

Inhaltsverzeichnis

(Table of Contents see page III)

	Seite		Seite
Allgemeine Literatur	1	Weitere Verbindungen mit einer alkoholischen OH-Gruppe	72
5.1.3 Mit O-haltigen Substituen- ten	2	Verbindungen mit zwei alkoholi- schen OH-Gruppen	86
5.1.3.1 Alkohole und Phenole	3	Phenole	91
Allgemeines	3	5.1.3.2 Carbonsäureester vom Typ fc-A-OOC-R	93
Die Verbindung fc-OH	5	Carbonsäureferrocenylester vom Typ fc-OOC-R	93
Alkohole vom Typ fc-CRR'-OH	5	Carbonsäureester vom Typ fc-CRR'-OOC-R''	95
Allgemeines	6	Weitere Carbonsäureester	103
Die Verbindung fc-CH ₂ -OH	11	5.1.3.3 Äther, Halbacetale und Acetale	107
Bildung und Darstellung	11	Ferrocenyläther vom Typ fc-O-R	107
Eigenschaften. Löslichkeit	14	Äther vom Typ fc-CH ₂ -O-R	111
Elektrochemisches Verhalten	16	Weitere Äther vom Typ fc-CR'R''-O-R	116
Chemisches Verhalten	17	p-Ferrocenylphenyläther vom Typ p-fc-C ₆ H ₄ -O-R	124
Katalyse und Verwendung	23	Weitere Äther	129
Die Verbindung fc-CHOH-CH ₃	23	5.1.3.4 Aldehyde	140
Bildung und Darstellung	23	Die Verbindung fc-CHO	140
Eigenschaften. Löslichkeit	25	Bildung und Darstellung	140
Elektrochemisches Verhalten	27	Eigenschaften. Löslichkeit	143
Chemisches Verhalten	28	Elektrochemisches Verhalten	146
Optisch aktive Formen	33	Chemisches Verhalten	147
Die Verbindung fc-CHOH-CH ₂ -C ₆ H ₅	34	Oxidation und Reduktion	148
Die Verbindung fc-CHOH-C ₆ H ₅	35	Zersetzungsreaktionen. Sub- stitutionsreaktionen an den Cyclopentadienylringen	149
Bildung und Darstellung	35	Basizität	151
Eigenschaften. Löslichkeit	36	Additionsreaktionen mit metall- organischen Verbindungen	152
Elektrochemisches Verhalten	38	Olefinierungsreaktionen	156
Chemisches Verhalten	38	Kondensationsreaktionen mit Aminogruppen	165
Optisch aktive Formen	41	Weitere Reaktionen	168
Weitere Alkohole vom Typ fc-CHOH-R	41	Analyse. Trennmethode	171
Die Verbindung fc-C(CH ₃) ₂ -OH	52	Verwendung	171
Die Verbindung fc-C(C ₆ H ₅) ₂ -OH	54		
Weitere Alkohole vom Typ fc-CR ₂ -OH	56		
Weitere Alkohole vom Typ fc-CRR'-OH	57		
1-Ferrocenylcycloalkanole	67		
Ferroceniumverbindungen vom Typ [fc-CRR'-OH] ⁺	70		
Weitere Verbindungen mit alkoholi- schen OH-Gruppen	70		
Die Verbindung fc-CH ₂ -CH ₂ -OH	70		

	Seite		Seite
Der Piperidinkomplex		Ketone $fc-CO-R$ mit	
2 $fc-CHO \cdot NC_5H_{11}$	172	$R = \text{Halogenalkyl}$	241
Das Salz $[fc-CHO]HSO_4$	172	Ketone $fc-CO-R$ mit $R = \text{Alkenyl,}$	
Weitere Aldehyde	172	$\text{Halogenalkenyl oder Alkynyl}$..	247
5.1.3.5 Ketone vom Typ $fc-CO-R$	181	Die Verbindung $fc-CO-CH_2-C_6H_5$..	252
Bildung und Darstellung	181	Die Verbindungen cis- und trans-	
Eigenschaften	182	$fc-CO-CH=CH-C_6H_5$	254
Elektrochemisches Verhalten	184	Weitere Ketone $fc-CO-A-R$ mit $A =$	
Chemisches Verhalten	184	$\text{Kohlenwasserstoffbrücke und}$	
Verwendung	192	$R = \text{Aryl}$	260
Die Verbindung $fc-CO-CH_3$	193	Die Verbindung $fc-CO-C_6H_5$	268
Bildung und Darstellung	193	Bildung und Darstellung	268
Eigenschaften. Löslichkeit	196	Eigenschaften. Löslichkeit	271
Elektrochemisches Verhalten	204	Elektrochemisches Verhalten	274
Chemisches Verhalten	205	Chemisches Verhalten	275
Oxidation	205	Oxidation	275
Reduktion	206	Reduktion	275
Zersetzungsreaktionen	208	Zersetzungsreaktionen. Sub-	
Substitutionsreaktionen an		stitutionsreaktionen an den	
den Cyclopentadienylringen ..	210	Cyclopentadienylringen	278
Basizität und Komplexbildung ..	212	Basizität	279
Additionsreaktionen metall-		Additionsreaktionen metall-	
organischer Verbindungen ..	215	organischer Verbindungen ..	280
Carbonyl-Olefinierung	219	Weitere Reaktionen	283
Kondensationsreaktionen mit		Chromatographie	284
Aminogruppen	220	Verwendung	285
Crotonisierung durch Aldehyde ..	222	Weitere Ketone $fc-CO-R$ mit	
Esterkondensation	224	$R = \text{Aryl oder Halogenaryl}$	285
Weitere Reaktionen	224	Ketone $fc-CO-R$ mit	
Chromatographie und Trennung ..	230	Isocyclen in R	288
Katalyse und Verwendung	230	Ketone $fc-CO-R$ mit $OH,$	
Die Verbindung $fc-CO-C_2H_5$	232	Alkoxy oder Acyloxy in R	292
Weitere Ketone $fc-CO-R$ mit		Von den Ketonen $fc-CO-R$ ab-	
$R = n\text{-Alkyl}$	235	geleitete Ionen und Radikale	300
Ketone $fc-CO-R$ mit			
$R = \text{Isoalkyl}$	237		

Table of Contents
(Inhaltsverzeichnis s.S. I)

	Page		Page
General Literature	1	Compounds with Two Alcoholic OH Groups	86
5.1.3 With O-containing Sub- stituents	2	Phenols	91
5.1.3.1 Alcohols and Phenols	3	5.1.3.2 Carboxylic Acid Esters of the fc-A-OOC-R Type	93
General	3	Ferrocenyl Carboxylates of the fc-OOC-R Type	93
The fc-OH Compound	5	Carboxylic Acid Esters of the fc-CRR'-OOC-R'' Type	95
Alcohols of the fc-CRR'-OH Type	5	Other Carboxylic Acid Esters	103
General	6	5.1.3.3 Ethers, Semiacetals, and Acetals	107
The fc-CH ₂ -OH Compound	11	Ferrocenyl Ethers of the fc-O-R Type	107
Formation. Preparation	11	Ethers of the fc-CH ₂ -O-R Type	111
Properties. Solubility	14	Other Ethers of the fc-CR'R''-O-R Type	116
Electrochemical Behavior	16	p-Ferrocenyl Phenyl Ethers of the p-fc-C ₆ H ₄ -O-R Type	124
Chemical Reactions	17	Other Ethers	129
Catalysis and Uses	23	5.1.3.4 Aldehydes	140
The fc-CHOH-CH ₃ Compound	23	The fc-CHO Compound	140
Formation. Preparation	23	Formation. Preparation	140
Properties. Solubility	25	Properties. Solubility	143
Electrochemical Behavior	27	Electrochemical Behavior	146
Chemical Reactions	28	Chemical Reactions	147
Optically Active Forms	33	Oxidation and Reduction	148
The fc-CHOH-CH ₂ -C ₆ H ₅ Compound	34	Decomposition Reactions. Sub- stitution Reactions in the Cyclopentadienyl Rings	149
The fc-CHOH-C ₆ H ₅ Compound	35	Basicity	151
Formation. Preparation	35	Addition Reactions with Organometallic Compounds	152
Properties. Solubility	36	Olefination Reactions	156
Electrochemical Behavior	38	Condensation Reactions with Amino Groups	165
Chemical Reactions	38	Other Reactions	168
Optically Active Forms	41	Analysis. Separation Methods	171
Other Alcohols of the fc-CHOH-R Type	41	Uses	171
The fc(CH ₃) ₂ -OH Compound	52	The Piperidine Complex 2 fc-CHO·NC ₅ H ₁₁	172
The fc-C(C ₆ H ₅) ₂ -OH Compound	54	The [fc-CHO]HSO ₄ Salt	172
Other Alcohols of the fc-CR ₂ -OH Type	56	Other Aldehydes	172
Other Alcohols of the fc-CRR'-OH Type	57		
1-Ferrocenylcycloalkanoles	67		
Ferrocenium Compounds of the [fc-CRR'-OH] ⁺ Type	70		
Other Compounds with Alcoholic OH Groups	70		
The fc-CH ₂ -CH ₂ -OH Compound	70		
Other Compounds with One Alcoholic OH Group	70		

	Page		Page
5.1.3.5 Ketones of the $fc-CO-R$ Type	181	$fc-CO-R$ Ketones with	
Formation, Preparation	181	$R=$ Halogenoalkyl	241
Properties	182	$fc-CO-R$ Ketones with $R=$ Alkenyl, Halogenoalkenyl, or Alkynyl	247
Electrochemical Behavior	184	The $fc-CO-CH_2-C_6H_5$ Compound	252
Chemical Reactions	184	The cis- and trans- $fc-CO-CH=CH-C_6H_5$ Compounds	254
Uses	192	Other $fc-CO-A-R$ Ketones with	
The $fc-CO-CH_3$ Compound	193	$A=$ Hydrocarbon Bridges and $R=$ Aryl	260
Formation, Preparation	193	The $fc-CO-C_6H_5$ Compound	268
Properties, Solubility	196	Formation, Preparation	268
Electrochemical Behavior	204	Properties, Solubility	271
Chemical Reactions	205	Electrochemical Behavior	274
Oxidation	205	Chemical Reactions	275
Reduction	206	Oxidation	275
Decomposition Reactions	208	Reduction	275
Substitution Reactions in the Cyclopentadienyl Rings	210	Decomposition Reactions, Substitution Reactions in the Cyclopentadienyl Rings	278
Basicity and Complex Formation	212	Basicity	279
Addition Reactions of Organo- metallic Compounds	215	Addition Reactions of Organometallic Compounds	280
Olefination of the Carbonyl Group	219	Other Reactions	283
Condensation Reactions with Amino Groups	220	Chromatography	284
Crotonization by Aldehydes	222	Uses	285
Ester Condensation	224	Other $fc-CO-R$ Ketones with	
Other Reactions	224	$R=$ Aryl or Halogenoaryl	285
Chromatography and Separation	230	$fc-CO-R$ Ketones with Isocycles in R	288
Catalysis and Uses	230	$fc-CO-R$ Ketones with OH, Alkoxy or Acyloxy in R	292
The $fc-CO-C_2H_5$ Compound	232	Ions and Radicals Derived from $fc-CO-R$ Ketones	300
Other $fc-CO-R$ Ketones with $R=n$ -Alkyl	235		
$fc-CO-R$ Ketones with $R=$ Isoalkyl	237		

Ferrocen 2

(Einkernige monosubstituierte Ferrocenderivate mit O-haltigen Substituenten,
Teil 1: Alkohole und Phenole, Carbonsäureester vom Typ fc-A-OOC-R, Äther,
Aldehyde und Ketone vom Typ fc-CO-R)

Allgemeine Literatur:

General
Literature

(Ergänzung zu Kapitel 1.1 in „Ferrocen“ 1, S. 2/5)

Jährliche Fortschrittsberichte erscheinen weiterhin in
J. Organometal. Chem. unter dem Titel „Ferrocene“ und in
Organometal. Chem. unter verschiedenen Titeln.

U.S.-Patente werden ausführlich referiert in
J.C. Johnson, Metallocene Technology, Park Ridge-London 1973.

Ausführliche Übersichtsarbeiten:

K. Bauer, G. Haller, Iron Compounds, in: M. Dub, Organometallic Compounds, Bd. 1,
Compounds of Transition Metals, First Supplement, Berlin-Heidelberg-New York
1975, S. 337/743, 389/645.

E.G. Perevalova, T.V. Nikitiná, Bis- π -Tsiklopentadienilnye Soedineniya Perekhodnykh Metallov, in: A.N. Nesmeyanov, K.A. Kocheshkov, Metody Elementoorganicheskoy Khimii Tipy Metalloorganicheskikh Soedinenii Perekhodnykh Metallov, Bd. 2, Moskau 1975, S. 687/733.

K. Schlögl, H. Falk, Ferrocene, in: F. Korte, K. Niedenzu, H. Zimmer, Methodicum Chemicum, Bd. 8, Stuttgart 1974, S. 433/56.

Weitere allgemeine Literatur:

Š. Toma, Některé aspekty chemie organokovových zlúčenin prechodných kovov 25 rokov po objevení ferrocénu, Some Aspects of the Chemistry of Organometallic Compounds of Transition Metals 25 Years after the Discovery of Ferrocene, Chem. Listy 71 [1977] 478/510, 478/83.

G.R. Knox, W.E. Watts, π -Cyclopentadienyl Complexes, MTP Int. Rev. Sci. Inorg. Chem. Ser. Two 6 [1975] 219/85; C.A. 86 [1977] Nr. 21513.

D. Nicholls, Iron, in: A.F. Trotman-Dickenson u.a., Comprehensive Inorganic Chemistry, Bd. 3, Oxford 1973, S. 971/1051, 1012/7.

B.L. Shaw, N.I. Tucker, Organotransition Metal Compounds and Related Aspects of Homogeneous Catalysis, in: A.F. Trotman-Dickenson u.a., Comprehensive Inorganic Chemistry, Bd. 4, Oxford 1973, S. 781/994, 950/70.

Spezielle Probleme:

L.I. Denisovich, S.P. Gubin, Electrochemistry of π -Complexes and Organometallic Compounds of Transition Metals, Usp. Khim. 46 [1977] 50/82.

- A. Trautwein, R. Reschke, I. Dézsi, F.E. Harris, Spectroscopic Investigations of Ferrocene and Related Derivatives, *J. Phys. [Paris]* **37** [1976] Suppl. Nr.12, S. C6-463/C6-470.
- D.M. Allen, The Photochemistry of Organometallics with Applications to Imaging Systems, *J. Photogr. Sci.* **24** [1976] 61/7; *C.A.* **85** [1976] Nr.184 768.
- H. Asai, Industrial Uses of Dicyclopentadienylmetal Complexes, *Sekiyu To Tekiyu Kagaku* **19** Nr.11 [1975] 88/91 nach *C.A.* **85** [1976] Nr. 5 709.
- M.L. Good, J. Buttone, D. Foyt, Mössbauer Spectroscopy of Metal Sandwich Compounds, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **239** [1974] 193/207.
- A.N. Nesmeyanov, N.S. Kochetkova, Principal Practical Applications of Ferrocene and Its Derivatives, *Usp. Khim.* **43** [1974] 1513/23; *Russ. Chem. Rev.* **43** [1974] 710/5.
- R. Prins, Chemische Bindung in Sandwichverbindungen, *Chem. Weekblad* **70** [1974] Nr. 13, S. 11/2.
- G.B. Shul'pin, M.I. Rybinskaya, Ferrocenophanes, *Usp. Khim.* **43** [1974] 1524/53; *Russ. Chem. Rev.* **43** [1974] 716/32.
- D.W. Slocum, D.I. Sugarman, Directed Metalation, *Advan. Chem. Ser.* **130** [1974] 222, 47, 224/6, 235/8, 241.
- H.-J. Lorkowski, Ferrocene Polymers, *Vysokomol. Soedin. A* **15** [1973] 314/26; *Polymer Sci. [USSR]* **15** [1973] 358/73.
- J.H. Peet, B.W. Rockett, 1,2-Disubstituted Ferrocenes, *Rev. Pure Appl. Chem.* **22** [1972] 145/61.
- F.D. Popp, E.B. Moynahan, Heterocyclic Ferrocenes, *Advan. Heterocycl. Chem.* **13** [1971] 1/44.

With O-containing Substituents

5.1.3 Mit O-haltigen Substituenten

Abschnitt 5.1.3 umfaßt die Bände „Ferrocen“ 2 und „Ferrocen“ 3.

Die Unterteilung dieses Abschnitts wird bestimmt durch die Art der O-haltigen Gruppen. Bei gleichzeitigem Vorliegen mehrerer O-haltiger Gruppen gilt – wie üblich – das „Prinzip der letzten Stelle“. Diesem Prinzip entsprechend werden im vorliegenden Abschnitt auch keine Verbindungen fc-R (fc bedeutet, wie in „Ferrocen“ 1, stets $C_5H_5FeC_5H_4$) beschrieben, die außer C, H, Halogenen und O noch weitere Elemente im Substituenten R enthalten.

Da sich das dem Perchlorylbenzol entsprechende Perchlorylferrocen **fc-ClO₃** nicht darstellen läßt [1], werden in 5.1.3 außer fc-OH (s. Kapitel 5.1.3.1.2) nur Verbindungen fc-R mit C-haltigem R beschrieben.

Der vorliegende Band enthält folgende Kapitel:

- 5.1.3.1 Alkohole und Phenole
- 5.1.3.2 Carbonsäureester vom Typ fc-A-OOC-R
- 5.1.3.3 Äther
- 5.1.3.4 Aldehyde
- 5.1.3.5 Ketone vom Typ fc-CO-R

In „Ferrocen“ 3 folgen die Kapitel:

- 5.1.3.6 Weitere Ketone und Ketene
- 5.1.3.7 Carbonsäuren
- 5.1.3.8 Carbonsäureester vom Typ fc-A-COO-R
- 5.1.3.9 Carbonsäurechloride
- 5.1.3.10 O-Heterocyclen

Literatur:

[1] F.L. Hedberg, H. Rosenberg (J. Organometal. Chem. **28** [1971] C14/C16).

5.1.3.1 Alkohole und Phenole

*Alcohols
and
Phenols*

Protonierungsprodukte $[\text{fc-COH-R}]^+$ von Acylferrocenen fc-CO-R werden bei diesen behandelt, s. Abschnitt 5.1.3.5.

Die Carben-Komplexe $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{fc-C(O)M}(\text{CO})_5]$ mit $\text{M} = \text{Cr}$ und W enthalten formal das Carbenalkoholat-Anion fc-C-O^- als Anion. Näheres s. in Abschnitt 5.1.1.8.1 in „Ferrocen“ 1.

Das Kapitel ist unterteilt in:

5.1.3.1.1 Allgemeines

5.1.3.1.2 Die Verbindung fc-OH 5.1.3.1.3 Alkohole vom Typ $\text{fc-CRR}'\text{-OH}$

5.1.3.1.4 Weitere Verbindungen mit alkoholischen OH-Gruppen

5.1.3.1.5 Phenole

5.1.3.1.1 Allgemeines

General

Von besonderer Bedeutung sind die leicht darstellbaren Alkohole vom Typ $\text{fc-CRR}'\text{-OH}$ (s. Abschnitt 5.1.3.1.3), die in starken Säuren vollständig nach $\text{fc-CRR}'\text{-OH} + \text{H}^+ \rightleftharpoons [\text{fc-CRR}']^+ + \text{H}_2\text{O}$ unter Bildung von α -Ferrocenylcarbonium-Ionen (s. Abschnitt 5.1.1.9.1 in „Ferrocen“ 1) dissoziieren. Verbindungen, deren OH-Gruppe weiter vom fc-Kern entfernt ist, sind schwächere Basen (s. Abschnitt 5.1.3.1.4).

In den Massenspektren von $\text{fc-CRR}'\text{-OH}$ ($\text{R}, \text{R}' = \text{H}, \text{Alkyl}, \text{Aryl}$) und $\text{fc-(CH}_2)_n\text{-OH}$ ($n = 2$ bis 4) gibt das Molekel-Ion das intensivste Signal, bei $\text{fc-CH}_2\text{-OH}$ dagegen hat $[\text{C}_5\text{H}_5\text{FeOH}]^+$ eine höhere Intensität. Alle Verbindungen werden dabei leicht dehydratisiert, $\text{fc-CRR}'\text{-OH}$ mit R und/oder $\text{R} = \text{CH}_3$ teilweise schon bei Ionenquellentemperaturen $< 70^\circ\text{C}$ [5]. Zu den ungewöhnlichen Dehydratationsmechanismen von $\text{fc-CH}_2\text{-OH}$ und fc-CHOH-CH_3 s. Abschnitt 5.1.3.1.3.2.4 und 5.1.3.1.3.3.4.

Intramolekulare H-Brückenbindungen

Ferrocenylalkanoole I ($\text{A} = \text{-(CH}_2)_n\text{-}, \text{-CRR}'\text{-}$ oder ähnliche Gruppe) besitzen je nach n , R , R' und Lösungsmittel bis zu drei IR-aktive OH-Banden [1, 2, 3, 6, 7]. Auf Grund der basischen Eigenschaften der Ferrocen-Gruppe (s. Abschnitt 2.5.3 in „Ferrocen“ 1) lassen sich diese Banden durch folgende Bindungstypen erklären:

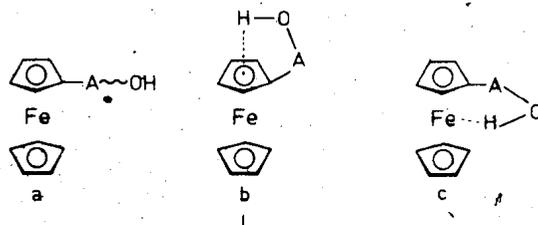
Ia: „freies“ OH (die Energiedifferenz der verschiedenen Konformationen ist gering),

Ib: an das π -System des substituierten Cyclopentadienylringes koordiniertes OH,

Ic: an das Fe-Atom koordiniertes OH.

Nach Ware, Traylor [4] läßt sich Ic auch durch Koordination des OH an den unsubstituierten Cyclopentadienylring erklären.

In Benzol und Cyclohexan beobachtet man stets nur eine Bande; sie wird dem Bindungstyp Ic zugeschrieben. In CCl_4 treten auch die anderen Banden auf, vermutlich



weil ein Teil der Fe-Atome durch charge-transfer-Komplexe mit dem Lösungsmittel blockiert ist [4]:

Verbindungen vom Typ $fc-(CH_2)_n-OH$. Die OH-Frequenzen nehmen in der Reihenfolge $Ia > Ib > Ic$ ab [6]. Messungen in CCl_4 werden wie folgt interpretiert: Bei $n=1$ beobachtet man zwei intensive Banden, die Ib und Ic [2, 6] oder Ia und Ic [7] zugeordnet werden. Nach [6] tritt Ia als Schulter von Ib auf. – Bei $n=2$ geben Ia, Ib und Ic intensive Banden [2, 6, 7], eine vierte OH-Bande mit geringeren Frequenzen als Ic wird durch intermolekulare Wechselwirkungen erklärt [7]. – Bei $n=3$ treten zwei [2, 6] oder drei [9] Banden auf; sie werden Ia und Ib [2], Ia und Ic mit einer Schulter von Ib [6] bzw. Ia, Ib und Ic [9] zugeordnet. – Bei $n=4$ beobachtet man kein Ib, Ic tritt als Schulter von Ia auf [6]. – Baker, Bublitz [6] berechnen aus der Temperaturabhängigkeit der IR-Spektren folgende Enthalpiedifferenzen ΔH in kcal/mol (± 0.05 kcal/mol) von Ib und Ic gegenüber Ia (Zuordnung der Banden nach [6]):

$fc-(CH_2)_n-OH$ mit:	$n=1$	$n=2$	$n=3$
ΔH für Ib gegenüber Ia:	sehr gering	-0.94	≈ 0
ΔH für Ic gegenüber Ia:	-0.61	-0.86	≈ 0

Verbindungen vom Typ $fc-CRR'-OH$ mit R und/oder $R' \neq H$. Die beiden in CCl_4 beobachteten IR-aktiven OH-Banden werden den Strukturtypen Ia und Ic zugeordnet, Ib ist sterisch behindert [6, 7, 8]; ältere Zuordnungen zu Ia und Ib s. [1] bzw. Ib und Ic s. [2]. Größere Gruppen R und R' erhöhen geringfügig die Frequenz und vermindern stark die Intensität von Ia [6, 7, 8]. Bei $R=H$, $R'=CH_2C_6H_5$ oder Cyclohexyl [7], bei $R=C_6H_5$, $R'=CH_2C_6H_5$ [7], bei $R=R'=CH_3$ [8] sowie bei $R=C(CH_3)_3$, $R'=CH_3$, C_2H_5 , $CH(CH_3)_2$ oder $CH_2C(CH_3)_3$ [8] ist Ia unmeßbar schwach. – Nesmeyanov u.a. [7] beobachten an $fc-CHOH-C_6H_5$ eine dritte OH-Bande zwischen Ia und Ic und erklären sie durch Wechselwirkung mit dem π -Elektronensystem von C_6H_5 . – Baker, Bublitz [6] berechnen aus der Temperaturabhängigkeit des IR-Spektrums folgende Enthalpiedifferenzen ΔH in kcal/mol (± 0.05 kcal/mol) von Ic gegenüber Ia:

R...	H	H	H	H	H	H	CH_3
R'...	CH_3	$C(CH_3)_3$	cyclo- C_3H_5	cyclo- C_4H_7	cyclo- C_5H_9	C_6H_5	CH_3
ΔH	-0.98	-1.50	-0.86	-1.19	-1.63	-0.72	-1.36

Verbindungen vom Typ $o-fc-(CH_2)_n-C_6H_4-OH$ ($n=0$ oder 1) zeigen die OH-Banden Ib und Ic, ihre Temperaturabhängigkeit ergibt die Enthalpiedifferenzen (in kcal/mol gegenüber Ia) $\Delta H(Ib) = -0.26$, $\Delta H(Ic) = -1.33$ bei $n=0$ und $\Delta H(Ib) = +0.24$, $\Delta H(Ic) = -0.66$ bei $n=1$ [6].

Literatur

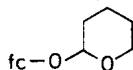
- [1] D.S. Trifan, J.L. Weinmann, L.P. Kuhn (J. Am. Chem. Soc. **79** [1957] 6566/7). – [2] D.S. Trifan, R. Bacskai (J. Am. Chem. Soc. **82** [1960] 5010/1; AD 248 980 [1960]). – [3] E.A. Hill, J.H. Richards (J. Am. Chem. Soc. **83** [1961] 4216/21). – [4] J.C. Ware, T.G. Traylor (Tetrahedron Letters **1965** 1295/302; AD 624 364 [1965]). – [5] H. Egger (Monatsh. Chem. **97** [1966] 602/18). – [6] A.W. Baker, D.E. Bublitz (Spectrochim. Acta **22** [1966] 1787/99). – [7] A.N. Nesmeyanov, M.D. Reshetova, E.G. Perevalova (Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim. **1969** 1939/44; Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci. **1969** 1795/9). – [8] F.H. Hon, T.T. Tidwell (J. Org. Chem. **37** [1972] 1782/6). – [9] A. Ratajczak, H. Zyzik (Roczniki Chem. **49** [1975] 945/51; C.A. **83** [1975] Nr. 114 607).

5.1.3.1.2 Die Verbindung fc-OH*The Compound
fc-OH*

Allgemeine Literatur:

D.E. Bublitz, K.L. Rinehart, The Synthesis of Substituted Ferrocenes and Other π -Cyclopentadienyl-Transition Metal Compounds, *Org. Reactions* **17** [1969] 1/154, 57/8.

Zur Darstellung wird fc-B(OH)₂ in heißem H₂O mit Cu(OOCCH₃)₂·2H₂O behandelt. Das gebildete fc-OOC-CH₃ läßt sich durch Hydrolyse mit KOH in siedendem C₂H₅OH/H₂O mit 88% Ausbeute oder mit C₆H₅MgBr in (C₂H₅)₂O bei Zimmertemperatur mit 60 bis 66% Ausbeute in fc-OH umwandeln [1, 2, 3]. – Aus Benzoldiazoaminoferrocen fc-NH-N=N-C₆H₅ ⇌ fc-N=N-NH-C₆H₅ erzielt man beim Erwärmen mit konzentriertem H₂SO₄/(C₂H₅)₂O von –40 °C auf Zimmertemperatur 30% Ausbeute [5]. – fc-OH bildet sich auch beim Versuch der Claisen-Umlagerung von fc-O-CH₂-CH=CH₂ durch Erhitzen auf 215 bis 220 °C unter N₂ [3, 4] sowie aus I mit wäßrigem HCl bei Zimmertemperatur [6].



Die gelben Kristalle sind unter N₂ stabil und schmelzen bei 166 bis 170 °C [1, 2, 3]. An der Luft zersetzen sie sich bei Zimmertemperatur in wenigen Tagen und beim Erhitzen schnell [1, 2, 3]. Sie sind in Benzol (Korrektur einer Angabe in [2]) [3], CHCl₃ [1, 2], Alkoholen [1, 2, 3] und Äther [2, 3] löslich und zersetzen sich langsam in heißem Wasser [1].

Mit pK = 10.17 ± 0.10 bei 17 °C in H₂O/C₂H₅OH (95/5%) ist fc-OH eine etwas schwächere Säure als Phenol [3, 4]. – Die Schotten-Baumann-Benzoylierung mit C₆H₅COCl ergibt fc-OOC-C₆H₅ [1, 3, 4]. Unter ähnlichen Bedingungen bildet sich mit (CH₃O)₂SO₂ das fc-O-CH₃ [3] und mit ClCH₂COOH das fc-O-CH₂-COOH [3, 4]. Beim Erhitzen mit CH₂=CH-CH₂Br und K₂CO₃ in wasserfreiem (CH₃)₂CO entsteht fc-O-CH₂-CH=CH₂ [3, 4]. – Mit 2,3-Dihydropyran erhält man in Gegenwart von Säuren wie HCl den Äther I [6].

Literatur:

[1] A.N. Nesmeyanov, V.A. Sazonova, V.N. Drozd (Dokl. Akad. Nauk SSSR **129** [1959] 1060/3; Proc. Acad. Sci. USSR Chem. Sect. **129** [1959] 1113/6). – [2] A.N. Nesmeyanow, V.A. Sazonova, V.N. Drozd (Tetrahedron Letters **1959** Nr. 17, S. 13/5). – [3] A.N. Nesmeyanow, W.A. Sazonowa [Sazonova], W.N. Drozd (Chem. Ber. **93** [1960] 2717/29). – [4] A.N. Nesmeyanov, V.A. Sazonova, V.N. Drozd, L.A. Nikonova (Dokl. Akad. Nauk SSSR **133** [1960] 126/9; Proc. Acad. Sci. USSR Chem. Sect. **133** [1960] 751/4). – [5] A.N. Nesmeyanov, V.N. Drozd, V.A. Sazonova (Dokl. Akad. Nauk SSSR **150** [1963] 102/4; Dokl. Chem. Proc. Acad. Sci. USSR **150** [1963] 393/5).

[6] R. Epton, G. Marr, G.K. Rogers (J. Organometal. Chem. **110** [1976] C42/C44).

5.1.3.1.3 Alkohole vom Typ fc-CRR'-OH*Alcohols
of the
fc-CRR'-
OH Type*

Allgemeine Literatur:

M. Rosenblum, Chemistry of the Iron Group Metallocenes: Ferrocene, Ruthenocene, Osmocene, Tl. 1, New York-London-Sydney 1965, S. 129/37.

K. Plesske, Ringsubstitutionen und Folgereaktionen an Aromaten-Metall- π -Komplexen I, *Angew. Chem.* **74** [1962] 301/16, 306/7; Ring Substitutions and Secondary Reactions of Aromatic-Metal- π -Complexes, *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.* **1** [1962] 312/27.

General 5.1.3.1.3.1 Allgemeines

Alkohole vom Typ $fc-CRR'-OH$ spielen in der Ferrocenchemie eine große Rolle. Verbindungen mit $R \neq R'$ besitzen ein Asymmetriezentrum am α -ständigen C-Atom.

Darstellung

Die besten Synthesewege gehen von den leicht darstellbaren Acylferrocenen $fc-CO-R$ aus. Folgende Methoden sind allgemein anwendbar, spezielle Darstellungsmethoden s. bei den Einzelverbindungen:

Methode 1: Reduktion von $fc-CO-R$ zu $fc-CHR-OH$ durch

- a: $LiAlH_4$ in siedendem Äther mit fast quantitativen Ausbeuten [1]; in Gegenwart von Al-Halogeniden wird $fc-CHR-OH$ weiter zu $fc-CH_2-R$ reduziert, s.S. 7.
- b: $NaBH_4$ [4] oder KBH_4 [14] meist in alkoholischen Lösungen bei Zimmertemperatur.
- c: $Na[H_2Al(OCH_2CH_2OCH_3)_2]$ in wasserfreiem C_6H_6 bei 50 °C [51] oder in $C_6H_6/(C_2H_5)_2O$ [77].
- d: $(C_6H_5)_3SnH$ in Gegenwart von Radikalinitiatoren wie Azobis(isobutyronitril) bei 70 °C. Die Ausbeute hängt vom Molverhältnis der Reaktanten ab und beträgt bei der dreifachen Stannan-Menge 90 bis 100% [45, 61]. Auch bei der thermischen [45, 61] und photochemischen [53] Reaktion von $fc-CO-R$ mit R_3SnH ($R=C_6H_5$, $n-C_4H_9$) bildet sich unter anderem $fc-CHR-OH$.
- e: H_2 durch katalytische Hydrierung an Raney-Nickel bei 140 at (2000 psi) [7].

Methode 2: Umsetzung von $fc-CO-R$ mit metallorganischen Verbindungen MR' ($M=Li$ oder MgX) zu $fc-CRR'-OH$

- a: mit einem geringen Überschuß $R'MgX$ ($X=Br, J$) in siedendem Äther [3, 20]. Die Zusammensetzung des Reaktionsprodukts hängt stark vom Halogen X und den Aufarbeitungsbedingungen ab (s. Abschnitt 5.1.3.5.4), die besten Ergebnisse werden mit $R'MgBr$ [39, 50, 66] und bei chromatographischer Reinigung an neutralen Sorbentien [66] erzielt. Mit einem hohen Überschuß an $R'MgX$ entsteht vorwiegend $fc-CRR'_2$, s.S. 9.
- b: mit LiR' [9, 39, 77] lassen sich in Äther oder Pentan Ausbeuten von 45 bis 85% erzielen [73]. Durch überschüssiges LiR' wird die fc -Gruppe in 2-Stellung metalliert [9].

Methode 3: Aus $fc-Li$ und $R-CO-R'$ läßt sich in einigen Fällen $fc-CRR'-OH$ gewinnen, z.B. mit fc_2CO [18], $(C_6H_5)_2CO$ [19] oder $(CF_3)_2CO$ [30]. Aus äquimolaren Mengen $fc-Li$ und Arylaldehyden $R-CHO$ entsteht besonders in Gegenwart von überschüssigem LiC_4H_9-n vorwiegend $fc-CHR-OH$, während man mit überschüssigem $R-CHO$ hauptsächlich $fc-CO-R$ und wenig $fc-CHR-OH$ erhält [42].

Methode 4: Die Hydrolyse verschiedener Verbindungen des Typs $fc-CRR'-X$ ergibt $fc-CRR'-OH$; zur Darstellung von $fc-CH_2-OH$ aus $[fc-CH_2-N(CH_3)_3]J$ s. Abschnitt 5.1.3.1.3.2.1. Da bei der Reaktion die Konfiguration des α -ständigen C-Atoms erhalten bleibt, lassen sich auf diesem Wege die optischen Antipoden von $fc-CRR'-OH$ mit $R \neq R'$ darstellen, Näheres s. bei $fc-CHOH-CH_3$ in Abschnitt 5.1.3.1.3.3.1 und 5.1.3.1.3.3.5.

Darstellungsmethode 1 mißlingt mit schwächeren H-Donatoren wie $(C_6H_5)_3SiH$, $(C_6H_5)_3CH$ oder $(CH_3)_2CHOH$ [53], zur Reaktion mit Silanen R_3SiH s. jedoch S. 8. – Zur Darstellung von $fc-CROH-C \equiv C-R'$ aus $fc-CO-R$ und $NaC \equiv CR'$ analog Methode 2 s. Abschnitt 5.1.3.1.3.1.0. – Aus Ferrocen und Aldehyden oder Ketonen $R-CO-R'$ bildet sich gelegentlich durch thermische Reaktionen [67] oder unter Friedel-Crafts-Bedingungen [41, 67] $fc-CRR'-OH$; meist entstehen jedoch zweikernige oder polymere Kondensationsprodukte, s. Abschnitt 2.5.7.8 und 2.5.7.9. in „Ferrocen“ 1. – Aus Alkenylferrocen $fc-CR=CR'R''$ erhält man durch Hydroborierung und anschließende Oxidation mit alkalischem H_2O_2 ein Gemisch von $fc-CROH-CHR'R''$ und $fc-CHR-CR'R''-OH$, dessen Zusammensetzung stark von den sterischen und elektronischen Einflüssen der Substituenten R , R' und R'' , aber nicht von den Reaktionsbedingungen abhängt [78].

Eigenschaften

Im UV-Spektrum werden die Ferrocen-Banden bei 325 und 440 nm (s. Abschnitt 2.2.3.2 in „Ferrocen“ 1, S. 45) nach 300 bis 325 bzw. 430 bis 437 nm verschoben [68]. – Zur Aufspaltung der OH-Banden im IR-Spektrum s. Abschnitt 5.1.3.1.1. – Bei Verbindungen $fc-CRR'-OH$ mit $R \neq R'$ sind die 2,5 und 3,4-ständigen Atompaare des substituierten Ringes diastereotop. Dieser Effekt ist im 1H -NMR-Spektrum meist nicht zu beobachten; dagegen zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum für C_5H_4 oft 5 Resonanzen [59, 62, 64, 79]. Dabei werden die stärker aufgespaltenen Signale, die oft bei höheren Feldern liegen, der 2,5-Stellung zugeordnet [64, 70, 79], zu früherer umgekehrter Zuordnung s. [62]. – Mössbauer-Untersuchungen ergeben gegenüber Ferrocen keine merkliche Änderung der Elektronendichte der d-Niveaus am Fe-Atom [69].

Chemisches Verhalten

Die Oxidation zum Ferrocenium-Ion $[fc-CRR'-OH]^+$ ist reversibel, das Redoxpotential ist gegenüber $Fe(C_5H_5)_2$ nur geringfügig erhöht. Zur Oxidation in sauren Medien s. Abschnitt 5.1.1.9.1.1 in „Ferrocen“ 1, S. 350. – Verbindungen vom Typ $fc-CHR-OH$ werden an Al_2O_3 in beträchtlichem Ausmaß zu $fc-CO-R$ oxidiert, besonders bei $R = \text{Aryl}$ [17].

Zur Reduktion s. auch Abschnitt 5.1.1.1.1 in „Ferrocen“ 1 (Bildung und Darstellung von Alkylferrocenen). – Entgegen früheren Angaben in [11] sind Hydrierungsversuche an Pd-Katalysatoren erfolglos [36, 37]. – Bei der Clemmensen-Reduktion erhält man je nach R , R' und den Reaktionsbedingungen $fc-CHRR'$, $fc-CRR'-CRR'-fc$ sowie weitere Dimere und Oligomere [10, 26, 46]. Bei Resonanzstabilisierung durch R und/oder R' entsteht vorwiegend $fc-CRR'-CRR'-fc$, bei sterischer Behinderung dagegen hauptsächlich $fc-CHRR'$. Bei verzögerter Zn-Zugabe zum sauren Reaktionsgemisch bilden sich infolge elektrophiler Substitution von $[fc-CRR']^+$ an den Cyclopentadienylringen anderer Ferrocenverbindungen in stärkerem Maße Oligomere [26].

Mit reinem $LiAlH_4$ erfolgt – entgegen [34] – keine Reduktion [31], s. Darstellungsmethode 1a auf S. 6. Dagegen reduziert $LiAlH_4/AlX_3$ ($X = Cl, Br$) glatt zu $fc-CHRR'$ [13, 23], wobei die Konfiguration am α -ständigen C-Atom erhalten bleibt [74]. – Bei der

thermischen Reduktion mit $(C_6H_5)_3SnH$ bildet sich unter anderem auch $fc-CHRR'$ [45, 61], s. auch Darstellungsmethode 1 d; in Gegenwart von CH_3COCl entsteht nur $fc-CHRR'$ [48, 49, 60], als Zwischenprodukt wird $fc-CRR'-Cl$ nachgewiesen [60]. – Mit Silanen R_3SiH gelingt die Reduktion von $fc-CHR-OH$ zu $fc-CH_2-R$ in CH_3COOH nur in Gegenwart von CF_3COOH [75]. – Durch Phosphine wie $C_6H_5PH_2$ und $(C_6H_5)_2PH$ werden besonders tertiäre Alkohole zu $fc-CHRR'$ reduziert, bei sekundären Alkoholen und bei $fc-CH_2-OH$ überwiegt die nukleophile Substitution der OH-Gruppe (s. unten) [57].

Die Disproportionierung von $fc-CHR-OH$ in $fc-CH_2-R$ und $fc-CO-R$ wird bei der Chromatographie an SiO_2 beobachtet [17].

Dehydration und Polykondensation. Aus $fc-CHOH-C_2H_5$ bildet sich im Vakuum bereits bei $0^\circ C$ langsam $[fc-CH(C_2H_5)]_2O$ [29]. – Die $fc-CRR'-OH$ mit R und/oder R'=Alkyl werden beim Erhitzen in der Gasphase, beim Kontakt in flüssiger Phase mit saurem oder neutralem Al_2O_3 und beim Erhitzen mit hydratisiertem $CuCl_2$ bzw. $CuSO_4$ in inerten Lösungsmitteln zum Alkenylferrocen dehydratisiert, s. die Darstellungsmethoden 1 a, 1 b und 1 c von Alkenylferrocenen in „Ferrocen“ 1, Abschnitt 5.1.1.2.1. – In Gegenwart von Lewis-Säuren erhält man aus $fc-CRR'-OH$ leicht Äther vom Typ $(fc-CRR')_2O$ und bei schärferen Reaktionsbedingungen Polyäther sowie Polymere vom Typ $(-C_5H_4FeC_5H_4-CRR'-)_n$ [15, 21, 22, 28, 72, 84]. Ähnliche Reaktionen werden auch an saurem Al_2O_3 beobachtet [12]. – Zur Copolykondensation mit Furfural oder Furfurylalkohol in Gegenwart von sauren oder alkalischen Katalysatoren s. [52].

Bildung von α -Carbonium-Ionen und Substitution der OH-Gruppe. Das chemische Verhalten von $fc-CRR'-OH$ ist geprägt durch die leichte Bildung und große Stabilität der α -Carbonium-Ionen $[fc-CRR']^+$, Näheres s. in Abschnitt 5.1.1.9.1 in „Ferrocen“ 1.

In stark sauren Medien erfolgt vollständige Dissoziation nach $fc-CRR'-OH + H^+ \rightarrow [fc-CRR']^+ + H_2O$, neuere pK_a^+ -Werte s. in [68, 76, 83]. Sekundäre Alkohole $fc-CHR-OH$ (R=Aryl) dissoziieren schneller als tertiäre Alkohole $fc-CRR'-OH$ mit R, R'=Aryl und viel schneller als $fc-CRR'-OH$ mit R=Aryl, R'=C(CH₃)₃ oder Adamantyl [83]. Kalorimetrische Bestimmung der Lösungsenthalpie verschiedener $fc-CRR'-OH$ in CCl_4 und 96%igem H_2SO_4 s. in [71].

In starken Mineralsäuren kann sich durch Protonierung am Fe (s. Abschnitt 2.5.3 in „Ferrocen“ 1) außerdem $[Hfc-CRR']^{2+}$ bilden. – In einigen Fällen lassen sich Salze der α -Carbonium-Ionen besonders mit $HFbF_4$, $HB(C_6H_5)_4$ und $HClO_4$ isolieren, s. 5.1.1.9.1.1 in „Ferrocen“ 1 und [65, 77, 80]. In mittelstarken Säuren entstehen aus $[fc-CRR']^+$ und den durch Dehydratisierung von $fc-CRR'-OH$ entstandenen Alkenylferrocenen (s. oben) Diferrocenylalkene. – α -Carbonium-Ionen vom Typ $[fc-CH-CRR'R']^+$ können sich in CF_3COOH in $[fc-CR-CHR'R']^+$ umlagern, wobei die Isomerisierungsgeschwindigkeit mit der Größe der Substituenten R, R' und R'' zunimmt [63, 73, 81]; bei R=Cyclopropyl erfolgt Ringöffnung, bei R=Cyclobutyl Ringerweiterung [81]. Zu weiteren Isomerisierungsreaktionen von α -Carbonium-Ionen s. Abschnitt 5.1.1.9.1.3 in „Ferrocen“ 1, Reaktionsschema IV.

Die OH-Gruppe von $fc-CRR'-OH$ läßt sich leicht und unter milden Bedingungen durch stärkere Donatorgruppen substituieren, wobei die Konfiguration in fast allen bisher untersuchten Fällen erhalten bleibt. Einige der wichtigsten Reaktionen sind angegeben in „Ferrocen“ 1, Abschnitt 5.1.1.9.1.3, Reaktionsschema I; Einzelheiten und weitere Reaktionen s. besonders bei $fc-CH_2-OH$ und $fc-CHOH-CH_3$ in Abschnitt 5.1.3.1.3.2.4 bzw. 5.1.3.1.3.3.4. Da zwischen der Solvolysengeschwindigkeit von $fc-CRR'-OH$ und der thermodynamischen Stabilität von $[fc-CRR']^+$ keine Korrelation beobachtet wird, unterscheidet

sich der Übergangszustand der Substitutionsreaktionen offensichtlich in Geometrie und Energie vom Carbonium-Ion $[fc-CRR']^+$ [38].

Zur Veresterung genügt teilweise die Säurestärke der Carbonsäuren [35]. Mit $p-CH_3C_6H_4SO_2Cl$ erhält man keine Tosylester, sondern in $(C_2H_5)_2O$ nur $(fc-CRR')_2O$ [8] und in Pyridin das Pyridinium-Tosylat $[fc-CRR'-NC_5H_5][p-CH_3C_6H_4SO_3]$ [33].

Mit Alkanolen $R''OH$ entstehen bereits beim Kontakt mit SiO_2 die Äther $fc-CRR'-O-R''$ [17, 25], Berichte über spontane Verätherung mit Alkoholen [5, 16] werden durch chromatographische Aufarbeitung an SiO_2 erklärt [25]. Mit Glycidol ($cyclo-C_2H_3O-CH_2OH$) bilden sich keine Äther [27].

Ein an Alkoholen bisher nicht beobachteter Reaktionstyp ist die Umsetzung von $fc-CRR'-OH$ mit den Na-Derivaten von Malonsäureestern $CHR''(COOC_2H_5)_2$ ($R''=H, CH_3, C_6H_5$) zu $fc-CRR'-CR''(COOC_2H_5)_2$. Die Reaktion verläuft in siedendem Xylol schnell, in siedendem Äthanol etwas langsamer und gelingt am besten mit primären oder sekundären Alkoholen, während sie mit tertiären teilweise mißlingt [40, 44, 58]. Die Konfiguration am α -ständigen C-Atom bleibt erhalten [55]. – In $[(CH_3)_2N]_3PO$ erhält man aus $fc-CH_2-OH$, $CH_2(COOC_2H_5)_2$ und Li nur $fc-CH_2-N(CH_3)_2$ [40]. Die Grignard-Reaktion mit $R''MgX$ ($R''=Alkyl$; $X=Cl, Br, J$) ergibt unabhängig von X gute Ausbeuten an $fc-CRR'R''$ [47], zum abweichenden Verlauf der Reaktion von $fc-C(CH_3)_2-OH$ mit CH_3MgJ s. Abschnitt 5.1.3.1.3.7.

Aus $fc-CHR-OH$ und Isocyanaten $R''NCO$ bilden sich unter milden Bedingungen die erwarteten Urethane vom Typ $fc-CHR-OOC-NHR''$, unter schärferen Bedingungen jedoch die sekundären und tertiären Amine $fc-CHR-NHR''$ bzw. $(fc-CHR)_2NR''$ und teilweise auch Harnstoffderivate vom Typ $fc-CHR-NR''-CO-NHR''$ [24, 32, 43, 56].

In Lösungen von $fc-CHR-OH$ und C_6H_5NO in CH_2Cl_2 läßt sich bei $-20^\circ C$ nach 20 bis 30 min durch ESR-Spektroskopie und Reduktion mit $LiAlH_4$ die Bildung von $fc-CHR-NO-C_6H_5$ nachweisen, der Reaktionsmechanismus wird diskutiert [82].

Die Verwendung als Antiklopfmittel, Fungizid und Pestizid wird in [2] vorgeschlagen.

Literatur:

[1] F.S. Arimoto, A.C. Haven (J. Am. Chem. Soc. **77** [1955] 6295/7). – [2] E.I. du Pont de Nemours & Co., A.C. Haven (U.S.P. 2810737 [1957]) nach [54, S. 86/7]. – [3] C.R. Hauser, J.K. Lindsay (J. Org. Chem. **22** [1957] 906/8). – [4] M. Rausch, M. Vogel, H. Rosenberg (J. Org. Chem. **22** [1957] 903/6). – [5] N. Weliky, E.S. Gould (J. Am. Chem. Soc. **79** [1957] 2742/6).

[6] G.D. Broadhead, J.M. Osgerby, P.L. Pauson (J. Chem. Soc. **1958** 650/6). – [7] E.I. du Pont de Nemours & Co., A.C. Haven (U.S.P. 2 821 512 [1958] nach C.A. **1958** 6842/3). – [8] L.W. Hall (Diss. Purdue Univ., Lafayette, Ind., 1959 nach Diss. Abstr. **20** [1959] 78). – [9] R.A. Benkeser, W.P. Fitzgerald, M.S. Melzer (J. Org. Chem. **26** [1961] 2569/71). – [10] G.L. K. Hoh, W.E. McEwen, J. Kleinberg (J. Am. Chem. Soc. **83** [1961] 3949/53).

[11] K. Schlögl, A. Mohar (Monatsh. Chem. **92** [1961] 219/35). – [12] K. Schlögl, A. Mohar (Naturwissenschaften **48** [1961] 376/7). – [13] K. Schlögl, A. Mohar, M. Peterlik (Monatsh. Chem. **92** [1961] 921/6). – [14] R. Dabard, B. Gautheron (Compt. Rend. **254** [1962] 2014/6). – [15] Douglas Aircraft Co. Inc., E.W. Neuse (U.S.P. 3 238 185 [1962/66] nach C.A. **64** [1966] 16 012).

- [16] A.N. Nesmeyanov, N.S. Kochetkova, V.D. Vil'chevskaya, Yu.N. Sheinker, L.B. Senyavina, M.I. Struchkova (Izv. Akad. Nauk SSSR Otd. Khim. Nauk **1962** 1990/6; Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci. **1962** 1901/7). — [17] A.N. Nesmeyanov, I.I. Kritskaya, T.V. Antipina (Izv. Akad. Nauk SSSR Otd. Khim. Nauk **1962** 1777/83; Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci. **1962** 1685/90). — [18] P.L. Pauson, W.E. Watts (J. Chem. Soc. **1962** 3880/6). — [19] D. Seyferth, H.P. Hofmann, R. Burton, J.F. Helling (Inorg. Chem. **1** [1962] 227/31). — [20] G.-L. U. [K.-L. Wu], A.B. Sokolova, L.A. Leites, A.D. Petrov (Izv. Akad. Nauk SSSR Otd. Khim. Nauk **1962** 887/92; Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci. **1962** 826/30).
- [21] E.W. Neuse, D.S. Trifan (J. Am. Chem. Soc. **85** [1963] 1952/8). — [22] A. Wende, H.-J. Lorkowski (Plaste Kautschuk **10** [1963] 32/3; C.A. **59** [1963] 4050). — [23] R.A. Benkeser, J.L. Bach (J. Am. Chem. Soc. **86** [1964] 890/5). — [24] H.-J. Lorkowski (J. Prakt. Chem. [4] **23** [1964] 98/103). — [25] A.N. Nesmeyanov, I.I. Kritskaya (Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim. **1964** 2160/5; Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci. **1964** 2161/4).
- [26] M. Cais, A. Eisenstadt (J. Org. Chem. **30** [1965] 1148/54). — [27] H.-J. Lorkowski (J. Prakt. Chem. [4] **27** [1965] 6/17). — [28] McDonnell Douglas Corp., E.W. Neuse, K. Koda (U.S.P. 3437644 [1965/69] nach C.A. **70** [1969] Nr. 115728). — [29] M.D. Reshetova, L.M. Yaryshova, E.G. Perevalova, A.N. Nesmeyanov (Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim. **1965** 2196/8; Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci. **1965** 2160/1). — [30] H. Rosenberg, J.M. Barton, M.M. Hollander (Abstr. 2nd Intern. Symp. Organometal. Chem., Madison, Wisc., 1965, S. 42).
- [31] D.E. Bublitz (J. Organometal. Chem. **6** [1966] 436/8). — [32] H.-J. Lorkowski, P. Kieselack (Chem. Ber. **99** [1966] 3619/27). — [33] A.N. Nesmeyanov, E.G. Perevalova, M.D. Reshetova (Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim. **1966** 335/7; Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci. **1966** 301/3). — [34] E.B. Sokolova, M.P. Shebanova, V.S. Leizerakh (Zh. Obshch. Khim. **37** [1967] 1594/6; J. Gen. Chem. USSR **37** [1967] 1512/4). — [35] C.S. Combs, C.I. Ashmore, A.F. Bridges, C.R. Swanson, W.D. Stephens (J. Org. Chem. **33** [1968] 4301/2).
- [36] I.M. Gverdsiteli, L.P. Asatiani (Soobshch. Akad. Nauk Gruz. SSR **51** [1968] 585/90; C.A. **70** [1969] Nr. 96 900). — [37] I.M. Gverdsiteli, L.P. Asatiani (Soobshch. Akad. Nauk Gruz. SSR **53** [1969] 97/100; C.A. **71** [1969] Nr. 39 116). — [38] E.A. Hill, R. Wiesner (J. Am. Chem. Soc. **91** [1969] 509/10). — [39] W.M. Horspool, R.G. Sutherland, J.R. Sutton (Can. J. Chem. **47** [1969] 3085/8). — [40] C. Moise, J. Tirouflet (4th Intern. Conf. Organometal. Chem., Bristol 1969, S.G3).
- [41] A.N. Nesmeyanov, L.P. Yur'eva, O.T. Nikitin (Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim. **1969** 1096/100; Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci. **1969** 1000/3). — [42] F.D. Popp, E.B. Moynahan (J. Org. Chem. **34** [1969] 454/6). — [43] P. Kieselack, H.-J. Lorkowski (J. Prakt. Chem. **312** [1970] 989/97). — [44] C. Moise, J. Tirouflet (Bull. Soc. Chim. France **1970** 2656/65). — [45] M. Patin, L. Roullier, R. Dabard (Compt. Rend. C **271** [1970] 1103/6).
- [46] S.I. Goldberg, W.D. Bailey, M.L. McGregor (J. Org. Chem. **36** [1971] 261/9). — [47] W.M. Horspool, P. Stanley, R.G. Sutherland, B.J. Thomson (J. Chem. Soc. C **1971** 1365/9). — [48] H. Patin, R. Dabard (5th Intern. Conf. Organometal. Chem., Moscow 1971, Abstr., Bd. 2, S. 228/9). — [49] H. Patin, L. Roullier, R. Dabard (Compt. Rend. C **272** [1971] 675/8). — [50] J.R. Sutton (Diss. Univ. of Saskatchewan 1971 nach Diss. Abstr. Intern. B **32** [1971] 845).

[51] G W Gokel, I K Ugi (J Chem Educ **49** [1972] 294/6) – [52] Metal Research Institute Tohoku Univ, S Yajima, M Oomori (Japan P 73 88 200 [1972/73] nach C A **81** [1974] Nr 50493) – [53] J D Coyle, G Marr (J Organometal Chem **60** [1973] 153/6) – [54] J C Johnson (Metallocene Technology, Park Ridge-London 1973) – [55] C Lecomte, Y Dusansoy, J Protas, C Moise (Acta Cryst B **29** [1973] 1127/32)

[56] H -J Lorkowski (Vysokomol Soedin A **15** [1973] 314/26 nach Polymer Sci [USSR] **15** [1973] 358/73, 365/7) – [57] G Marr, T.M White (J Chem Soc Perkin Trans I **1973** 1955/8) – [58] C Moise, Y Mugnier, J Tirouflet (J Organometal Chem **51** [1973] 343/52) – [59] A N Nesmeyanov, P V Petrovskii, L A Fedorov V I Robas, E I Fedin (Zh Strukt Khim **14** [1973] 49/57; J Struct Chem [USSR] **14** [1973] 42/9) – [60] H Patin, R Dabard (Bull Soc Chim France **1973** 2760/4)

[61] H Patin R Dabard (Bull Soc Chim France **1973** 2764/8) – [62] V I Sokolov, P V Petrovskii, O A Reutov (J Organometal Chem **59** [1973] C27/C29) – [63] T D Turbitt, W E Watts (J Organometal Chem **57** [1973] C78/C79) – [64] G H Williams, D D Traficante, D Seyferth (J Organometal Chem **60** [1973] C53/C56) – [65] S Allenmark (Tetrahedron Letters **1974** 371/4)

[66] R E Bozak, R G Riley, W P Fawns, H Javaheripour (Chem Letters **1974** 167/70) – [67] M I Bruce, F G A Stone, B J Thomson (J Organometal Chem **77** [1974] 77/81) – [68] G Cerichelli, B Floris, G Ortaggi (J Organometal Chem **78** [1974] 241/51) – [69] L Korecz, H Abou, G Ortaggi, M Graziani, U Belluco, K Burger (Inorg Chim Acta **9** [1974] 209/11) – [70] A N Nesmeyanov, G B Shulpin, L A Fedorov, P V Petrovsky, M I Rybinskaya (J Organometal. Chem **69** [1974] 429/35)

[71] J W. Larsen, P Ashkenazi (J Am Chem Soc **97** [1975] 2140/2) – [72] E W Neuse, E Quo (Bull Chem Soc Japan **38** [1965] 931/5) – [73] F H Hon, T T Tidwell (J Org Chem **37** [1972] 1782/6) – [74] P Dodey, B Gautheron (Compt Rend C **280** [1975] 1113/5) – [75] L I Kazakova, N M Loim, E G Perevalova, Z M Parnes (Zh Obshch Khim **43** [1973] 2306/10, J Gen Chem USSR **43** [1970] 2294/7)

[76] G Gerichelli, B Floris, G Illuminati, G Ortaggi (Ann Chim [Rome] **64** [1974] 119/23) – [77] S Allenmark, K Kalén, A Sandblom (Chem Scr **7** [1975] 97/101) – [78] T A Woods, T E Boyd, E R Biehl, P C Reeves (J Org Chem **40** [1975] 2416/8) – [79] S Braun, T S Abram W E Watts (J Organometal Chem **97** [1975] 429/41) – [80] M Cais, P Ashkenazi, S Dani, J Gottlieb (J Organometal Chem **122** [1976] 403/11)

[81] A D de Groot, C de Haan, H B Hanekamp, A C Joha, E W B de Leer (J Organometal Chem **122** [1976] 241/8) – [82] M Cais P Ashkenazi S Dani, J Gottlieb (J Organometal Chem **124** [1977] 49/58) – [83] C A Bunton N Carrasco W E Watts (J Organometal Chem **131** [1977] C21/C25) – [84] T Ouchi, Sh Harai M Imoto (J Macromol Sci Chem A **11** [1977] 295/306)

5.1.3.1.3.2 Die Verbindung $fc-CH_2-OH$

5.1.3.1.3.2.1 Bildung und Darstellung

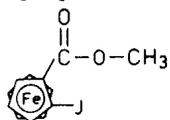
$fc-CH_2-OH$ wird vorwiegend aus $fc-CHO$, $fc-COOH$, $fc-COO-CH_3$ oder $[fc-CH_2-N(CH_3)_3]J$ dargestellt – Zur intermediären Bildung bei Kondensationsreaktionen von $Fe(C_5H_5)_2$ mit CH_2O s Abschnitt 2 5 7 8 in „Ferrocen“ 1 und [37]

*The Compound
fc-CH₂-OH
Formation
Preparation*

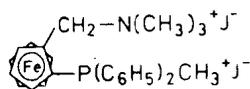
Die Reduktion von $fc\text{-COO-CH}_3$ mit LiAlH_4 in siedendem Äther ergibt ein besonders reines Produkt in 95%iger Ausbeute [4, 39]. Nach [6] soll die Reduktion bis zum $fc\text{-CH}_3$ führen; wahrscheinlich wurde dabei AlCl_3 -haltiges LiAlH_4 verwandt [21]. – Die Reduktion von $fc\text{-COOH}$ mit LiAlH_4 [15] ergibt 93.0%ige Ausbeute [16, 35].

Für die Reduktion von $fc\text{-CHO}$ mit LiAlH_4 werden Ausbeuten von 47% nach Rekrystallisation [2], 79.3 [45] bzw. 88 bis 90% [1, 4] angegeben, auch in diesem Falle ist die Bildung von $fc\text{-CH}_3$ [6] wahrscheinlich durch Verunreinigung mit AlCl_3 bedingt [21]. – $fc\text{-CHO}$ gibt mit überschüssigem NaBH_4 in CH_3OH sofort 85%ige Ausbeute [5] und mit der dreifachen Molmenge $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnH}$ in Gegenwart von Azobis(isobutyronitril) bei 70 °C eine 90%ige Ausbeute [26, 33]. In Abwesenheit von Radikalinitiatoren ist der Reaktionsverlauf mit $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnH}$ komplexer [26, 33]. – Das $fc\text{-CH}_2\text{-OH}$ bildet sich durch Photoreduktion (Hg-Mitteldrucklampe) von $fc\text{-CHO}$ mit R_3SnH ($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$ oder $n\text{-C}_4\text{H}_9$), aber nicht mit $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiH}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}$ oder $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ [31]. – Die Cannizzaro-Reaktion von $fc\text{-CHO}$ mit KOH in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ ergibt bei Zimmertemperatur 27% [3] und bei Siedehitze 47% Ausbeute [5], das gebildete $fc\text{-CH}_2\text{-OH}$ wird mit Äther extrahiert [3, 5]. Bei der Kreuz-Aldehyd-Dismutation von $fc\text{-CHO}$ und CH_2O in siedendem KOH -haltigem CH_3OH wird nur 9% Ausbeute erzielt [5]. – Das $fc\text{-CHO}$ wird durch Bäckerhefe und Glucose in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ bei 33 °C in 2 h quantitativ zu $fc\text{-CH}_2\text{-OH}$ reduziert [41]. Die Hydrolyse von $[\text{fc-CH}_2\text{-N}(\text{CH}_3)_3]\text{J}$ mit siedendem wäßrigem NaOH ergibt eine 90%ige Ausbeute [3, 36] bzw. je nach der Reinheit des Ausgangsproduktes eine 68 bis 89%ige Ausbeute [8] und als Nebenprodukt etwa 7% $(\text{fc-CH}_2)_2\text{O}$ [22]. Die Kinetik der Hydrolyse von $[\text{fc-CH}_2\text{-N}(\text{CH}_3)_2\text{R}]^+$ -Salzen wird in saurer, neutraler und alkalischer wäßriger Lösung sowie in alkalischem $\text{H}_2\text{O}/\text{Dioxan}$ in Abhängigkeit von R kinetisch untersucht [11, 13], in neutralen und besonders in sauren Lösungen bildet sich außer $fc\text{-CH}_2\text{-OH}$ auch $(\text{fc-CH}_2)_2\text{O}$ [11]. – Bei der Reduktion von $[\text{fc-CH}_2\text{-N}(\text{CH}_3)_3]\text{J}$ mit Na-Amalgam und H_2O bei 90 bis 100 °C bildet sich bei geringen Amalgam-Überschüssen neben $fc\text{-CH}_3$ auch $fc\text{-CH}_2\text{-OH}$ [6]. – Das $fc\text{-CH}_2\text{-OH}$ ist Nebenprodukt der Umsetzung von $[\text{fc-CH}_2\text{-N}(\text{CH}_3)_3]\text{J}$ mit NaN_3 in siedendem H_2O [25] und mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{PH}_2$ oder $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PH}$ in siedendem H_2O [32], der Emde-Reduktion von $[\text{fc-CH}_2\text{-N}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5]\text{X}$ ($\text{X}=\text{Br}, \text{J}$) mit Na-Amalgam in siedendem $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_6\text{H}_6$ [34] sowie der Umsetzung des Pyridinium-Salzes $[\text{fc-CH}_2\text{-NC}_5\text{H}_5][\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3]$ mit den Alkalisalzen von Mono- und Dinitroalkanen in CH_3OH [42, 44] und bildet sich bei der Hydrolyse von $[(\text{fc-CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{Br}$ in siedendem wäßrigem NaOH [43]. – Aus $fc\text{-CH}_2\text{-N}(\text{CH}_3)_2$ und einem 3 bis 5fachen Überschuß an aktivem MnO_2 bilden sich in siedendem $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ 25 bis 35% $fc\text{-CH}_2\text{-OH}$, der Reaktionsmechanismus ist ungeklärt [20].

LiAlH_4 reduziert $fc\text{-CO-S-CH}_3$ mit 88% [14] und das aus $fc\text{-CH=CH}_2$ und O_3 gewonnene Ozonid mit 74% Ausbeute [18] zu $fc\text{-CH}_2\text{-OH}$. – Das $fc\text{-CH}_2\text{-OH}$ bildet sich auch durch Hydrolyse seiner Ester in $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$ oder $\text{H}_2\text{O}/(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ [7, 27], durch saure Hydrolyse von $(\text{fc-CH}_2)_2\text{O}$ [17], durch saure oder enzymatische Hydrolyse des Ferrocenylmethyl- β -D-glucopyranosids bzw. seines 2,3,4,6-O-Tetraacetyl-Derivats [10, 29], durch Umsetzung von $fc\text{-CH}_2\text{-O-R}$ ($\text{R}=\text{CH}_3, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_2\text{fc}$) mit Li in Tetrahydrofuran und anschließende Hydrolyse [9, 12], aus dem Perchlorat – aber nicht aus dem Chlorid – des Vilsmeier-Komplexes $[\text{fc-CH=N}(\text{CH}_3)_2]^+$ in 10%igem wäßrigem KOH [19], bei der Reduktion von I mit LiAlH_4 [28], bei der Hydrolyse von II in siedendem wäßrigem NaOH (76% Ausbeute) [23] sowie bei der Hydrolyse von $fc\text{-CH}_2\text{-O-Zr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}$ [40].

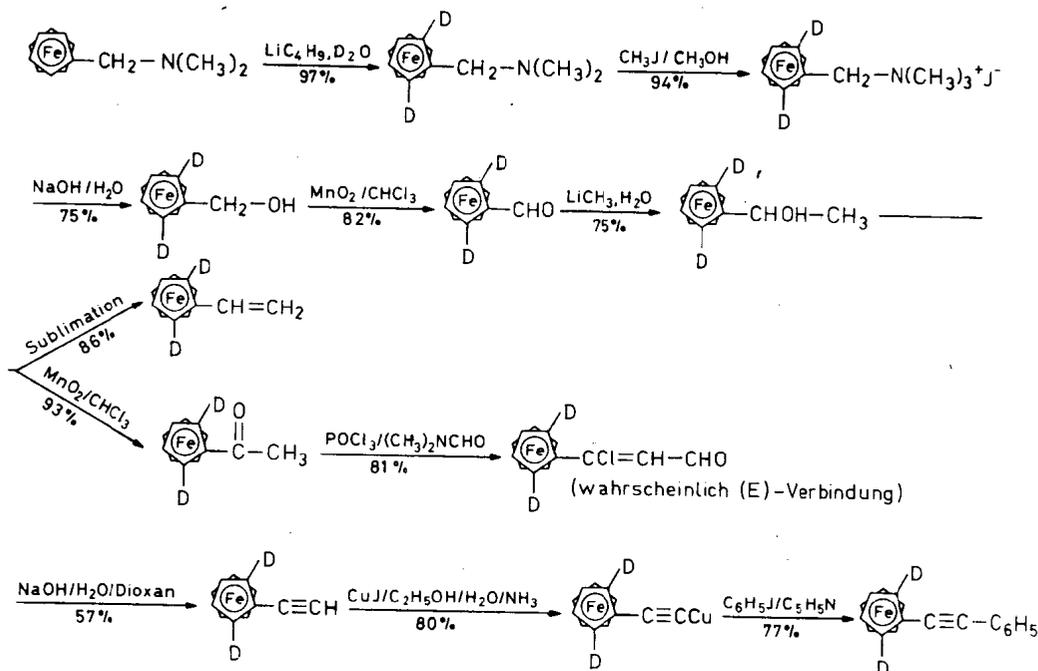


I



II

Deuterierte Produkte. Zur Darstellung von 2,5-dideuteriertem $\text{fc-CH}_2\text{-OH}$ und seiner Bedeutung für die Gewinnung anderer 2,5-dideuterierter Ferrocen-Derivate s. Reaktionsschema III [24]. 2-deuteriertes $\text{fc-CH}_2\text{-OH}$ wird aus 2-deuteriertem $[\text{fc-CH}_2\text{-N}(\text{CH}_3)_3]^+\text{J}^-$ und siedendem wässrigem NaOH dargestellt [38]. – Das $\text{fc-CD}_2\text{-OH}$ erhält man aus fc-COO-CH_3 und LiAlD_4 [15].



III

Die Reinigung erfolgt durch Rekrystallisation aus H_2O [5], Hexan [3], Skelly B [30], Athanol und Äther/Petroläther [39] sowie durch Chromatographie an Al_2O_3 [39].

Literatur:

[1] E.I. du Pont de Nemours & Co., A.C. Haven (U.S.P. 2 810 737 [1957] nach C. 1959 15 550). – [2] P.J. Graham, R.V. Lindsey, G.W. Parshall, M.L. Peterson, G.M. Whitman (J. Am. Chem. Soc. **79** [1957] 3416/20). – [3] J.K. Lindsay, C.R. Hauser (J. Org. Chem. **22** [1957] 355/8). – [4] K. Schlögl (Monatsh. Chem. **88** [1957] 601/21). – [5] G.D. Broadhead, J.M. Osgerby, P.L. Pauson (J. Chem. Soc. **1958** 650/6).

[6] A.N. Nesmeyanov, E.G. Perevalova, L.S. Shilovtseva, Z.A. Beinoravichute (Dokl. Akad. Nauk SSSR **121** [1958] 117/8; Proc. Acad. Sci. USSR Chem. Sect. **121** [1958] 521/2). – [7] J.H. Richards, E.A. Hill (J. Am. Chem. Soc. **81** [1959] 3484/5). – [8] D. Lednicer, T.A. Mashburn, C.R. Hauser (Org. Syn. **40** [1960] 52). – [9] A.N. Nesmeyanov, E.G. Perevalova, Yu.A. Ustynyuk (Dokl. Akad. Nauk SSSR **133** [1960] 1105/7; Proc. Acad. Sci. USSR Chem. Sect. **133** [1960] 921/2). – [10] A.N. de Belder, E.J. Bourne, J.B. Pridham (J. Chem. Soc. **1961** 4464/7).

[11] E.G. Perevalova, Yu.A. Ustynyuk, A.N. Nesmeyanov (Izv. Akad. Nauk SSSR Otd. Khim. Nauk **1963** 1036/45; Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci. **1963** 942/9). –