

A. N. NESMEJANOW, W. A. SSASONOWA
und V. N. DROSD

Synthese von Ferrocenderivaten mittels bor- und halogensubstituierter Ferrocene

Aus der Abteilung für organische Chemie der Moskauer Staatsuniversität

(Eingegangen am 11. Juli 1960)

Prof. Wilhelm Treibs zum 70. Geburtstag gewidmet

Ausgehend von den aus Ferrocenyllithium darstellbaren Borsäureferrocen-Derivaten wurde eine Reihe neuer Ferrocenhalogen-Derivate dargestellt und gezeigt, auf welche Weise die Halogensubstitution in der Ferrocenreihe durchführbar ist. Ferner wurden Ferrocenyloxy-Derivate und deren Ester synthetisiert und untersucht.

Die Möglichkeiten, Ferrocenderivate durch elektrophile Substitution im Ferrocen-kern darzustellen, sind bisher viel begrenzter als bei den gewöhnlichen aromatischen Verbindungen. In der Tat scheinen direkte Nitrierung, Nitrosierung und Halogenierung des Ferrocens und seiner Derivate nicht möglich zu sein. In diesem Zusammenhang erlangen die Metallierungsreaktionen, die der eine von uns mit E. G. PEREWALOWA und deren Mitarbeitern¹⁾ gleichzeitig mit BENKESER und Mitarbb.^{1a)} mit Ferrocen ausgeführt hat, als Ausgangsreaktionen eine besondere Bedeutung.

Durch Einwirkung von Lithium- und Dilithiumferrocen auf den Borsäure-n-butylester erhielten wir die Ferrocenylborsäure(I) und die Ferrocenyl-(1.1')-diborsäure(II)²⁾.

I weist die gleichen chemischen Eigenschaften auf wie die Arylborsäuren. So wird sie z. B. in Gegenwart von $ZnCl_2$ zum Ferrocen hydrolysiert. Bekanntlich erfolgt die Hydrolyse der Arylborsäuren ebenfalls in Gegenwart von ammoniakalischem Silberoxyd, während bei den Alkylborsäuren unter diesen Bedingungen eine Verdopplung und Disproportionierung der Radikale stattfindet. Die Ferrocenylborsäure liefert bei Behandlung mit diesem Reagenz Diferrocenyl (52 %) und Ferrocen (31 %). Das Diferrocenyl wurde von O. A. NESMEJANOWA und E. G. PEREWALOWA³⁾ aus Diferrocenylquecksilber durch Erhitzen auf 250° mit Palladiumpulver in einer Ausbeute von 6.3 % d. Th. synthetisiert. Diesen Autoren ist es jüngst gelungen, das Diferrocenyl aus Jodferrocen nach ULLMANN in guter Ausbeute darzustellen⁴⁾. Bei der Wechsel-

¹⁾ A. N. NESMEJANOW, E. G. PEREWALOWA, R. W. GOLOWNJA und O. A. NESMEJANOWA, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 97, Nr. 3, 459 [1954].

^{1a)} R. A. BENKESER, D. GOGGIN und G. SCHROLL, J. Amer. chem. Soc. 76, 4025 [1954].

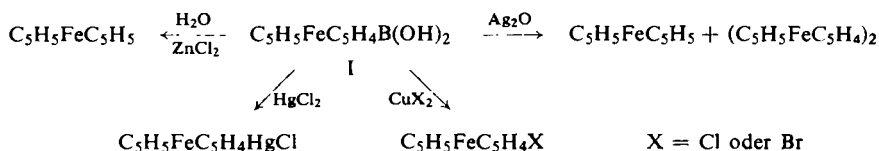
²⁾ A. N. NESMEJANOW, W. A. SSASONOWA und V. N. DROSD, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 126, Nr. 5, 1004 [1959].

³⁾ Ber. Akad. Wiss. UdSSR 126, Nr. 5 [1959].

⁴⁾ E. G. PEREWALOWA und O. A. NESMEJANOWA, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 132, Nr. 5 [1960].

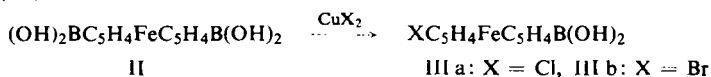
wirkung des metallierten Ferrocens mit Tri-n-hexyl-bromsilan⁵⁾ in Äther bildet sich Diferrocenyl als Nebenprodukt.

Die Ferrocenylborsäure setzt sich mit HgCl_2 sehr leicht zu Ferrocenylquecksilberchlorid um, welches wir schon früher beschrieben haben¹⁾. Die Reaktion mit Kupfer(II)-chlorid und Kupfer(II)-bromid liefert das Chlor- bzw. Brom-ferrocen in einer Ausbeute von 80% d. Th. Das letztere wurde auch früher von diesen Autoren durch Einwirkung von Brom auf Diferrocenylquecksilber dargestellt⁶⁾.



In der gleichen Weise werden auch die Dihalogenderivate des Ferrocens aus der Ferrocenyl-(1.1')-diborsäure (II) gewonnen.

II reagiert mit der auf eine B(OH)_2 -Gruppe berechneten Menge Kupferchlorid oder -bromid unter Bildung von [1'-Chlor-ferrocenyl-(1)]- und [1'-Brom-ferrocenyl-(1)]-borsäure (III)⁷⁾.



Die Struktur der [1'-Halogen-ferrocenyl-(1)]-borsäuren wurde durch ihre Hydrolyse in Gegenwart von Zinksalzen bewiesen, wobei die entsprechenden Halogenferrocene entstanden. Die Einwirkung von HgCl_2 oder HgBr_2 auf diese Borsäuren führt zur Bildung von [1'-Halogen-ferrocenyl-(1)]-quecksilberhalogeniden, die sich mit Natriumthiosulfat leicht zu Bis-[1'-halogen-ferrocenyl-(1)]-quecksilber symmetrisieren lassen.

Durch Einwirkung von Jod auf quecksilberorganische Verbindungen des Chlor- und Bromferrocens, die nach der für das Ferrocenylquecksilberchlorid⁶⁾ beschriebenen Methode erfolgte, erhielten wir 1-Chlor-1'-jod- und 1-Brom-1'-jod-ferrocen.

Hiernach sind zur Zeit folgende Halogenderivate des Ferrocens bekannt:

	Schmp.		Schmp.
$\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{Cl}$	59–60°	$(\text{BrC}_5\text{H}_4)_2\text{Fe}$	50–51°
$\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{Br}^{6)}$	32–33°	$(\text{JC}_5\text{H}_4)_2\text{Fe}^{6)}$	flüss.
$\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{J}^{6)}$	44–45°	$\text{ClC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{J}$	42–44°
$(\text{ClC}_5\text{H}_4)_2\text{Fe}$	75–77°	$\text{BrC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{J}$	28–30°

Bei einem Versuch, heteroannulares Chlorbromferrocen durch Behandlung von [1'-Brom-ferrocenyl-(1)]-borsäure mit Kupferchlorid darzustellen, erhielten wir 1.1'-Dichlor-ferrocen:



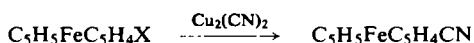
⁵⁾ S. I. GOLDBERG und D. W. MAYO, Chem. and Ind. 1959, 671.

⁶⁾ A. N. NESMEJANOW, E. G. PEREWALOWA und O. A. NESMEJANOWA, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 100, Nr. 6, 1099 [1955].

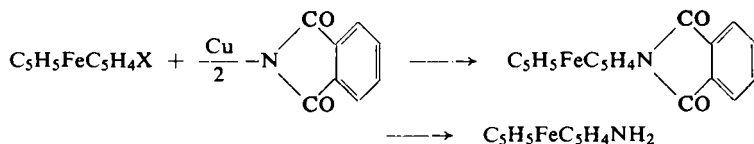
⁷⁾ A. N. NESMEJANOW, W. A. SSASONOWA, V. N. DROSD und L. A. NIKONOWA, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 131, Nr. 5, 1088 [1960].

Dieses unerwartete Ergebnis veranlaßte uns, die Beweglichkeit des Halogens in Verbindungen der Ferrocenreihe zu erforschen.

Wie frühere Arbeiten⁶⁾ gezeigt haben, kann man durch Einwirkung von NaOH, CH₃COONa und ähnlichen Alkalisalzen auf Jodferrocen keinen Halogenaustausch gegen Hydroxyl-, Acyloxy- u. a. Gruppen erzielen. Dagegen läßt sich das Halogen der Halogenferrocene durch Umsetzung mit Kupfersalzen außerordentlich leicht gegen nucleophile Gruppen austauschen⁸⁾. So erhält man beim Erhitzen von Chlor- und Bromferrocen mit Kupfer(I)-cyanid auf 130–140° in guter Ausbeute das Nitril der Ferrocencarbonsäure, das früher aus dem Säureamid⁹⁾ und dem Formylferrocenoxim¹⁰⁾ gewonnen wurde.

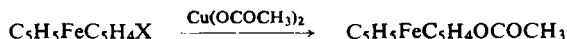


Kupferphthalimid liefert *N*-Ferrocenyl-phthalimid, das sich mit Hydrazinhydrat leicht zu Ferrocenylamin hydrolysieren läßt:



Die Gesamtausbeute an Ferrocenylamin beträgt etwa 50% d. Th. Die Substitution des Halogens durch den Phthalimidrest kann auch in einer siedenden wäßrig-äthanolischen Lösung erfolgen. Das Ferrocenylamin wurde bisher durch Umsetzung von Ferrocenyllithium mit Hydroxylamin-benzyläther¹¹⁾ und aus dem Azid der Ferrocencarbonsäure nach CURTIUS dargestellt¹²⁾.

Es gelang uns ohne Schwierigkeiten, das Halogen in den Halogenferrocenen in siedendem 50-proz. Äthanol mit Kupferacetat gegen die Acetoxy-Gruppe auszutauschen⁸⁾. Die Reaktion liefert innerhalb von 15 Min. Ferrocenylacetat in einer Ausbeute von etwa 90% d. Th.



Das Ferrocenylacetat¹³⁾ kann unmittelbar aus der Ferrocenylborsäure gewonnen werden. Beim Zusammengießen der heißen wäßrigen Lösungen von Ferrocenylbor-

⁸⁾ A. N. NESMEJANOW, W. A. SSASONOWA und V. N. DROSD, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **130**, Nr. 5, 1030 [1960].

⁹⁾ N. A. NESMEJANOW und O. A. REUTOW, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **120**, 1267 [1958].

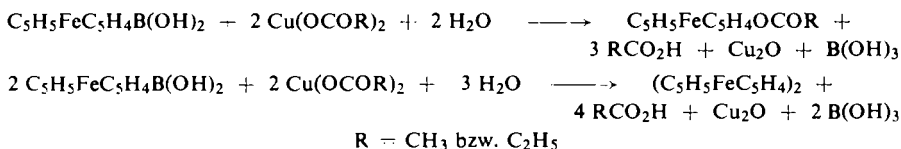
¹⁰⁾ P. J. GRAHAM, R. V. LINDSEY, G. W. PARSHALL, M. L. PETERSON und G. M. WHITMAN, J. Amer. chem. Soc. **79**, 3416 [1957]; G. D. BROADHEAD, J. M. OSGERBY und P. L. PAUSON, Chem. and Ind. **1957**, 209.

¹¹⁾ A. N. NESMEJANOW, E. G. PEREWALOWA, R. W. GOLOWNJA und L. S. SCHILOWZEWA, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **102**, 535 [1955].

¹²⁾ F. S. ARIMOTO und A. C. HAVEN, J. Amer. chem. Soc. **77**, 6295 [1955].

¹³⁾ A. N. NESMEJANOW, W. A. SSASONOWA und V. N. DROSD, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **129**, Nr. 5, 1060 [1959]; bezügl. Hydroxyferrocen vgl. auch Tetrahedron Letters [London] **17**, 13 [1959]; A. N. NESMEJANOW, W. A. SSASONOWA, V. N. DROSD und L. A. NIKONOWA, ebenda **133**, Nr. 1 [1960].

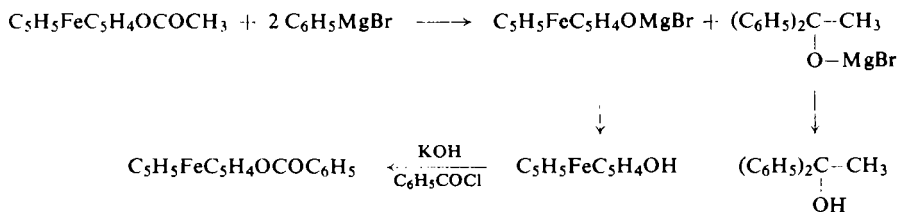
säure und von Kupferacetat bilden sich Ferrocenylacetat (59% d. Th.) und Diferrocenyl (21% d. Th.); die Verwendung von Kupferpropionat führt zur Bildung von Ferrocenylpropionat und Diferrocenyl:



Z. HOLZBECHER¹⁴⁾ hatte vorher festgestellt, daß Kupferacetat in wäßrigen Lösungen die Phenylborsäure zu Phenol und die *o*- und *m*-Nitrophenylborsäure zu 2.2'- und 3.3'-Dinitro-biphenyl oxydiert. Vom Ferrocenylacetat ausgehend, erhielten wir das Hydroxyferrocen¹³⁾, das, wie zu erwarten war, in gewissem Grade dem Phenol ähnelt.

Früher wurde erfolglos versucht, das Hydroxyferrocen namentlich aus der Ferrocen-sulfonsäure durch Verschmelzen mit Alkali zu erhalten. Es war R. E. BENSON und R. V. LINDSEY¹⁵⁾ gelungen, das Bis-[1-hydroxy-3-methyl-cyclopentadienyl]-eisen nach dem allgemeinen Schema der Ferrocensynthese zu erhalten, und zwar durch Umsetzung von 3-Methyl-cyclopentenon-(2) mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak und Eisenchlorid.

Die Struktur des von uns dargestellten Ferrocenylacetats wurde auf Grund der Reaktion mit Phenylmagnesiumbromid bewiesen:



Das Hydroxyferrocen bildet sich auch infolge alkalischer Hydrolyse des Ferrocenylacetats. In seinen Eigenschaften erinnert es an das Phenol: es löst sich leicht in Alkalien und kann aus diesen Lösungen mittels CO_2 gefällt werden. Zum Vergleich mit Phenol wurde die Dissoziationskonstante des Hydroxyferrocens bestimmt (berechnet nach der Formel von W. D. KÜMLER¹⁶⁾) und p_{H} -Messungen vorgenommen (mit einer Glaselektrode und dem LP-5-Potentiometer bei 17° in einer 0.005 *m* Lösung von Hydroxyferrocen in 5-proz. Äthanol, wobei teilweise bis 30, 50 und 70% mit Ätznatron neutralisiert worden war).

Wie Tab. I zeigt, ist das Hydroxyferrocen als Säure etwas schwächer als das Phenol. Der etwas zu große p_{K} -Unterschied bei Hydroxyferrocen (Steigerung mit Zunahme der Neutralisierung) ist wohl auf die Instabilität der Verbindung zurückzuführen.

Das Hydroxyferrocen ist eine gelbe kristalline Substanz, die sich an der Luft innerhalb einiger Tage zersetzt, in Stickstoff ist es dagegen stabil.

¹⁴⁾ Chem. Listy 46, 17 [1952].

¹⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. 79, 5471 [1957].

¹⁶⁾ J. Amer. chem. Soc. 60, 859 [1938].

Tab. 1. Vergleich der Konstanten des Hydroxyferrocens mit denjenigen des Phenols (unter gleichen Bedingungen bestimmt)

% Neutra- lisation	p_H	p_K	Mittelwert	K	Mittelwert	Mittelwerte für Phenol
30	9.71	10.09		$8.12 \cdot 10^{-11}$		$p_K 9.93 \pm 0.05$
50	10.12	10.15	10.17 ± 0.10	$7.15 \cdot 10^{-11}$	$6.9 \cdot 10^{-11}$	$K 1.20 \cdot 10^{-10}$
70	10.57	10.28		$5.30 \cdot 10^{-11}$		

Ähnlich wie die Phenoläther wurden verschiedene Hydroxyferrocenäther und -ester dargestellt (Tab. 2).

Tab. 2. Übersicht über die dargestellten Hydroxyferrocenäther und -ester

Benennung	Formel	Schmp.	Ausb. (% d. Th.)
Methoxyferrocen	$C_5H_5FeC_5H_4OCH_3$	39.5—40.5°	90
Ferrocenyl-allyl-äther	$C_5H_5FeC_5H_4OCH_2 \cdot CH:CH_2$	28—30°	84
Ferrocenylacetat	$C_5H_5FeC_5H_4OCOCH_3$	64.5—66°	90
Ferrocenylpropionat	$C_5H_5FeC_5H_4OCOC_2H_5$	30—31°	53
Ferrocenylbenzoat	$C_5H_5FeC_5H_4OCOC_6H_5$	108.5—109.5°	85
Ferrocenylbenzolsulfonat	$C_5H_5FeC_5H_4OSO_2C_6H_5$	90—90.5°	90
Ferrocenyl oxyessigsäure	$C_5H_5FeC_5H_4OCH_2CO_2H$	136.5—137.5°	82

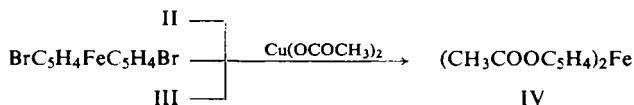
Alle unsere Bemühungen, den Ferrocenyl-allyl-äther nach L. CLAISEN umzulagern, waren vergeblich, wahrscheinlich weil eine „chinoide“ Struktur für das Ferrocen im Übergangszustand unmöglich ist. Versucht man eine Umgruppierung bei 215—220° (in Stickstoff) anzuregen, dann tritt Zersetzung zum Hydroxyferrocen ein, ein Teil des Äthers bleibt unverändert. Schon L. CLAISEN und E. TIETZE¹⁷⁾ haben darauf hingewiesen, daß die Allyläther einiger Phenole (2,4-Dimethyl-6-allyl-phenol und 2,4-Dimethyl-6-propyl-phenol) keine Allylumlagerung erleiden, sondern beim Erhitzen das entsprechende Phenol unter Abspaltung von Allen und Diallyl liefern. P. FAHRNI, A. HABICH und H. SCHMID¹⁸⁾ haben vor kurzem festgestellt, daß die Allylgruppe des [2,4,6-Trimethyl-phenyl]-allyl-äthers unter Einwirkung von BCl_3 in die *meta*-Stellung tritt. Die genannten Autoren halten auch in diesem Fall die Bildung der chinoiden Form für die erste Stufe der Umgruppierung.

Der Ferrocenyl-allyl-äther läßt sich unter gleichzeitiger Acetylierung des Umlagerungsproduktes nicht umlagern bei Bedingungen, wie sie für den Allyläther des α -Naphthohydrochinons¹⁹⁾ beschrieben worden sind. Erhitzt man Ferrocenyl-allyl-äther in Diäthylanilin in Gegenwart von Acetanhydrid, so wird kein Allylferrocenylacetat gebildet, man erhält unveränderten Ferrocenyl-allyl-äther wieder.

Auf Grund der geschilderten Ergebnisse konnte Ferrocenyl-(1,1')-diacetat (IV)¹³⁾, die Ausgangssubstanz für die Gewinnung von 1,1'-Dihydroxy-ferrocen, durch Ein-

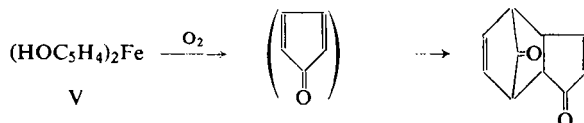
17) Liebigs Ann. Chem. **449**, 81 [1926].18) Helv. chim. Acta **43**, 448 [1960].19) L. F. FIESER, W. P. CAMPBELL und E. M. FRY, J. Amer. chem. Soc. **61**, 2206 [1939].

wirkung von Kupferacetat auf die Ferrocenylen-(1.1')-diborsäure (II) oder auf [1'-Halogen-ferrocenyl-(1)]-borsäure (III) oder das 1.1'-Dibrom-ferrocen dargestellt werden:



Ein Vergleich der IR-Spektren von Ferrocenylacetat und von Ferrocenylen-(1.1')-diacetat zeigt, daß das letztere keine der für den unsubstituierten Cyclopentadienylring des Ferrocens charakteristischen Frequenzen (1000 und 1100/cm) aufweist.

Die Hydrolyse von IV ergab das an der Luft außerordentlich instabile 1.1'-Dihydroxy-ferrocen (V). Bei der Oxydation dieser Substanz mit Luft in Äther gelang es uns, das Dimere des Cyclopentadienons auszuschcheiden; hierbei konnten keine ferroorganischen Verbindungen ermittelt werden, was die oben ausgesprochene Vermutung von der Unmöglichkeit einer „chinoiden“ Struktur des Ferrocens anscheinend bestätigt.



Das alkalische Hydrolysat konnte zur Gewinnung der im Versuchsteil beschriebenen 1.1'-Dihydroxy-ferrocenester verwendet werden, die sämtlich luftbeständig sind.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Ferrocenylborsäure (I)* und *Ferrocenylen-(1.1')-diborsäure (II)* wurden unter Durchleiten eines Stroms von reinem, trockenem Stickstoff dargestellt.

Eine mit fester Kohlensäure und Aceton gekühlte äther. Lösung von 92 g *Borsäure-n-butylester* versetzte man langsam unter Rühren mit einer äther. Lösung von *Ferrocenyllithium*, welche durch Metallierung von 17.6 g Ferrocen mit n-Butyllithium erhalten worden war (39 g Butylchlorid und 7.6 g Lithium, Gesamtvolumen der Lösung etwa 240 ccm). Das Reaktionsgemisch wurde so lange gerührt, bis es Raumtemperatur angenommen hatte, und dann über Nacht stehengelassen. Hernach wurde die Mischung mit 10-proz. Schwefelsäure zersetzt, die äther. Lösung zunächst mit 40 ccm 10-proz. Kalilauge, dann zweimal mit 10 ccm und fünfmal mit 40 ccm Kalilauge behandelt. Die alkalischen Auszüge wurden zweimal mit wenig Äther gewaschen und mit 10-proz. Schwefelsäure angesäuert. Der erste alkalische Auszug enthielt hauptsächlich die Säure II. Diese wurde nach Ansäuern abfiltriert, mit Wasser gewaschen, bis sie kongo-neutral reagierte, in noch feuchtem Zustand sorgfältig mit Äther nachgewaschen und i. Vak. über 65-proz. Schwefelsäure getrocknet. Es wurden 2.90 g *Ferrocenylen-(1.1')-diborsäure* erhalten. Der 4.—8. alkalische Auszug enthielt fast reine *Ferrocenylborsäure* (Ausb. 6.06 g I, durch Borsäure-n-butylester leicht verunreinigt). Der 2. und 3. Auszug enthielten ein Gemisch von I und II, die auf Grund der leichten Löslichkeit von I und der Unlöslichkeit von II in Äther getrennt wurden. Das Säuregemisch wurde abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und über 65-proz. Schwefelsäure getrocknet. Nach sorgfältigem Auswaschen mit Äther wurden noch 0.44 g II erhalten. Nach Verdunstung des Äthers wurden zusätzlich noch 0.72 g I gewonnen.

I wurde aus Wasser umkristallisiert. Die Gesamtausbeute betrug 5.50 g (26% d. Th., bezogen auf das verwendete Ferrocen).

$C_{10}H_{11}FeBO_2$ (229.9) Ber. C 52.24 H 4.92 B 4.71 Fe 24.29
Gef. C 52.31 H 4.94 B 4.70 Fe 24.26

I ist eine gelbe kristalline Substanz, die in zugeschmolzener Kapillare und in vorher erwärmtem Bad bei 143–148° schmilzt; die Schmelztemperatur variiert stark mit der Erwärmungsgeschwindigkeit. Die Säure ist in Petroläther wenig löslich, löst sich dagegen gut in Benzol, Aceton und Alkoholen.

Die Gesamtausbeute an *II* beträgt 3.34 g (13% d. Th., bezogen auf Ferrocen). Die *Säure II* läßt sich aus Wasser nur unter großen Verlusten umkristallisieren. Bei etwa 180° zersetzt sie sich. In Alkoholen ist sie löslich, in Äther unlöslich.

$C_{10}H_{12}FeB_2O_4$ (273.7) Ber. C 43.88 H 4.42 B 7.91 Gef. C 43.61 H 4.64 B 7.77

Durch Kochen von *I* und *II* in wäßriger Lösung bei Gegenwart von $ZnCl_2$ entsteht Ferrocen.

2. *Ferrocenylquecksilberchlorid*: Die heiße Lösung von 0.16 g *I* in 20 ccm Wasser wurde mit der Lösung von 0.19 g *Quecksilber(II)-chlorid* in wäßrigem Aceton versetzt. Es fiel sofort ein gelber Niederschlag aus. Man erwärmte einige Minuten, filtrierte den Niederschlag ab, wusch mit Wasser und trocknete über P_2O_5 . Ausb. 0.22 g *Ferrocenylquecksilberchlorid* (76% d. Th.); Schmp. 192–194° (Zers.) (aus Xylol), übereinstimmend mit der Lit.¹⁾

$C_{10}H_9FeHgCl$ (421.1) Ber. C 28.52 H 2.15 Cl 8.42 Fe 13.26 Hg 47.64
Gef. C 28.52 H 2.09 Cl 8.79 Fe 13.15 Hg 47.44

3. *Diferrocenyl*: Die wäßrige Lösung von *I* wurde mit einem Überschuß ammoniakalischer Silberoxydlösung versetzt, einige Minuten gekocht, wobei sich metallisches Silber ausschied, und dann mit Äther extrahiert. Der Äther wurde abdestilliert, der Rückstand getrocknet und mit Petroläther versetzt. Der Petroläther enthielt Ferrocen und wenig *Diferrocenyl*, der ungelöste Teil *Diferrocenyl*. Ausb. 0.15 g Ferrocen (31% d. Th.), Schmp. 172°, 0.25 g *Diferrocenyl* (52% d. Th.), Schmp. 230–232° (Zers.) (aus absol. Äthanol).

$C_{20}H_{18}Fe_2$ (370.1) Ber. C 64.92 H 4.90 Fe 30.19
Gef. C 65.05 H 5.12 Fe 30.07 Mol.-Gew. 376, 360 (kryoskop. in Benzol)

4. *Chlorferrocen*: Eine 50–60° heiße Lösung von 1 g *I* in 200 ccm Wasser wurde mit 1.70 g $CuCl_2 \cdot 2 H_2O$ in 50 ccm Wasser versetzt. Die Lösung blieb 15 Min. lang stehen, wonach das entstandene *Chlorferrocen* mit dem Dampf abgetrieben wurde. Es wurde mit Äther extrahiert und der Äther anschließend verdampft. Ausb. 0.76 g (80% d. Th.), Schmp. 58–59° (aus Methanol).

$C_{10}H_9FeCl$ (220.5) Ber. C 54.47 H 4.12 Cl 16.08 Fe 25.33
Gef. C 54.47 H 4.30 Cl 16.16 Fe 25.27

Auf gleiche Weise wurden Bromferrocen, 1.1'-Dichlor-ferrocen und 1.1'-Dibrom-ferrocen erhalten. Sie stellen gelbe kristalline, mit Wasserdampf flüchtige Substanzen dar, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Derivat	Ausb. % d. Th.	Schmp. °C	Ber.				Gef.			
			C	H	Fe	Hal	C	H	Fe	Hal
Bromferrocen	80	32–33	45.34	3.42	21.08	30.17	45.53	3.43	21.04	30.11
1.1'-Dichlor-ferrocen	75	75–77	47.12	3.16	21.91	27.82	47.33	3.22	21.98	27.63
1.1'-Dibrom-ferrocen	76	50–51	34.92	2.35	16.24	46.48	35.21	2.42	16.33	45.98

5. [*1'*-Chlor-ferrocenyl-(1)]-borsäure (*IIIa*): Ein Gemisch von 3.1 g *II*, 7 ccm Methanol, 4.7 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in 75 ccm Wasser und 60 ccm Benzol wurde 2.5 Stdn. gekocht, dann abgekühlt und abdestilliert. Die Benzolschicht wurde abgetrennt, während die wäßrige Schicht zum ungelösten Niederschlag gegeben wurde, der nicht umgesetzte Säure *II* enthielt; dann wurden 70 ccm Benzol hinzugefügt und der gesamte Vorgang wiederholt. Die wäßr. Schicht wurde mit NaCl gesättigt und mit Äther extrahiert. Der Benzolätherauszug wurde auf 50 ccm eingedampft und *IIIa* mit 10-proz. Kalilauge extrahiert, die alkalische Lösung mit Äther gewaschen und mit 10-proz. Schwefelsäure angesäuert. Die *Säure IIIa* wurde über 65-proz. Schwefelsäure getrocknet, Ausb. 1.56 g (52% d. Th.). Sie läßt sich aus Wasser oder aus wäßr. Äthanol umkristallisieren; sie besitzt keinen exakten Schmelzpunkt, bei Einführung der Kapillare in ein vorher erwärmtes Bad liegt er bei 159–161°.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ClFeBO}_2$ (264.3) Ber. C 45.45 H 3.81 B 4.09 Cl 13.42 Fe 21.13
Gef. C 45.40 H 3.77 B 4.04 Cl 13.49 Fe 20.85

Durch Kochen der wäßrigen Lösung von *IIIa* in Gegenwart von ZnCl_2 bildet sich Chlorferrocen.

6. [*1'*-Brom-ferrocenyl-(1)]-borsäure (*IIIb*) wurde analog *IIIa* aus *II* und CuBr_2 gewonnen und wie jenes umkristallisiert. *IIIb* erweicht bei etwa 130°, erhärtet dann wieder und schmilzt bei 155–157°.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{BrFeBO}_2$ (308.8) Ber. C 38.89 H 3.26 B 3.50 Br 25.88 Fe 18.09
Gef. C 38.85 H 3.22 B 3.50 Br 25.42 Fe 18.05

Kocht man die wäßrige Lösung von *IIIb* in Gegenwart von ZnBr_2 , so bildet sich Bromferrocen.

7. [*1'*-Chlor-ferrocenyl-(1)]-quecksilberchlorid: Die heiße Lösung von 0.27 g *IIIa* in 5 ccm Äthanol und 50 ccm Wasser wurde mit der Lösung von 0.28 g Quecksilber(*II*)-chlorid in wäßrigem Aceton versetzt. Es fiel ein gelber Niederschlag aus. Das Gemisch wurde noch 5 Min. erhitzt, der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen und über P_2O_5 getrocknet. Ausb. 0.41 g (88% d. Th.) [*1'*-Chlor-ferrocenyl-(1)]-quecksilberchlorid, Schmp. 144.5 bis 145° (aus Aceton).

$\text{C}_{10}\text{HgCl}_2\text{HgFe}$ (455.5) Ber. C 26.36 H 1.77 Cl 15.57 Fe 12.26 Hg 44.04
Gef. C 26.48 H 1.78 Cl 15.58 Fe 12.33 Hg 43.54

Mit Natriumthiosulfat erhält man Bis-[*1'*-chlor-ferrocenyl-(1)]-quecksilber, Schmp. 151–152° (aus einem Gemisch von Xylol und Hexan).

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{HgFe}_2$ (639.6) Ber. C 37.55 H 2.52 Cl 11.09 Fe 17.47 Hg 31.38
Gef. C 37.56 H 2.60 Cl 11.06 Fe 17.84 Hg 31.03

8. [*1'*-Brom-ferrocenyl-(1)]-quecksilberbromid wurde analog aus 0.30 g *IIIb* und 0.36 g HgBr_2 erhalten. Ausb. 0.46 g (84% d. Th.), Schmp. 146.5–147° (aus Aceton).

$\text{C}_{10}\text{HgBr}_2\text{HgFe}$ (554.5) Ber. C 22.06 H 1.48 Br 29.35 Fe 10.26 Hg 36.84
Gef. C 22.15 H 1.48 Br 29.20 Fe 10.39 Hg 36.37

Mit Natriumthiosulfat erhält man Bis-[*1'*-brom-ferrocenyl-(1)]-quecksilber, Schmp. 135–136° (aus Nitromethan).

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{HgFe}_2$ (728.5) Ber. C 32.97 H 2.24 Br 21.94 Fe 15.33 Hg 27.54
Gef. C 32.93 H 2.10 Br 21.83 Fe 15.45 Hg 27.34

Die symmetrischen [*1'*-Halogen-ferrocenyl-(1)]-quecksilber-Verbindungen zersetzen sich teilweise beim Erhitzen in Xylol- oder in Nitromethanolösungen. So wurde durch Erhitzen der

Xylollösung des Bromids Bromferrocen ausgeschieden. Beim Umkristallisieren erleidet man daher große Verluste.

9. *1-Chlor-1'-jod-ferrocen*: Die heiße Lösung von 1 g [*1'-Chlor-ferrocenyl-(1)*]-quecksilberchlorid in 10 ccm Xylol wurde mit der heißen Lösung von 3 g Jod in 10 ccm Xylol versetzt. Der nach dem Abkühlen ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Äthanol gewaschen und im Scheidetrichter mit einer Lösung von 45 g Natriumthiosulfat in 200 ccm Wasser und Äther geschüttelt. Nach Entfernung des Äthers wurden 0.49 g *1-Chlor-1'-jod-ferrocen* (64% d. Th.) erhalten, Schmp. 42–44° (aus Methanol).

$C_{10}H_8ClJFe$ (346.4) Ber. C 34.67 H 2.33 Fe 16.12 Cl + J 46.87
Gef. C 34.63 H 2.35 Fe 16.28 Cl + J 47.19

10. *1-Brom-1'-jod-ferrocen* wurde in gleicher Weise aus 0.80 g [*1'-Brom-ferrocenyl-(1)*]-quecksilberbromid in 10 ccm Xylol und 3 g Jod in 10 ccm Xylol erhalten. Ausb. 0.44 g (76% d. Th.), Schmp. 28–30° (aus Methanol).

$C_{10}H_8BrJFe$ (390.8) Ber. C 30.73 H 2.06 Fe 14.19 Gef. C 30.62 H 2.21 Fe 14.13

11. *Wirkung von Kupferchlorid auf [1'-Brom-ferrocenyl-(1)]-borsäure (IIIb). 1,1'-Dichlor-ferrocen*: In das Gemisch von 1 g IIIb und 1.7 g Kupferchlorid in 120 ccm Wasser wurde Wasserdampf eingeleitet, dem Destillat das 1,1'-Dichlor-ferrocen mittels Äther entzogen. Dieser hinterließ beim Verdampfen 0.60 g *1,1'-Dichlor-ferrocen*, Schmp. 75–77° (aus Äthanol); Misch-Schmelzpunkt und C,H-Analyse erwiesen die Identität.

12. *N-Ferrocenyl-phthalimid*: Ein Gemisch von 0.60 g Bromferrocen und 1.5 g Kupferphthalimid wurde im Ölbad 2 Stdn. auf 135–140° erhitzt und dann mit Äther extrahiert. Die äther. Lösung wurde mit Wasser, 10-proz. Kalilauge und wieder mit Wasser gewaschen und verdunstet. Ausb. 0.48 g *N-Ferrocenyl-phthalimid* (64% d. Th.), Schmp. 156–157° (aus Äthanol). Das *N-Ferrocenyl-phthalimid*, eine rote krist. Substanz, ist löslich in Äther, Aceton, Benzol, schwieriger in Äthanol.

$C_{18}H_{13}FeNO_2$ (331.1) Ber. C 65.30 H 3.96 Fe 16.87 N 4.23
Gef. C 65.26 H 3.95 Fe 16.93 N 4.23

Ähnlich wurden aus 0.30 g Chlorferrocen und 1.5 g Kupferphthalimid 0.24 g *N-Ferrocenyl-phthalimid* hergestellt (53% d. Th.).

13. *Ferrocenylamin*: 0.3 g *N-Ferrocenyl-phthalimid* wurden unter Stickstoff mit 0.5 ccm Hydrazinhydrat in 5 ccm Äthanol 40 Min. gekocht. Das Gemisch wurde dann mit Wasser verdünnt und mit Äther extrahiert; der Äther wurde mit Wasser gewaschen, das Ferrocenylamin mit 10-proz. Salzsäure extrahiert und mit 10-proz. Kalilauge ausgefällt. Ausb. 0.15 g *Ferrocenylamin* (82% d. Th.), Schmp. 153–155° (Lit.: Schmp. 153–155°¹¹⁾, 155°¹²⁾).

N-Acetyl-ferrocenylamin: Schmp. 169–171° (Lit.: Schmp. 167–168°¹¹⁾, 170.5–172°¹²⁾).

14. *Cyanferrocen*: Ein Gemisch von 0.30 g Bromferrocen mit 2 g Kupfer(I)-cyanid wurde 2 Stdn. im Ölbad auf 135–140° erhitzt. Dann wurde mit Äther ausgezogen und der Äther verdunstet. Ausb. 0.20 g *Cyanferrocen* (84% d. Th.), Schmp. 101–103°; Halogenprobe negativ. Schmp. 105.5–106.5° (aus Heptan), eine Mischprobe mit authent. Nitril schmolz ohne Depression (Lit.: Schmp. 107–108°⁹⁾, 103–104°¹⁰⁾).

Das Cyanferrocen kann auch aus Chlorferrocen durch 3 stdg. Umsetzung in Pyridin bei 140–145° gewonnen werden, wenn man Spuren des Nitrils als Katalysator zusetzt. Ausb. 42% d. Th.

15. *Ferrocenylacetat*: a) 2.5 g Chlorferrocen wurden mit 7.5 g Kupferacetat in 300 ccm 50-proz. Äthanol 15–20 Min. gekocht. Das Gemisch wurde dann mit Wasser verdünnt

und mit Äther extrahiert; der Äther wurde mit Wasser, 5-proz. Kalilauge, Wasser gewaschen und verdampft. Das *Ferrocenylacetat* wurde aus wäßrigem Äthanol umkristallisiert. Ausb. 2.3 g (84% d. Th.), Schmp. 64.5–66.5°.

In gleicher Weise wurden aus 0.30 g *Bromferrocen* und 1 g *Kupferacetat* in 30 ccm 50-proz. Äthanol 0.25 g *Ferrocenylacetat* (90% d. Th.) erhalten.

b) Zur heißen Lösung von 2.5 g *I* in 250 ccm Wasser wurde eine heiße Lösung von 4.35 g *Kupferacetat* gegeben. Nach 10 Min. wurde das Gemisch abgekühlt, mit Äther extrahiert, der Äther vom Cu_2O abfiltriert und mit Wasser, 5-proz. Kalilauge, Wasser gewaschen. Nach Entfernung des Äthers wurde der Rückstand, ein Gemisch von *Ferrocenylacetat* und *Diferrocenyl*, über P_2O_5 getrocknet. Das *Ferrocenylacetat* wurde in Petroläther gelöst, das zurückbleibende *Diferrocenyl* mit wenig Petroläther gewaschen. Es wurden 0.42 g (21% d. Th.) *Diferrocenyl* (aus Alkohol) erhalten, Schmp. 230–232° (Zers.) im vorgewärmten Bad.

Der Petroläther hinterließ beim Verdunsten *Ferrocenylacetat*. Ausb. 1.56 g (59% d. Th.), Schmp. 64.5–66° (aus Äthanol).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{FeO}_2$ (244.1) Ber. C 59.03 H 4.96 Fe 22.88 Gef. C 59.00 H 4.98 Fe 22.80

16. *Ferrocenylpropionat* entsteht analog aus 0.5 g *Ferrocenylborsäure* in 60 ccm Wasser und 1.0 g *Kupferpropionat* in 40 ccm Wasser. Ausb. 0.30 g (53% d. Th.), Schmp. 30–31° (aus Äthanol).

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{FeO}_2$ (258.1) Ber. C 60.50 H 5.47 Fe 21.64 Gef. C 60.40 H 5.66 Fe 21.61

Außerdem wurden 0.08 g *Diferrocenyl* (20% d. Th.) erhalten, Schmp. 230–232° (Zers.).

17. *Hydroxyferrocen*

a) Um die Struktur des *Ferrocenylacetats* zu beweisen, wurde *Phenylmagnesiumbromid* (0.7 g Brombenzol und 0.14 g Magnesium in 10 ccm absol. Äther) in Stickstoff-Atmosphäre unter Eiskühlung mit der Lösung von 0.44 g *Ferrocenylacetat* in 5 ccm Äther versetzt. Das Gemisch wurde bei Raumtemperatur 1 Stde. gerührt und dann mit NH_4Cl -Lösung zersetzt. Die Ätherschicht wurde mit wenig Wasser und mit Alkalilösung gewaschen. Der Äther wurde verdunstet. Es wurden 0.23 g *Methyldiphenylcarbinol* (64% d. Th.) erhalten, Schmp. 79–81° (aus Petroläther). Eine Mischprobe mit *Methyldiphenylcarbinol* schmilzt ohne Depression.

Der alkalische Auszug wurde abfiltriert, mit Äther gewaschen und es wurde CO_2 hineingeleitet. Es wurden 0.22 g *Hydroxyferrocen* (60% d. Th.) erhalten. Es kann bei schnellem Erhitzen aus Wasser umkristallisiert werden, doch wird seine Färbung hierbei etwas dunkler.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{FeO}$ (202.0) Ber. C 59.45 H 4.99 Fe 27.65 Gef. C 59.48 H 5.06 Fe 27.60

Bei Versuchen, den Schmelzpunkt unter gewöhnlichen Bedingungen zu bestimmen, zersetzte sich das *Hydroxyferrocen*. Unter Stickstoff dagegen war es stabil. Schmp. 166–170°. Es löst sich in Äther, Alkoholen und Benzol*).

b) *Hydrolyse des Ferrocenylacetats* (unter Stickstoff): Die heiße Lösung von 6 ccm 10-proz. Kalilauge in 8 ccm Äthanol wurde mit 0.40 g *Ferrocenylacetat* versetzt und weitere 50 Min. auf dem Wasserbad erhitzt. Das Äthanol wurde abgetrieben, das Reaktionsgemisch abgekühlt und die erhaltene dunkelbraune Lösung des *Hydroxyferrocenkaliums* schnell filtriert. Nach Verdünnen auf 13 ccm wurde CO_2 durchgeleitet. Ausb. 0.29 g *Hydroxyferrocen* (88% d. Th.).

*) Die Angabe in Tetrahedron Letters [London] 17, 13 [1959], über die Unlöslichkeit in Benzol entstand durch einen Druckfehler.

18. Ferrocenylen-(1.1')-diacetat (IV)

a) Die heiße wäbr. Lösung von 2 g *IIIb* wurde mit der Lösung von 5.4 g *Kupferacetat* versetzt und zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlung wurde das Gemisch mit Äther extrahiert, der Äther mit Wasser, 5-proz. Kalilauge und Wasser gewaschen und verdampft. Ausb. 1.62 g *IV* (83% d. Th.), Schmp. 55–56° (aus Hexan).

In gleicher Weise wurden aus 0.83 g *IIIa* und 2.2 g *Kupferacetat* 0.66 g *IV* (70% d. Th.) erhalten.

b) Die heiße Suspension von 2 g *II* in 400 ccm Wasser wurde 40 Min. mit 5.8 g *Kupferacetat* auf siedendem Wasserbad erhitzt. *IV* wurde mit Äther extrahiert, der Äther mit Alkali und Wasser gewaschen und verdampft. Der Rückstand (0.92 g) wurde getrocknet und mit Petroläther gewaschen. Nach Vertreiben des Petroläthers wurden 0.90 g (41% d. Th.) *IV* erhalten. Schmp. 55–55.5° (aus Hexan). Eine Mischprobe mit der beim Versuch a) erhaltenen Substanz schmolz ohne Depression.

c) Eine Mischung aus 0.3 g 1.1'-Dibrom-ferrocen und 1 g *Kupferacetat* in 30 ccm 50-proz. Äthanol wurde 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Dann wurde mit Wasser verdünnt, mit Äther extrahiert, der Äther wurde mit Wasser, 3-proz. Kalilauge und Wasser gewaschen und verdampft. Es wurden 0.16 g *IV* (65% d. Th.) erhalten, Schmp. 55.5–56° (aus Hexan). Eine Mischprobe mit der bei dem vorhergehenden Versuch erhaltenen Substanz schmolz ohne Depression.

$C_{14}H_{14}FeO_2$ (302.1) Ber. C 55.66 H 4.67 Fe 18.49 Gef. C 55.63 H 4.70 Fe 18.58

19. 1.1'-Dihydroxy-ferrocen (*V*): *IV* läßt sich in Stickstoff-Atmosphäre durch 10 Min. lange Einwirkung von 20-proz. Kalilauge auf dem Wasserbad leicht hydrolysieren. Beim Ansäuern des Hydrolysats oder beim Einleiten von CO_2 scheidet sich *V* in gelben Kristallen aus, die an der Luft außerordentlich instabil sind. Löst man die mit Wasser gewaschenen Kristalle in Alkali unter Zugabe von Benzoylchlorid, so erhält man Ferrocenylen-(1.1')-dibenzoat.

20. Oxydation des 1.1'-Dihydroxy-ferrocens: Das durch die Hydrolyse von 0.80 g *IV* in 5 ccm 20-proz. Kalilauge erhaltene *V* wurde in absol. Äther gelöst, durch die äther. Lösung wurde 1.5 Stdn. lang Luft geleitet. Der verdunstete Äther wurde von Zeit zu Zeit ersetzt. Die anfangs gelbe Lösung trübte sich, dann fiel ein brauner Niederschlag aus. Das Reaktionsgemisch wurde abfiltriert, der Niederschlag mit Äther gewaschen. Er war fast vollständig in verd. Salzsäure löslich; die Lösung zeigte bei Zusatz von Kaliumrhodanid eine deutliche Reaktion auf Fe^{3+} .

Der äther. Auszug wurde mit einer geringen Menge Wasser, 1-proz. Kalilauge und Wasser gewaschen und der Äther verdampft. Aus dem krist. Rückstand wurden bei 120°/8 Torr 60 mg dimeres Cyclopentadienon erhalten (14% d. Th., bezogen auf *IV*), Schmp. 96–98° (Lit.: 96–98°, 101–101.5°²⁰⁾).

$C_{10}H_8O_2$ (160.2) Ber. C 74.99 H 5.03 Gef. C 74.89 H 5.02

Die Mischprobe mit dem bekannten Dimeren des Cyclopentadienons, dem 4.7-Methano-3a.4.7.7a-tetrahydroinden-dion-(1.8) schmilzt ohne Depression.

Ester und Äther der Hydroxy- und 1.1'-Dihydroxy-ferrocene

1. Die Hydrolysate des Ferrocenylacetats und des Ferrocenylen-(1.1')-diacetats können direkt zur Gewinnung von anderen Estern und Äthern der Hydroxy- und 1.1'-Dihydroxy-ferrocene verwendet werden. Die Reaktion mit Benzoylchlorid und Benzolsulfochlorid wird

²⁰⁾ C. H. DE PUY und B. W. PONDER, J. Amer. chem. Soc. **81**, 4629 [1959]; C. H. DE PUY und E. F. ZAWESKI, ebenda **81**, 4920 [1959].

unter Stickstoff nach SCHOTTEN-BAUMANN ausgeführt. Die Substanzen wurden nach Extraktion mit Äther und nach dessen Verdampfung aus Äthanol umkristallisiert.

	Ausb. % d. Th.	Schmp. °C	Ber.		Gef.	
$C_5H_5FeC_5H_4OCOC_6H_5$	85	108.5—109.5	C	66.70	C	66.79
			H	4.61	H	4.71
			Fe	18.24	Fe	18.26
$C_5H_5FeC_5H_4OSO_2C_6H_5$	90	90—90.5	C	56.15	C	56.07
			H	4.12	H	4.16
			Fe	16.32	Fe	16.53
$(C_6H_5COOC_5H_4)_2Fe$	68	114—115	C	67.63	C	67.65
			H	4.26	H	4.39
			Fe	13.10	Fe	12.97
$(C_6H_5SO_2OC_5H_4)_2Fe$	72	119.5—120.5	C	53.02	C	52.92
			H	3.64	H	3.68
			Fe	11.21	Fe	11.23
			S	12.87	S	12.53

2. Die Methyläther der Hydroxy- und 1.1'-Dihydroxy-ferrocene wurden nach K. FREUDENBERG²¹⁾ dargestellt. Zur Lösung von 0.3 g *Ferrocenylacetat* und 0.5 ccm *Dimethylsulfat* in 5 ccm Methanol wurden 1.25 ccm 50-proz. Kalilauge zugegeben. Bei *Ferrocenyl-(1.1')-diacetat* wurden auf 0.70 g der in 20 ccm Methanol gelösten Substanz 3 ccm *Dimethylsulfat*

	Ausb. % d. Th.	Schmp. °C	Ber.			Gef.		
			C	H	Fe	C	H	Fe
Methoxy-ferrocen	90	39.5—40.5	61.14	5.60	25.85	61.18	5.82	25.44
1.1'-Dimethoxy-ferrocen	95	35—36	58.55	5.73	22.70	58.58	5.87	22.71

verwendet. Das Reaktionsgemisch wurde 1 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt, mit Wasser verdünnt und mit Äther extrahiert. Nach Verdunstung des Äthers wurde *Methoxyferrocen* aus Methanol, *1.1'-Dimethoxyferrocen* aus Hexan umkristallisiert.

3. *Ferrocenyloxyessigsäure* und *O.O'-[Ferrocenyl-(1.1')]-diglykolsäure*: Die Lösungen von *Hydroxy-* und *1.1'-Dihydroxyferrocen* und *Chloressigsäure* (Überschuß 100%) wurden in 10-proz. Kalilauge 3 Stdn. unter Stickstoff gekocht, wobei darauf geachtet wurde, daß das Gemisch stets alkalisch blieb. Die freien Säuren wurden durch Zugabe von 10-proz. Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion und durch Schütteln mit Äther abgeschieden; da die Kalisalze in Wasser schwer löslich sind, reagieren sie langsam mit den Säuren. Der Äther wurde verdampft. Die *Ferrocenyloxyessigsäure* wurde aus Benzol, die *O.O'-[Ferrocenyl-(1.1')]-diglykolsäure* aus Wasser umkristallisiert.

	Ausb. % d. Th.	Schmp. °C	Ber.			Gef.		
			C	H	Fe	C	H	Fe
$C_5H_5FeC_5H_4OCH_2CO_2H$	82	136—137.5	55.41	4.65	21.48	55.39	4.77	21.50
$(HO_2CH_2COC_5H_4)_2Fe$	76	168.5—169.5	50.33	4.22	16.72	50.41	4.30	16.91

4. *Ferrocenyl-allyl-äther*: Ein Gemisch von 0.30 g *Hydroxyferrocen*, 1.5 g fein gepulvertem Kaliumcarbonat und 0.5 ccm *Allylbromid* in 7 ccm absol. Aceton wurde unter Stickstoff und dauerndem Rühren 2 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Dann wurde mit Wasser

²¹⁾ K. FREUDENBERG und L. PURRMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. **56**, 1191 [1923]; K. FREUDENBERG, Liebigs Ann. Chem. **433**, 236 [1923].

verdünnt, mit Äther extrahiert, der Äther wurde filtriert, sorgfältig mit 10-proz. Kalilauge und Wasser gewaschen und verdampft. Das erhaltene gelbe Öl kristallisierte beim Abkühlen. Ausgeschieden wurden 0.30 g *Ferrocenyl-allyl-äther* (84% d. Th.), Schmp. 28–30° (aus Methanol).

$C_{13}H_{14}FeO$ (242.1) Ber. C 64.50 H 5.83 Fe 23.07 Gef. C 64.49 H 5.90 Fe 22.78

Beim Erhitzen des *Ferrocenyl-allyl-äthers* unter Stickstoff wurde bei 215–220° eine Zersetzung zu Hydroxyferrocen beobachtet, das als *Ferrocenylbenzoat* identifiziert wurde.

A. N. NESMEJANOW, E. G. PEREWALOWA und L. P. JURJEW

Unmittelbare Cyanierung der Ferriciniumsalze

Aus der Abteilung für organische Chemie der Moskauer Staatsuniversität
(Eingegangen am 11. Juli 1960)

Prof. Wilhelm Treibs zum 70. Geburtstag gewidmet

Ferriciniumsalze lassen sich auch in saurem Medium nur mit geringer Ausbeute cyanieren, besser mit flüss. Blausäure in Tetrahydrofuran. Das Ferrocen-carbonsäurenitril entsteht aber in 80-proz. Ausb., wenn man das Ferriciniumsalz durch Ferrocen und $FeCl_3$ ersetzt. Bei der gleichen Reaktion mit Alkylferrocen tritt die CN-Gruppe in den substituierten Cyclopentadienyl-Ring; sie sucht den unsubstituierten Ring auf, wenn man vom Monochlorferrocen oder Ferrocen-carbonsäurenitril ausgeht.

Das Ferrocen ist, wie Furan und Thiophen, eine „superaromatische“ Verbindung. Für das Ferrocen ist eine Reihe von elektrophilen (und homolytischen) Substitutionsreaktionen gefunden worden, von denen hier nur die unter anderem auch von uns beschriebenen Reaktionen der Metallierung^{1,2)}, Sulfonierung^{3,4)}, Alkylierung^{5–8)}, Acetylierung nach Friedel-Crafts^{9–12)}, Arylierung mit Diazoverbindungen^{1,13)} und

¹⁾ A. N. NESMEJANOW, E. G. PEREWALOWA, R. W. GOLOWNJA und O. A. NESMEJANOWA, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 97, 459 [1954].

²⁾ A. N. NESMEJANOW, E. G. PEREWALOWA und S. A. BEINORAWITSCHUTE, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 112, 439 [1957].

³⁾ A. N. NESMEJANOW, Substitution im Ferrocenkern, Referatenband XIV. Internationaler Kongreß für reine und angewandte Chemie, Zürich, 1955, S. 193.

⁴⁾ A. N. NESMEJANOW, E. G. PEREWALOWA und Ss. Ss. TSCHURANOW, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 114, 335 [1957].

⁵⁾ A. N. NESMEJANOW und N. Ss. KOTSCHETKOWA, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 109, 543 [1956]; 114, 800 [1957].

⁶⁾ A. N. NESMEJANOW und N. Ss. KOTSCHETKOWA, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. Chem. Wiss. 1958, 242.

⁷⁾ A. N. NESMEJANOW und N. Ss. KOTSCHETKOWA, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 117, 92 [1957].

⁸⁾ A. N. NESMEJANOW und N. Ss. KOTSCHETKOWA, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 126, 307 [1959].

⁹⁾ A. N. NESMEJANOW und N. A. WOLKENAU, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 107, 262 [1956].

¹⁰⁾ A. N. NESMEJANOW und N. A. WOLKENAU, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 111, 605 [1956].

¹¹⁾ A. N. NESMEJANOW, N. A. WOLKENAU und W. D. WILTSCHESKAJA, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 111, 362 [1956].

¹²⁾ A. N. NESMEJANOW, N. A. WOLKENAU und W. D. WILTSCHESKAJA, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 118, 512 [1958].

¹³⁾ A. N. NESMEJANOW, E. G. PEREWALOWA und R. W. GOLOWNJA, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 99, 539 [1954].