

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].

der Kondensation mit Aldehyden¹⁴⁾ erörtert werden sollen. Die Berechnungen der Verteilung der Elektronendichte im Ferrocenmolekül durch J. M. SCHUSTOROWITSCH und M. J. DJATKINA^{15a)} zeigen, daß das Eisenatom eine positive Ladung von +0.682 hat, während die Cyclopentadienylringe negative Ladungen von je -0.341 besitzen; das stimmt mit der experimentell festgestellten Aktivität des Ferrocens bei elektrophilen Substitutionen vollkommen überein.

Der Einfluß von Substituenten auf den Ablauf elektrophiler Substitutionen im Ferrocen-kern ähnelt demjenigen in der Benzolreihe. So setzen elektronenanziehende Substituenten die Fähigkeit zur weiteren Substitution herab, was sich sehr stark im gleichen und etwas schwächer im anderen Cyclopentadienylring^{16,17)} auswirkt. Die elektronenliefernden Substituenten (Alkylferrocene) erleichtern dagegen die elektrophile Substitution vor allem in dem Ring, an den sie gebunden sind. In die Alkylferrocene können (im Gegensatz zum Ferrocen) nach Friedel-Crafts drei Acetylgruppen¹⁸⁾ eingeführt werden; die Aminomethylierung findet bei Alkylferrocen ein- und zweimal statt¹⁹⁾. Die nucleophile Substitution des Wasserstoffs im Ferrocen ist naturgemäß unbekannt.

Es war zu erwarten, daß sich beim Übergang vom Ferrocen zum Ferriciniumkation die Fähigkeit zur aromatischen Substitution grundsätzlich verändern würde. Die Eigenschaften der Ferriciniumsalze sind wenig erforscht. Sie lassen sich mit Hilfe der verschiedenen Reduktionsmittel zu Ferrocen reduzieren²⁰⁻²²⁾. Unter Einwirkung von Alkalien, beim Stehenlassen an der Luft und bei der Wasserdampfdestillation scheiden die wäßrigen Ferriciniumlösungen ebenfalls Ferrocen aus²²⁾. Die Ferriciniumsalze lassen sich durch Diazoniumsalze in saurem Medium arylieren, doch kommt diese Reaktion bei völliger Abwesenheit des Ferrocens nicht in Gang²³⁾. Andererseits führt sowohl die Arylierung des Ferrocens durch Aryldiazoverbindungen^{1,13,24,25)} als auch die Kondensation des Ferrocens mit Aldehyden^{14,21,22)} zur Bildung des Ferriciniumkations, dessen Rolle innerhalb dieser Reaktionen nicht geklärt ist. Brom oder Chlor zerstören Ferriciniumsalze unter Bildung des Pentahalogenocyclopentans²⁶⁾

¹⁴⁾ A. N. NESMEJANOW und I. I. KRITZKAJA, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. **1956**, 253.

¹⁵⁾ a) Ber. Akad. Wiss. UdSSR **128**, 1234 [1960]. b) Nach Berechnungen von J. M. SCHUSTOROWITSCH und M. J. DJATKINA (Ber. Akad. Wiss. UdSSR **133**, Nr. 1 [1960]) ist die positive Ladung im Ferriciniumkation teilweise delocalisiert: an den Cyclopentadienylringen befinden sich die Ladungen je + 0.2, an Eisen die Ladung + 0.6.

¹⁶⁾ A. N. NESMEJANOW und E. G. PEREWALOWA, Fortschr. Chem. **27**, 3 [1958]; Chem. Wiss. und Industrie **3**, 146 [1958].

¹⁷⁾ A. N. NESMEJANOW, E. G. PEREWALOWA, R. W. GOLOWNJA, N. A. SSIMUKOWA und O. W. SSTAROWSKII, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. **1957**, 638.

¹⁸⁾ A. N. NESMEJANOW, E. G. PEREWALOWA, S. A. BEINORAWITSCHUTE und I. L. MALYGINA, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **120**, 1263 [1958].

¹⁹⁾ A. N. NESMEJANOW, E. G. PEREWALOWA, L. Ss. SCHILOWZEWA und Ju. A. USTYNYUK, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **124**, 331 [1959].

²⁰⁾ G. WILKINSON, M. ROSENBLUM, M. C. WHITING und R. B. WOODWARD, J. Amer. chem. Soc. **74**, 2125 [1952].

²¹⁾ R. RIEMSCHEIDER und D. HELM, Chem. Ber. **89**, 155 [1956].

²²⁾ V. WEINMAYR, J. Amer. chem. Soc. **77**, 3009 [1955].

²³⁾ V. WEINMAYR, J. Amer. chem. Soc. **77**, 3012 [1955].

²⁴⁾ G. D. BROADHEAD und P. L. PAUSON, J. chem. Soc. [London] **1955**, 367.

²⁵⁾ P. L. PAUSON, Quart. Rev. (chem. Soc., London) **9**, 391 [1955].

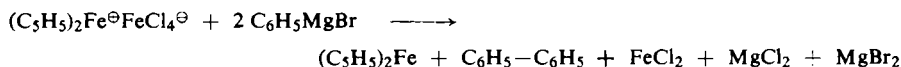
²⁶⁾ A. N. NESMEJANOW, E. G. PEREWALOWA, R. W. GOLOWNJA, T. W. NIKITINA und N. A. SSIMUKOWA, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. **1956**, 739.

Wir haben im Rahmen dieser Arbeit die Substitutionsreaktionen des Wasserstoffs in den Ferriciniumsalzen $(C_5H_5)_2Fe^{\oplus}FeBr_4^{\ominus}$ und $(C_5H_5)_2Fe^{\oplus}FeCl_4^{\ominus}$ untersucht.

Bei Versuchen, elektrophile Substitutionen, namentlich die Acylierung, Sulfonierung und Mercurierung, auszuführen, die am Ferrocen selbst sehr leicht vor sich gehen, gelang es uns auch unter energischen Bedingungen nicht, substituierte Verbindungen zu erhalten. Gewöhnlich wurden 60–85% des eingesetzten Ferriciniumsalzes als Ferrocen zurückgewonnen. Das Mißlingen der Versuche, Ferrocen zu nitrieren und zu halogenieren, ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß das Ferrocen durch die halogenierenden und nitrierenden Reagenzien (zu denen, wie von uns gezeigt wurde, auch das Nitroniumborfluorid gehört) zum Kation oxydiert wird, welches sich gegenüber elektrophilen Substitutionsreaktionen inert verhält.

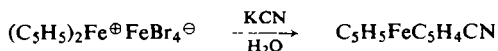
Die Passivität des Ferriciniumkations bei elektrophilen Substitutionsreaktionen ist nicht verwunderlich, denn die positive Ladung, unabhängig davon, ob sie sich am Eisenatom lokalisiert, oder über das ganze Molekül verteilt ist^{15b}, hemmt die elektrophilen Angriffe.

Bei nucleophilen Substitutionen am Ferriciniumkation erwies es sich, daß sehr viele nucleophile Agenzien nicht verwendet werden konnten, da sie als Reduktionsmittel das Ferriciniumkation in Ferrocen umwandelten. So reduzieren z. B. Äthyl- und Phenylmagnesiumbromid das Ferriciniumtetrachloroferrat(III) zu Ferrocen in einer Ausbeute von 85–90% d. Th. Im Falle des Phenylmagnesiumbromids wurde als zweites Reaktionsprodukt Biphenyl ausgeschieden.

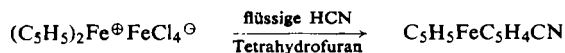


Bei Behandlung des Ferriciniumtetrachloroferrats(III) in absol. Äther mit Diäthylamin wurden ebenfalls 88% d. Th. an Ferrocen gewonnen.

Die einzige Substitution mit einem nucleophilen Reagenz, die uns bisher gelungen ist, war die Cyanierung des Ferriciniumkations. Bei Behandlung der wäßrigen Lösungen des Ferriciniumtetrabromoferrats(III) mit Kaliumcyanid bildet sich zu 3% d. Th. das Nitril der Ferrocen-carbonsäure:



Eine so niedrige Ausbeute konnte auf die alkalische Reaktion der wäßrigen Lösung des Kaliumcyanids zurückgeführt werden (wie schon erwähnt, verwandelt sich das Ferriciniumkation im alkalischen Medium in das Ferrocen). In saurem Medium, erhielt man tatsächlich eine etwas höhere Nitrilausbeute (bis 6% d. Th.), doch war diese für eine präparative Methode viel zu gering. Eine Zunahme auf über 50% d. Th. wurde durch Verwendung einer Lösung flüssiger Blausäure in trockenem Tetrahydrofuran erzielt. Hierbei wird das Nitril aus dem Reaktionsgemisch in reduziertem

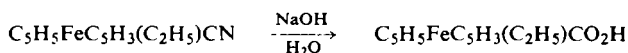


Zustand und nicht als Kation ausgeschieden. Führte man die Reaktion in flüssiger Blausäure ohne Tetrahydrofuran aus, dann sank die Nitrilausbeute auf weniger als 5% d. Th.

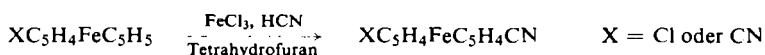
Weiterhin stellten wir fest, daß das Nitril der Ferrocen-carbonsäure zu über 80% d. Th. gewonnen werden kann, wenn man das Ferriciniumsalz durch ein Gemisch von Ferrocen und wasserfreiem Eisenchlorid ersetzt. Diese Reaktion stellt eine gute präparative Methode für die Synthese des Nitrils der Ferrocen-carbonsäure²⁷⁾ und ihrer Abkömmlinge dar. So erhielten wir aus Methyl- und Äthylferrocen die Nitrile der Methyl- und Äthylferrocen-carbonsäure in einer Ausbeute von 36 bzw. 53% d. Th.

Die Infrarotspektren dieser Nitrile weisen intensive Absorptionsbanden im Bereich von 1000 und 1100/cm auf, die auf einen unsubstituierten Cyclopentadienylring hindeuten²⁸⁾. Folglich tritt die Nitrilgruppe hauptsächlich in den Cyclopentadienylring ein, der einen elektronenliefernden Substituenten trägt. Die gegenseitige Stellung der Cyan- und Alkylgruppe ist unbekannt.

Das Nitril der Äthylferrocen-carbonsäure wurde zur homoannularen Äthylferrocen-carbonsäure hydrolysiert (die sich von der beschriebenen heteroannularen Säure im Schmp. unterscheidet²⁹⁾):



Bei der Cyanierung des Monochlorferrocens und des Nitrils der Ferrocen-carbonsäure erhielten wir das Nitril der heteroannularen Chlorferrocen-carbonsäure und das Dinitril der heteroannularen Ferrocen-dicarbonsäure in einer Ausbeute von 75



bzw. 23% d. Th. Das Fehlen eines unsubstituierten Cyclopentadienylrings in den dargestellten Verbindungen wurde IR-spektroskopisch nachgewiesen.

Hieraus ergibt sich, daß die Cyanierung des durch Cl und CN substituierten Cyclopentadienylrings erschwert ist und daß die CN-Gruppe an den freien Ring tritt.

Wie schon erwähnt, gingen wir bei den Versuchen der Cyanierung des Ferriciniumkations von der Vermutung aus, das Ferriciniumkation sei zur nucleophilen Substitution befähigt. Jedoch zeigte sich, daß elektronenliefernde und elektronenbindende Substituenten den gleichen Einfluß wie bei der elektrophilen Substitution ausüben. Diese Tatsache ist mit unserer ursprünglichen Annahme kaum zu vereinbaren. Unsere Versuche liefern noch kein genügendes Material zur Klärung des Reaktionsmechanismus. Es kann höchstens vermutet werden, daß die Reaktion nicht durch den Angriff von CN^\ominus auf ein Kohlenstoffatom der Cyclopentadienylringe ausgelöst wird, sondern daß ein neuer unerwarteter Fall einer elektrophilen (oder homolytischen) Substitution vorliegt. Bisher gibt es keinerlei Anhaltspunkte, welche die Entscheidung erlauben würden, ob das angreifende Teilchen ein neutrales CN-Radikal oder

²⁷⁾ Die in der Literatur beschriebenen Methoden zur Synthese des Nitrils der Ferrocen-carbonsäure sind mehrstufig [a) G. D. BROADHEAD, J. M. OSGERBY und P. L. PAUSON, Chem. and Ind. 1957, 209; b) P. J. GRAHAM, R. V. LINDSAY, G. W. PARSHALL, M. L. PETERSON und G. M. WHITMAN, J. Amer. chem. Soc. 79, 3416 [1957]; c) Nik. A. NESMEJANOW und O. A. REUTOW, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 120, 1267 [1958]; d) A. N. NESMEJANOW, W. A. SSASONOWA und W. N. DROSD, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 130, 1030 [1960]] oder führen zu sehr geringen Ausbeuten wie im Falle der Behandlung von Ferrocen mit Cyanbromid; [e) G. D. BROADHEAD, J. M. OSGERBY und P. L. PAUSON, J. chem. Soc. [London] 1958, 650].

²⁸⁾ A. N. NESMEJANOW, L. A. KASITZYNA, B. W. LOKSCHIN und I. I. KRITZKAJA, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 117, 433 [1957].

²⁹⁾ Nik. A. NESMEJANOW und O. A. REUTOW, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 115, 518 [1957].

gar ein positives CN^\oplus ist, welches z. B. bei der alkalischen Hydrolyse von Dicyan in Erscheinung tritt. Wenn diese Vermutung zutrifft, muß die Rolle des Ferrociniumkations (oder des Eisenchlorids) in der Übernahme der Anionladung des CN^\ominus bestehen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung von Ferriciniumtetrachloroferrat(III): Die Lösung von 37.2 g (0.2 Mol) *Ferrocen* in 600 ccm trockenem Äther wurde mit einer Suspension von 65 g (0.4 Mol) wasserfreiem *Eisenchlorid* in 300 ccm Äther versetzt. Der ausgeschiedene blaugrüne Niederschlag wurde abfiltriert und mehrmals mit Äther, dann mit einer geringen Menge absol. Äthanol und wieder mit Äther gewaschen. Das so dargestellte Ferriciniumtetrachloroferrat(III) wurde ohne weitere Reinigung zu Synthesen verwendet. Ein reineres Präparat wurde durch Umkristallisieren aus absol. Äthanol erhalten.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Cl}_4\text{Fe}_2$ (383.7) Ber. C 31.29 H 2.63 Gef. C 31.03, 30.88 H 2.68, 2.68

Das Ferriciniumtetrachloroferrat(III) ist an der Luft stabil, schmilzt nicht, ist in Wasser, Äthanol, Essigsäure und in Tetrahydrofuran löslich.

Kaliumcyanid und Ferriciniumtetrabromoferrat(III) in Wasser: Die wäßrige Lösung von 11.2 g (0.02 Mol) *Ferriciniumtetrabromoferrat(III)*²¹⁾ wurde mit der wäßr. Lösung von 9.6 g (0.15 Mol) *Kaliumcyanid* versetzt. Hierbei verschwand die blau-rote dichroitische Färbung, die für das Ferriciniumkation bezeichnend ist, und es fiel ein Niederschlag aus, der abfiltriert, getrocknet und mit Petroläther im Soxhlet-Apparat extrahiert wurde; die Lösung wurde an Aluminiumoxyd chromatographiert. Das *Ferrocen* wurde mit Petroläther, das Nitril der *Ferrocen-carbonsäure* mit einer Mischung von Petroläther und Benzol (1:1) eluiert. Die Ausbeute betrug 2.02 g *Ferrocen* (54 % d. Th.), Schmp. und Misch-Schmp. 170—171°, und 0.12 g *Ferrocen-carbonsäurenitril* (3 % d. Th.), Schmp. 107—108° (aus Petroläther); eine Mischprobe mit authent. Nitril schmolz ohne Depression (Lit.: Schmp. 106.5—107.5°^{27c)}, 107—108°^{27a)}).

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NFe}$ (211.0) Ber. C 62.60 H 4.29 Fe 26.46
Gef. C 62.63, 62.57 H 4.54 4.64 Fe 26.67, 26.63

Blausäure und Ferriciniumtetrachloroferrat(III) in Wasser: Die Lösung von 7.68 g (0.02 Mol) *Ferriciniumtetrachloroferrat(III)* und von 15 ccm konz. Salzsäure in 100 ccm Wasser wurde unter Rühren langsam mit 9.75 g (0.15 Mol) *Kaliumcyanid* in 70 ccm Wasser versetzt. Hierbei fiel ein grellblauer Niederschlag aus, dessen Farbe an Turnbells Blau und Berliner Blau erinnerte. Danach wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser verdünnt und mit Natriumsulfit reduziert. Der Niederschlag wurde filtriert und wie bei dem vorhergehenden Versuch bearbeitet. Ausb. 1.8 g (49 % d. Th.) *Ferrocen* und 0.24 g (6 % d. Th.) *Ferrocen-carbonsäurenitril*.

Einwirkung flüss. Blausäure auf Ferriciniumtetrachloroferrat(III): a) Die Lösung von 7.7 g (0.02 Mol) *Ferriciniumtetrachloroferrat(III)* in 50 ccm Tetrahydrofuran³⁰⁾ wurde mit 30 ccm flüssiger *Blausäure*³¹⁾ versetzt. Das Gemisch wurde 3 Stdn. lang erhitzt unter Verwendung eines Rückflußkühlers, der an ein mit Permanganatlösung gefülltes Absorptionsgefäß angeschlossen war; darauf ließ man das Reaktionsgemisch 2 Tage lang stehen und setzte dann so lange 10-proz. Natronlauge zu, bis die dichroitische Ferriciniumfärbung verschwunden war. Anschließend wurde mit Äther extrahiert, der Äther abgetrieben und der Rückstand in

³⁰⁾ Das Tetrahydrofuran wurde zunächst getrocknet und über Kaliumhydroxyd abdestilliert.

³¹⁾ Die Blausäure wurde durch Behandlung von Kaliumcyanidlösung mit Schwefelsäure hergestellt (Ju. W. KARJAKIN und I. I. ANGELOW, Reine chemische Reagentien, Moskau, 1955, S. 306); sie wurde in einen vorher geeichten Tropftrichter überdestilliert.

Petroläther gelöst. Durch Chromatographieren an Aluminiumoxyd wurden 2.2 g (52% d. Th.) des Nitrils der Ferrocen-carbonsäure und 0.12 g (3.1%) Ferrocen erhalten.

Bei Ausführung dieser Reaktion unter denselben Bedingungen, jedoch ohne Tetrahydrofuran, betrug die Ausbeute an Nitril 4.4%, diejenige an Ferrocen 48% d. Th.

b) *ohne nachfolgende Behandlung mit Alkali*: Ein Gemisch, bestehend aus 3.8 g (0.01 Mol) *Ferriciniumtetrachloroferrat(III)*, 30 ccm Tetrahydrofuran und 20 ccm flüssiger *Blausäure* wurde 2 Stdn. gekocht, dann wurden 600 ccm Wasser zugegeben. Der ausgefällte Niederschlag wurde nach 1 Stde. filtriert und in Petroläther gelöst. Nach dem Chromatographieren wurden 0.66 g (31.3%) Nitril und 0.1 g (4.4%) *Ferrocen-carbonsäureamid*, Schmp. und Misch-Schmp. 166–167°, erhalten (Lit.³²⁾; Schmp. 168–170°).

Cyanierung des Ferrocens in Tetrahydrofuran in Gegenwart von FeCl₃: Die Lösung von 3.72 g (0.02 Mol) Ferrocen in 50 ccm Tetrahydrofuran wurde allmählich mit 13 g (0.08 Mol) wasserfreiem FeCl₃ versetzt, mit 25 ccm flüssiger *Blausäure* 3–4 Stdn. gekocht und über Nacht stehengelassen. Die weitere Bearbeitung erfolgte wie oben beschrieben. Es wurden 3.6 g (86% d. Th.) *Ferrocen-carbonsäurenitril* erhalten. In einem besonderen Versuch wurde nachgewiesen, daß Ferrocen ohne Zusatz von FeCl₃ mit flüssiger *Blausäure* in Tetrahydrofuran nicht reagiert (96% des verwendeten Ferrocens wurden wiedererhalten).

*Die Cyanierung des Methylferrocens*³³⁾ wurde genauso ausgeführt wie beim Ferrocen. Das Nitril der Methylferrocen-carbonsäure wurde von nicht umgesetztem Methylferrocen (1.2 g von 5 g ≈ 24% d. Th.) chromatographisch³⁴⁾ getrennt.

Das Nitril der Methylferrocen-carbonsäure ist eine viskose, rötlichbraune Flüssigkeit, die i. Vak. im Stickstoffstrom destilliert wird. Sdp.₂ 143–143.5°. n_D^{18} : 1.6215. Ausb. 2 g (36% d. Th.).

C ₁₂ H ₁₁ NFe (225.1)	Ber. C 64.03	H 4.92	N 6.23	Fe 24.81
	Gef. C 64.27, 64.14	H 5.15, 5.06	N 6.49, 6.35	Fe 24.65, 24.53

Das Infrarotspektrum weist intensive Absorptionsbanden bei 1004 und 1108/cm auf, was auf das Vorhandensein des unsubstituierten Cyclopentadienylringes hindeutet, bei 2216/cm ist eine Absorption zu verzeichnen, die für die Nitrilgruppe³⁵⁾ charakteristisch ist.

Die analoge *Cyanierung des Äthylferrocens*⁹⁾ gab aus 4 g Äthylferrocen 2.3 g (53% d. Th.) *Äthylferrocen-carbonsäurenitril*, Sdp.₅ 152–156°, n_D^{20} : 1.6090.

C ₁₃ H ₁₃ NFe (239.1)	Ber. C 65.30	H 5.47	N 5.86	Fe 23.36
	Gef. C 65.58, 65.35	H 5.86, 5.72	N 6.19, 6.08	Fe 22.84, 23.07

Das Infrarotspektrum besitzt intensive Absorptionsbanden bei 1004 und 1106/cm, was auf das Vorhandensein des unsubstituierten Cyclopentadienylringes hinweist, sowie eine für die Nitrilgruppe³⁵⁾ charakteristische Absorption bei 2214/cm.

Hydrolyse des Äthylferrocen-carbonsäurenitrils: Die Lösung von 0.6 g (0.0025 Mol) des Nitrils in 45 ccm Äthanol wurde mit 5 g NaOH in 35 ccm Wasser 7 Stdn. gekocht, dann abgekühlt und mit konz. Salzsäure angesäuert. Die erhaltene *Äthylferrocen-carbonsäure* wurde mit Äther extrahiert und nach Abtreiben des Äthers zweimal aus Cyclohexan umkristallisiert.

³²⁾ F. S. ARIMOTO und A. C. HAVEN, J. Amer. chem. Soc. **77**, 6295 [1955].

³³⁾ A. N. NESMEJANOW, E. G. PEREWALOWA, L. Ss. SCHILOWZEWA und S. A. BEINORAWITSCHUTE, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **121**, 117 [1958].

³⁴⁾ Bei einem Versuche wurde das Methylferrocen vom Nitril durch Vak.-Destillation in einem Stickstoffstrom getrennt.

³⁵⁾ L. J. BELLAMY, Infrarot-Spektrum und chemische Konstitution, Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt 1955.

Schmp. 113—114°. Ausb. 0.4 g (61% d. Th.). Die heteroannulare Äthylferrocen-carbonsäure schmilzt bei 75.5—77.5°.

$C_{13}H_{14}O_2Fe$ (258.1) Ber. C 60.49 H 5.46 Fe 21.64
Gef. C 60.28, 60.38 H 5.95, 5.73 Fe 22.34, 22.05

Die Cyanierung des Nitrils der Ferrocen-carbonsäure (2.11 g) wurde wie diejenige des Ferrocens ausgeführt. Das Dinitril wurde aus der chromatographischen Säule mit Benzol eluiert. Die Ausbeute an Dinitril der Ferrocen-dicarbonsäure-(1.1') betrug 0.55 g (23% d. Th.), 1.05 g Ausgangsmaterial wurden wiedergewonnen. Das Dinitril schmilzt in geschlossener Kapillare bei 165.5—166° (aus Benzol). Lit.^{27c)}: Schmp. 166—167°.

$C_{12}H_8N_2Fe$ (236.1) Ber. C 61.05 H 3.42 N 11.87 Fe 23.67
Gef. C 61.05, 61.19 H 3.47, 3.44 N 12.31, 12.32 Fe 23.52, 23.50

Im Infrarotspektrum des Dinitrils sind keine Absorptionsbanden im Bereich von 1000 und von 1100/cm festzustellen, was auf das Nichtvorhandensein des Cyclopentadienylringes hinweist; für die Nitrilgruppen³⁵⁾ bezeichnende Absorptionen sind im Bereich von 2212 und 2266/cm vorhanden.

Das Dinitril der Ferrocen-dicarbonsäure wurde von uns auch, ausgehend vom Ferrocen, ohne Ausfällung des Mononitrils dargestellt. Das Ferrocen wurde, wie oben beschrieben, cyaniert, wonach zum Reaktionsgemisch 20 g $FeCl_3$ und 18 ccm flüssige HCN zugesetzt wurden. Dann wurde genauso verfahren, wie bei der Ausfällung des Mononitrils. Es wurden 1.29 g (27% d. Th.) Dinitril und 1.1 g (26%) des Mononitrils erhalten.

Die Cyanierung des Monochlorferrocens wurde ebenso wie diejenige des Ferrocens ausgeführt. Aus 0.11 g Chlorferrocen wurden 0.09 g (73% d. Th.) des Nitrils der Chlorferrocen-carbonsäure erhalten. Schmp. 84.5—86° (aus Petroläther).

$C_{11}H_8ClNFe$ (245.5) Ber. C 53.78 H 3.29 Cl 14.45 Fe 22.75
Gef. C 54.35, 54.28 H 3.81, 3.56 Cl 14.18 Fe 22.71, 22.57

Im Infrarotspektrum des Nitrils der Chlorferrocen-carbonsäure sind im Bereich von 1000 und 1100/cm keine Absorptionsbanden sichtbar, was auf das Nichtvorhandensein des unsubstituierten Cyclopentadienylringes hinweist; im Bereich von 2214/cm findet sich die intensive Absorptionsbande der Nitril-Gruppe³⁵⁾.

An den experimentellen Arbeiten war J. I. BAUKOW beteiligt.