

FERROCENDERIVATE

XXII*. ÜBER DIE BILDUNG VON 1,3-DIFERROCENYLPROPENON
AUS FERROCENYL-CHLORMETHYL-CARBINOL

HELMUT EGGER UND KARL SCHLÖGL

Organisch-Chemisches Institut der Universität, Wien (Österreich)

(Eingegangen den 30. April 1964)

EINLEITUNG

Wie in einer früheren Mitteilung² bereits kurz erwähnt wurde, führte der Versuch, aus Ferrocenyl-chlormethyl-carbinol (I) mit Natriumäthoxid zum Epoxid (II) zu gelangen, überraschend zum 1,3-Diferrocenylpropenon (III), dessen Struktur auf Grund der Analysen und spektralen Daten sowie schliesslich durch eindeutige Synthesen auf zwei unabhängigen Wegen sichergestellt werden konnte. Inzwischen ist (III) auch von anderer Seite³ (in anderem Zusammenhang) beschrieben worden.

Wir haben nun diesen zunächst unerwarteten Reaktionsverlauf, bei dem aus Fc-C_2 unter Verlust eines C_1 -Bruchstückes das $\text{Fc-C}_3\text{-Fc}$ -Skelett entsteht, eingehender untersucht und geklärt. Hierüber soll im folgenden berichtet werden.

REAKTIONSBEDINGUNGEN

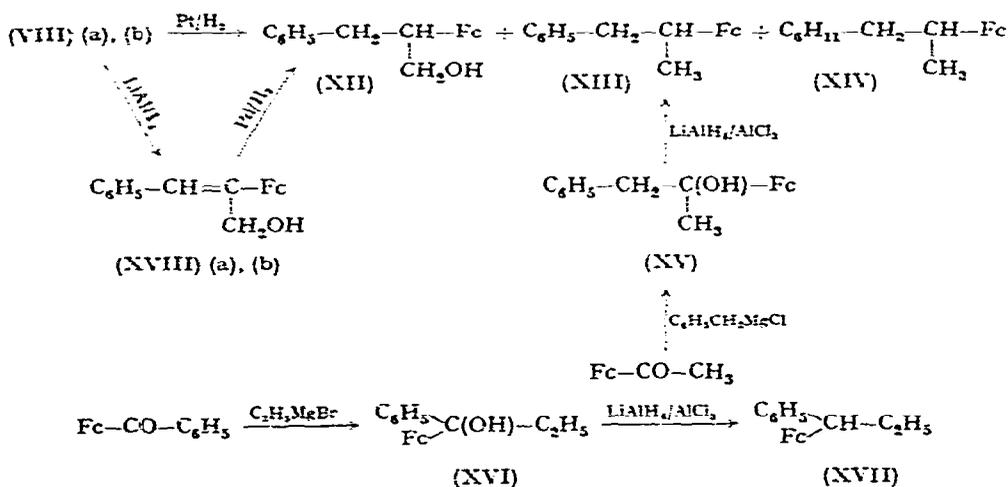
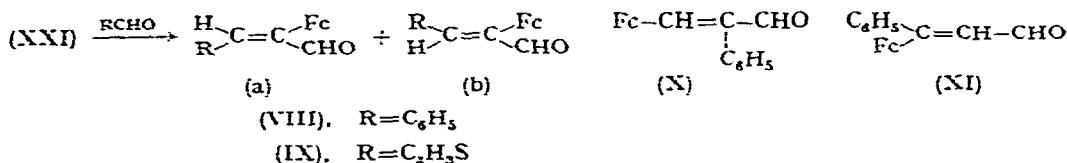
Die Umsetzung von (I) nach (III) verläuft nicht einheitlich, aber immerhin kann (III) als Hauptprodukt in Ausbeuten bis zu 50% d.Th. erhalten werden. Neben (III) und etwas Harz sind am Dünnschichtchromatogramm⁴ (DC) immer mehrere Nebenprodukte nachzuweisen, bei denen es sich nicht um Zwischenprodukte der Reaktion (I) — (III) handelt, da ihre Menge bei wechselnden Reaktionszeiten ziemlich konstant bleibt. Unter den angewandten Versuchsbedingungen (20–50°, Äthoxidkonzentration in Äthanol 0.5–1.0 molar) verläuft die Bildung von (III) sehr rasch. Schon nach wenigen Minuten ist die maximale Ausbeute erreicht und kein Ausgangsprodukt (I) am DC mehr nachweisbar. Geringer Wassergehalt (einige %) im Alkohol oder Umsetzung von (I) mit Natriumbutoxid in Butanol haben fast keinen Einfluss auf Art und Konzentration der Reaktionsprodukte.

Als wesentlich für die Bildung des Propenons (III) erwies sich (Luft)-Sauerstoff. In reiner Stickstoffatmosphäre war kein Farbumschlag von Gelb nach Rot zu beobachten und es wurde auch praktisch kein Propenon (III) gebildet; wohl aber trat wie sonst rasch Trübung durch abgeschiedenes NaCl ein. Entnommene Proben färbten sich an der Luft sehr rasch rot und (III) konnte wieder nachgewiesen werden (DC). Durchleiten von Luft hingegen beschleunigt die Bildung von (III), während Zusatz von Hydrochinon erhöhte Verharzung und Verminderung der Ausbeute bewirkt.

* XXI. Mitteilung, siehe Ref. 1.

Mit 2-Thiophenaldehyd entstanden analoge ungesättigte Aldehyde (IX) (a) und (b) im Verhältnis $\sim 4.9:1$, die sich auch von den Chalkonen (VI)³ bzw. (VII)³ deutlich unterscheiden, aber mit ihnen und untereinander isomer waren.

Auf Grund dieser Befunde blieben für die Reaktionsprodukte mit Benzaldehyd neben der wahrscheinlichsten Struktur eines 2-Ferrocenyl-3-phenylpropenals (VIII) nur noch die beiden Möglichkeiten (X) und (XI), deren Bildung jedoch eine Umlagerung des C-Skelettes vorausgesetzt hätte, was (unter alkalischen Bedingungen) sehr unwahrscheinlich war. (X) konnte durch Aldolkondensation von Phenylacetaldehyd mit Ferroceninaldehyd dargestellt werden und war *nicht* mit unserem Produkt identisch. (XI) wurde wie folgt ausgeschlossen: (VIII) (a) und (b) lassen sich durch Hydrierung ($\text{PtO}_2/\text{Eisessig}$) in einen "Kohlenwasserstoff" (XIII) überführen; als Hauptprodukt entsteht dabei das Propanol (XII) und daneben auch etwas Cyclohexanderivat (XIV). (XIII) liess sich auf eindeutigen Weg [Umsetzung von FcCOCH_3 mit Benzylmagnesiumchlorid und Reduktion⁶ des Carbinols (XV) mit $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$] darstellen. In ähnlicher Weise erhielt man aus Benzoylferrocen und Äthylmagnesiumbromid über das Carbinol (XVI) durch Reduktion 1-Ferrocenyl-1-phenylpropan (XVII), das im C-Skelett dem ungesättigten Aldehyd (XI) entspricht. Der aus (VIII) erhaltene "Kohlenwasserstoff" war mit dem synthetischen Produkt (XIII), aber nicht mit (XVII) identisch (IR!); damit war die Struktur des mit Benzaldehyd gebildeten Propenals im Sinne von (VIII) geklärt. Analog sind die mit Thiophenaldehyd gebildeten Verbindungen als 2-Ferrocenyl-3-(2-thienyl)propenale (IX) zu formulieren.



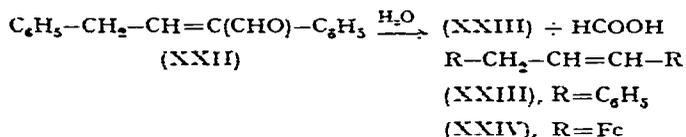
Die Isomerie der Verbindungen (VIII) (a) und (b) [bzw. (IX) (a) und (b)] kann zwanglos als geometrische Isomerie interpretiert werden. Dafür sprechen die Identität

DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Ferrocenylacetaldehyd (XXI) entsteht aus dem Chlorhydrin (I) über das Epoxid (II). Dessen basenkatalysierte Umlagerung zu (XXI) verläuft — begünstigt durch den stark elektronenliefernden Fc-Rest — so rasch, dass es sich dem Nachweis entzieht (vgl. exp. Teil). Diese Umlagerung ist in Übereinstimmung mit zahlreichen anderen Befunden⁹; in allen Fällen wird die Ringöffnung eines Epoxids in Nachbarschaft zu elektronenliefernden Gruppen begünstigt.

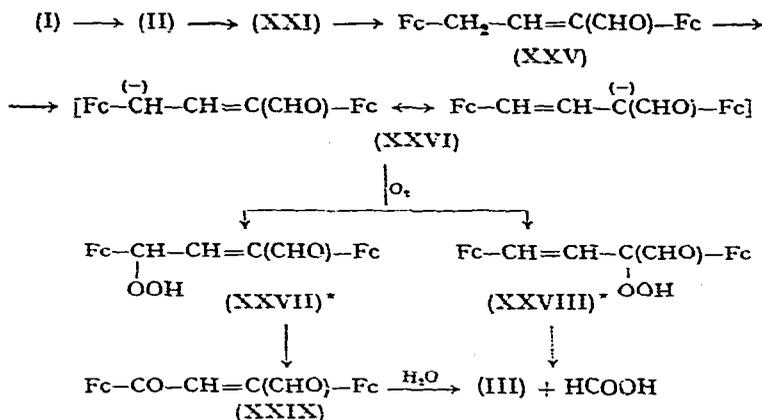
Der Aldehyd (XXI) wird dann im basischen Milieu eine Aldolkondensation erleiden, wie sie auch beim Phenylacetaldehyd der Primärschritt vieler neben- und nacheinander ablaufender Kondensationsreaktionen ist^{10,11}. Es sei hier erwähnt, dass es sich bei den Nebenprodukten der Reaktion (I) → (III) überwiegend um Carbonylverbindungen handelt (IR); eine nähere Identifizierung war wegen der geringen Mengen und ihrer Instabilität nicht möglich.

Stoermer und Thier¹¹ hatten bei der Umsetzung von Phenylacetaldehyd mit alkoholischer KOH bis zu 67% 1,3-Diphenylpropen (XXIII) erhalten, das durch Abspaltung von Ameisensäure aus (XXII) entsteht (Vgl. Ref. 12).



Die Parallele zum Reaktionsablauf beim Ferrocenderivat (XXI) ist auffallend, nur entsteht hier das Propenon [Chalkon (III)] als stabiles Endprodukt. Diferrocenylpropen (XXIV), das aus (III) durch Reduktion⁶ mit $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$ glatt zugänglich ist, konnte unter den Umsetzungsprodukten von (I) bzw. (XXI) mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ in keinem Fall nachgewiesen werden (DC) und ist auch unter den Reaktionsbedingungen gegen Oxydation durchaus stabil. Es kam damit als Vorprodukt von (III) nicht in Frage. Andererseits konnte auch aus den Reaktionsprodukten der alkalischen Behandlung von Phenylacetaldehyd 1,3-Diphenylpropenon in geringen Mengen (ca. 4%) isoliert werden. Es war also damit bewiesen, dass im Reaktionsverhalten zwischen dem Ferrocen- und Benzolderivat kein prinzipieller, wohl aber ein erheblicher gradueller Unterschied besteht. Es muss — beim Ferrocenderivat überwiegend, bei der Phenylverbindung in geringem Ausmass — die Autoxydation schon am Produkt der Aldolkondensation [(XXV) bzw. (XXII)], d.h. noch vor Abspaltung der Aldehydgruppe stattfinden. Der α,β -ungesättigte Aldehyd (XXV) kann in der Äthoxid-Lösung durch Protonenabspaltung ein mesomeres Anion (XXVI) bilden; solche Anionen mit der Ladung in α -Position zu einem aromatischen Ringsystem sind autoxydabel¹². Im vorliegenden Fall könnten also je nach Angriff des Sauerstoffs zwei isomere Hydroperoxide (XXVII) und (XXVIII) entstehen. Ersteres (XXVII) würde nach Dehydratisierung¹⁴ zum Ketoaldehyd (XXIX) und Hydrolyse Ameisensäure und das Endprodukt (III) liefern. Das *tert*-Hydroperoxid (XXVIII) kann jedoch direkt in Ameisensäure und das Chalkon (III), das unter den Reaktionsbedingungen stabilste Endprodukt, zerfallen. Die alkalische Spaltung von 2-Ketohydroperoxiden ist bekannt¹⁵. Ohne vorläufig eine sichere Entscheidung treffen zu können, scheint uns die zweite Möglichkeit die wahrscheinlichere.

Die von (I) zu (III) führenden Reaktionsschritte sind in der folgende Übersicht kurz zusammengefasst:



UV-SPEKTREN

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über die Lichtabsorption von Ferrocenylpolyenen¹⁶ waren auch die UV-Spektren der im Zuge dieser Arbeit dargestellten ungesättigten Ketone (III)–(VII) und Aldehyde (VIII)–(X) von Interesse. Die Ergebnisse sind — zusammen mit den Spektren für das Diphenyl- und Dithienylpropenon — in der Tabelle 1 zusammengestellt. Eine ausführliche Diskussion der Spektren von Ferrocenderivaten findet sich u.a. bei Ref. 16.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Schmelzpunkte wurden nach Kofler bestimmt. Die Destillationen wurden im Kugelrohr vorgenommen; Angaben der Siedepunkte sind Luftbadtemp. Bei der Säulenchromatographie wurde Aluminiumoxid, stand. nach Brockmann, bei der DC⁴ Kieselgel-G (Merck) verwendet. Die UV-Spektren haben wir mit dem registrierenden Gerät "Spectronic 505" (Bausch und Lomb) aufgenommen, die Massenspektren wurden mit einem Massenspektrometer CH-4 (Atlas-Werke, Bremen) gemessen.

Reaktion von Ferrocenyl-chlormethyl-carbinol (I) mit Natriumäthoxid

(a) *Unter Luftzutritt.* Eine Lösung von einigen mMol (I)² in absol. Äthanol wurde mit einer etwa 1M-Lösung von Na in absol. Äthanol einige Min auf 40–50° erwärmt. Dabei trat rasch Abscheidung von NaCl ein und die anfangs gelbe Lösung wurde purpurrot. Nach 15 Min wurde die gekühlte Mischung in wässr. Weinsäurelösung gegossen und mit Äther extrahiert. Waschen mit NaHCO₃-Lösung, Trocknen über CaCl₂, Abdampfen und Chromatographie des Rückstandes an Al₂O₃ (mit CH₂Cl₂) oder — bei kleineren Mengen — präparative DC (mit Benzol) lieferte 1,3-Diferrocenylpropenon (III)² in Ausb. zwischen 30 und 50% d.Th. Durch Vakuumsublimation bei

* Jeweils im Gleichgewicht mit den entsprechenden Anionen.

200° und 10⁻⁴ mm konnte (III) weiter gereinigt werden. Rotviolette Kristalle vom Schmp. 208–210° (Zers.).

(b) *Unter Luftausschluss*. Wurde die Reaktion in N₂-gesättigtem Äthanol in einer Atmosphäre von gereinigtem N₂ sonst aber wie unter (a) beschrieben ausgeführt, dann blieb die Rotfärbung aus. In sofort aufgearbeiteten Proben (wässr. Weinsäurelösung) konnten nur Spuren von (III) nachgewiesen werden (DC). Liess man die Proben jedoch an der Luft stehen, so trat innerhalb weniger Sekunden von der Oberfläche her Rotfärbung ein und laut DC war (III) wieder das Hauptprodukt.

In einigen Fällen haben wir bereits nach 2–5 Min aufgearbeitet, das Gemisch durch präparative DC (Benzol) aufgetrennt (mehrere gelbe bis orange Zonen) und im IR untersucht. Es handelte sich durchwegs um (recht labile) Carbonylverbindungen. Diferrrocenylpropen (XXIV) oder eine dem Ferrocenylepoxid (II) zuzuordnende Verbindung konnte nicht entdeckt werden.

(c) *Messung des O₂-Verbrauches*. Dazu wurde die Reaktion in einer mit Luft gefüllten Hydrierapparatur ausgeführt. Nach 30 Min Schütteln war keine Volums- abnahme mehr festzustellen. Bei einem Ansatz von 0.50 g (1.9 mMol) (I) in 25 ml Äthanol wurden 25 cc (1.0 mMol) aufgenommen.

(d) *Nachweis von Ameisensäure als Äthylformiat*. Nach Behandlung von (I) (0.27 g) mit C₂H₅O⁻ in reinem abs. Äthanol wie unter (a) beschrieben, säuerten wir die Reaktionsmischung unter Kühlung mit konz. HCl an und destillierten aus der Lösung 1 ml über eine Kolonne ab. Davon wurden Proben von je 1 µl gaschromatographisch untersucht. Als Blindprobe diente eine unter obigen Bedingungen behandelte Probe, die aber kein (I) enthält. Zum Vergleich wurde einer weiteren Probe [ohne (I)] Ameisensäure (etwa in der erwarteten Menge) zugesetzt und sonst analog aufgearbeitet. In der (I)-enthaltenden Probe liess sich eindeutig Äthylformiat nachweisen.

Abfangversuche

(a) *Zugabe von Benzaldehyd: (VIIIa und b)*. 0.27 g (1 mMol) (I) und 0.26 g (2.5 mMol) Benzaldehyd wurden in einer Lösung von 0.48 g Na in 20 ml abs. Äthanol 7 Min auf 30–40° erwärmt. Dann wurde in wässr. Weinsäure gegossen, mit Äther extrahiert, mit NaHCO₃-Lösung gewaschen, über CaCl₂ getrocknet und abgedampft. Auftrennung des Rückstandes (präparative DC, Benzol–Hexan, 1:3) ergab 82 mg (26% d.Th.) (VIIIa) vom Schmp. 140–142° (dunkelrote Nadeln aus Petroläther) und 19 mg (6% d.Th.) (VIIIb) vom Schmp. 103–104° (Petroläther). (VIIIa) wanderte am DC langsamer als (VIIIb). (VIIIa) : (Gef.: C, 71.72; H, 5.19. C₁₉H₁₆FeO ber.: C, 72.16; H, 5.10%.)

IR (in KBr): (VIIIa), charakter. Banden bei 1697 (CO), 1610 (C=C), 770 und 695 cm⁻¹ (C₆H₅). (VIIIb), 1682 (CO), 1610 (C=C), 765 und 703 cm⁻¹ (C₆H₅). UV-Maxima, siehe Tab. 1.

Oxydation von (VIIIa) mit Chromsäuremischung lieferte nach Verdünnen, Extrahieren mit Äther und Sublimation des Rückstandes Benzoesäure (Misch-Schmp.!).

Semicarbazon von (VIIIa): Schmp. 135–140° (aus Cyclohexan–Benzol). (Gef.: N, 10.85; C₂₀H₁₉FeN₃O ber.: N, 11.26%.)

(b) *Zusatz von 2-Thiophenalddehyd: (IXa und b)*. Die Umsetzung wurde wie unter (a) mit 0.20 g (0.75 mMol) (I) und 0.20 g (1.8 mMol) Thiophenalddehyd durchgeführt;

man erhielt dabei 64 mg (26 % d.Th.) (IXa), Schmp. 94–95° (Petroläther) und 13 mg (5 % d.Th.) (IXb), Schmp. 109–111° (Petroläther). Auch hier wanderte (IXa) langsamer. (IXa): (Gef.: C, 63.43; H, 4.48; Fe, 17.20. $C_{17}H_{14}FeOS$ ber.: C, 63.37; H, 4.38; Fe, 17.33 %.) (IXb): (Gef.: S, 9.70. $C_{17}H_{14}FeOS$ ber.: S, 9.95 %.)

IR (in KBr): (IXa), 1685, 1585, 725 cm^{-1} . (IXb), 1675, 1570 und 703 cm^{-1} . UV-Maxima, siehe Tab. I.

Die Massenspektren der Verbindungen (VIII) und (IX) zeigten als intensivste Spitzen die MG-Spitzen 316 bzw. 322. Die entsprechenden Verbindungen (a) und (b) weisen jeweils die gleichen Bruchstücke auf, die Thierylverbindungen (IX) mit einer Verschiebung von 6 Masseneinheiten (MG-Differenz) analoge Fragmente wie die Phenyl-derivate (VIII). Charakteristische (identifizierte) Bruchstücke waren z.B.: bei (VIII), M minus CO (288), M – C_5H_5 (251), M – C_5H_5CO (223), C_5H_5Fe (121) und Fe (56).

Isomerisierung von (VIII) und (IX)

Eine Lösung von reinen (DC) Isomeren (a) oder (b) von (VIII) bzw. (IX) in alkohol. Na-Äthoxid-Lösung enthielt nach 10 Min bei Raumtemp. dieselbe Mischung der beiden Isomeren (a:b = 4:5:1) und zwar unabhängig davon, von welchem Isomeren man ausgegangen war. Die Analyse erfolgte durch präparative DC.

2-Phenyl-3-ferrocenyl-2-propenal (X)

Eine Lösung von 0.47 g Na in 20 ml abs. Äthanol wurde nacheinander mit äthanolischen Lösungen von Ferrocenlaldehyd (1.07 g, d.s. 5 mMol, in 10 ml) und 0.60 g (5 mMol) Phenylacetaldehyd (in 5 ml) versetzt. Nach 3-stdg. Stehen bei Zimmertemp. wurde mit wässr. Weinsäurelösung stark verdünnt, mit Äther extrahiert, der Äther mit Wasser gewaschen und getrocknet ($CaCl_2$). Den Abdampfrückstand haben wir durch präparative DC (Benzol) aufgetrennt. Aus einer dunkelroten Zone konnten 0.22 g (14 % d.Th.) (X) isoliert werden. Schmp. 70–75° (Petroläther). Im IR-Spektrum waren Banden bei 1665, 1610 und 1592 charakteristisch. (Gef.: C, 72.18; H, 5.25. $C_{19}H_{16}FeO$ ber.: C, 72.16; H, 5.10 %.)

Das Semicarbazon schmolz von 150–152° (Zers.). (Gef.: N, 10.94. $C_{20}H_{19}FeN_3O$ ber.: N, 11.26 %.)

Hydrierung von (VIIIa und b): (XII), (XIII) und (XIV)

(VIII) (a) und (b) wurden jeweils 12 Stdn. mit PtO_2 als Katalysator in Eisessig hydriert. Die Aufarbeitung (Filtern, Verdünnen mit Äther und Entsäuern mit $NaHCO_3$ -Lösung) und präparative DC des Rückstandes (Hexan) ergab den "Kohlenwasserstoff" (XIII) in ca. 15 % Ausb. Der in Hexan nicht wandernde Hauptanteil wurde in Benzol chromatographiert. Dabei erhielt man das Carbinol (XII). Bei längerer Hydrierungsdauer entstand das im DC merklich schneller wandernde Cyclohexanderivat (XIV) (Schmp. 45–48°), das durch sein IR-Spektrum leicht erkennbar war. Nähere Angaben über (XII) und (XIII), vgl. unten.

1-Phenyl-2-ferrocenyl-2-propanol (XV)

Zu einer Grignardlösung aus 3.8 g (30 mMol) Benzylchlorid und 0.73 g Mg in abs. Tetrahydrofuran wurde eine Lösung von 0.60 g (2.6 mMol) Acetylferrocen in THF langsam getropft und dann noch 20 Min bei Raumtemp. gerührt. Hierauf wurde —

zur Vermeidung einer Dehydratisierung in saurer Lösung — mit $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$ -Pufferlösung zersetzt, mit Äther extrahiert, die Ätherlösung mit H_2O gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und abgedampft. Den Rückstand haben wir in Benzol an Al_2O_3 chromatographiert. Dabei erhielt man unter Zusatz von steigenden Mengen Äther 0.82 g (98% d.Th.) eines gelben, zähen Öls, das nur langsam kristallisierte. IR (in CCl_4): 3560 cm^{-1} (OH). (Gef.: C, 70.77; H, 6.25. $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{FeO}$ ber.: C, 71.27; H, 6.25%.)

1-Phenyl-2-ferrocenylpropan (XIII)

0.29 g (0.91 mMol) (XV) wurden in 15 ml THF mit einer Mischung aus 0.10 g (2.6 mMol) LiAlH_4 und 0.40 g (3.3 mMol) AlCl_3 zunächst 30 Min bei Raumtemp. und dann noch 30 Min bei $40\text{--}60^\circ$ gerührt. Nach dem Abkühlen wurde mit gesättigter wässr. Weinsäurelösung zersetzt und weiter wie üblich aufgearbeitet. Laut IR und DC war teilweise Dehydratisierung eingetreten. Es wurde das Rohprodukt daher in Essigester mit Pd-Mohr als Katalysator aushydriert. Nach üblicher Aufarbeitung und Reinigung durch präparative DC (Hexan) erhielt man 0.16 g (58% d.Th.) (XIII) als gelbes Öl. (Gef.: C, 75.27; H, 7.04. $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{Fe}$ ber.: C, 75.01; H, 6.63%.) Das IR-Spektrum war mit dem eines aus (VIII) gewonnenen Produktes identisch.

1-Ferrocenyl-1-phenyl-1-propanol (XVI)

Zu einer aus 3.3 g (0.03 Mol) Äthylbromid und 0.73 g (0.03 g-Atom) Mg in 20 ml abs. THF bereiteten Grignard-Lösung wurden unter Rühren langsam 0.70 g (2.4 mMol) Benzoylferrocen in 10 ml THF zugetropft. Nach 20 Min Rühren bei Raumtemp. wurde wie bei (XV) beschrieben aufgearbeitet. Mit Benzol konnten aus einer gelben Zone (Al_2O_3) 0.33 g (43% d.Th.) sofort kristallisierendes (XVI) eluiert werden. Schmp. $110\text{--}111^\circ$ (Petroläther). IR (in CCl_4): 3550 cm^{-1} (OH). (Gef.: C, 70.87; H, 6.33. $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{FeO}$ ber.: C, 71.27; H, 6.25%.)

1-Ferrocenyl-1-phenylpropan (XVII)

0.23 g (XVI) wurden wie unter (XIII) beschrieben mit $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$ reduziert. Auch hier war teilweise Dehydratisierung erfolgt. Nach Hydrierung (Pd, Essigester) und präparativer DC erhielt man 0.11 g (50% d.Th.) (XVII). Schmp. $69\text{--}71^\circ$. Im IR-Spektrum waren deutliche Unterschiede gegen (XIII) zu beobachten. (Gef.: C, 75.03; H, 7.02. $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{Fe}$ ber.: C, 75.01; H, 6.63%.)

LiAlH_4 -Reduktion von (VIII) (a) und (b): cis- und trans-2-Ferrocenyl-3-phenylallylalkohol (XVIIIa und b)

(VIII) (a) und (b) (80 bzw. 20 mg) wurden in Äther mit einem geringen Überschuss LiAlH_4 15 Min bei Zimmertemp. gerührt. Zersetzung mit wässr. Weinsäure und übliche Aufarbeitung lieferte die beiden einheitlichen (DC) Allylalkohole (XVIIIa und b), die sich im DC [Benzol-Äthanol, 30:1; (b) wandert rascher] und vor allem im IR deutlich unterscheiden. IR: (XVIIIa), 3610 (OH) und 1623 cm^{-1} (C=C). (XVIIIb), 3610 (OH) und 1628 cm^{-1} (C=C).

Hydrierung von (XVIIIa und b): 2-Ferrocenyl-3-phenyl-1-propanol (XII)

Katalytische Hydrierung beider Allylalkohole (XVIIIa und b) (10% Pd/C, Essigester) ergab nach Reinigung durch präparative DC (Benzol-Äthanol, 30:1) den gesättigten Alkohol als gelbes, bei $110\text{--}120^\circ$ (0.001 mm) destillierendes Öl. Die aus

(XVIII) (a) und (b) erhaltenen Produkte waren sowohl untereinander, als auch mit der durch Hydrierung von (VIII) entstandenen Verbindung (siehe oben) völlig identisch (IR, DC). IR (in CCl_4): zwei scharfe OH-Banden bei 3540 und 3600 cm^{-1} und eine breite bei 3520 cm^{-1} .

N-Methyl-ferrocenylacetanilid (XX)

4.9 g (0.02 Mol) Ferrocenylelessigsäure¹⁷ wurden in 100 ml abs. Benzol mit 2.7 g (0.02 Mol) PCl_3 2 Stdn. bei 50–70° gerührt. Dabei geht die Säure in Lösung. Es wurde gekühlt, die Benzollösung dekantiert und im Vak. abgedampft: 5.1 g (prakt. quant. Ausb.) *Ferrocenylelessigsäurechlorid* vom Schmp. 41–44°. Zu 5.0 g (0.019 Mol) dieses Säurechlorides in 20 ml Benzol wurden 5.0 g (0.047 Mol) *N*-Methylanilin in 10 ml Benzol getropft. Dabei fiel unter Erwärmung rasch das Hydrochlorid aus. Nach 30 Min haben wir mit Äther verdünnt, in Wasser gegossen, mit Äther extrahiert, mit Wasser, 1*N* HCl und NaHCO_3 -Lösung gewaschen, über CaCl_2 getrocknet und abgedampft. Ausb. 6.0 g (96% d.Th.) rasch kristallisierendes Öl. Schmp. 87–88° (Petroläther). (Gef.: C, 68.29; H, 5.79; N, 4.56. $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{FeNO}$ ber.: C, 68.49; H, 5.75; N, 4.20%.)

Ferrocenylacetaldehyd (XXI)*

Die Lösung von 1.0 g (3.0 mMol) (XX) in 20 ml abs. THF wurde während 15 Min unter Rühren bei 0° portionenweise mit 0.12 g (3.2 mMol) LiAlH_4 versetzt. Nach 30 Min Rühren bei 0° wurde mit Äther verdünnt, mit wässr. Weinsäurelösung zersetzt, die Ätherschicht mit Wasser gewaschen, kurz getrocknet (CaCl_2) und dann bei tiefer Temp. im Vak. abgedampft. Zur Isolierung von (XXI) als *Semicarbazon* wurde der rohe Rückstand sofort in Methanol gelöst, mit einer warmen Lösung von 0.5 g Semicarbazid-hydrochlorid und 0.5 g Na-Acetat in wenig Wasser versetzt und 15 Min am Wasserbad erhitzt. Im Eisschrank kristallisierte das Semicarbazon; es wurde abgesaugt, mit Äther gewaschen und bei 1 mm und 80° getrocknet. Ausb. 0.28 g (33% d.Th.) Schmp. 187–188° (Methanol). (Gef.: C, 54.40; H, 5.13; N, 14.93. $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{FeN}_3\text{O}$ ber.: C, 54.77; H, 5.30; N, 14.74%.)

Der *freie Aldehyd* (XXI) konnte durch präparative DC (in Benzol) isoliert werden. Er stellt ein viskoses gelbes Öl dar, das wegen der geringen Stabilität jeweils sofort umgesetzt wurde. Schon bei der DC treten bei längeren Laufzeiten Veränderungen durch Kondensationsreaktionen auf der Platte ein. Bei Chromatographie an Al_2O_3 (Brockmann oder Woelm, sauer) oder Dest. bei 0.001 mm erhält man nur Gemische von Sekundärprodukten.

Umsetzung von (XXI) mit Na-Äthoxid — ohne oder mit Benz- bzw. Thiophen-aldehyd — lieferte dieselben Produkte wie (I) (DC!).

1,3-Diferrocenylpropen (XXIV)

(III) wurde mit einem geringen Überschuss von $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$ in THF-Äther wie bei (XIII) beschrieben reduziert. Reinigung durch präparative DC (Hexan) lieferte aus einer langsam wandernden Zone gelbe Kristalle vom Schmp. 120–122° (Petroläther). Ausb. etwa 50% d.Th. (Gef.: C, 67.40; H, 5.55. $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{Fe}_2$ ber.: C, 67.36; H, 5.41%.)

Auch nach längerem Erwärmen von (XXIV) in Na-Äthoxid-lösung unter Luft-

* Zur Methode vgl. Ref. 18.

zutritt konnte kein (III) nachgewiesen werden. Durch Kochen mit akt. MnO_2 in CH_2Cl_2 konnte das Propen (XXIV) jedoch glatt zum Keton (III) oxydiert werden.

1,3-Diphenylpropenon aus Phenylacetaldehyd

0.10 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CHO}$ wurden in 5 ml 1M- NaOC_2H_5 -Lösung 1 Stunde unter Luftzutritt gekocht. Nach Verdünnen mit Wasser wurde mit Äther extrahiert, über CaCl_2 getrocknet, abgedampft und der Rückstand durch präparative DC (Benzol) aufgetrennt. Neben vielen unter der UV-Lampe fluoreszierenden Zonen war eine fluoreszenzlöschende vorhanden, die den gleichen R_f -Wert wie das gesuchte (ebenfalls löschende) Chalkon besass. Daraus liessen sich 4 mg kristalline Substanz gewinnen, deren IR-Spektrum mit dem einer authentischen Probe völlig übereinstimmte.

DANK

Der Regierung der Vereinigten Staaten von Amerika haben wir für die grosszügige finanzielle Unterstützung unserer Arbeit, der Ethyl Corporation, Detroit, USA, für die Überlassung von Ferrocen bestens zu danken. Herrn Dr. G. SPITELLER, Org. Chem. Institut der Universität Wien, sind wir für die Aufnahme der Massenspektren zu grossem Dank verpflichtet. Die Mikroanalysen wurden von Herrn H. BIELER im Mikrolaboratorium unseres Institutes ausgeführt.

ZUSAMMENFASSUNG

Ferrocenyl-chlormethyl-carbinol (I) liefert mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ in Gegenwart von O_2 in sehr rascher Reaktion bis zu 50% 1,3-Diferrocenylpropenon (III). Dabei wird über das nicht fassbare Ferrocenyl-epoxid durch rasche Isomerisierung Ferrocenylacetaldehyd (XXI) gebildet, der als wesentlichstes Intermediärprodukt erkannt und auf unabhängigem Weg dargestellt wurde. Mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ und O_2 oder mit ArCHO gibt (XXI) dieselben Produkte wie (I). Die weitere Reaktionsfolge führt nach Aldolkondensation von (XXI) zu einem Hydroperoxid, das in (III) und Ameisensäure zerfällt. Letztere konnte als Ester gaschromatographisch nachgewiesen werden.

Einige für die Klärung des Reaktionsverlaufes wichtige Ferrocenyl-propenale, die z.B. durch Kondensation von (XXI) mit Benz- oder 2-Thiophenaldehyd entstehen und in *cis*- und *trans*-Form isolierbar sind, werden beschrieben.

Die UV-Maxima mehrerer ungesättigter Ferrocenyl-ketone und -aldehyde werden angegeben.

SUMMARY

Treatment of ferrocenyl chloromethyl carbinol (I) with $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ in the presence of O_2 gives in a fast reaction up to 50% of 1,3-diferrocenylpropenone (III). In a first step via the (not isolable) ferrocenyl epoxide by fast isomerization ferrocenylacetaldehyde (XXI) is formed. This important intermediate could be synthesized on an independent route. With $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ and O_2 or with ArCHO , (XXI) furnishes the same products as (I). After aldol condensation of (XXI) and subsequent oxidation to a hydroperoxide the latter is cleaved into (III) and formic acid, which could be detected (as ester) by gas chromatography.

Ferrocenylpropenals are described, which are obtained e.g. by condensation of

(XXI) with benz- or 2-thiophenealdehyde; they could be isolated as geometrical isomers and were of importance with regard to the elucidation of the reaction sequence (I) → (III).

The UV absorption maxima of several unsaturated ferrocenyl ketones and aldehydes are reported.

LITERATUR

- 1 K. SCHLÖGL, M. FRIED UND H. FALK, *Monatsh. Chem.*, 95 (1964) 576.
- 2 K. SCHLÖGL UND H. EGGER, *Monatsh. Chem.*, 94 (1963) 376.
- 3 J. BOICHARD, J. P. MONIN UND J. TIROUFLET, *Bull. Soc. Chim. France*, (1953) 851.
- 4 K. SCHLÖGL, H. PELOUSEK UND A. MOHAR, *Monatsh. Chem.*, 92 (1961) 533.
- 5 K. SCHLÖGL, *Monatsh. Chem.*, 88 (1957) 601.
- 6 K. SCHLÖGL, A. MOHAR UND M. PETERLIK, *Monatsh. Chem.*, 92 (1961) 921.
- 7 W. TREIBS UND K. KRUMBHOLZ, *Chem. Ber.*, 85 (1952) 1116.
- 8 G. M. WYMAN, *Chem. Rev.*, 55 (1955) 625; L. CROMBIE, *Quart. Rev. (London)*, 6 (1955) 101.
- 9 R. E. PARKER UND N. S. ISAACS, *Chem. Rev.*, 59 (1959) 737; S. WINSTEIN UND R. B. HENDERSON, in *Heterocyclic Compounds*, Vol. 1, Wiley, New York, 1950, S. 48.
- 10 J. L. E. ERICKSON UND G. N. GRAMMER, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 5466.
- 11 R. STOERMER UND CL. THIER, *Ber.*, 58 (1925) 2607.
- 12 A. BREUER UND TH. ZINCKE, *Ann. Chem.*, 198 (1879) 141; R. STOERMER UND F. FRICK, *Ber.*, 57 (1924) 23; L. CLAISEN, *Ber.*, 31 (1898) 1021.
- 13 Y. SPRINZAK, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 5449.
- 14 Vgl. z.B.: R. CRIEGEE in: HOUBEN-WEYL, *Methoden d. Org. Chem.*, Vol. 8, Thieme, Stuttgart, 4. Aufl., 1952, S. 64; E. P. KOHLER UND R. B. THOMPSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 59 (1937) 887.
- 15 J. RIGAUDY, *Compt. Rend.*, 228 (1949) 253; W. VON E. DOERING UND R. M. HAINES, *J. Am. Chem. Soc.*, 76 (1954) 482.
- 16 K. SCHLÖGL UND H. EGGER, *Ann. Chem.*, 676 (1964), im Druck.
- 17 D. LEDNIGER, J. K. LINDSAY UND C. R. HAUSER, *J. Org. Chem.*, 23 (1958) 653.
- 18 F. WEYGAND, G. EBERHARDT, H. LINDEN, F. SCHÄFER UND I. EIGEN, *Angew. Chem.*, 65 (1953) 525.