

von Diphenyl aus. Nach dem Schütteln mit 2n NaOH und 3 Tropfen Perhydrol gingen 2 g als Neutraltelle 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 Stdn. ist die für eine Doppelbindung erforderliche Menge verbraucht. Danach geht die Reaktion noch langsamer weiter; nach 22 Stdn. sind an der zweiten Doppelbindung erst etwa 10% angegriffen. Das gebildete Oxyd gibt mit äther. Salzsäure ein unscharf zwischen 200 und 215° schmelzendes Chlorhydrin (0.55 g aus 1.2477 g Dihydrodiphenyl), das noch ungesättigt ist. Zur Charakterisierung ist es ungeeignet.

Mit Maleinsäure-anhydrid wird kein Additionsprodukt gebildet.

Mit Natrium (2 Atome auf 1 Mol.) in flüssigem Ammoniak unter Stickstoff bei -70° reagiert das Dihydrodiphenyl nicht; nach Entfärbung der blauen Lösung durch Ammoniumchlorid wird es mit unverändertem Schmelzpunkt zurückerhalten. Durch 20stdg. Erhitzen mit 14-proz. Natriumalkoholat auf 130° 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°.

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° 30 ccm Methanol in kleinen Anteilen während 3 Stdn. hinzugegeben; unter Abscheidung von Natriummethylat war 3¼ Stdn. später die Entfärbung vollständig. Das in der üblichen Weise unter Stickstoff aufgearbeitete Reaktionsprodukt wurde i. Vak. fraktioniert, wobei es sich als uneinheitlich erwies:

Sdp. ₁₃	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 ₂ 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 1 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° teilweise kristallin aus, während Fraktion 1 und 2 nicht zur Kristallisation zu bringen sind.

25. Randolph Riemschneider und Dietrich Helm: Über einige 1.1'-Disubstitutionsprodukte des Ferrocens

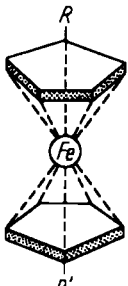
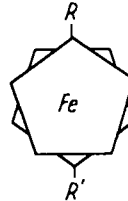
[Aus dem Institut für organische Chemie der Freien Universität Berlin, Berlin-Dahlem]
(Eingegangen am 27. Oktober 1955)

Herstellung und Umsetzungen einiger 1.1'-Disubstitutionsprodukte des Ferrocens¹⁾ (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-

¹⁾ 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. Tebbott u. J. F. Tremaine, *J. chem. Soc. [London]* **1952**, 632; E. O. Fischer u. W. Pfab, *Z. Naturforsch.* **7 b**, 377 [1952]; A. N. Nessmejanow u. a., *C.* **1955**, 2187.

Substitutionsprodukte berichtet. Sie sind für unsere Untersuchungen über „*cis-trans*-Asymmetrie“²⁾ und allgemein über Verbindungen mit mehreren geometrisch oder optisch isomeren Substituenten im Molekül von Interesse. Gleichzeitig beschäftigt uns die Frage, inwieweit sich das als „aromatisches System“ bezeichnete³⁾ Ferrocen auch hinsichtlich seines reaktiven Verhaltens mit Aromaten vergleichen läßt.

R	R'		R = R'	Schmp.°	Farbe
d	d		Ia	101	gelb
l	l		Ib	116	gelb
d	l		II	124	gelb
cis	cis		III	181	gelb
trans	trans		IVa	39	rot
			IVb	01	rot
			V	90-94	gelb
			VI	131	rot
			VII	106	rot

Abbild. 1

Aus 1,1'-Diacetyl-ferrocen (VI) und Äthylmagnesiumbromid erhielten wir ein bei 85–110° schmelzendes Reaktionsprodukt, das in Ia vom Schmp. 101° und Ib vom Schmp. 116° zerlegt werden konnte. Es handelt sich hier – wie bei der Weinsäure – um eine nicht spaltbare *meso*-(*d,l*) und eine spaltbare *racem*-Form(*d,d+l,l*), mit deren Zuordnung wir beschäftigt sind. Bei der Umsetzung von 1,1'-Diacetyl-ferrocen mit Methylmagnesiumjodid bzw. von 1,1'-Dibenzoyl-ferrocen (VII) mit Phenylmagnesiumjodid resultierte, da R und R' jetzt ohne Asymmetriezentrum sind, in Übereinstimmung mit der Theorie jeweils nur eine Verbindung, und zwar II bzw. III. Um bei den Grignard-Reaktionen Ausbeuten von 70–80% zu erzielen, wurden die Grignard-Verbindungen im Überschuß angewendet; bei der Aufarbeitung erhitzen wir, um Wasserabspaltung und damit Bildung von Vinylderivaten bzw. Polymerisaten zu vermeiden, nicht über 50°.

Ein 1-Isomerengemisch spaltet beim Erhitzen, leicht in Gegenwart von KHSO₄, Wasser ab unter Bildung des zwischen 172 und 176°/4 Torr über-

²⁾ d. h. über Verbindungen der allgemeinen Formel:
Vergl. Vortrag, gehalten am 26. 7. 1955 auf dem XIV. Internationalen Kongreß für reine und angewandte Chemie in Zürich.

³⁾ R. B. Woodward, M. Rosenblum u. M. C. Whiting, J. Amer. chem. Soc. 74, 3458 [1952].

gehenden Isomerengemisches IV, das in einen festen und einen öligen Anteil zerlegt werden konnte: IVa vom Schmp. 39° und n_D^{25} 1.6235 sowie IVb vom n_D^{25} 1.6221. Die rote Farbe von IV spricht dafür, daß sich die Doppelbindungen der Seitenketten in Konjugation zu denen des Bindungssystems des Ferrocens befinden. 1.1'-Diacyl-ferrocene sind ebenfalls rot. Bei Versuchen, aus II das entsprechende Divinylderivat darzustellen, erhielten wir ein Polymerisat der Formel $(C_{18}H_{18}O_{1.5}Fe)_x$. Die Reduktion von VII mit Al-Isopropylat führte nicht zum erwarteten Carbinol sondern zum Diäther V (Isomergemisch).

Die in vorliegender Arbeit zur Synthese der 1.1'-Diacyl-ferrocene herangezogene Friedel-Craftssche Reaktion ist nicht allgemein auf Ferrocen anwendbar. Z. B. ließen sich nach eigenen Versuchen Oxalylchlorid, Alkylhalogenide wie Isopropylchlorid, Äthylbromid sowie Benzylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$, auch bei längerem Kochen in Schwefelkohlenstoff, nicht mit Ferrocen zur Umsetzung bringen. *p*-Toluolsulfochlorid und Ferrocen dagegen reagierten miteinander.

Aldehyde kondensieren unter geeigneten Bedingungen mit Ferrocen im Sinne einer Bayer-Kondensation unter Wasseraustritt oder unter Bildung von Carbinolen. Z. B. isolierten wir aus Ferrocen und Formaldehyd: $(C_{10}H_8Fe)_2(CH_2)_2$ vom Schmp. 189–190°, aus Ferrocen und Benzaldehyd: $(C_{10}H_8Fe)_2(CHC_6H_5)_2$ vom Schmp. 258–261° und $C_{10}H_8Fe \cdot CHO \cdot C_6H_5$.

Bei der Bromierung von Ferrocen in siedendem Tetrachlorkohlenstoff erhielten wir u. a. als einheitliche Verbindung Ferriciniumbromoferrat(III), aus dem durch Reduktion mit Zinn(II)-chlorid Ferrocen zurückerhalten werden konnte.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie sei für die Förderung der vorliegenden Arbeit bestens gedankt.

Beschreibung der Versuche

Ferrocen⁴⁾: Zu 12 g (0.5 Mol) Mg-Spänen nach Grignard in 20 ccm absol. Äther wird ein Gemisch aus 54 g (0.5 Mol) Äthylbromid und 150 ccm absol. Benzol so hinzutropft, daß der Kolbeninhalt in kräftigem Sieden bleibt. Nachdem noch 1 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt ist, wird eine Lösung von 33 g (0.5 Mol) frisch destilliertem Cyclopentadien in 50 ccm Benzol in das ca. 50° warme siedende Reaktionsgemisch eingetropft. Nach weiterem 12stdg. Erhitzen und Abkühlen läßt man langsam eine Lösung von 20 g (0.12 Mol) wasserfreiem Eisen(III)-chlorid in 100 ccm absol. Äther zutropfen. Am nächsten Tag wird noch 1 Stde. gekocht und nach Abkühlen in eine eiskalte, fast gesättigte Ammoniumchloridlösung eingebracht. Dann wird abgesaugt und die obere, gelbbraune Schicht des Filtrats abgetrennt. Der Filtrerrückstand wird nach gutem Trocknen mit Benzol extrahiert und der Extrakt mit der abgetrennten Benzolschicht des Filtrats vereinigt. Nach Trocknen mit Calciumchlorid und Abdestillieren des Lösungsmittels auf etwa 30 ccm i. Vak. wird der Rückstand zur Kristallisation gebracht und scharf abgesaugt. Nach Umkristallisieren aus 25 ccm Benzol werden 11.5 g Ferrocen vom Schmp. 173 bis 174° erhalten.

Wenn die Grignard-Reaktion ohne Ätherzusatz, also ausschließlich in Benzol-Lösung durchgeführt wird, kommt die Reaktion leicht zum Stillstand. Vergrößerung der Cyclopentadien-Menge von 0.5 Mol auf 0.6 Mol erschwert die Isolierung des Ferrocens infolge Harzbildung. Cyclopentadien bildet bei Einwirkung von Eisen(III)-chlorid Polymeri-

⁴⁾ Im Prinzip nach Kealy u. Pauson¹⁾.

sate. Beim Zutropfen des Cyclopentadiens muß das im Kolben befindliche Reaktionsgemisch mindestens 40° aufweisen, um plötzlich einsetzende Entwicklung größerer Äthanmengen zu vermeiden.

1.1'-Diacetyl-ferrocen (VI) aus Ferrocen und Acetylchlorid: Zu 10 g (0.075 Mol) Aluminiumchlorid und 30 ccm Schwefelkohlenstoff, die sich in einem mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Rührer versehenen Kolben befinden, wird unter langsamem Rühren innerhalb 1 Stde. eine Lösung von 5.6 g (0.03 Mol) Ferrocen und 5.3 g (0.066 Mol) Acetylchlorid in 50 ccm Schwefelkohlenstoff gegeben. Unter Erwärmung und HCl-Entwicklung scheidet sich ein rotviolett, schmieriges Produkt ab. Nach Beendigung des Zutropfens wird noch 90 Min. auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Zum abgekühlten Reaktionsgemisch werden nach dem Abdekantieren von Schwefelkohlenstoff unter Rühren 100 g Eis und 10 ccm verd. Salzsäure gegeben. Der abgeschiedene rote Niederschlag wird im Scheidetrichter mit 250 ccm Benzol und die wäbr. Lösung nochmals mit 50 ccm Benzol ausgeschüttelt. Die vereinigten Benzolauszüge werden nach dem Trocknen mit CaCl_2 i. Vak. in Stickstoffatmosphäre weitgehendst eingengt. Der Rückstand wird in ca. 25 ccm siedendem Benzol gelöst und zur Kristallisation in den Kühlschrank gestellt. Die nach einigen Stunden abgesaugten, mit wenig Benzol gewaschenen, roten Nadeln werden nochmals aus ca. 25 ccm Benzol umkristallisiert: 4.8 g VI vom Schmp. 131°⁵⁾ (Ausb.: 60% d. Th.).

VI ist relativ leicht löslich in Benzol und Äthanol, schwerer löslich in Äther und Schwefelkohlenstoff. Beim Eindampfen wäbr. oder alkohol. Lösungen zerfällt die Verbindung leicht unter Abscheidung von Eisenhydroxyd, selbst bei Zimmertemperatur.

Bei Verwendung von Acetylchlorid bzw. Acetanhydrid betrugen die Ausbeuten 38 bzw. 54% d. Theorie.

1.1'-Dibenzoyl-ferrocen (VII): In eine Suspension von 30 g (0.23 Mol) Aluminiumchlorid in 60 ccm Schwefelkohlenstoff läßt man unter Rühren eine Lösung von 11.2 g (0.06 Mol) Ferrocen und 14.5 ccm (0.125 Mol) Benzoylchlorid in 100 ccm Schwefelkohlenstoff zutropfen. Unter starker HCl-Entwicklung scheidet sich dabei eine blauviolette Zwischenverbindung ab. Nach Beendigung des Zutropfens wird noch 2 Stdn. auf dem Wasserbad rückfließend zum Sieden erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgt wie für 1.1'-Diacetyl-ferrocen beschrieben. Durch Umkristallisieren aus 40 ccm Benzol werden 12.5 g (53% d. Th.) VII vom Schmp. 105–106° erhalten. Leicht löslich in Benzol, schwer löslich in kaltem Methanol, unlöslich in Wasser und konz. Salzsäure.

$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Fe}$ (394.2) Ber. C 73.11 H 4.60 Fe 14.2 Gef. C 72.57 H 4.61 Fe 14.0

Umsetzung von Grignard-Verbindungen mit 1.1'-Diacetyl-ferrocenen

a) Methylmagnesiumjodid und 1.1'-Diacetyl-ferrocen (VI): 0.8 g (0.033 Mol) Mg-Späne werden in einem mit Tropftrichter und Rückflußkühler versehenen Kolben mit einer Lösung von 4.7 g (0.033 Mol) Methyljodid in 30 ccm absol. Äther in der üblichen Weise zur Grignard-Verbindung umgesetzt und nach Beendigung des Zutropfens noch 1 Stde. auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Dann läßt man eine Lösung von 2.7 g VI (0.01 Mol) in 50 ccm absol. Benzol zutropfen und erhitzt eine weitere Stde. zum Sieden. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch auf 50 ccm eiskalte 10-proz. Ammoniumchloridlösung gegossen, die etwas Na_2SO_3 enthält, und im Scheidetrichter getrennt. Die obere Schicht wird noch 2mal mit je 50 ccm Na_2SO_3 -haltigem Wasser gewaschen. Der nach dem Trocknen und Abdestillieren des Benzols erhaltene Rückstand wird in 20 ccm siedendem Ligroin (80–90°) gelöst und bei 0° der Kristallisation überlassen: 1.7 g II. Die erhaltenen, gelben Prismen schmelzen nach nochmaligem Umkristallisieren bei 124° (Ausb.: 56% d. Th.).

II ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich und läßt sich mit Bromwasser, Salpetersäure und anderen Oxydationsmitteln zum entsprechenden

⁵⁾ 131° nach R. B. Woodward und Mitarbb. l. c.³⁾, die allerdings keine Herstellungsvorschrift angegeben haben.

Kation oxydieren. Eine verdünnte Lösung des Kations ist blau, eine konzentrierte Lösung ist rot mit blauer Fluoreszenz.

$C_{18}H_{22}O_2Fe$ (302.2) Ber. C 63.59 H 7.34 Fe 18.5 Gef. C 63.48 H 7.57 Fe 18.3

b) Äthylmagnesiumbromid und 1.1'-Diacetyl-ferrocen (VI): 1.5 g (0.062 Mol) Mg-Späne und 5 ccm absol. Äther werden mit einer Lösung von 4.5 ccm (0.06 Mol) Äthylbromid in 10 ccm absol. Äther zur Grignard-Verbindung umgesetzt. Nachdem 5.5 g (0.02 Mol) VI in 50 ccm warmem absol. Benzol tropfenweise zugegeben sind, wird auf dem Wasserbad 1 Stde. zum Sieden erhitzt und nach dem Abkühlen in 150 ccm eiskalte 10-proz. Ammoniumchloridlösung gegeben. Die benzolische Lösung wird abgetrennt, 2mal mit 50 ccm Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und das Benzol i. Vak. in Stickstoffatmosphäre weitgehend abdestilliert. Der in 30 ccm siedendem Lignoïn (80 bis 90°) gelöste Rückstand wird nach Zugabe von etwas Aktivkohle filtriert und der Kristallisation überlassen: 5 g gelbe Kristalle vom Schmp. 85–110° (I-Isomerengemisch).

$C_{18}H_{24}O_2Fe$ (330.2) Ber. C 65.46 H 7.94 Fe 16.9 Gef. C 65.52 H 8.15 Fe 16.8

Durch weiteres 3maliges Umkristallisieren aus Lignoïn kann die eine in Nadeln kristallisierende inaktive Form rein erhalten werden: 1.5 g Ib vom Schmp. 115–116°.

$C_{18}H_{26}O_2Fe$ (330.2) Ber. C 65.46 H 7.94 Fe 16.9 Gef. C 65.98 H 8.14 Fe 17.0

Die gesammelten Mutterlaugen (150 ccm) werden in zwei 100-ccm-Bechergläsern 5 Tage an der Luft stehengelassen, bis das Lösungsmittel verdunstet ist. Dabei scheidet sich an den Wandungen hauptsächlich die schwerer lösliche Form ab. Die am Boden befindlichen Kristalldrusen werden in 80 ccm Petroläther gelöst, filtriert und wieder bei Zimmertemperatur eingedunstet. Die nunmehr am Boden abgeschiedenen großen tafelförmigen gelben Kristalle werden in wenig warmem Petroläther gelöst und im Kühlschrank zur Kristallisation gestellt: Ia vom Schmp. 100–101°.

$C_{18}H_{28}O_2Fe$ (330.2) Ber. C 65.46 H 7.94 Fe 16.9 Gef. C 65.70 H 8.09 Fe 16.8

c) Phenylmagnesiumjodid und 1.1'-Dibenzoyl-ferrocen (VII): In eine aus 0.25 g (0.01 Mol) Mg-Spänen, 2 g (0.01 Mol) Jodbenzol und 25 ccm absol. Äther hergestellte Lösung von Phenylmagnesiumjodid wird unter Umschütteln eine Lösung von 1.2 g (0.003 Mol) VII in 25 ccm absol. Benzol eingetropt und noch 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Bei Zugabe der Benzol-Lösung tritt intensive Violettfärbung auf. Das Reaktionsprodukt wird, wie unter a) beschrieben, aufgearbeitet. Der nach dem Abdampfen des Lösungsmittels erhaltene ölige dunkelrote Rückstand wird mit 20 ccm Petroläther digeriert (zur Entfernung von Diphenyl). Dann wird der weiterhin ölige Rückstand in 40 ccm siedendem Äthanol gelöst, nach Zusatz von etwas Aktivkohle filtriert und bei 0° der Kristallisation überlassen. Am folgenden Tage wird die Mutterlauge von den gelben Kristallen abgessogen, letztere nochmals aus Äthanol umkristallisiert und über Schwefelsäure i. Vak. getrocknet: 1.1 g gelbe Blättchen vom Schmp. 180–181° (III + C_2H_5OH).

$C_{36}H_{30}O_2Fe \cdot C_2H_5OH$ (596.5) Ber. C 76.51 H 6.08 Gef. C 76.62 H 6.11

Um die Verbindung III alkoholfrei zu erhalten, werden 0.5 g III + C_2H_5OH in 25 ccm heißem Benzin gelöst (140–150°), dann werden 10 ccm Benzin langsam im Ölbad abdestilliert, um den Alkohol zu entfernen. Aus der restlichen Lösung fallen beim Aufbewahren im Kühlschrank derbe Kristalle, die 2mal mit je 3 ccm Petroläther gewaschen und dann getrocknet werden: III vom Schmp. 179–181°.

$C_{36}H_{30}O_2Fe$ (560.5) Ber. C 78.55 H 5.50 Fe 10.12 Gef. C 78.87 H 5.79 Fe 9.95

Wasserabspaltung aus 1.1'-Bis-[α -hydroxy- α -sek.-butyl]-ferrocen (I): In einem 20-ccm-Kolben werden 7 g I vom Schmp. 85–110° mit 0.05 g $KHSO_4$ langsam im Ölbad erhitzt, wobei durch ein 1 cm über der geschmolzenen Substanz endendes Rohr ein mäßiger Stickstoffstrom eingeleitet wird. Die Wasserabspaltung beginnt bei etwa 120° und wird durch $\frac{1}{2}$ stdg. Erhitzen auf 150° beendet. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsprodukt mit 70 ccm siedendem Methanol behandelt und heiß vom Ungelösten abfiltriert. Aus der Lösung scheiden sich bei 0° dünne, rote Blättchen ab, die nach nochmaligem Umkristallisieren aus Methanol bei 39° schmelzen: IVa, $n_D^{25} = 1.6235^a$.

$C_{18}H_{22}Fe$ (294.2) Ber. C 73.48 H 7.54 Fe 19.0 Gef. C 73.53 H 7.57 Fe 18.9

^a) Extrapoliert aus den Werten: $n_D^{41.0} = 1.6155$; $n_D^{43.4} = 1.6143$; $n_D^{46.1} = 1.6120$ und $n_D^{51.6} = 1.6105$.

Der nach Eindampfen der methanol. Mutterlauge i. Vak. erhaltene ölige Rückstand wird in 20 ccm Petroläther gelöst, filtriert und nach einer Reihe von Kristallisationsversuchen vom Lösungsmittel befreit: IVb, n_D^{20} 1.6221.

$C_{18}H_{22}Fe$ (294.2) Ber. C 73.48 H 7.54 Fe 19.0 Gef. C 72.83 H 7.40 Fe 19.2

Das Isomerengemisch IV siedet zwischen 172 und 176°/4 Torr.

Wasserabspaltung aus 1.1'-Bis-[α -hydroxy-isopropyl]-ferrocen (II): 6 g II werden, wie im vorstehenden Versuch beschrieben, mit $KHSO_4$ erhitzt. Der Kolbeninhalt wird beim Erwärmen zunehmend viscoser. Nach Abkühlen wird in 25 ccm warmem Benzol gelöst und filtriert, wobei die Lösung noch viscoser wird. Die filtrierte Lösung erstarrt, in einem verschlossenen Kolben 3 Wochen bei Zimmertemperatur aufbewahrt, zu einer klaren schnittfesten gelierten Masse. Diese wird zerteilt und in einer offenen, vor Staub geschützten Schale 6 Tage an der Luft getrocknet. Nach Pulverisieren werden so 4 g eines gelbbraunen, nicht schmelzbaren Polymerisats erhalten.

$(C_{16}H_{18}O_{1.5}Fe)_x$ (290.2)_x Ber. C 66.23 H 6.24 Gef. C 66.22 H 6.45

Einwirkung von Al-Isopropylat auf 1.1'-Dibenzoyl-ferrocen (VII): 5 g Al-Gries werden mit 150 ccm absol. Isopropylalkohol rückfließend erhitzt, bis alles Al in Lösung gegangen ist (4 Stdn.). Nach dem Abkühlen werden 4 g VII zugesetzt. Der obere Teil des Rückflußkühlers wird mit einem absteigenden Kühler verbunden und unter langsamem Durchleiten von Stickstoff zum Sieden erhitzt, so daß in 4 Stdn. etwa 90 ccm Isopropylalkohol-Acetongemisch übergehen. Der Kolbeninhalt wird in 200 ccm eisgekühlte 10-proz. Salzsäure eingerührt und das ausgefallene Produkt mit 50 ccm Benzol ausgeschüttelt. Die 3mal mit je 50 ccm Wasser gewaschene und über Calciumchlorid getrocknete filtrierte Benzol-Lösung wird i. Vak. unterhalb 50° vom Benzol befreit. Aus dem aus Petroläther umkristallisierten Rückstand erhielten wir 2.5 g V vom Schmp. 90–94°.

$C_{30}H_{34}O_2Fe$ (482.4) Ber. C 74.69 H 7.11 Gef. C 74.75 H 7.22

Ätherbildung bei Reduktion mit Al-Isopropylat ist bisher nur in wenigen Fällen beobachtet worden?).

Bei einem entsprechenden Versuch erhielten wir aus 13.5 g VI 9 g eines Polymerisates.

$(C_{14}H_{14}O_{0.5}Fe)_x$ (246.1)_x Ber. C 68.32 H 5.74 Gef. C 68.55 H 5.85

Einwirkung von Brom auf Ferrocen: Zu einer siedenden Lösung von 3.7 g (0.02 Mol) Ferrocen in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff läßt man im Verlauf 1 Stde. unter Rühren eine Lösung von 10 g (0.13 Mol) Brom in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff zutropfen. Es fällt ein dunkelbraunes krist. Produkt aus, das nach dem Erkalten abgesaugt und mit viel Tetrachlorkohlenstoff gewaschen wird. Die an der Luft bei 40° getrockneten braunen Kristalle (5.3 g) hatten die Zusammensetzung eines Ferriciniumbromoferrats (III).

$C_{10}H_{10}Br_2Fe_2$ (561.5) Ber. C 21.41 H 1.80 Br 56.9 Gef. C 21.17 H 1.94 Br 55.7

Das Salz löst sich in Wasser sehr gut mit roter Farbe. Die Lösung fluoresciert blau und besitzt einen eigenartigen leicht süßlichen Geruch. In Methanol ist das Salz bedeutend schwerer mit rotbrauner Farbe ohne Fluorescenz löslich, während es in Äther praktisch unlöslich ist.

Wenn Ferrocen und Brom in Tetrachlorkohlenstoff bei 0° im molekularen Verhältnis 1:1 umgesetzt werden, entsteht ein dunkelviolettes Produkt, das nach dem Absaugen bei Zimmertemperatur nicht stabil ist, sich aber äußerst leicht in wenig Methanol löst unter Bildung einer roten blau fluoreszierenden Lösung. Aus dieser lassen sich bei –35° prächtige, violette Blättchen erhalten. Beim Stehenlassen der methanol. Lösung bei Zimmertemperatur scheidet sich in kurzer Zeit ein brauner Niederschlag ab.

Ein grünes Produkt wird erhalten, wenn eine Lösung von 3.7 g (0.02 Mol) Ferrocen in 40 ccm Tetrachlorkohlenstoff bei 0° einer Lösung von 6 g (0.075 Mol) Brom in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff zutropft wird. Das nach den ersten Zusätzen abgeschiedene braungelbe Produkt wandelt sich bei weiterer Ferrocenzugabe in einen grau-violetten,

⁷⁾ Z. B. beim 9.9-Dimethyl-anthron; vergl. A. L. Wilds, Org. Reactions, Bd. II, 190 [1949].

dann blau-grünen Niederschlag um, der zuerst mit Tetrachlorkohlenstoff, dann mit Äther gewaschen wird, bis das Filtrat farblos ist. Das Produkt löst sich in Wasser mit roter Farbe und blauer Fluoreszenz.

Ferrocen aus Ferricinumbromoferrat (III): 2 g Substanz, gelöst in 30 ccm Wasser und 10 ccm konz. Salzsäure, werden bei 50° unter Rühren tropfenweise mit einer salzsauren, 10-proz. Zinn(II)-chlorid-Lösung versetzt. Das ausgefallene Ferrocen wird nach Waschen mit 20-proz. Salzsäure und Wasser aus 10 ccm Ligroin umkristallisiert: Schmp. 172°, Misch-Schmp. mit einem Ferrocenpräparat: 172°.

In entsprechender Weise läßt sich auch das grüne Reaktionsprodukt zu Ferrocen reduzieren.

26. Hans-G. Boit und Wolfgang Stender: Über die Konstitution des Haemanthidins (IX. Mitteil. über Amaryllidaceen-Alkaloide¹⁾)

[Aus dem Chemischen Institut der Humboldt-Universität Berlin]

(Eingegangen am 29. Oktober 1955)

Auf Grund seiner Methylierbarkeit zu Tazettin ist dem Haemanthidin die Struktur des *N*-Desmethyl-tazettins zuzuschreiben; die beiden Alkaloide unterscheiden sich aber möglicherweise konfiguratativ voneinander.

Das Alkaloid Haemanthidin wurde zuerst in der *Haemanthus*-Hybride „König Albert“²⁾, später auch in *Haemanthus puniceus*³⁾, *Sprekelia formosissima* und *Vallota purpurea*¹⁾ aufgefunden und als einfach-ungesättigte sekundäre Base der Zusammensetzung $C_{17}H_{19}O_5N$ mit einer Methylendioxy-, einer Methoxy- und einer alkoholischen Hydroxy-Gruppe charakterisiert²⁾. Das restliche Sauerstoffatom liegt zweifellos in einer Ätherbrücke vor, da im IR-Spektrum keine Carbonyl-Bande auftritt und die Anwesenheit einer zweiten, nicht acylierbaren Hydroxy-Gruppe ausgeschlossen werden kann.

Wir haben das Alkaloid zunächst mit Kaliumpermanganat abgebaut, um die Substitution am aromatischen Kern zu ermitteln. Dabei erhielten wir Hydrastsäure (4,5-Methylendioxy-phthalsäure), die als solche wie auch in Form ihres Methylimids mit einem auf dem gleichen Wege aus Lycorin und Tazettin dargestellten Präparat identifiziert wurde⁴⁾. Einen weitergehenden Einblick in die Konstitution vermittelte der Hofmannsche Abbau. Das aus *N*-Methyl-haemanthidin-jodmethylat mit Silberoxyd gewonnene Methohydroxyd lieferte bei der thermischen Zersetzung eine Methinbase, deren kristallisiertes Pikrat im Schmp. und Misch-Schmp. mit dem Pikrat des Tazettinmethins (*N,N*-Dimethylglycin-6-phenyl-piperonyl-esters)^{5, 6)} übereinstimmte. Dieses überraschende Ergebnis veranlaßte uns, das *N*-Methyl-haemanthidin-jodmethylat, -methoperchlorat und -methopikrat mit den entsprechenden Ta-

¹⁾ VIII. Mitteil.: H.-G. Boit u. H. Ehmke, Chem. Ber. 88, 1590 [1955].

²⁾ H.-G. Boit, Chem. Ber. 87, 1339 [1954].

³⁾ W. C. Wildman u. C. J. Kaufman, J. Amer. chem. Soc. 77, 1248 [1955].

⁴⁾ Aus Haemanthamin, dem Begleitalkaloid des Haemanthidins²⁾, haben wir durch analogen Abbau Cotarnsäure (3-Methoxy-4,5-methylendioxy-phthalsäure) erhalten.

⁵⁾ E. Späth u. L. Kahovec, Ber. dtsh. chem. Ges. 67, 1501 [1934].

⁶⁾ W. I. Taylor, S. Uyeo u. H. Yajima, J. chem. Soc. [London] 1955, 1962.