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

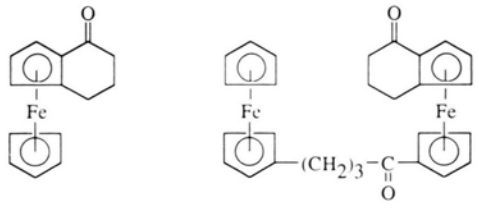
Dimerization of Ferroceno[1,2]cyclohexen-1-one-3, X-Ray

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 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.



1 **2**

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.

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.

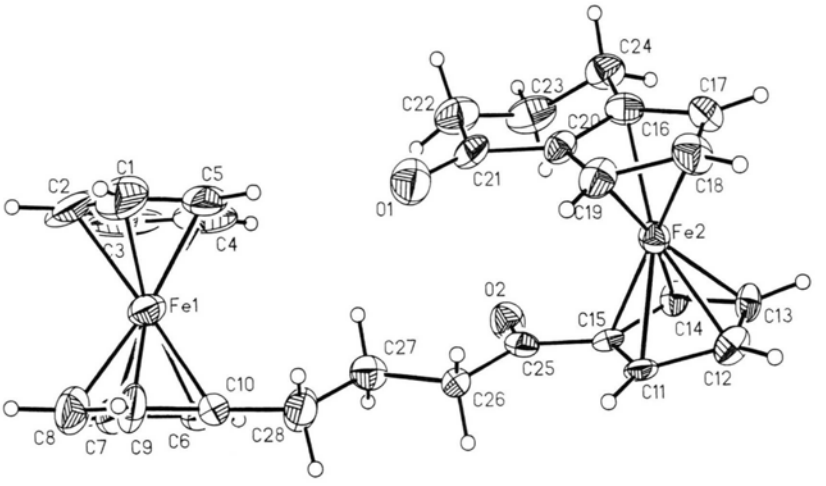
0932–0776/94/0700–0991 $06.00 © 1994 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung. All rights reserved.

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.



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×, orange) und mit Wasser (3×). Nach dem Trocknen der organischen Phase über Na_2SO_4 wird filtriert und eingeengt. 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.: 98–99 °C. – IR (KBr): 1660 cm^{-1}. – ^{1}H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$, *i*-TMS): δ = 1,85–2,75 (m, 12 H, CH_2); 4,06, 4,10 (AA′BB′, 4 H, CH); 4,12 (s, 5 H, C_5H_5); 4,44, 4,74 (AA′BB′, 4 H, CH); 4,44 (m, 2 H, CH); 4,79 (m, 1 H, CH). – MS (EI, 70 eV) 508 M^+ (100), 443 $M^+-C_5H_5$ (51).

$C_{28}H_{30}Fe_2O_2$ (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).