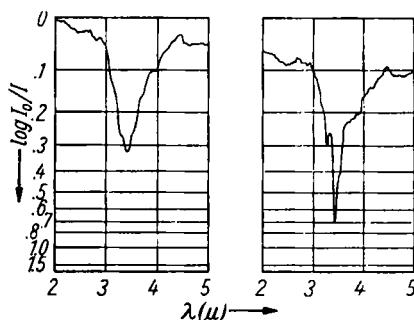


wurde in heißem Alkohol gelöst, mit Wasser unter Röhren gefällt und abgesaugt. Aus der mit Aktivkohle geklärten Lösung in heißem Eisessig wurden Kristalle erhalten, die mit Äther gewaschen und bei 70° getrocknet wurden. Schmp. (korrig.) 205–207°. Papierchromatographisch erscheint die Substanz als einheitlich.

1-Hydroxy-2,4-dichlor-anthrachinon (Schmp. (korrig.) 245.5–246.5°) ist von einem verunreinigenden β-Hydroxy-anthrachinon durch Chromatographieren an Silicagel befreit worden.

2-Hydroxy-3,5-dichlor-acetophenon (durch Friessche Verschiebung aus 2,4-Dichlor-phenylacetat) wurde aus Alkohol umkristallisiert, mit Wasserdampf destilliert, an Silicagel mit Benzol als Lösungsmittel chromatographiert und anschließend aus Benzol umkristallisiert; Schmp. (korrig.) 94.5–95.5°.

$C_8H_6O_2Cl_2$ (205.0)	Ber. C 46.83	H 2.93	Cl 34.63	O 15.61
	Gef. C 46.75	H 3.15	Cl 34.55	O 15.45



Abbild. 4. 2-Hydroxy-3,5-dichlor-acetophenon, 9.932 mg in ~11 ccm Tetrachlor-kohlenstoff, Schichtdicke 2 cm

Abbild. 5. 2-Hydroxy-5-tert.-butyl-2'-hydroxy-3'-chlor-5'-nitro-azobenzol, 7.9 mg in ~11 ccm Tetrachlorkohlenstoff, Schichtdicke 2 cm

## 24. Walter Hückel und Roland Schwen: Reduktionen in flüssigem Ammoniak V<sup>1)</sup>: Cyclopentadien, Inden, Diphenyl

[Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Tübingen]

(Eingegangen am 27. Oktober 1955)

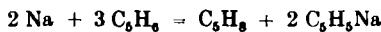
Cyclopentadien gibt mit Natrium in flüssigem Ammoniak und nachfolgender Zersetzung mit Ammoniumchlorid 33% Cyclopenten. Inden gibt mit 1 Atom Natrium 33%, mit 2 Atomen 85% Indan. Eine farbige metallorganische Verbindung wird nicht beobachtet. Diphenyl gibt tiefrotes Diphenyl-dinatrium, das bei der Zersetzung durch Ammoniumchlorid 1,4-Dihydro-diphenyl liefert. Bei der Reaktion nach Birch (mit Natrium, Alkohol und flüssigem Ammoniak) werden beide Kerne angegriffen.

Das Verhalten von Cyclopentadien, Inden und Diphenyl gegenüber Natrium in flüssigem Ammoniak wurde studiert, um einen Vergleich mit dem Fluoren, das die konstitutiven Merkmale dieser drei Kohlenwasserstoffe in sich vereint, zu haben (s. VI. Mitteil.<sup>1)</sup>). Bei den zwei erstgenannten Kohlen-

<sup>1)</sup> IV. Mitteil.: W. Hückel u. H. Schlee, Chem. Ber. 88, 346 [1955]. VI. Mitteil.: W. Hückel u. R. Schwen, Chem. Ber. 89, Nr. 2 [1956].

wasserstoffen kommen als mögliche Konkurrenzreaktionen in Betracht: Substitution des aciden Wasserstoffs durch Natrium, Addition von Natrium und Polymerisation durch Natrium. Die Kohlenwasserstoffe wurden nach dem nur wenig abgeänderten Reduktionsverfahren von W. Hückel und H. Bretschneider<sup>2)</sup> mit Natrium in flüssigem Ammoniak bei -70° behandelt und das Reaktionsprodukt durch Ammoniumchlorid (oder Methanol) zersetzt.

Cyclopentadien verbraucht auf 1 Mol. 1 Atom Natrium nur zu zwei Dritteln. Eine besondere Farbe, welche die Bildung einer Metalladditionsverbindung anzeigen würde, wie z.B. beim Butadien, tritt nicht auf; die blaue Farbe der Lösung von Natrium in flüssigem Ammoniak wird allein beobachtet. Nach Entfärbung der Lösung durch Ammoniumchlorid besteht das Reaktionsprodukt, gleichgültig, ob 1 oder 2 Atome Natrium angewendet wurden, aus 36% Cyclopenten und 64% Cyclopentadien, wie durch Kombination einer Dienzahlbestimmung und einer Jodzahlbestimmung nach Hübl festgestellt wurde. Die Reaktionsgleichung



würde, da bei der Zersetzung das Cyclopentadien aus seiner Natriumverbindung zurückgebildet wird, 33 $\frac{1}{3}$  und 66 $\frac{2}{3}$ % verlangen. Dies steht in Übereinstimmung mit Versuchsergebnissen von K. Ziegler<sup>3)</sup>, wonach  $\frac{2}{3}$  des Cyclopentadiens infolge der unter Substitution verlaufenden Reaktion mit Natrium den zur Hydrierung zum Cyclopenten nötigen Wasserstoff liefern. Gibt man daher umgekehrt zu Cyclopentadien in flüssigem Ammoniak portionsweise Natrium, so verschwindet die in der nächsten Umgebung des Natriums auftretende Blaufärbung beim Umrühren solange, bis  $\frac{2}{3}$  Atome Natrium zugegeben sind; die Mischung wird dabei weißlich trüb, etwa wie eine Stärkelösung. Wasserstoff wird nicht entwickelt<sup>4)</sup>. Dieser entsteht vielmehr nach K. Ziegler nur bei der in indifferenten Lösungsmitteln sich vollziehenden Substitutionsreaktion mit Natrium<sup>5)</sup>.

Inden läßt ebensowenig wie Cyclopentadien die Bildung einer farbigen Metalladditionsverbindung erkennen, in bemerkenswertem Gegensatz zum  $\Delta^1$ -Dihydronaphthalin. Wasserstoff wird auch hier nicht entwickelt. Die Reaktion verläuft bei Anwendung von 1 Atom und von 2 Atomen Natrium auf 1 Mol. Inden unterschiedlich. Im ersten Falle wird die blaue Lösung von Natrium in Ammoniak entfärbt, anders als beim Cyclopentadien, liefert aber entsprechend wie dort nach Zersetzung mit Ammoniumchlorid Indan und Inden im Verhältnis 1:2 neben einer geringen Menge polymerisierten Indens. Bei Anwendung von 2 Atomen Natrium bleibt dagegen die blaue Farbe bestehen; erhalten wird bei der Zersetzung aber ein aus 85% Indan und 15% Inden bestehendes Reaktionsprodukt neben wenig Polymerisat.

Diphenyl. Früher<sup>2)</sup> war gefunden worden, daß aus Diphenyl durch Natrium in flüssigem Ammoniak über eine schwarze Additionsverbindung hin-

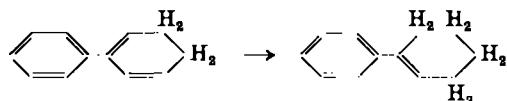
<sup>2)</sup> Liebigs Ann. Chem. 540, 157 [1939].

<sup>3)</sup> Privatmitteilung.

<sup>4)</sup> E. O. Fischer, Angew. Chem. 67, 477 [1955], gibt eine falsche Reaktionsgleichung, nach der Wasserstoff entwickelt werden sollte.

<sup>5)</sup> Dtsch. Bundes-Pat. Nr. 924029 vom 24. 2. 1955.

weg ein Dihydrodiphenyl erhalten wird, welches, nochmals derselben Reaktion unterworfen, zum 3.4.5.6-Tetrahydro-diphenyl weiter hydriert werden kann. Deswegen wurde in ersterem eine konjugierte Lage der Doppelbindung zu dem intakt gebliebenen Benzolkern angenommen; die danach für das Tetrahydrodiphenyl zu erwartende Konstitution wurde durch oxydativen Abbau erwiesen:



Dieser Verlauf war insofern unerwartet, als nach theoretischen Überlegungen<sup>8)</sup> die Ladungsdichte der bei der Bildung der metallorganischen Verbindung aufgenommenen Elektronen am größten in der 4- und der 4'-Stellung sein sollte, hinter denen die 1- und 1'-Stellung nur wenig zurückstehen. Da bei einer Aufnahme in 4 und 4' beide Benzolkerne in Mitleidenschaft gezogen werden, also zweimal die Aufhebung des aromatischen Bindungszustandes erforderlich ist, ist es gleichwohl unwahrscheinlich, daß die Addition von 2 Natriumatomen bzw. der von diesen gelieferten Elektronen in 4- und 4'-Stellung erfolgt; bei dem nur geringfügigen Zurückstehen der 1- und 1'-Stellung hinter der 4- und 4'-Stellung erscheint es vielmehr wahrscheinlicher, daß nur ein Benzolkern die Elektronen in 4- und 1-Stellung aufnimmt und bei der Zersetzung der Natriumverbindung das 1.4-Dihydro-diphenyl entsteht. Da nun statt dessen das 3.4-Dihydro-diphenyl erhalten worden war, wurde damals angenommen, daß dieses nicht primär, sondern durch Verschiebung der ursprünglich isolierten Doppelbindung in die konjugierte Lage entstanden sei; dasselbe ist bei nicht besonders sorgfältigen Arbeiten beim Naphthalin feststellbar, wo an Stelle des durch 1.4-Addition gebildeten  $\Delta^2$ -Dihydronaphthalins dann ein Gemisch von  $\Delta^1$ - und  $\Delta^2$ -Dihydronaphthalin erscheint.

Nun haben neuerdings Versuche gezeigt, daß die Isomerisierung von  $\Delta^2$ - in  $\Delta^1$ -Dihydronaphthalin in flüssigem Ammoniak nicht immer so leicht zu bewerkstelligen ist, wie Bretschneider früher gefunden hatte, obwohl unter anscheinend gleichen Bedingungen gearbeitet wurde; diese Diskrepanz soll durch weitere Versuche noch aufgeklärt werden. In Übereinstimmung mit diesem neuen Befund beim Naphthalin steht nun die jetzt am Diphenyl gemachte Beobachtung, daß bei anscheinend nicht wesentlich anderen Versuchsbedingungen als früher das 1.4-Dihydro-diphenyl erhalten wird. Damit ist der von der Theorie vorausgesehene Reaktionsverlauf – Addition in 1.4-Stellung – eingetreten.

Das 1.4-Dihydro-diphenyl, , Schmp. -5 bis -4°, unterscheidet sich wesentlich von dem früher beschriebenen 3.4-Dihydro-diphenyl. Zwar disproportioniert es ebenso wenig wie dieses bei der Destillation, aber es wird im Gegensatz zu diesem an der Luft, auch im Dunkeln, langsam, aber quantitativ zu Diphenyl dehydriert. Ein kristallisiertes Nitrosochlorid gibt es im Gegensatz zum 3.4-Dihydro-diphenyl nicht. Das UV-Spektrum.

<sup>8)</sup> E. Hückel, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 43, 838 [1937].

das von dem 3.4-Dihydro-diphenyl nicht aufgenommen worden war, läßt die Abwesenheit einer zum Benzolkern konjugierten Doppelbindung erkennen. In Übereinstimmung damit läßt es sich auch nicht nach dem Verfahren von Hückel und Bretschneider weiter hydrieren, wenn man mit Ammoniumchlorid die blaue, also keine Additionsverbindung enthaltende Lösung zersetzt. Nimmt man jedoch diese Zersetzung mit Methanol vor, so entsteht ein Tetrahydronaphthalen. Dieses ist aber nicht mit dem früher erhaltenen 3.4.5.6-Tetrahydro-diphenyl identisch, sondern in ihm sind beide Benzolkerne angegriffen. Der Angriff auf den zweiten Benzolkern erscheint möglich, weil bei dieser Art der Zersetzung ähnlich wie bei dem Verfahren von A. J. Birch<sup>7)</sup> Methanol und Natrium gleichzeitig zur Einwirkung gelangen. Dabei entstehen nach den bisherigen Erfahrungen stets zweifach ungesättigte Sechsringe mit isolierten Doppelbindungen, so daß für das in nicht ganz reinem Zustande erhaltene neue Tetrahydronaphthalen folgende beiden Formeln in Betracht kommen: oder

Das Fehlen der für ein konjugiertes System charakteristischen Banden im UV-Spektrum läßt auch nur diese beiden Möglichkeiten zu.

### Beschreibung der Versuche

#### Cyclopentadien

Cyclopentadien, Sdp.<sub>738</sub> 39°, aus Dicyclopentadien der Gesellschaft für Teerverwertung, Duisburg-Meiderich, durch Depolymerisation mittels Destillation.

Zur Lösung von 4.6 g Natrium (0.2 Grammatome) in 500 ccm flüssigem Ammoniak ließ man in Stickstoffatmosphäre 13.2 g (0.2 Mol) frisch destilliertes Cyclopentadien zutropfen. Nach 1 Stde. wurde die blaue Lösung durch 22 g Ammoniumchlorid entfärbt, das Ammoniak abgedampft und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Dabei blieben feste, braune Polymerisationsprodukte zurück, deren geringe Menge bei verschiedenen Versuchen schwankte; bei einem unter Zusatz von Äther durchgeführten Versuch blieb deren Bildung ganz aus. — Ein Versuch wurde dahin variiert, daß nach 1 Stde. nochmals 4.6 g Natrium zugegeben und  $\frac{1}{4}$  Stde. später die blaue Lösung durch Ammoniumchlorid zersetzt und das Reaktionsprodukt mit Benzol aufgenommen wurde. Als Beispiel für die Analyse des Reaktionsproduktes sei die von diesem letzten genannten Versuch geschildert.

Prinzip: Cyclopentadien addiert bei der Jodzahlbestimmung nach Hübl nur 1 Mol. Jodmonochlorid rasch; die zweite Doppelbindung reagiert so langsam und unvollständig, daß nach 20 Std. erst  $\frac{1}{4}$  der für sie erforderlichen Menge JCl verbraucht ist. Nach Hübl werden also in einem Gemisch von Cyclopentadien und Cyclopenten beide Verbindungen zusammen mit dem für eine Doppelbindung erforderlichen Verbrauch erfaßt. Kombiniert man nun hiermit die Dienzahlbestimmung des Cyclopentadiens nach H. P. Kaufmann, J. Baltes und H. Büter<sup>8)</sup>, so kann man das Verhältnis Cyclopenten: Cyclopentadien berechnen.

Proben von je 5 ccm des in 82 ccm Benzol aufgenommenen Reaktionsproduktes wurden mit 10 ccm einer etwa 1-proz. Lösung von Maleinsäure-anhydrid in Benzol versetzt. Je eine Probe wurde nach 1 Stde., 3 und 11 Std. titriert: Zunächst wurden zur jodometrischen Aciditätsbestimmung der unverbrauchten Maleinsäure Kaliumjodat und -jodidlösung, sowie 25 ccm Thiosulfatlösung zugegeben; nach 2 Stdn. wurde sodann mit 25 ccm  $n/_{10}$  Jodlösung versetzt und das überschüss. Jod mit  $n/_{10}$  Thiosulfat zurücktitriert. Ver-

<sup>7)</sup> J. chem. Soc. [London] 1944, 430.

<sup>8)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 903 [1937]; Houben-Weyl, 4. Aufl., Bd. 2, 286 [1953].

brauch 17.5; 17.7; 17.8 ccm, im Mittel 17.7 ccm Thiosulfat weniger als bei der reinen Maleinsäurelösung. Das entspricht  $0.05 \cdot 17.7 = 0.885$  Millimol Cyclopentadien. Die Jodzahlbestimmung nach Hübl ergab nach  $1/2$  stdg. Stehenlassen einen Verbrauch von 27.8 ccm  $n_{10}$  Jodlösung für 5 ccm Ausgangslösung, Mehrverbrauch gegenüber der Dienzahlbestimmung 10.1 ccm, entspr.  $0.05 \cdot 10.1 = 0.505$  Millimol Cyclopenten. Danach enthält davon das Reaktionsprodukt 36%.

### Inden

Inden, rein (Gesellschaft für Teerwerbung), wurde frisch destilliert (Sdp.<sub>20</sub> 75–76°) verwendet: Schmp. –2°,  $d_4^{20}$  0.9904,  $n_D^{20}$  1.5765.

Ansätze und Aufarbeitung ähnlich wie beim Cyclopentadien, nur wurde das Inden (23.2 g = 0.2 Mol), in 100 ccm Äther gelöst, zu der Lösung von Natrium in flüssigem Ammoniak gegeben; Zersetzung mit Ammoniumchlorid, Aufnehmen mit Äther.

1. Mit 4.6 g Natrium (0.2 Grammatome). Nach Zugabe von etwas mehr als der Hälfte des Indens wurde die Lösung farblos. Bildung einer geringen Menge brauner Flocken von Polymerisationsprodukten, die nicht in den Äther gingen.

Das Reaktionsprodukt wies nach der Destillation, Sdp.<sub>15</sub> 63–65°, folgende Konstanten auf:  $d_4^{20}$  0.9712,  $n_D^{20}$  1.5635. Da zum Vergleich hergestelltes reines Indan  $d_4^{20}$  0.9564 und  $n_D^{20}$  1.5376 hat, und, wie durch Mischen mit Inden festgestellt wurde, für Räumigkeit ( $1/d$ ) wie für Brechungsindex die Mischungsregel gilt, besteht das Reaktionsprodukt aus 33% Indan und 67% Inden, wie sich aus beiden Zahlen übereinstimmend ergibt. Zum gleichen Ergebnis führt die Hydrierzahl mit einem Palladium-Bariumsulfat-Katalysator: 0.0968 g Sbst., 14.0 ccm  $H_2$  (22°, 756 Torr Luftdruck) = 0.68 Doppelbindungen für ein mittleres Mol.-Gew. von 116.66; dies entspricht 32% Indan.

2. Mit 9.6 Natrium blieb die Lösung blau, auch bei 16stdg. Rühren. Es wurde ein Reaktionsprodukt mit den Konstanten  $d_4^{20}$  0.9622 und  $n_D^{20}$  1.5432 erhalten. Daraus 83% bzw. 85% Indan. Die Hydrierzahl wurde hier mit Platindioxyd nach Adams in Eisessig bestimmt, wobei auch der Benzolkern hydriert wird: 0.9010 g Sbst., 59.2 ccm  $H_2$  (22°, 756 Torr Luftdruck); daraus 3.123 Doppelbindungen für ein mittleres ( $1/5$  Inden,  $4/5$  Indan) Mol.-Gew. von  $117.8 \approx 87.7\%$  Indan. Mittel aus allen Bestimmungen 85% Indan.

### Diphenyl

Zu einer Lösung von 9.2 g Natrium in 500 ccm flüssigem Ammoniak wurde eine Lösung von 30.8 g reinen Diphenyls in 100 ccm absol. Äther bei –70° in einer Stickstoffatmosphäre innerhalb von 5 Min. unter Röhren zugetropft. Sehr rasch trat eine tief-dunkelrote, in größerer Schichtdicke schwarz erscheinende Farbe auf. Nach 10 Min. wurde mit 22 g reinem Ammoniumchlorid zersetzt, wobei sich die Farbe zunächst zu Rot aufhellte, ehe Entfärbung eintrat. Es wurde in Stickstoffatmosphäre aufgearbeitet und der letzte Äther bei Zimmertemperatur abgesaugt, wobei ein Öl zurückblieb (30.6 g).

Hydrierzahl mit  $PtO_2$  in Eisessig: 0.0447 g Sbst.: 38.7 ccm  $H_2$  (22°, 732 Torr Luftdruck, 3 Stdn.)  $\approx 5.01$ . Die Hydrierzahl ändert sich nicht, wenn das Reaktionsprodukt dreimal i. Vak. (10 Torr) unter Stickstoff so langsam destilliert und fraktioniert wird, daß es im ganzen 3 Stdn. auf rund 110° (Ölbad 150°) erhitzt worden ist.

Schmp. –5 bis –4°. Sdp.<sub>10</sub> 109–109.5°,  $d_4^{20}$  0.9944,  $n_D^{20}$  1.5678.  $MR_D$  51.38, ber. 50.89 ( $C_{12}H_{12}$  3  $F$ ). Geruch nach Orangenschalen.

Beim Aufbewahren an der Luft bleibt der Brechungsindex während 1 Stde. völlig unverändert. Nach 5 Tagen scheiden sich aber an einer Probe auf einem Uhrglas große Tafeln von Diphenyl, nach dem Abpressen Schmp. 69–70°, ab, auch im Dunkeln; eine Verfärbung tritt hierbei nicht ein, auch werden keine höhermolekularen, sauerstoffhaltigen Produkte gebildet.

Brom wird entfärbt, aber es läßt sich kein kristallisiertes Produkt fassen, da das Reaktionsprodukt sich unter Bromwasserstoffentwicklung zersetzt.

Permanganat wird verhältnismäßig langsam entfärbt. Ein Ozonabbau wurde mit 5 g bei –75° in Essigester versucht; aus dem Reaktionsprodukt schieden sich Kristalle

von Diphenyl aus. Nach dem Schütteln mit  $2n$  NaOH und 3 Tropfen Perhydrol gingen 2 g als Neutralteile beim Ausäthern in den Äther über, im wesentlichen Diphenyl. Aus der alkalischen Lösung wurden 1.5 g Benzoesäure erhalten.

**Titration und Reaktion mit Benzopersäure in Chloroform bei Zimmertemperatur:** Die Reaktion geht langsam vor sich; erst nach 5 Std. ist die für eine Doppelbindung erforderliche Menge verbraucht. Danach geht die Reaktion noch langsamer weiter; nach 22 Std. sind an der zweiten Doppelbindung erst etwa 10% angegriffen. Das gebildete Oxyd gibt mit äther. Salzsäure ein unscharf zwischen 200 und  $215^\circ$  schmelzendes Chlorhydrin (0.55 g aus 1.2477 g Dihydrodiphenyl), das noch ungesättigt ist. Zur Charakterisierung ist es ungeeignet.

Mit Malcinsäure-anhydrid wird kein Additionsprodukt gebildet.

Mit Natrium (2 Atome auf 1 Mol.) in flüssigem Ammoniak unter Stickstoff bei  $-70^\circ$  reagiert das Dihydrodiphenyl nicht; nach Entfärbung der blauen Lösung durch Ammoniumchlorid wird es mit unverändertem Schmelzpunkt zurück erhalten. Durch 20 stdg. Erhitzen mit 14-proz. Natriumalkoholat auf  $130^\circ$  wird das Dihydrodiphenyl teilweise dehydriert; eine Wanderung der Doppelbindung findet nicht statt: Aus 6.4 g nach Destillation des Reaktionsproduktes erhalten durch Ausfrieren 0.6 g Diphenyl, flüssig bleibender Anteil nach zweimaliger Destillation i. Vak., Schmp. -6 bis  $-4^\circ$ .

**Tetrahydrodiphenyl:** Zu einer Lösung von 4.8 g Natrium in 400 ccm flüssigem Ammoniak, 15.6 g (0.1 Mol) 1,4-Dihydro-diphenyl und 50 ccm Äther, die blau war, wurden in Stickstoffatmosphäre bei  $-70^\circ$  30 ccm Methanol in kleinen Anteilen während 3 Std. hinzugegeben; unter Abscheidung von Natriummethylat war  $3\frac{1}{4}$  Std. später die Entfärbung vollständig. Das in der üblichen Weise unter Stickstoff aufgearbeitete Reaktionsprodukt wurde i. Vak. fraktioniert, wobei es sich als uneinheitlich erwies:

Sdp. <sub>13</sub>	110–111° (4 g)	111–114° (8 g)	114–121° (2 g)
Hydrierzahl I mit Pt in Eisessig ..	2.24 F	2.54 F	
Hydrierzahl II mit PtO <sub>2</sub> in Eisessig	3.96 F		4.40 F

Mit dem schwachen, nur olefinische Doppelbindungen angreifenden Katalysator I findet anscheinend eine Disproportionierung statt, so daß nur wenig mehr Wasserstoff als für 2 Doppelbindungen erforderlich ist, aufgenommen wird. Dagegen nimmt mit Platindioxyd in Eisessig die Fraktion I fast genau die 4 Doppelbindungen entsprechende Menge Wasserstoff auf, ist also ziemlich reines Tetrahydrodiphenyl; Fraktion 3, die mehr verbraucht, muß noch Dihydrodiphenyl enthalten. Dies scheidet sich bei  $-50^\circ$  teilweise kristallin aus, während Fraktion 1 und 2 nicht zur Kristallisation zu bringen sind.

## 25. Randolph Riemenschneider und Dietrich Helm: Über einige 1,1'-Disubstitutionsprodukte des Ferrocens

[Aus dem Institut für organische Chemie der Freien Universität Berlin, Berlin-Dahlem]  
(Eingegangen am 27. Oktober 1955)

Herstellung und Umsetzungen einiger 1,1'-Disubstitutionsprodukte des Ferrocens<sup>1)</sup> (Dicyclopentadienyl-eisen) werden beschrieben. Die Friedel-Craftsche Reaktion ist auf Ferrocen nicht allgemein anwendbar.

1,1'-Disubstitutionsprodukte des Ferrocens mit optisch oder geometrisch isomeren Substituenten müssen in mehreren stereoisomeren Formen auftreten: Abbild. 1. In vorliegender Arbeit wird über die Synthese solcher Ferrocen-

<sup>1)</sup> Literatur über Ferrocen: T. J. Kealy u. P. L. Pauson, Nature [London] 168, 1039 [1951]; G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting u. R. B. Woodward, J. Amer. chem. Soc. 74, 2125 [1952]; S. A. Miller, J. A. Tebboth u. J. F. Tremaine, J. chem. Soc. [London] 1952, 632; E. O. Fischer u. W. Pfab, Z. Naturforsch. 7 b, 377 [1952]; A. N. Nessmeyanow u. a., C. 1955, 2187.