

Über Ferrocen-Acetylene, 4. Mitt.¹:

Darstellung und Lichtabsorption von Ferrocenyl-thiophenen
und Derivaten des Ferrocenyl-acetylens*

(23. Mitt. über Ferrocenderivate)²

Von

H. Egger und K. Schlögl

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 11. September 1964)

2-Ferrocenyl-thiophene wurden aus Ferrocenyl-diacetylenen durch Cyclisierung mit H₂S dargestellt.

Durch eine intramolekulare *Wittig*-Reaktion war Ferrocenyl-propiolssäureester und daraus der entsprechende Acetylenalkohol ($Fe-C\equiv C-CH_2OH$) und -aldehyd ($Fe-C\equiv C-CHO$) zugänglich. Di-ferrocenyl-propinon (X) und -penteninon (XIV) wurden über das Li-Derivat von Ferrocenyl-acetylen erhalten.

Die UV-Spektren der Ferrocenyl-thiophene und -acetylene werden diskutiert.

2-Ferrocenyl-thiophenes have been prepared from ferrocenyl-diacetylenes by cyclization with H₂S.

By means of an intramolecular *Wittig* reaction ethyl ferrocenyl propiolate was obtained and subsequently converted into the corresponding alcohol ($Fe-C\equiv C-CH_2OH$) and aldehyde ($Fe-C\equiv C-CHO$).

Diferrocenyl-propynone (X) and diferoocenyl-pentenynone (XIV) have been obtained via lithium ferrocenylacetylide.

The ultraviolet spectra of the ferrocenyl-thiophenes and ferrocenyl-acetylenes are reported and briefly discussed.

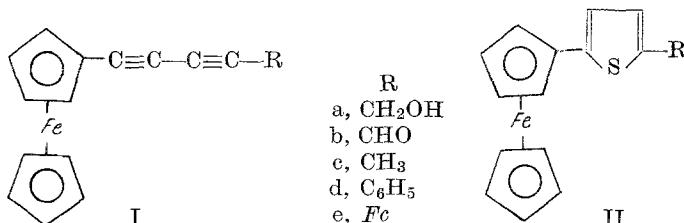
* Herrn Prof. Dr. H. Bretschneider zum 60. Geburtstag gewidmet.

¹ 3. Mitt.: K. Schlögl und H. Egger, Mh. Chem. **94**, 376 (1963).

² 22. Mitt.: H. Egger und K. Schlögl, J. Organomet. Chem. **2**, 398 (1964).

Im Hinblick auf den aromatischen Charakter des Ferrocens³ sind solche Derivate von Interesse, in denen der Ferrocenylrest (*Fc*-) mit anderen Aromaten verknüpft ist⁴.

Kürzlich gelang die Synthese von Pyridyl- und Chinolylferrocenen⁵; in der vorliegenden Arbeit soll nun über die Darstellung und Lichtabsorption einiger Ferrocenyl-thiophene (II) berichtet werden⁶, von denen II d dadurch ausgezeichnet ist, daß es drei verschiedene aromatische Reste enthält.



Zur Darstellung der Thiophenderivate bewährte sich die Methode von *Schulte*, bei der Diacetylene mit H_2S in alkalischer Lösung zu Thiophenen cyclisiert werden⁷.

Auf diese Weise konnte aus dem früher beschriebenen Ferrocenyl-phenyl-diacetylen (I d)¹ II d in glatter Reaktion erhalten werden, während zur Darstellung von 2,5-Diferrocenyl-thiophen (II e) wegen der Schwerlöslichkeit von I e¹ energischere Bedingungen, nämlich Erhitzen in Butanol mit H_2S in Gegenwart von Na-Butoxid erforderlich waren.

Die Ferrocenyl-thiophen-derivate II a—c waren wie folgt zugänglich: Oxydative Kupplung von Ferrocenyl-acetylen¹ mit einem Überschuß von Propargylalkohol führte zu I a, das sich mit H_2S zum Hydroxymethyl-derivat II a cyclisierten ließ. Letzteres konnte mit aktiviertem MnO_2 zum Aldehyd II b oxydiert und mit $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$ zum „Kohlenwasserstoff“ II c reduziert werden.

Für den spektroskopischen Vergleich (s. S. 1753) mit II b stellten wir Ferrocenyl-benzaldehyd (III) durch *Gomberg—Bachmann*-Kupplung von Ferrocen mit diazotiertem p-Aminobenzaldehyd dar.

³ Vgl. z. B.: *K. Plesske*, Angew. Chem. **74**, 301, 347 (1962); *M. D. Rausch*, Canad. J. Chem. **41**, 1289 (1963).

⁴ Vgl. z. B.: *K. Schlögl* und *H. Pelousek*, Ann. Chem. **651**, 1 (1962); *M. Rosenblum* und *W. Glenn-Howells*, J. Amer. chem. Soc. **81**, 4530 (1959); **84**, 1167 (1962).

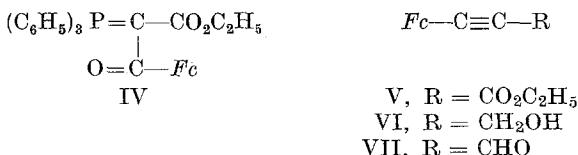
⁵ *K. Schlögl* und *M. Fried*, Mh. Chem. **94**, 537 (1963).

⁶ Ferrocenyl-thiophen selbst wurde kürzlich durch Reaktion von Bromferrocen mit Kalium-tetra(α -thienyl)-borat erhalten: *A. N. Nesmeyanov*, *V. A. Sazonova* und *V. N. Drozd*, Doklady Akad. Nauk SSSR **154**, 158 (1964); Chem. Abstr. **60**, 9309 g (1964).

⁷ *K. E. Schulte*, *J. Reisch*, *W. Herrmann* und *G. Bohn*, Arch. Pharmaz. **296**, 456 (1963).



Oxydation der Hydroxymethylverbindung I a mit MnO_2 lieferte Ferrocenyl-pentadiinal (I b). Diese Reaktion eröffnete auch einen Weg zur Darstellung von Ferrocenyl-propargylaldehyd (VII), der, wie I b, nicht nur ein wertvolles Ausgangsmaterial zur Synthese höherer Ferrocenyl-polyine darstellt, sondern auch im Hinblick auf seine Lichtabsorption (Vergleich mit Ferrocenyl-polyenalen⁸) von Interesse ist.



Die Synthese von VII gelang (nach Märkl⁹) über eine intramolekulare Wittig-Reaktion. Dazu wurde Fc-COCl mit Triphenylphosphin-carbäthoxymethylen umgesetzt und das erhaltene Produkt IV einer Pyrolyse im Vakuum unterworfen, wobei man den Äthylester (V) der Ferrocenyl-propiolsäure in 50% Ausb. erhielt.* Selektive Reduktion von V mit LiAlH_4 bei -10° ergab den Acetylenalkohol VI (bei Zimmertemp. entstanden daneben größere Mengen von Ferrocenyl-allylalkohol), und Oxydation von VI mit MnO_2 lieferte schließlich den gewünschten Aldehyd VII.

Im Zusammenhang mit spektroskopischen Untersuchungen an ungesättigten Ferrocenverbindungen (Ferrocenyl-polyene⁸ und -carbonylverbindungen²) haben wir — ausgehend von Ferrocenyl-acetylen¹ — schließlich noch die folgenden Ferrocenyl-acetylen-derivate dargestellt:

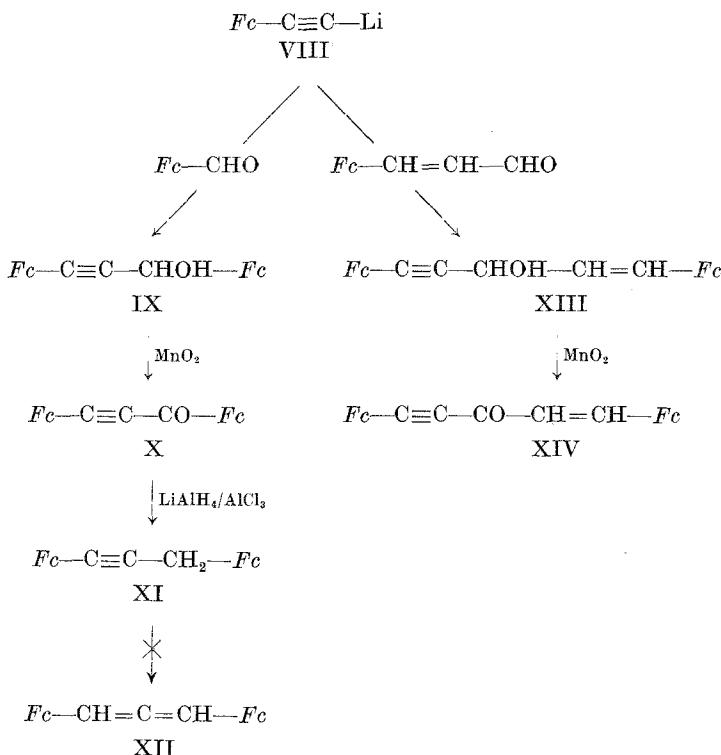
Umsetzung der Li-Verbindung VIII mit Ferrocenaldehyd ergab das ziemlich oxydationsempfindliche Carbinol IX, das mit MnO_2 zum Diferrocenyl-propinon (X) oxydiert wurde; X war im Zusammenhang mit Untersuchungen über die Bildung von Diferrocenyl-propenon² von Interesse. $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$ -Reduktion von IX oder X lieferte Diferrocenyl-propin (XI), das sich im Gegensatz zum Ferrocenyl-phenyl-propin¹⁰ nicht zum Allen XII isomerisieren ließ. In analoger Weise ergab Umsetzung

* Anm. während d. Korrektur: Inzwischen wurde durch Behandlung von IV mit DMF/POCl_3 auch $\text{Fc}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOH}$ in 65% Ausb. erhalten [vgl. G. Märkl, Angew. Chem. 74, 217 (1962)], was einen neuen und günstigen Weg zur Darstellung von Ferrocenyl-acetylen¹ (durch Decarbonylierung) erschließt. (Versuche von W. Steyrer.)

⁸ K. Schlögl und H. Egger, Ann. Chem. 676, 88 (1964).

⁹ G. Märkl, Chem. Ber. 94, 3005 (1961).

¹⁰ K. Schlögl und A. Mohar, Mh. Chem. 93, 861 (1962).



von VIII mit Ferrocenyl-acrolein das gleichfalls oxydationsempfindliche Carbinol XIII, das wiederum mit MnO_2 zum Keton (Diferrocenyl-pentenon, XIV) oxydiert werden konnte.

Lichtabsorption*

Die drei Diaryl-thiophene (2,5-Diphenylthiophen, II d und II e) unterscheiden sich kaum in der Lage der kurzwelligen Absorptionsbande (vgl. Tab. 1); wie üblich nimmt aber die Intensität bei Einführung von *Fc*-Resten ab⁸. Ein Vergleich der Aldehyde II b, III und Ferrocenyl-pentadienal ($Fc-CH=CH-CH=CH-CHO$)⁸ zeigt, daß der offenkettige (*all-trans*)-Aldehyd am längstwelligen absorbiert; wie schon bei den Ferrocenyl-aryl-polyenen beobachtet wurde⁸, tritt auch bei der Thiophenverbindung II b im Vergleich zum Benzolderivat III bathochrome Verschiebung auf.

Erwartungsgemäß absorbieren die Acetylenderivate V, VII und X (Ester, Aldehyd und Keton) kürzerwellig und mit geringerer Intensität

* Für eine ausführlichere Diskussion der Lichtabsorption von Ferrocen-derivaten im UV und Sichtbaren vgl. z. B. ⁸.

Tabelle 1. Absorptionsmaxima von Ferrocenyl-thiophenen (II) und -acetylenen in CHCl_3

Verbindung	λ_{max} in $\text{m}\mu$ ($\epsilon_{\text{max}} \cdot 10^{-3}$)	„Ferrocenbande“ ^a
2,5-Diphenylthiophen	325 (25,5)	398 (0,42)
II a	298 (12,4)	446 (0,48)
II b	337 —	484 —
III	306 (17,5)	383 (3,0) 472 (1,7)
$Fc(\text{CH}=\text{CH})_2\text{CHO}$	338 (26,8)	502 (3,8)
II c	299 (11,2)	446 (0,41)
II d	327 (23,3)	\sim 446 (1,5)
II e	329 (15,9)	\sim 455 (1,7)
$Fc-\text{C}\equiv\text{CH}^*$	264 (5,3)	440 (0,18)
I d	275 (18,9); 292 (18,0); 310 (17,8)	446 (1,1)
I e	287 (18,0)	\sim 450 (1,7)
I b	\sim 364 —	518 —
V	285 (10,5)	335 (1,8) 452 (0,64)
VII	302 (13,5)	366 (2,2) 474 (1,4)
X	304 (13,9)	376 (4,0) 486 (2,8)
XIV	330 (19,0)	391 (4,1) 508 (4,3)

^a in Methanol

als die entsprechenden Äthylderivate (vgl. ^{2, 8}). Dies gilt auch für die „Kohlenwasserstoffe“ $Fc-\text{C}\equiv\text{CH}$ und $Fc-\text{CH}=\text{CH}_2$. X ist dem entsprechenden Diferrocenyl-propenon recht ähnlich². Wie bei den Polyenen⁸ bewirkt der schrittweise Ersatz von Phenyl durch Ferrocenyl auch bei den Diacetylenen (I) einen weitgehenden Verlust der Bandenfeinstruktur. Bei I d findet man noch Aufspaltung in drei Teilbändern und zwei Schultern, während das Diferrocenyl-derivat I e nur mehr ein Maximum mit einer Schulter aufweist. In den beiden Ferrocenverbindungen I d und I e ist die hypsochrome Verschiebung des Bandensystems, die gegenüber Diphenyl-diacetylen etwa 15 $\text{m}\mu$ beträgt¹¹, auffallend. Dies könnte vielleicht durch die besondere Stabilität des Grundzustandes von Ferrocenyl-konjugierten $-\text{C}\equiv\text{C}-$ -Systemen erklärt werden, ein Faktor, der möglicherweise auch die Bildung des Allens XII aus XI erschwert.

Für die großzügige Förderung unserer Untersuchungen sind wir der Regierung der Vereinigten Staaten [Kontrakt 61(052)-383], und für die Überlassung von Ferrocen der Ethyl-Corporation, Detroit, USA, zu großem Dank verpflichtet.

Die Mikroanalysen wurden von Herrn H. Bieler im Organ.-Chem. Institut der Universität Wien ausgeführt.

¹¹ H. H. Schlubach und V. Franzen, Ann. Chem. **573**, 110 (1951).

Experimenteller Teil

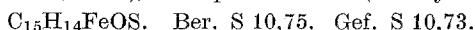
Alle Schmelzpunkte wurden im *Kofler*-Apparat bestimmt. Bei der Säulen-chromatographie wurde Aluminiumoxid, stand. nach *Brockmann*, bei der Dünnschichtchromatographie (*DC*)¹² Kieselgel-*G*(Merck) als Adsorbens verwendet. Die UV-Spektren wurden mit einem registrierenden Spektrophotometer (Bausch & Lomb, Spectronic 505) aufgenommen.

2-Ferrocenyl-5-phenyl-thiophen (II d)

Eine Lösung von 0,24 g Na in 20 ml Äthanol wurde bei Raumtemp. mit H₂S gesättigt, hierauf mit 0,62 g (2 mMol) Ferrocenyl-phenyl-butadiin (I d)¹ versetzt und die Mischung 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Kühlern wurde mit Wasser stark verdünnt, mit Äther ausgeschüttelt und der Abdampfrückstand durch präparative *DC* (Hexan) gereinigt. Ausb. 0,35 g (51% d. Th.), Schmp. 142—143° (aus Petroläther).



In analoger Weise wurde *2-Ferrocenyl-5-hydroxymethyl-thiophen (II a)* aus I a (s. unten) erhalten. Nach 1stdg. Erhitzen konnten in der bei II d beschriebenen Weise 70% II a isoliert werden. Reinigung durch präparative *DC* (Benzol—Äthanol, 30:1), Schmp. 115—117° (aus Cyclohexan).



Zur Darstellung von *2,5-Diferrocenyl-thiophen (II e)* aus I e¹ haben wir n-Butanol statt Äthanol verwendet. 2stdg. Erhitzen lieferte das gewünschte Thiophen in 80% Ausb. Schmp. 208—210° (Zers.) (aus Cyclohexan).



Die IR-Spektren aller Thiophene II (in KBr) waren mit der postulierten Struktur in Einklang. In allen Fällen trat die für 2,5-disubstituierte Thiophene charakteristische Bande bei 810 cm⁻¹ auf.

2-Ferrocenyl-5-formyl-thiophen (II b)

Mehrständiges Schütteln einer CHCl₃-Lösung von II a mit aktivem MnO₂ (ca. 10fache Menge) lieferte den Aldehyd II b, der durch präparative *DC* (Benzol) isoliert wurde. Ausb. 65% d. Th. Aus Petroläther rote Plättchen, Schmp. 103—104°. UV-Maxima, vgl. Tab. 1.



2-Ferrocenyl-5-methyl-thiophen (II c)

Eine Lösung von 0,30 g (1 mMol) II a in 5 ml absol. THF wurde mit 80 mg LiAlH₄ und 270 mg AlCl₃ (je 2 mMol) 1 Stde. gekocht. Nach üblicher Aufarbeitung (Zersetzen mit währ. Weinsäurelösung, Extrahieren mit Äther und präparative *DC* mit Hexan als Fließmittel) erhielt man 210 mg (75% d. Th.) des „Kohlenwasserstoffes“ II c vom Schmp. 72—74°.

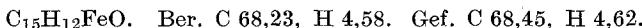


5-Ferrocenyl-pentadiin-(2,4)-ol-(1) (I a)

0,14 g (0,67 mMol) Ferrocenyl-acetylen¹ und 0,20 g (3,6 mMol) Propargyl-alkohol wurden in einer Mischung aus 10 ml Äther, 5 ml Methanol und 10 ml

¹² K. Schlögl, H. Pelousek und A. Mohar, Mh. Chem. **92**, 533 (1961).

Pyridin mit 0,8 g Kupferacetat 2½ Stdn. gekocht. Hierauf haben wir mit Äther verdünnt, in *n*-HCl gegossen und den Ätherextrakt nacheinander mit *n*-HCl, Wasser und NaHCO₃-Lösung gewaschen. Aus dem Abdampfrückstand erhielt man durch präparative DC (Benzol) 80 mg (45% d. Th., bezogen auf $Fc-C\equiv CH$) Diacetylen vom Schmp. 87—90°. Im IR-Spektrum (CCl₄) fanden sich Banden bei 3620 (OH) und 2230 cm⁻¹ (C≡C).



Oxydation mit akt. MnO₂ in CHCl₃ lieferte 5-Ferrocenyl-pentadiin-(2,4)-al-(1) (Ib). Der Aldéhyd war einheitlich (DC!), konnte aber nicht zur Kristallisation gebracht werden. Sowohl das IR- als auch das UV-Spektrum (Tab. 1) bestätigte die angenommene Struktur.

4-Ferrocenyl-benzaldehyd (III)

24 g (0,185 Mol) polymerer p-Aminobenzaldehyd (techn. Produkt, ca. 93proz.) wurden unter kräftigem Rühren und Eiskühlung portionenweise in 220 ml 10proz. H₂SO₄ eingetragen. Nach 15 Min. wurde eine Lösung von 13,8 g (0,20 Mol) NaNO₂ in 60 ml Wasser zugetropft und 15 Min. nach beendeter Zugabe 5 g Harnstoff zugesetzt. Diese Mischung wurde mit einer Lösung von 9,3 g (0,05 Mol) Ferrocen in 350 ml Eisessig vereinigt, wobei heftige N₂-Entwicklung und Dunkelfärbung eintrat. Nach 18stdg. Stehen im Kühlschrank wurde die Lösung mit 1 Liter Wasser verdünnt, der Eisessig mit Na₂CO₃ weitgehend neutralisiert und die Mischung mit CH₂Cl₂ extrahiert. Nach Waschen mit Na₂CO₃-Lösung, Trocknen über MgSO₄ und Abdampfen wurde das Rohprodukt in Benzol über eine kurze Al₂O₃-Säule zur Abtrennung von Harzen filtriert; den Rückstand (3 g) haben wir an Al₂O₃ mit Benzol unter steigendem Zusatz von CH₂Cl₂ chromatographiert. Aus einer dunkelroten Bande konnten 0,81 g (6% d. Th.) krist. III gewonnen werden. Schmp. 121—125° (Petroläther und Methanol—Wasser). IR in KBr: C=O-Bande bei 1690, p-subst. Benzolkern bei 820 cm⁻¹.



Das Semicarbazon schmolz von 200—205° (Zers.) (Methanol—Wasser).

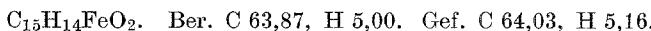


Ferrocenyl-propioläsäure-äthylester (V)

Zu einer Lösung von 2,0 g (5,8 mMol) Triphenylphosphin-carbäthoxy-methylen¹³ in 10 ml Benzol tropften wir eine Lösung von 0,75 g (3,0 mMol) $Fc-COCl$ in 10 ml Benzol und vervollständigten die bald einsetzende Kristallisation durch kurzes Erwärmen am Wasserbad. Nach 1 Stde. wurde abgesaugt, das Filtrat im Vak. abgedampft und der Rückstand an Al₂O₃ mit Benzol—Äther (3:1) chromatographiert. Nach Entwickeln der orange Hauptbande wurde sie mit Aceton—Methanol eluiert. Dabei erhielt man 1,3 g (80% d. Th.) glasig erstarrendes IV, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Es wurde in Portionen bei 220—250° und 0,2 Torr pyrolysiert und das Kondensat an Al₂O₃ mit Benzol—Petroläther (zuletzt Benzol) chromatographiert. Nach Abtrennung von rasch wanderndem Triphenylphosphinoxid wurde der Ester V als orange Zone eluiert. Ausb. 0,33 g (50%

¹³ G. Wittig und W. Haag, Chem. Ber. **88**, 1655 (1955).

d. Th.), Schmp. 96—97° (aus Petroläther). IR (CCl₄): C≡C-Absorption bei 2220, Ester—CO bei 1715 cm⁻¹.



Ferrocenyl-propinal (VII)

Eine Lösung von 0,31 g (1,1 mMol) V in 10 ml absol. Äther wurde mit 80 mg (2 mMol) LiAlH₄ bei —10°C 10 Min. gerührt. Nach Zersetzen mit wäsr. Weinsäurelösung wurde der Äther abgetrennt, getrocknet (MgSO₄) und abgedampft. Das rohe Carbinol VI haben wir in 10 ml CH₂Cl₂ gelöst, mit 2 g akt. MnO₂ versetzt und unter gelegentlichem Umschütteln 18 Stdn. bei Zimmertemp. gehalten. Dann wurde filtriert, abgedampft und der Rückstand durch präparative DC (Benzol) gereinigt. Dabei erhielt man neben wenig 3-Ferrocenyl-propenal 0,13 g (50% d. Th., bezogen auf V) des gewünschten Acetylenaldehyds. Aus Petroläther rote Nadeln, Schmp. 78—79°. Im IR (CCl₄) traten Banden bei 2840, 2730, 2190 und 1665 cm⁻¹ auf, die beweisend für die postulierte Struktur sind.



Diferrocenyl-propinon (X)

1,05 g (5 mMol) Ferrocenyl-acetylen wurden in 10 ml absol. THF gelöst und durch Zutropfen von 2,6 ml einer Lösung von Butyl-Li in Heptan (ca. 2-molar) unter N₂ in die Li-Verbindung VIII übergeführt. Nach 15 Min. Röhren wurde eine Lösung von 1,10 g (5 mMol) Fc—CHO in 15 ml THF zugetropft und nach weiterem 1stdg. Röhren bei Zimmertemp. war kein Ausgangsmaterial mehr nachweisbar (DC). Hierauf haben wir mit Äther verdünnt, mit Wasser zersetzt und die organische Phase nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen über MgSO₄ abgedampft. Der Rückstand enthielt laut DC bereits erhebliche Mengen des Ketons X, das durch Autoxydation des Carbinols IX entstanden war. Aus einer CH₂Cl₂-Lösung kristallisierte jedoch fast reines 1,3-Diferrocenyl-propinol (IX), Schmp. 145—152°, aus. Durch Oxydation des Rohproduktes mit akt. MnO₂ (ca. 5 g) in CHCl₃ (30 ml) erhielt man (nach 1 Stde. Schütteln bei Zimmertemp.) das Keton X, das nach Filtrieren, Abdampfen der CHCl₃-Lösung und Umkristallisieren aus Cyclohexan—Benzol rein war. Ausb. 1,33 g (63% d. Th.). Rotviolette Kristalle vom Schmp. 166—168°. IR (CH₂Cl₂): Banden bei 2200 (C≡C) und 1615 cm⁻¹ (CO).



1,3-Diferrocenyl-propin (XI)

Eine Lösung von 0,76 g (1,8 mMol) rohem Carbinol IX in 20 ml absol. THF wurde zu einer Mischung aus 0,10 g (2,6 mMol) LiAlH₄ und 0,35 g (2,6 mMol) AlCl₃ in 10 ml absol. Äther getropft. Nach Röhren bei Zimmertemp. (15 Min.) wurde mit wäsr. Weinsäurelösung zersetzt, mit Äther mehrfach ausgeschüttelt, der Ätherextrakt neutral gewaschen, über CaCl₂ getrocknet und abgedampft. Präparative DC des Rohproduktes (Benzol—Hexan, 1:6 als Fließmittel) lieferte 0,41 g (56% d. Th.) „Kohlenwasserstoff“, der nach einmaligem Umkristallisieren aus Cyclohexan—Petroläther von 128—130° schmolz. Im IR (CCl₄) liegt die C≡C-Valenzschwingung bei 2230 cm⁻¹.



Versuche, XI zum *Allen* XII zu isomerisieren (z. B. Chromatographie an stark alkal. Al_2O_3 ¹⁰, ¹⁴ oder 2stdg. Kochen in 10proz. äthanol. KOH) waren erfolglos; im IR war keine Spur eines Allens nachzuweisen.

1,5-Diferrocenyl-propen-(1)-in-(4)-on-(3) (XIV)

Dieses Keton haben wir aus Ferrocenyl-acetylen (über die Li-Verbindung VIII) und 3-Ferrocenyl-propenal¹⁰, ¹⁵ durch anschließende MnO_2 -Oxydation des Carbinols (XIII) in der beim Diferrocenyl-propinon (X) beschriebenen Weise dargestellt. Ausb. 90% d. Th., Schmp. 92—95° (aus Benzol—Cyclohexan). UV-Spektrum s. Tab. 1.



¹⁴ T. L. Jacobs und D. Dankner, J. Org. Chem. **22**, 1424 (1957).

¹⁵ K. Schlögl und H. Egger, Ann. Chem. **676**, 76 (1964).