

Über Ferrocen-Acetylene, 2. Mitt.¹:

Darstellung und Reaktionen von Ferrocenyl-alkinen und -alkinyl-ketonen (11. Mitt. über Ferrocenderivate²)

Von

K. Schlögl und A. Mohar

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 19. Juni 1962)

Ausgehend von Ferrocenyl-acetylen-carbinolen und -glykolen wurden neue ungesättigte Ferrocenderivate dargestellt.

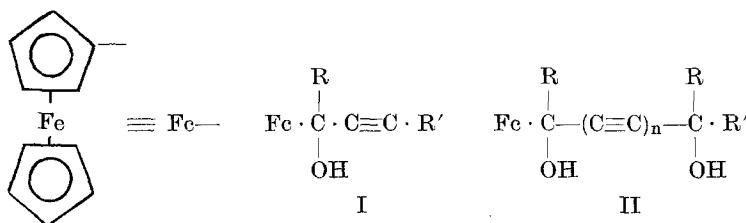
So liefert partielle Reduktion Alkenyl-carbinole, von denen Ferrocenyl-styryl-carbinol in der cis- und trans-Konfiguration erhalten werden konnte. Reduktion mit LiAlH₄/AlCl₃ führt zu Mono- und Diferrocenyl-alkinen, deren α -CH₂-Gruppe schon an der Luft, noch glatter aber mit MnO₂ zu CO oxydiert wird. Durch MnO₂-Oxydation wurden aus sekundären Ferrocenyl-alkinyl- und -alkenyl-carbinolen (und -glykolen) die entsprechenden — präparativ interessanten — Mono- und Diketone leicht zugänglich. Aus Ferrocenyl-äthynyl-keton z. B. können Heterocyclen erhalten werden. Diferrocenyl- und Phenyl-ferrocenyl-butadien wurden dargestellt und ihre UV-Absorption mit dem Spektrum der Diphenyl-verbindung verglichen. Versuche zur Synthese höher ungesättigter Systeme (Hexatrien und Kumulene) ergaben noch keine eindeutigen Ergebnisse.

Basen- und säurekatalysierte Umlagerungen geeigneter ungesättigter Ferrocenderivate führten u. a. zur Darstellung von Ferrocenyl-allen und Ferrocenyl-phenyl-allen sowie von Ferrocenylacrolein.

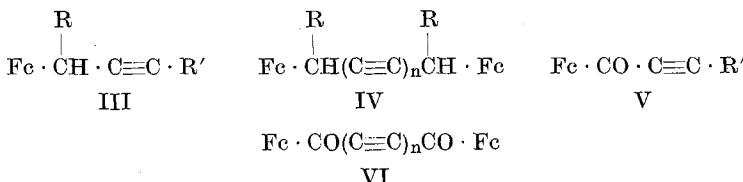
In der 1. Mitteilung über Ferrocen-Acetylene¹ war über die Synthese und einige Reaktionen von Acetylencarbinolen (I) und -glykolen (II) des Ferrocens berichtet worden.

¹ 1. Mitt.: K. Schlögl und A. Mohar, Mh. Chem. **92**, 219 (1961).

² 10. Mitt.: K. Schlögl und M. Peterlik, Tetrahedron Lett., im Druck.



Beim weiteren Studium dieser aus Ferrocenyl-carbonylverbindungen und Alkali-acetylenen bzw. durch oxydative Kupplung leicht zugänglichen Verbindungen zeigte sich, daß sie als ergiebige Quelle zur Darstellung der sowohl präparativ als auch theoretisch interessanten Mono- und Diferrocenyl-alkine (III, IV) bzw. der Ferrocenyl-alkinyl-mono- und -diketone (V, VI) dienen können.

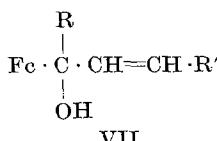


Im folgenden sollen die Ergebnisse unserer Untersuchungen an Hand der mit den Carbinolen (I) bzw. Glykolen (II) durchgeföhrten Reaktionen behandelt werden.

Reduktion

a) Partielle Reduktion: VII

Die Ergebnisse der katalytischen Hydrierung von I bzw. II unter Verwendung von Pd/C als Katalysator hatten gezeigt¹, daß sekundäre Acetylen-alkohole gesättigte Carbinole (Glykole) liefern, während die Verbindungen mit tert. OH-Gruppen gleichzeitige Hydrogenolyse unter Bildung von Ferrocenyl- bzw. Diferrocenyl-alkanen erleiden. Bei der Hydrierung mit *Lindlar*-Katalysator³ hingegen erhielten wir in allen untersuchten Fällen die erwarteten Ferrocenyl-vinyl-carbinole (VII).



Die in der Reihe der Phenyl-alkinyl-carbinole mögliche partielle Reduktion mit Na in flüss. NH₃, die dort zu Äthylenderivaten mit trans-Konfiguration führt³, war bei den Ferrocenderivaten nicht anwendbar. Es wird

³ Siehe z. B. R. A. Raphael, Acetylenic Compounds in Organic Synthesis, London, 1955.

nämlich dabei nicht nur der Ferrocenkern — zumindest partiell — reduktiv gespalten, sondern das entstehende fein verteilte Eisen katalysiert auch die Reaktion: $\text{Na} + \text{NH}_3 = \text{NaNH}_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2$, so daß die Verhältnisse sehr unübersichtlich werden. Tatsächlich erhielten wir aus I mit Na in flüss. NH_3 komplexe Gemische, die nur sehr wenig der gewünschten Vinylcarbinole (VII) enthielten.

Führt — wie bekannt — die katalytische Hydrierung zu cis-Äthylen-derivaten³, so bot sich in der chemischen Reduktion mit LiAlH_4 ^{4, 5} die Möglichkeit, auch zu trans-Isomeren zu gelangen, wie im Fall der stereospezifischen Reduktion von I ($\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = \text{Phenyl}$) gezeigt werden konnte. Mit den dabei erhaltenen cis- bzw. trans-Ferrocenyl-styryl-carbinolen (VII, $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = \text{Phenyl}$) konnte ein weiterer Fall von geometrischer Isomerie in der Ferrocenreihe⁶ realisiert werden.

b) *Reduktion mit $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$: III, IV*

Ferrocenyl-carbinole, -ketone und -äther lassen sich — sofern sie die Gruppierung $\text{Fc}-\overset{\text{C}}{\underset{|}{\text{—}}} \text{O}$ enthalten — mit Lithiumalanat-Aluminiumchlorid in sehr glatter Reaktion zu den entsprechenden Alkyl-(Aralkyl)-ferrocenen reduzieren⁷. Diese in der Ferrocenreihe vielseitig anwendbare Reduktionsmethode, für deren Gelingen die Stabilität von Kationen des Typs $\text{Fc}-\text{C}^+$ die Voraussetzung bildet, ließ sich nun auch auf Ferrocenyl-alkinyl-carbinole (I), -glykole (II) und -ketone (V, VI) ausdehnen.

Dies war einigermaßen überraschend, da — wie oben erwähnt — Alkinyl-carbinole durch LiAlH_4 zu Vinyl-carbinolen reduziert werden. In Gegenwart von AlCl_3 dürfte aber der Angriff dieses elektrophilen Reagens am Sauerstoff und die damit verbundene (durch den elektronenliefernden Ferrocenylrest noch begünstigte) Ausbildung einer positiven Ladung am α -C-Atom so rasch erfolgen, daß die Reduktion der Dreifachbindung durch LiAlH_4 (vgl. den hierfür postulierten Mechanismus⁵) praktisch unterbleibt.

Somit sind nun auch sauerstofffreie Alkinyl-ferrocene (III, IV) mit der Gruppierung $\text{Fc}-\overset{\text{CH}}{\underset{|}{\text{—}}} \text{C}\equiv\text{C}$ gut zugänglich geworden, nachdem vor kurzem über die Darstellung von Ferrocenylacetylen selbst ($\text{Fc}\cdot\text{C}\equiv\text{CH}$) berichtet worden war⁸.

Sowohl Ferrocenyl-äthynyl-carbinol (I, $\text{R} = \text{R}' = \text{H}$) als auch das daraus durch MnO_2 erhältliche Keton (vgl. Tab. 1) gaben bei der Reduktion mit

⁴ E. B. Bates, E. R. H. Jones und M. C. Whiting, J. Chem. Soc. [London] 1954, 1854.

⁵ J. Attenburrow, A. F. B. Cameron, J. H. Chapman, R. M. Evans, B. A. Hems, A. B. A. Jansen und T. Walker, J. Chem. Soc. [London] 1952, 1094.

⁶ R. Riemschneider und D. Helm, Ann. Chem. 646, 10 (1961).

⁷ K. Schlägl, A. Mohar und M. Peterlik, Mh. Chem. 92, 921 (1961).

⁸ R. A. Benkeser und W. P. Fitzgerald, Jr., J. Org. Chem. 26, 4179 (1961).

dem komplexen Hydrid in guten Ausbeuten Propargyl-ferrocen (III, R=R'=H), das durch sein IR-Spektrum, seine kristallisierte Hg-Verbindung, dünnsschichtchromatographisch⁹ (vgl. Abb. 1) und durch die Hydrierung, bei der n-Propylferrocen⁷ erhalten wurde, eindeutig identifiziert werden konnte. Analog wurde aus dem tert. Carbinol (I, R=Methyl, R'=H) 3-Ferrocenyl-butin (III, R=Methyl, R'=H) gewonnen, das

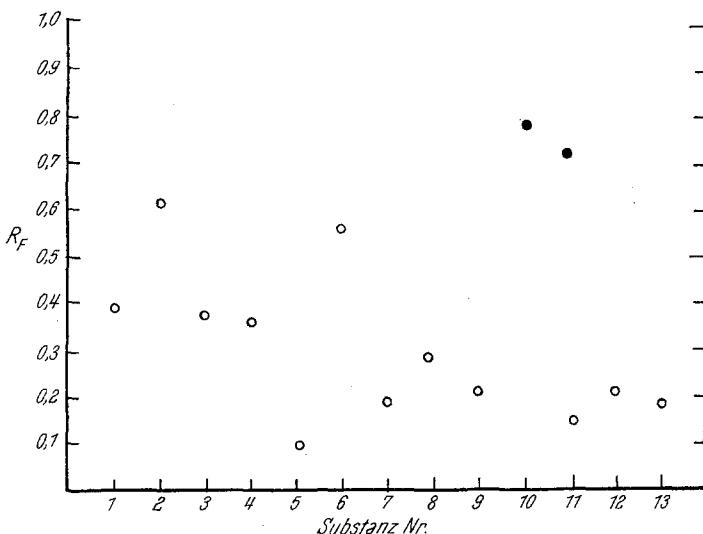


Abb. 1. R_f -Werte von Alkinyl-ferrocen und verwandten Verbindungen. Dünnschichtchromatographie an Kieselgel-G „Merck“. Fließmittel: ○: Hexan; ●: Hexan-Benzol (1:1)

Nr.	Substanz	Nr.	Substanz
1	Fe · CH ₂ C≡CH	8	Fe · CH ₂ C≡C · CH ₂ Fe
2	Fe · CH=C—CH ₂	9	(Fe · CH ₂ C≡C—) ₂
3	Fe · C≡C · CH ₃	10	Fe(CH=C—)Fe
4	Fe · CH(CH ₃)C≡CH	11	Fe(CH=CH) ₃ Fe
5	Fe · CH ₂ C≡C · C ₆ H ₅	12	Fe · CH=C=C=CH · Fe(?)
6	Fe · CH=C—CH · C ₆ H ₅	13	Fe · CH=C=C=O—O—CH · Fe(?)
7	Fe · C≡C · CH ₂ C ₆ H ₅		

wiederum durch IR, Hg-Verbindung, Dünnschichtchromatogramm (Abb. 1) und Hydrierung charakterisiert wurde. Beide Alkine sind destillierbare Öle und einigermaßen instabil, da sie nach kurzem Lagern unlösliche Produkte abscheiden. Propargyl-ferrocen wird überdies an der Luft bald rot, und aus dem unreinen Produkt ließ sich chromatographisch ein Keton abtrennen, das in jeder Hinsicht mit Ferrocenyl-äthinyl-keton (V, R'=H) identisch war (vgl. Tab. 1, Abb. 3). In dem Oxydationsgemisch konnte das entsprechende Carbinol (I, R=R'=H) nicht nachgewiesen werden. Da es überdies an der Luft völlig stabil ist, kann das Car-

⁹ K. Schlögl, H. Pelousek und A. Mohar, Mh. Chem. 92, 533 (1961).

Tabelle 1. Ferrocenyl-alkinyl-mono- und diketone (V, VI) und verwandte Verbindungen (MnO_2 -Oxydation der entsprechenden Carbinole und Glykole)

Nr.	Formel*	Umkristallisiert aus	Schmp. ** °C
1	$Fe \cdot CO \cdot C \equiv CH$	$C_{13}H_{10}FeO$	Benzol-Petroläther 78—80
2	$Fe \cdot CO \cdot CH=CH_2$	$C_{13}H_{12}FeO$	Petroläther 65—69 ***
3	$Fe \cdot CO \cdot C \equiv C \cdot C_6H_5$	$C_{19}H_{14}FeO$	Äthanol 103—106
4	$Fe \cdot CO \cdot CH=CH \cdot C_6H_5$	$C_{19}H_{16}FeO$	Äthanol 130—131 (cis) 139—140 (trans)
5	$Fe \cdot CO \cdot CH_2CH_2C_6H_5$	$C_{19}H_{18}FeO$	Petroläther 85—86
6	$Fe \cdot CO \cdot C \equiv C \cdot CO \cdot Fe$	$C_{24}H_{18}Fe_2O_2$	Benzol—Petroläther 158—161
7	$(Fe \cdot CO \cdot C \equiv C—)_2$	$C_{26}H_{18}Fe_2O_2$	Benzol—Petroläther 161—164

* Die Analysen (C, H) aller angeführten Verbindungen stimmten innerhalb der Fehlergrenzen mit den berechneten Werten überein.

** Alle Schmelzpunkte dieser Arbeit wurden im Mikroschmelzpunktsapparat nach *Kofler* bestimmt.

*** *C. R. Hauser, R. L. Prueett und T. A. Mashburn, J. Org. Chem. 26, 1800 (1961).* stellten das Vinyl-keton Nr. 2 aus $FC \cdot COCH_2CH_2NR_2$ dar; Schmp. 73—74°.

binol als Intermediärprodukt dieser interessanten Autoxydationsreaktion ausgeschlossen werden.

Aus 1-Phenyl-3-ferrocenyl-propinol-(3) (I, $R = H$, $R' = \text{Phenyl}$) und dem entsprechenden Keton (Tab. 1) konnte mit $LiAlH_4/AlCl_3$ 1-Phenyl-3-ferrocenyl-propin (III, $R = H$, $R' = \text{Phenyl}$) erhalten werden, das in jeder Hinsicht mit einem von *P. L. Pauson* auf anderem Weg dargestellten Produkt identisch war¹⁰. Hydrierung des Ferrocenyl-phenyl-propins lieferte 1-Ferrocenyl-3-phenyl-propan (VIII).

Erwartungsgemäß konnten auch die Glykole II ebenso wie die daraus gewonnenen Diketone (Tab. 1) mit dem komplexen Hydrid zu den gewünschten Diferrocenyl-alkinen (IV, $R = H$, $n = 1, 2$) reduziert werden, die bei der Hydrierung die gesättigten Verbindungen Diferrocenyl-butanol (IX) bzw. -hexanol (X) lieferten. Beide Verbindungen waren mit den früher erhaltenen¹ nach



IR-Spektren und Mischschmelzpunkt (IX) identisch. X konnte jetzt kristallin erhalten werden, und auch das früher beschriebene Produkt¹ kristallisierte beim Anreiben mit Impfkristallen.

Beide Diferrocenyl-alkine, besonders aber die Diacetylenverbindung (IV, $R = H$, $n = 2$) sind sehr oxydationsempfindlich und schon nach kurzer Zeit mit den betreffenden Diketonen (VI, Tab. 1) verunreinigt, so daß die Isolierung der reinen „Kohlenwasserstoffe“ ziemliche Schwierigkeiten bietet.

¹⁰ *P. L. Pauson*, pers. Mitteilung. Herrn Prof. *Pauson* danken wir bestens für die Übersendung einer Substanzprobe.

c) Reduktion der Glykole II mit LiAlH_4 (Whiting-Reaktion¹¹)

Die LiAlH_4 -Behandlung von Butindiolen liefert Butadiene (Whiting-Reaktion¹¹). Diese Reaktion hatte uns schon früher zur Synthese von Diferrocenyl-butadien (XI) gedient¹.

Um in der Reihe 1,4-Diferrocenyl-, Ferrocenyl-phenyl- und Diphenylbutadien-(1, 3) die UV-Absorptionsspektren vergleichen zu können,

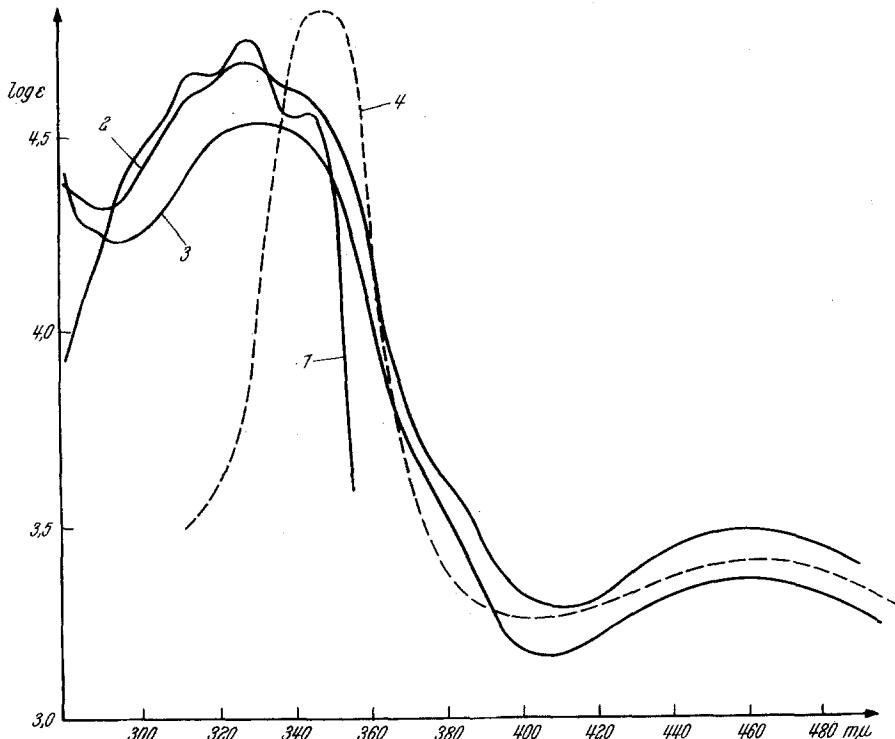


Abb. 2. UV-Spektren. Aufgenommen in Methylenchlorid-Hexan (1:100) mit dem Beckman-Spektrophotometer, Modell DU. (1) 1,4-Diphenylbutadien; (2) Ferrocenyl-phenyl-butadien (XII); (3) Diferrocenylbutadien (XI); (4) Diferrocenyl-hexatrien (XIII); Da es sich um ein Rohprodukt handelt, sind in diesem Fall die $\log \epsilon$ -Werte sehr unsicher

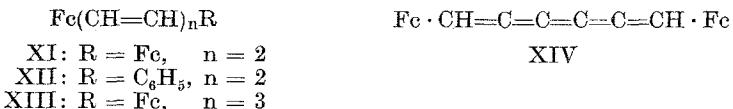
wurde nun auch das unsymmetrisch substituierte Butadien (XII) aus dem entsprechenden Ferrocenyl-phenyl-butindiol (II, R = H, R' = Phenyl, n = 1)¹ mit LiAlH_4 dargestellt.

Die Spektren aller drei Verbindungen (Abb. 2) zeigen in Methylenchlorid-Hexan Absorptionsmaxima bei ca. 330 mμ. In der Diphenylverbindung liegen außerdem noch zwei Maxima geringerer Intensität bei

¹¹ P. Nayler und M. C. Whiting, J. Chem. Soc. [London] 1954, 4006. — Vgl. auch H. Krauch und W. Kunz, Namenreaktionen der Org. Chemie, Heidelberg, 1961, S. 543.

316 und $345 \text{ m}\mu$ vor, während das Ferrocenyl-phenyl-derivat (XII) um 316 und $345 \text{ m}\mu$ nur noch Schultern, aber keine Maxima mehr aufweist. Beide Nebenmaxima fehlen bei der Diferrocenylverbindung (XI) völlig. Mit zunehmender Zahl von Ferrocenylresten an den Enden des Butadienchromophors verschwindet also die Feinstruktur. Außerdem verschiebt sich bei XI und XII erwartungsgemäß^{12, 13} die $440 \text{ m}\mu$ -Bande des Ferrocens nach größeren Wellenlängen.

Als wir auch das Diferrocenyl-diacetylenglykol (II, R = H, R' = Fe, n = 2) mit LiAlH₄ behandelten in der Hoffnung, zum 1,6-Diferrocenyl-hexatrien (XIII) zu gelangen⁴, erhielten wir ein Produkt, das laut IR-Spektrum keine Sauerstofffunktionen mehr enthielt, dünnenschichtchromatographisch einheitlich war (Abb. 1) und bei der Hydrierung 1,6-Diferrocenyl-hexan (X) lieferte. Allerdings konnte es noch nicht kristallin erhalten werden und im UV-Spektrum zeigte sich neben der breiten Ferrocenbande, die nach $465 \text{ m}\mu$ verschoben war¹², nur ein ziemlich scharfes Maximum bei $347 \text{ m}\mu$ (Abb. 2). Diphenyl-hexatrien zeigt in Benzol drei Maxima bei 343, 358 und $377 \text{ m}\mu$ ¹⁴. Es könnte sich aber bei der $347 \text{ m}\mu$ -Bande von XIII um die durch die ungesättigte Seitenkette bathochrom verschobene $325 \text{ m}\mu$ -Absorption des Ferrocens handeln. Diese Bande nimmt auch üblicherweise in ihrer Intensität stärker zu, als die erwähnte $440 \text{ m}\mu$ -Bande¹².



d) Versuche zur Darstellung von Diferrocenyl-kumulenen

Auf Grund der Ergebnisse von *R. Kuhn* und seiner Schule bei der Darstellung von Diphenylkumulenen¹⁵ schien es naheliegend zu versuchen, aus den Diferrocenyl-acetylen-glykolen (II, R = H) Diferrocenyl-kumulene zu gewinnen.

Wohl trat bei der Behandlung der Acetylenglykole mit SnCl₂ in Tetrahydrofuranlösung eine tiefrote Färbung auf, was sicherlich für das zumindest intermediäre Auftreten von Kumulen spricht, und es konnten auch rote amorphe Produkte isoliert werden, aber es gelang nicht, eindeutige Befunde zugunsten des Vorliegens von Diferrocenyl-kumulenen zu erhalten. In den IR-Spektren fehlten zwar OH-Banden, doch lagen auch Banden für aliphatische C—H-Bindungen vor, und auch aus dem UV-Spektrum des vermeintlichen Diferrocenyl-hexapentaens (XIV) (aus II, R = H, n = 2) konnten keine sicheren Schlüsse gezogen werden. Neben der Ferrocenbande, die nach $470 \text{ m}\mu$ verschoben war, war noch eine Absorption bei $316 \text{ m}\mu$ festzustellen.

¹² *R. T. Lundquist* und *M. Cais*, J. Org. Chem. **27**, 1167 (1962).

¹³ *K. Schlägl*, Mh. Chem. **88**, 601 (1957).

¹⁴ *K. W. Haussler*, *R. Kuhn* und *A. Smakula*, Z. physik. Chem. **B 29**, 384 (1935).

¹⁵ *R. Kuhn* und *H. Krauch*, Chem. Ber. **88**, 309 (1955). — Vgl. auch *P. Cadiot*, *W. Chodkiewicz* und *J. Rauss-Godineau*, Bull. soc. chim. France **1961**, 2176.

Die entsprechende Diphenylverbindung absorbiert allerdings bei $445 \text{ m}\mu^{15}$; diese Absorption könnte aber durch die erwähnte breite Ferrocenbande vielleicht verdeckt sein.

Oxydation mit MnO_2 : V, VI (Tab. 1)

Für die Oxydation von I bzw. II ($R = H$) zu den entsprechenden, präparativ wertvollen Ferrocenyl-alkinyl-mono- und diketonen (V, VI) kamen

natürlich die in der Benzolreihe verwendeten energetischen Oxydationsmittel (wie etwa Chromsäure^{3, 16}) nicht in Frage. Aktivierter Braunstein hingegen, der nicht nur bei der Oxydation von (Allyl)-Alkoholen gute Dienste leistet^{5, 17}, sondern auch zur Darstellung von Acyl- aus Alkylferrocenen verwendet worden war¹⁸, erwies sich als das Oxydationsmittel der Wahl. So konnten die in der Tab. 1 angeführten Ketone aus den entsprechenden Carbinolen und Glykolen durch Behandlung mit MnO_2 in Chloroform in glatter Reaktion und in ausgezeichneten Ausbeuten gewonnen werden. [Manche

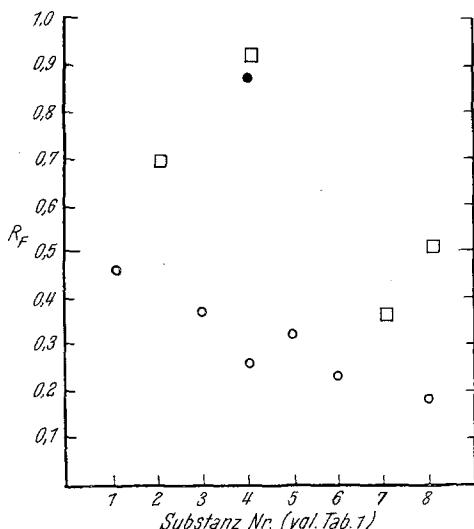


Abb. 3. R_f -Werte von Ferrocenyl-alkinyl-ketonen und verwandten Verbindungen. Adsorbens: Kieselgel-G. Fließmittel: ○ Benzol; ● Benzol-Äthanol (30:1); □ Benzol-Äthanol (15:1). Substanz Nr. 1—7, vgl. Tab. 1; Nr. 8: $\text{Fc} \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CHO}$ (XX)

dieser Verbindungen sind schon im Zusammenhang mit der leichten Oxydierbarkeit von Ferrocenyl-alkinen (III, IV, $R = H$) erwähnt worden.] Der Verlauf der Oxydation ließ sich bequem mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie⁹ verfolgen, da die tiefgefärbten Ketone von den stärker adsorbierten Hydroxylverbindungen gut trennbar sind. In Abb. 3 sind die R_f -Werte der dargestellten Ketone graphisch wiedergegeben.

Wie aus der Benzolreihe bekannt, können Äthinyl-ketone zur Darstellung von Heterocyclen verwendet werden¹⁹. Allerdings sind in Ferrocenyl-carbonylverbindungen ($\text{Fe}-\text{CO}-$) die CO-Gruppen im allgemeinen

¹⁶ Siehe z. B. K. Bowden, I. M. Heilbron, E. R. H. Jones und B. C. L. Weedon, J. Chem. Soc. [London] 1946, 39.

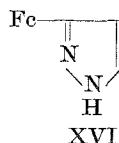
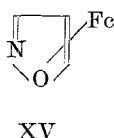
¹⁷ B. C. L. Weedon, Ann. Rep. Progr. Chem. (Chem. Soc., London) 49, 142 (1952); J. K. Lindsay und C. R. Hauser, J. Org. Chem. 22, 355 (1957).

¹⁸ K. L. Rinehart, jr., A. F. Ellis, C. J. Michejda und P. A. Kittle, J. Amer. chem. Soc. 82, 4112 (1960).

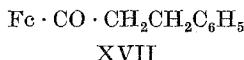
¹⁹ K. Bowden und E. R. H. Jones, J. Chem. Soc. [London] 1946, 953.

reaktionsträge und wir konnten bisher nur die Umsetzung von Ferrocenyl-äthinyl-keton (V, R' = H) mit Hydroxylamin zum Ferrocenyl-isoxazol (XV) bzw. mit Hydrazin zum Ferrocenyl-pyrazol (XVI) realisieren, während Reaktionen mit Diazomethan oder Ammoncarbonat erfolglos verliefen.

Die analoge Isoxazolverbindung der Benzolreihe ist in der Literatur sowohl als 5-Phenyl-¹⁹ als auch als 3-Phenyl-isoxazol³ formuliert. Für die erstere Annahme wurden experimentelle Befunde beigebracht¹⁹. Wir erhielten aus V (R' = H) und Hydroxylamin unter jeweils modifizierten Bedingungen zwei verschiedene Reaktionsprodukte vom Schmp. 93—95° bzw. 107—111° mit sehr ähnlichen, aber nicht identischen IR-Spektren. Auch die Analysenergebnisse sprechen für das Vorliegen der beiden isomeren (5- bzw. 3-)Ferrocenyl-isoxazole. Eine Zuordnung konnte bisher nicht getroffen werden.



Die beiden oben erwähnten stereoisomeren Carbinole (VII, R = H, R' = Phenyl) gaben bei der Oxydation cis- bzw. trans-Ferrocenyl-styrylketon (V, R' = Phenyl). Letzteres war mit einem schon früher aus Benzaldehyd und Acetylferrocen^{13, 20} oder aus Ferrocen und Zimtsäurechlorid²¹ erhaltenen Keton identisch. Ebenso war das gesättigte Keton XVII, das man aus dem entsprechenden Carbinol mit MnO₂ erhielt, bereits bekannt^{13, 21}. XVII war — wenn auch in wesentlich schlechterer Ausbeute — auch durch basenkatalysierte Umlagerung von Ferrocenyl-styryl-carbinol erhältlich. (Vgl. S. 870).



Wegen des Vorliegens zweier asymmetrischer C-Atome können die Glykole (II) in zwei diastereomeren Formen auftreten. Durch die Oxydation mit MnO₂ werden die Asymmetriezentren eliminiert und die Diketone (VI) müssen daher sterisch einheitlich sein. Tatsächlich erhielten wir sowohl aus dem rohen Isomerengemisch als auch aus den reinen DL- bzw. meso-Glykolen (II, R = H, R' = Fc) jeweils dieselben einheitlichen Diketone (VI, vgl. Tab. 1).

Umlagerungen

a) Prototrope Umlagerungen

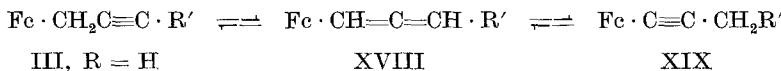
Basenkatalysierte Umlagerungen der sauerstofffreien Alkinyl-ferrocene (III) ließen sich durch Chromatographie an stark alkalischem Alu-

²⁰ C. R. Hauser und J. K. Lindsay, J. Org. Chem. **22**, 906 (1957).

²¹ M. D. Rausch und L. E. Coleman, jr., J. Org. Chem. **23**, 107 (1958).

miniumoxyd²² erreichen. Solche Umlagerungen verlaufen über Allene als Zwischenprodukte und in den beiden untersuchten Fällen: Propargylferrocen (III, R = R' = H) und 1-Phenyl-3-ferrocenyl-propin (III, R = H, R' = Phenyl) konnten sowohl die entsprechenden Allene (XVIII) als auch die isomeren Acetylene (XIX) durch präparative Dünnschichtchromatographie isoliert werden. Die Allene waren an der charakteristischen IR-Absorption bei 1948 cm⁻¹ deutlich erkennbar. Sie sind einigermaßen instabil, und nach kurzer Zeit zeigen sich am Dünnschichtchromatogramm (Abb. 1) wieder Flecken der isomeren Acetylene (XIX, aber nicht III!). Es handelt sich also bei XIX um die stabilsten Produkte. Nach längerem Erhitzen der reinen Allene mit MnO₂ in Chloroform hingegen liegen auch die Ketone (V, R' = H bzw. Phenyl) vor, die aus den Acetylenen III entstanden sein müßten. Dies wird durch die oben erwähnte leichte Oxydierbarkeit von am Ferrocenkern befindlichen CH₂-Gruppen erklärt.

Hydrierung aller drei ungesättigten Isomeren (III, XVIII, XIX) führte jeweils zur selben gesättigten Verbindung, nämlich Propylferrocen (wenn R' = H) bzw. Ferrocenyl-phenyl-propan VIII (wenn R' = Phenyl).



Eine weitere basenkatalysierte Umlagerung²³, nämlich die Behandlung von Ferrocenyl-styryl-carbinol (VII, R = H, R' = Phenyl) mit alkoholischer KOH ergab das schon erwähnte gesättigte Keton XVII. Hierbei verläuft die Umlagerung beim trans-Carbinol mit viel besseren Ausbeuten als beim cis-Isomeren.

Ferrocenyl-vinyl-carbinol (VII, R = R' = H) lieferte das erwartete Propionylferrocen neben einer größeren Zahl nicht identifizierter Produkte nur in Spuren.

b) Anionotrope Umlagerungen

In einer prinzipiell der *Rupe*-Umlagerung^{3, 24} ähnlichen Reaktion — nur unter deutlich milderden Bedingungen, nämlich beim kurzen Erwärmen einer Lösung in Dioxan unter Zusatz von Ameisen- oder Salzsäure — entstand aus Ferrocenyl-äthinyl-carbinol (I, R = R' = H) der ungesättigte Aldehyd: β-Ferrocenyl-acrolein (XX) in etwa 50proz. Ausbeute. Dieser Aldehyd, der mit LiAlH₄ zu dem schon früher aus Ferrocenyl-acrylsäure erhaltenen Ferrocenyl-allylalkohol (XXI)¹³ reduziert

²² T. L. Jacobs und D. Dankner, J. Org. Chem. **22**, 1424 (1957).

²³ H. Nomura, Bull. soc. chim. France [4] **37**, 1245 (1925).

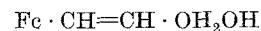
²⁴ H. Krauch und W. Kunz, loc. cit.¹¹, S. 405.

werden konnte, entstand auch bei Versuchen, das erwähnte Carbinol mit HgO/H_2SO_4 zum Acyloin zu hydratisieren*.

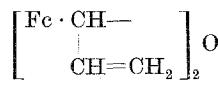
Hingegen konnte eine Allylumlagerung²⁵ von Ferrocenyl-vinyl-carbinol (wieder mit HCl in Dioxan) praktisch nicht realisiert werden, da der erwartete Allylalkohol (XXI) nur in Spuren entstand, während als Hauptprodukt ein Äther anfiel, dem wir die Struktur XXII zuschreiben und dessen Bildung auf die schon öfters beobachtete Stabilität von Kationen des Typs ($FC-C^+$)²⁶ zurückzuführen ist.



XX



XXI



XXII

Der Regierung der Vereinigten Staaten von Nordamerika haben wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit bestens zu danken. Unser Dank gilt ferner der Ethyl Corporation, Baton Rouge (La) USA, für die großzügige Überlassung von Ferrocen.

Die Aufnahme der IR-Spektren verdanken wir Herrn Doz. Dr. J. Derkosch. Die Mikroanalysen wurden teils von Herrn H. Bieler im Organisch-chemischen Institut, teils im Mikrolaboratorium Dr. J. Zak, Physikal.-chem. Institut der Universität Wien, ausgeführt.

Experimenteller Teil**, ***

Ferrocenyl-vinyl-carbinol (VII, R = R' = H, C₁₃H₁₄FeO⁺)

1,0 g Ferrocenyl-äthynyl-carbinol¹ wurde in Äthanol unter Zusatz von 0,2 g Lindlar-Katalysator³ so lange in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt, bis 101 ccm H₂ aufgenommen waren. Hierauf wurde vom Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel bei 30° im Vak. verdampft. Der Rückstand wurde bei 0,3 mm im Kugelrohr destilliert. Luftbadtemp. 105—115°. Ausb.: 0,83 g (83% d. Th.) gelbes Öl. Das IR-Spektrum ist in vollem Einklang mit der postulierten Struktur.

In analoger Weise wurde aus Ferrocenyl-methyl-äthynyl-carbinol¹ *Ferrocenyl-methyl-vinyl-carbinol* (VII, R = Methyl, R' = H) in 75% Ausb. als Öl erhalten, das sich bei 100—110° (Luftbadtemp.) und 0,2 mm destillieren ließ.

C₁₄H₁₆FeO. Ber. C 65,60, H 6,29. Gef. C 65,12, H 6,20.

²⁵ Siehe z. B. W. G. Young und I. D. Webb, J. Amer. chem. Soc. **73**, 780 (1951); K. Dimroth, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 1333 (1938); T. Lennartz, ibid. **76**, 831 (1943).

²⁶ J. H. Richards und E. A. Hill, J. Amer. chem. Soc. **81**, 3484 (1959); D. S. Trifan und R. Bacska, Tetrahedron Lett. **1960**/13/1.

* Anm. während der Korr.: Inzwischen wurde XX auch durch MnO₂-Oxydation von β-Ferrocenylallylalkohol (XXI) in guten Ausbeuten erhalten, (Versuche von H. Egger).

** Die C-,H-Bestimmung stimmte innerhalb der Fehlergrenze mit den für die angegebene Formel ber. Werten überein.

*** Die N-Bestimmung stimmte innerhalb der Fehlergrenzen mit den für die angegebene Formel ber. Werten überein.

cis-Ferrocenyl-styryl-carbinol (VII, R = H, R' = Phenyl, C₁₉H₁₈FeO)*

Die entsprechende Acetylenverbindung (I, R = H, R' = Phenyl)¹ wurde in Äthanol unter Verwendung von *Lindlar*-Katalysator bis zur Aufnahme der ber. Menge H₂ hydriert. Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man das Äthylenlderivat in 70% Ausb. Schmp. 78—80° (aus Petroläther).

Weitere Hydrierung (Pd/C in Äthanol) ergab die gesättigte Verbindung: *Ferrocenyl-phenäthyl-carbinol*. Gelbes Öl, das sich bei 0,3 mm und 140—145° (Luftbadtemp.) destillieren ließ.

trans-Ferrocenyl-styryl-carbinol (VII, R = H, R' = Phenyl, C₁₉H₁₈FeO)*

Eine Lösung von 0,8 g des Acetylenkarbinols (I, R = H, R' = Phenyl) in 50 ml absol. Äther wurde mit 0,09 g LiAlH₄ 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Anschließend zersetzte man mit einigen Tropfen Wasser, filtrierte vom anorg. Niederschlag ab und dampfte die Ätherlösung zur Trockene. Dabei erhielt man 0,5 g (62% d. Th.) eines Öls, das beim Verreiben mit Petroläther kristallisierte. Der unscharfe Schmp. von 56—63° änderte sich auch nach mehrfachem Umkristallisieren nicht, obwohl die Substanz dünnenschichtchromatographisch einheitlich war und bei der Oxydation mit MnO₂ ein scharf schmelzendes Keton lieferte (Tab. 1).

Bei der Hydrierung (Pd/C, Äthanol) entstand das oben erwähnte gesättigte *Carbinol*. Die beiden Produkte erwiesen sich am Dünnschichtchromatogramm und in den IR-Spektren als identisch.

Als Beispiel für die Darstellung von sauerstofffreien Ferrocenylalkinen (III bzw. IV) durch Reduktion mit LiAlH₄/AlCl₃ sei die Synthese von Propargylferrocen beschrieben.

Propargylferrocen (III, R = R' = H)

Zu einer unter Kühlung bereiteten Suspension von 0,38 g (0,01 Mol) LiAlH₄ und 1,33 g (0,01 Mol) fein gepulv. AlCl₃ in 30 ml absol. Äther wurde unter Röhren bei Zimmertemp. eine Lösung von 2,40 g (0,01 Mol) Ferrocenyläthinyl-carbinol¹ (bzw. des entsprechenden Ketons, vgl. Tab. 1) in 40 ml absol. Äther getropft. Nach Abklingen der exothermen Reaktion, die durch Kühlen mit Eiswasser gemäßigt wurde, haben wir noch 20 Min. bei Zimmertemp. gerührt, anschließend mit Eiswasser zersetzt, die Ätherlösung abgetrennt, die wäsr. Phase noch zweimal ausgeäthert und die vereinigten Ätherlösungen mit NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen. Hierauf wurde über Na₂SO₄ getrocknet und der Ätherrückstand über Al₂O₃ (Woelm, neutral) in Benzol—Petroläther (1:1) filtriert. Dabei erhielten wir 1,8 g (80% d. Th.) Propargylferrocen als rasch wanderndes gelbes Öl, das sich bei 10 mm und 90—100° (Luftbadtemp.) destillieren ließ. Das IR-Spektrum ist in vollem Einklang mit der geforderten Struktur. R_f-Wert siehe Abb. 1.

Hg-Verbindung: Eine Lösung von 3,3 g KJ in 3,3 ml Wasser wurde mit 1,35 g HgCl₂ und hierauf mit 2,6 ml 10proz. wäsr. NaOH versetzt. In die gut gekühlte Lösung wurden 0,56 g Propargylferrocen getropft, wobei ein hellgelber Niederschlag ausfiel. Nach dem Trocknen im Exsiccator wurde das Hg-Derivat aus Benzol—Petroläther umkristallisiert. Schmp. 175—178°.

(C₁₃H₁₁Fe)₂Hg. Ber. C 48,26, H 3,42. Gef. C 48,39, H 3,98.

Hydrierung von Propargyl-ferrocen (Pd/C, Äthanol) gab in praktisch quantitativer Ausbeute *n-Propyl-ferrocen*, das mit einem aus Propionyl-ferrocen gewonnenen Produkt⁷ in jeder Hinsicht identisch war.

Die folgenden Ferrocenyl-alkine wurden aus den entsprechenden Carbinolen und Glykolen (I, II) bzw. Mono- und Diketonen (V, VI), wie beim Propargylferrocen beschrieben, dargestellt. Bei den Glykolen und Diketonen wurden jeweils die doppelten molaren Mengen von LiAlH₄ und AlCl₃ verwendet und bei schwererlöslichen Produkten wurde Äther durch absol. Tetrahydrofuran (THF) ersetzt.

3-Ferrocenyl-butin (III, R = Methyl, R' = H)

Orange Öl; Sdp.₁₀ 100—120°. Ausb. 74% d. Th. Hydrierung ergab 2-Ferrocenylbutan¹.

Hg-Verbindung: Schmp. (Benzol-Petroläther) 169—172°.

C₁₄H₁₃Fe₂Hg. Ber. C 49,82, H 3,88. Gef. C 50,30, H 4,00.

1-Phenyl-3-Ferrocenyl-propin (III, R = H, R' = Phenyl, C₁₉H₁₆Fe)*

Schmp. 79—81° (Petroläther). Ausb.: 45% d. Th.

Nach Hydrierung (Pd/C, Äthanol) wurde in fast quantitativer Ausbeute 3-Ferrocenyl-1-phenyl-propan (VIII, C₁₉H₂₀Fe*) als dünnssichtchromatographisch einheitliches gelbes Öl erhalten. Sdp._{0,3} 90—100° (Luftbadtemp.).

1,4-Diferrocenyl-butin-(2) (IV, R = H, n = 1, C₂₄H₂₂Fe₂)*

Wegen der Oxydationsempfindlichkeit erfolgte die Aufarbeitung unter weitgehendem Luftausschluß. Schmp. 105—108° (Äthanol). Ausb.: 42% d. Th.

Hydrierung (Pd/C, Äthanol) lieferte 1,4-Diferrocenylbutan (IX) vom Schmp. 106—111° (Petroläther), das mit dem früher beschriebenen Produkt¹ in allen Belangen identisch war (Misch-Schmp., IR-Spektrum, Dünnschicht-chromatogramm).

1,6-Diferrocenyl-hexadiin-(2,4) (IV, R = H, n = 2)

Schmp. 126—134° (wäBr. Äthanol). Ausb.: 57% d. Th.

Trotz sorgfältiger Aufarbeitung (Luftausschluß) gelang es nicht, das Diacetylen ganz rein zu erhalten. Es war immer mit wechselnden Mengen des entsprechenden Ketons (VI, n = 2, Tab. 1) verunreinigt, wie sich mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie leicht feststellen ließ. Es konnten daher auch keine befriedigenden Analysen erhalten werden. Bei der Hydrierung (Pd/C, Cyclohexan) wurde jedoch in 80% Ausb. 1,6-Diferrocenyl-n-hexan (X, C₂₆H₃₀Fe₂*) gewonnen, das durch Chromatographie an Al₂O₃ (Brockmann) (Abtrennung von Diketon!) und Umkristallisieren aus Petroläther gereinigt wurde. Schmp. 112—117°. Das früher als Öl beschriebene Produkt¹ konnte nach dem Impfen ebenfalls kristallisiert erhalten werden. Die beiden Substanzen waren in jeder Hinsicht identisch.

1-Ferrocenyl-4-phenyl-butadien-(1,3) (XII, C₂₀H₁₈Fe)*

Eine Lösung von 0,3 g 1-Ferrocenyl-4-phenyl-butindiol (II, R = H, R' = Phenyl, n = 1)¹ in 40 ml absol. Äther wurde mit 0,5 g LiAlH₄ 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Kühlen wurde mit der minimalen Menge Wasser zersetzt, vom anorg. Niederschlag abgesaugt, gut mit Äther nachgewaschen und die Ätherlösung im Vak. verdampft. Der Rückstand lieferte nach Chromatographie an Al₂O₃ (Brockmann) in Benzol neben etwas langsamer wan-

derndem, OH-Gruppen enthaltendem Material 0,16 g (59% d. Th.) des gewünschten Butadiens XII. Schmp. aus Petroläther 189—191° (geringe Zers.).

1,6-Diferrocenyl-hexatrien-(1,3,5) (XIII?)

0,7 g des durch oxydative Kupplung aus Ferrocenyl-äthinyl-carbinol erhaltenen Diacetylenglykols (II, R = H, R' = Fe, n = 2)¹ wurden in 15 ml absol. THF gelöst und zu einer äther. Suspension von LiAlH₄ (0,7 g in 20 ml) getropft; die Mischung wurde schließlich noch 3 Stdn. am Wasserbad erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung (siehe bei XII) erhielten wir 0,1 g eines in Äther schwerlöslichen Produktes, dem auf Grund des IR-Spektrums wahrscheinlich die Struktur eines Hexadien-diols zukommt: Fe · CHOH (CH=CH)₂ · CHOH · Fe. Der ätherlösliche Anteil wurde durch Chromatographie (Aluminiumoxyd „Brockmann“, Benzol—Petroläther) gereinigt. Ausb.: 0,3 g (45% d. Th.) eines dünnsschichtchromatographisch einheitlichen Produktes (Abb. 1), das jedoch nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Das IR-Spektrum ist dem des Diferrocenyl-butadiens¹ sehr ähnlich. UV-Spektrum s. Abb. 2.

Hydrierung (Pd/C, Äthanol) lieferte *Diferrocenyl-n-hexan*, das mit dem oben beschriebenen Produkt (X) in jeder Hinsicht identisch war.

Versuche zur Darstellung von Diferrocenyl-kumulenen

Um das *Diferrocenyl-hexapentaen* (XIV) darzustellen, wurde eine Lösung von 0,2 g Diferrocenyl-hexadiin-diol (II, R = H, R' = Fe, n = 2) in 50 ml (vorher mit HCl-Gas gesättigtem) THF mit 0,3 g SnCl₂ · 2 H₂O in kleinen Portionen versetzt, wobei sich die gelbe Lösung tiefrot färbte. Nach 15 Min. bei Zimmertemp. wurde das Lösungsmittel vorsichtig im Vak. verdampft, der Rückstand in Äther aufgenommen, mit NaHCO₃-Lösung und Wasser sorgfältig gewaschen, die Ätherlösung über Na₂SO₄ getrocknet und im Vak. zur Trockene verdampft. Durch Chromatographie an Aluminiumoxyd unter Verwendung von Benzol als Lösungsmittel wurde 0,1 g einer roten amorphen Substanz gewonnen, die dünnsschichtchromatographisch einheitlich war (Abb. 1). Weder das IR- noch das UV-Spektrum ließ sichere Schlüsse bezüglich der Struktur der fraglichen Verbindung zu. Hydrierung lieferte nur etwa 50% an *Diferrocenyl-hexan* (X).

Ganz ähnlich lagen die Verhältnisse bei Versuchen zur Darstellung von Diferrocenyl-butatrien (Fe · CH=C=C=CH · Fe) aus Diferrocenyl-butindiol.

Ferrocenyl-alkinyl-mono- und -diketone (V, VI): Tab. 1

Zur Oxydation wurden die entsprechenden Carbinole und Glykole (I, II, R = H) in CHCl₃ gelöst und bei Zimmertemp. mit der 2—3fachen Gewichtsmenge aktivierten Braunsteins⁵ versetzt.

Die überstehende Lösung färbte sich bald rot (Monoketone) bis violett (Diketone) und wurde unter öfterem Umschütteln so lange bei Zimmertemp. aufbewahrt (1—24 Stdn.), bis eine Probe im Dünnsschichtchromatogramm (Abb. 3) quantitative Oxydation anzeigen. Die gewünschten Ketone wurden durch Absaugen vom MnO₂, Waschen mit CHCl₃ und Abdampfen der Mutterlauge isoliert. Nur bei den Diketonen erwies sich Reinigung durch Chromatographie an Al₂O₃ (Benzol) als notwendig. Es wurde aus den in der Tab. 1 angegebenen Lösungsmitteln umkristallisiert. Schmp. vgl. Tab. 1. Die Ausb. lagen durchwegs über 70% d. Th.

In ähnlicher Weise konnten auch die sauerstofffreien Alkinylferrocene (III, IV, R = H) mit MnO₂ in CHCl₃ bei Zimmertemp. oxydiert werden.

Nur beim 1-Phenyl-3-ferrocenyl-propin (III, R = H, R' = Phenyl) war mehrstdg. Kochen unter Rückfluß nötig.

*Ferrocenyl-isoxazol (XV, C₁₃H₁₁FeNO)**)*

Eine Lösung von 1,19 g (0,005 Mol) Ferrocenyl-äthynyl-keton (V, R' = H) in 20 ml Äthanol wurde mit 0,35 g (0,005 Mol) NH₂OH · HCl versetzt und 12 Stdn. am Wasserbad erhitzt. Hierauf wurde eine gesättigte wäßrige Lösung von Na₂CO₃ (0,5 g) zugegeben und noch 1 Stde. erhitzt. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde ausgeäthert und der Äther-Rückstand an Aluminiumoxyd (Woelm, neutral) mit Benzol—Äther (3:1) chromatographiert. Dabei ließen sich 0,2 g (16% d. Th.) einer kristallisationsfreudigen Substanz isolieren, die, aus wäßr. Äthanol umkristallisiert, von 93—95° schmolz.

Bei einem anderen Ansatz wurde das Keton mit Hydroxylaminhydrochlorid nur 1 Stde. erhitzt, hierauf Na₂CO₃ zugegeben und noch 30 Min. erwärmt. Die Aufarbeitung erfolgte wie oben beschrieben. Dabei erhielt man 34% d. Th. eines isomeren *Ferrocenyl-isoxazols*, das von 110—112° schmolz (wäßr. Äthanol). Die IR-Spektren der beiden Isomeren sind sehr ähnlich, am Dünnschichtchromatogramm sind sie nicht unterscheidbar.

*3-Ferrocenyl-pyrazol (XVI, C₁₃H₁₂FeN₂**)*

Eine Mischung von 0,16 g Hydrazinsulfat und 0,3 g Ferrocenyläthynyl-keton wurde in 20 ml 90proz. wäßr. Äthanol 2 Stdn. am Wasserbad erhitzt. Nach Zusatz einer gesätt. wäßr. Lösung von Na₂CO₃ (0,12 g) erwärmt man noch weitere 45 Min. Schließlich wurde im Vak. eingeengt, mit Wasser verdünnt und mit Äther extrahiert. Die Reinigung des Pyrazols erfolgte durch Chromatographie an Al₂O₃ (Benzol) und Kristallisation aus Benzol. Ausb.: 0,27 g (85% d. Th.). Schmp. 148—152°.

Ferrocenyl-allen (XVIII, R' = H, C₁₃H₁₂Fe)*

Propargyl-ferrocen (III, R = R' = H) wurde in Petroläther gelöst und an stark alkalischem Aluminiumoxyd²² chromatographiert. Hierauf wurde durch präparative Dünnschichtchromatographie das rascher wandernde Allen von dem langsamer wandernden isomeren Acetylen (XIX, R' = H) abgetrennt. (Vgl. auch die R_f-Werte, Abb. 1.) Die beiden Produkte lagen etwa in gleichen Mengen vor, während vom Ausgangsmaterial nur mehr Spuren vorhanden waren. Das Allen konnte bei 10 mm und etwa 100° (Luftbadtemp.) im Kugelrohr (unter teilweiser Zers.) destilliert werden. Es ist einigermaßen instabil und nach zweiwöchigem Lagern (Eisschrank) war es laut Dünnschichtchromatogramm mit 1-Ferrocenyl-propin und etwas Ferrocenyl-äthynylketon verunreinigt. Daneben lagen erhebliche Mengen unlöslicher Produkte vor.

1-Ferrocenyl-propin (XIX, R' = H) konnte kristallin erhalten werden und schmolz nach dem Umkristallisieren aus Äthanol von 86—88°. C₁₃H₁₂Fe*.

Beide Produkte (XVIII, XIX, R' = H) lieferten bei der Hydrierung (Pd/C, Äthanol) n-*Propyl-ferrocen*⁷.

1-Ferrocenyl-3-phenyl-allen (XVIII, R' = Phenyl, C₁₉H₁₆Fe)*

Die Darstellung dieses Allens durch Isomerisierung von Ferrocenyl-phenyl-propin (III, R = H, R' = Phenyl) an alkal. Aluminiumoxyd erfolgte wie oben beim Ferrocenyl-allen beschrieben. Die Trennung vom isomeren

Alkin (XIX, R' = Phenyl) konnte durch präparative Dünnschichtchromatographie an Kieselgel-G mit Hexan als Fließmittel erzielt werden. R_f -Werte vgl. Abb. 1. Das Allen schmolz, aus Äthanol umkristallisiert, von 98—100°.

Es war nach kurzer Zeit wieder mit dem isomeren Acetylen: *1-Ferrocenyl-3-phenyl-propin* (XIX, R' = Phenyl) verunreinigt. Dieses ließ sich nicht umkristallisieren und schmolz unscharf von 50—70°, obwohl es dünn-schichtchromatographisch einheitlich war.

Beide Produkte konnten glatt zum oben erwähnten *Ferrocenyl-phenylpropan* (VIII) hydriert werden. Nach längerem Erhitzen mit MnO₂ in CHCl₃ ließ sich in beiden Fällen am Dünnschichtchromatogramm *Ferrocenyl-phenäthinyl-keton* (Abb. 3, Nr. 3) nachweisen.

Ferrocenyl-phenäthinyl-keton (XVII, C₁₉H₁₈FeO) aus Ferrocenyl-styryl-carbinol*

0,2 g *trans*-Ferrocenyl-styryl-carbinol (VII, R = H, R' = Phenyl) wurden in einer Lösung von 2,0 g KOH in 10 ml Äthanol 3 Stdn. am Wasserbad erhitzt. Durch Verdünnen mit Wasser, Extraktion mit Äther und Chromatographie (Aluminumoxyd, Benzol) konnten 0,05 g (25% d. Th.) reines Keton XVII (Schmp. 85—86°) gewonnen werden, das mit einem durch MnO₂-Oxydation aus dem entsprechenden Carbinol erhaltenen Produkt (Tab. 1, Nr. 5) oder mit der früher beschriebenen Verbindung¹³ in allen Belangen identisch war.

cis-Ferrocenyl-styryl-carbinol gab unter denselben Bedingungen nur 2—5% des erwarteten Ketons (XVII, C₁₉H₁₈FeO*).

Aus Vinyl-ferrocenyl-carbinol (VII, R = R' = H) entstanden bei Behandlung mit äthanol. KOH Spuren von *Propionyl-ferrocen*, die nur dünn-schicht-chromatographisch identifiziert werden konnten⁹.

β -*Ferrocenyl-acrolein (XX, C₁₃H₁₂FeO*)*

Eine Lösung von 0,6 g Ferrocenyl-äthinyl-carbinol (I, R = R' = H)¹ in 5 ml absol. Dioxan wurde mit 2 ml 90proz. Ameisensäure versetzt und einige Min. am Wasserbad erwärmt, wobei Rotfärbung eintrat. Es wurde mit Wasser verdünnt, ausgeäthert, der Äther mit NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen, die Ätherlösung getrocknet und aus dem Abdampfrückstand der Aldehyd (XX) durch präparative Dünnschichtchromatographie isoliert (Kieselgel-G, Benzol, vgl. Abb. 3, Nr. 8) Ausb.: 0,28 g (47% d. Th.). Schmp. 90—95° (Petroläther). In ähnlichen Ausbeuten konnte der Aldehyd auch erhalten werden, wenn an Stelle von Ameisensäure n-HCl verwendet wurde. Das *Semicarbazone*, C₁₄H₁₆FeN₃O**, verfärbt sich allmählich ab 110° und zersetzt sich bei 180°.

Reduktion des Aldehydes mit LiAlH₄ in absol. Äther lieferte in guter Ausbeute β -*Ferrocenyl-allylalkohol* (XXI), Schmp. 66—69° (Benzol—Petroläther), der mit dem früher beschriebenen Produkt¹³ in jeder Hinsicht identisch war.

Umlagerung von Ferrocenyl-vinyl-carbinol: Äther XXII (?)

Eine Lösung von 0,35 g Carbinol (VII, R = R' = H) in 25 ml Dioxan wurde mit 10 ml n-HCl 2 Stdn. am Wasserbad erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei XX beschrieben und lieferte 0,20 g einer halbfesten Substanz, die im Dünnschichtchromatogramm mit Benzol sehr rasch wanderte (R_f = 0,9; in Petroläther 0,54). Im Rohprodukt lagen Spuren von Ferrocenyl-allylalkohol (XXI) vor. Nach Hydrierung der Hauptmenge (Pd/C, Äthanol) und anschließender Behandlung mit LiAlH₄/AlCl₃ (Ätherspaltung!)⁷ konnte Propyl-ferrocen isoliert werden.