

Ein Dimer von Ferroceno[1,2]cyclohexen-1-on-3

A Dimer of
Ferroceno[1,2]cyclohexen-1-one-3

Henri Brunner^{a,*}, Manfred Muschiol^a,
Bernhard Nuber^b

^a Institut für Anorganische Chemie der
Universität Regensburg, D-93040 Regensburg

^b Anorganisch-Chemisches Institut der
Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270,
D-69120 Heidelberg

Z. Naturforsch. **49b**, 991–992 (1994);
eingegangen am 28. Januar 1994

Dimerization of Ferroceno[1,2]cyclohexen-1-one-3, X-Ray

A new by-product in the synthesis of ferroceno[1,2]cyclohexen-1-one-3 (**1**) is the dimer **2**, which has been characterized by an X-ray analysis. Molecular structure of **2**: Space group C2h/6, C2/c, (15). Unit cell (Å): $a = 42.54(3)$; $b = 10.062(6)$; $c = 22.04(1)$; monoclin; $Z = 8$.

Beim Versuch, das racemische Keton Ferroceno[1,2]cyclohexen-1-on-3 (**1**) mit (+)-1-Phenylethylhydrazin [1] in diastereomere Hydrazone zu überführen, beobachteten wir das Auftreten einer gelben Verbindung **2** in geringer Menge, die sich durch Chromatographie reinigen ließ. Da die Substanz Stickstoff-frei war, konnte es sich bei **2** nicht um das erwartete Hydrazon handeln. Das EI-Massenspektrum von **2** ergab den Molekülpeak bei $m/e = 508$, was dem Dimeren von **1** ($m/e = 254$, M^+) entspricht.

Da Verbindung **2** gut kristallisierte, gelang es, ihre Struktur durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse aufzuklären. Abb. 1 zeigt die Molekülstruktur von **2**^{**}.

Offensichtlich ist unter den Reaktionsbedingungen eine Öffnung des Sechsrings in **1** eingetreten. Ein elektrophiler Angriff der Acylgruppe am

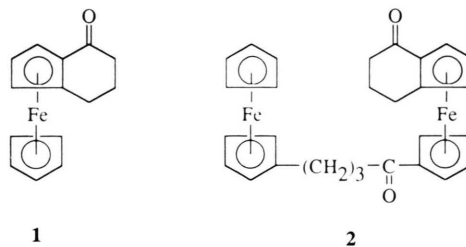


Abb. 1. Molekülstruktur von **2**. Raumgruppe: C2h/6, C2/c, (15). Elementarzelle (Å): $a = 42.54(3)$; $b = 10.062(6)$; $c = 22.04(1)$; monoklin; $Z = 8$.

Gegenring eines Nachbarmoleküls führt dann zur Bildung von **2**. Diese Reaktion kann auch mit den üblichen Friedel-Crafts-Katalysatoren erreicht werden. Kocht man **1** [2, 3] in Methylenchlorid eine Stunde mit einem dreifachen Überschuß an $AlCl_3$, so erhält man nach der Chromatographie die Verbindung **2** in 1–2% Ausbeute.

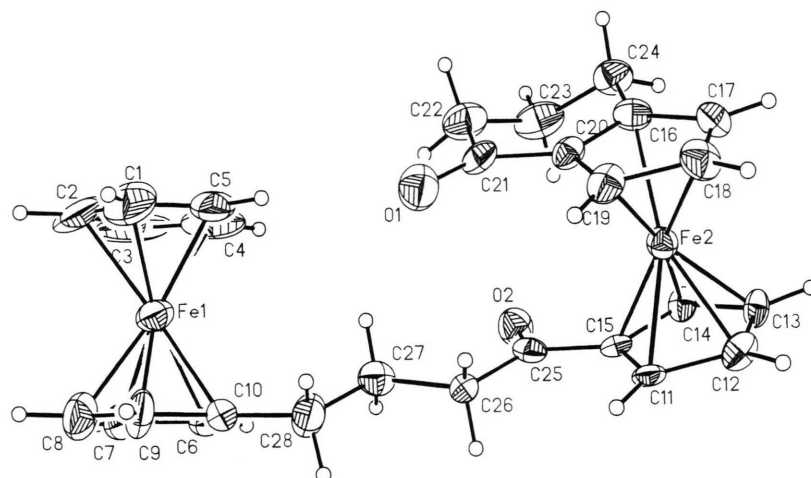
In besserer Ausbeute gelingt die Isolierung von **2**, wenn man der Synthese von **1** nach Schlögl [3] folgt und nicht nur die ersten Zonen, sondern auch die höheren Zonen der Chromatographie aufarbeitet. Diese Synthese geht aus von 4-Ferrocenylbuttersäure, die mit PCl_3 in das Säurechlorid überführt wird. Das Säurechlorid wird in CH_2Cl_2 mit $AlCl_3$ cyclisiert [3]. **2** läuft bei der Chromatographie an Kieselgel mit Toluol/Ether 20:1 als nächste Zone nach dem Hauptprodukt **1** und fällt in 16% Ausbeute an. Unter den Friedel-Crafts-Bedingungen der Synthese von **1** wird damit auch **2** in größerer Menge gebildet. Die in der Chromatographie auf die Zone von **2** folgende nächste Zone enthält eine gelbe Verbindung in 1% Ausbeute, die einen Massenpeak bei $m/e = 762$ ergibt und damit ein Trimer von **1** ist. Diese Verbindung dürfte aus **2** auf ähnliche Weise entstehen wie **2** aus **1**. Bei der Chromatographie treten auch Zonen mit Substanzen auf, deren Massenpeaks 14 Masseneinheiten höher sind als 508 bzw. 762. Die Struktur dieser Verbindungen ist bisher nicht geklärt.

Darstellung der Ketone **1** und **2**

Eine Suspension von 6,5 g (0,0238 mol) 4-Ferrocenylbuttersäure in 25 ml Toluol wird mit 25 ml PCl_3 versetzt und bei 20 °C gerührt (rote Lösung). Nach 3 h wird von der Phosphorsäure abgegossen, mit CH_2Cl_2 nachgewaschen und die Lösung einge-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Brunner.

** Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Informationen mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 58068, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.



engt. Der ölige Rückstand wird in 120 ml CH_2Cl_2 gelöst und innerhalb von 60 min unter Rühren zu einer auf 0°C gekühlten Suspension von 6,4 g (0,048 mol) AlCl_3 in 250 ml trockenem CH_2Cl_2 getropft (violette Reaktionsmischung). Es wird 1,5 h bei 20°C und dann 30 min bei 40°C gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt durch Abkühlen, Zersetzen mit Eis, Waschen der Methylenchlorid-Schicht mit Na_2CO_3 -Lösung (1 \times , orange) und mit Wasser (3 \times). Nach dem Trocknen der organischen Phase über Na_2SO_4 wird filtriert und eingengt. Das rote Öl wird in 5 ml Toluol gelöst und an SiO_2 chromatographiert. Die Zonen 1–3 (gelb, wenig) werden mit Toluol, die Zonen 4–6 mit Toluol/Ether 20:1 eluiert. Die 5. Zone (Hauptzone) enthält das Keton **1** (2,2 g, 35% Ausbeute) und die 6. Zone das Keton **2** (1,0 g, 16% Ausbeute). Mit reinem Ether

folgt Zone 7 mit dem Keton (ca. 50 mg), das den Molekülpeak bei $m/e = 762$ ergibt.

Nach Kristallisation von **2** aus Ether/Pentan 1:1 können Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse isoliert werden.

2: Fp.: $98\text{--}99^\circ\text{C}$. – IR (KBr): 1660 cm^{-1} . – ^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3 , *i*-TMS): $\delta = 1,85\text{--}2,75$ (m, 12H, CH_2); 4,06, 4,10 (AA'BB', 4H, CH); 4,12 (s, 5H, C_5H_5); 4,44, 4,74 (AA'BB', 4H, CH); 4,44 (m, 2H, CH); 4,79 (m, 1H, CH). – MS (EI, 70 eV) 508 M^+ (100), $443\text{ M}^+ - \text{C}_5\text{H}_5$ (51).

$\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{Fe}_2\text{O}_2$ (508,23)

Ber. C 66,14 H 5,51%,

Gef. C 66,22 H 5,48%.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für Unterstützung dieser Arbeit.

- [1] H. Brunner, T. Scheck, Chem. Ber. **125**, 701 (1992).
 [2] K. L. Rinehart, R. J. Curby, D. H. Gustavson, K. G. Harrison, R. E. Bozak, D. E. Bublitz, J. Am. Chem. Soc. **84**, 3263 (1962).

- [3] K. Schlögl, M. Fried, H. Falk, Monatsh. Chem. **95**, 576 (1964).