-	5,89	18,8	5,99
13. 9-Cyano-	~ 4,2	—	—
14. 2-Dimethylamino-	1680	14,9	6,32
15. 2-Methyl-	664	15,6	6,26

Tabelle 2. RG-Konstanten bei 130 °C in Dioxan und Arrhenius-Parameter der Diels-Alder-Additionen von Maleinsäureanhydrid an Anthracenderivate.

und 2 wichtige allgemeine Hinweise auf Geschwindigkeitsabläufe von Diels-Alder-Reaktionen. Unter anderem kann man aus den k_2 -Werten folgendes aussagen:

1. Die Reaktivität cyclischer und quasicyclischer Diene (Tabelle 1, Nr. 1, 2, 3) übersteigt die offenkettiger beträchtlich. Der Einfluß sterischer Faktoren ist groß (Tabelle 1, Nr. 3,11). Elektronenliefernde Substituenten im Dien beschleunigen allgemein während elektronenanziehende hemmen. Bei offenkettigen Dienen beschleunigen auch elektronenanziehende raumfüllende Liganden in Position 2, da sie die reaktionsnotwendige *cisoid*e Konformation begünstigen [1]. — 2. Die k_2 -Werte der Anthracenderivate in Tabelle 2 zeigen unerwartet hohe Abhängigkeit vom Substituenten in 9- bzw. 10-Stellung [2]; der RG-erhöhende Einfluß von Methoxylgruppen ist wegen der gestörten Koplanarität (peri-Wasserstoffe) kleiner als der von Alkylresten. Liganden in Position 2 haben nur geringen Einfluß auf die RG der Addition von Maleinsäureanhydrid (Tabelle 2, Nr. 14, 15). — 3. Die Reaktivitäts-