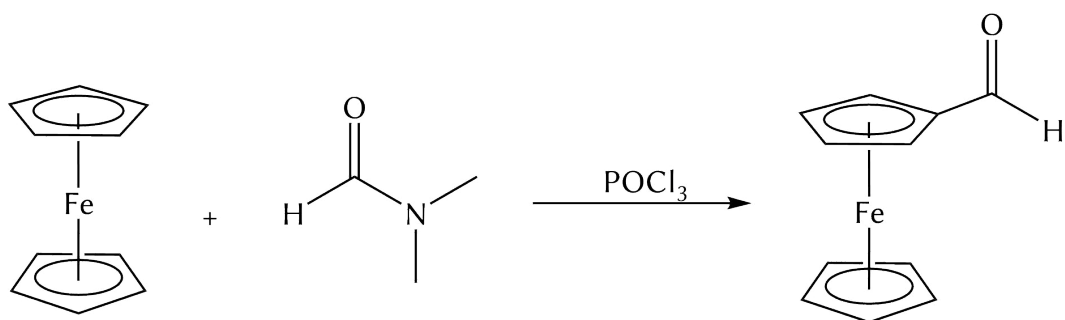


Darstellung von Ferrocenaldehyd

Präparat Nr. 2 von 4

1. Reaktionstyp: Vilsmeier-Haack-Reaktion



Ferrocen
 $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Fe}$
 $M = 186.04 \text{ g/mol}$

N,N-Dimethylformamid
 $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$
 $M = 73.10 \text{ g/mol}$

Ferrocenaldehyd
 $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{FeO}$
 $M = 214.05 \text{ g/mol}$

2. Berechnung des Ansatzes:

Es sollte aus 5.300 g (28.49 mmol) Ferrocen Ferrocenaldehyd hergestellt werden. Die Umrechnung des Literaturansatzes^[1] ergab folgenden Ansatz:

Bezeichnung	M [g mol ⁻¹]	n [mmol]	Menge	Equiv
Ferrocen	186.04	28.5	5.3 g	1.00
Phosphoroxychlorid	153.32	115.0	10.5 mL	4.10
Dimethylformamid	73.10	195.0	15.0 mL	6.84
Chloroform				LM

3. Durchführung^[1]

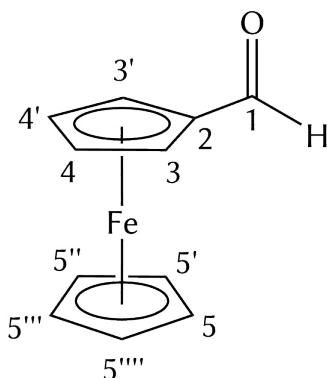
In einem 250 mL Dreihalskolben, ausgestattet mit Tropftrichter und Rückflusskühler, wurde Ferrocen (5.3 g, 28 mmol) in Chloroform (60 mL) vorgelegt und mit Hilfe eines Salz-Eisbades auf -5 °C gekühlt. Im Anschluss wurde Phosphoroxychlorid (10.5 mL, 115.0 mmol) in Dimethylformamid (15 mL, 195.0 mmol) gelöst und durch einen Tropftrichter innerhalb von zwei Stunden hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde danach 12 Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach beendetem Refluxieren wurde das Reaktionsgemisch durch Kälte-destillation zur Trockne gedampft. Der Rückstand wurde mit Eis-Wasser (100 mL) hydrolysiert und abfiltriert. Das so erhaltene Filtrat wurde mit NaOH (10%-ige, 100 mL) auf pH 8 neutralisiert und mit Ether (150 mL) extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde das Produkt aus n-Hexan kristallisiert. Das Produkt (0.312 g, 1.46 mmol, 5 %) wurde als dunkelroter Feststoff erhalten.

4. Ausbeute

$$6.020 \text{ g (28 mmol)} = 100 \%$$

$$0.312 \text{ g (1.46 mmol)} = 5 \% \text{ (Lit.}^{[1]} : 79 \%)$$

5. Spektrenauswertung

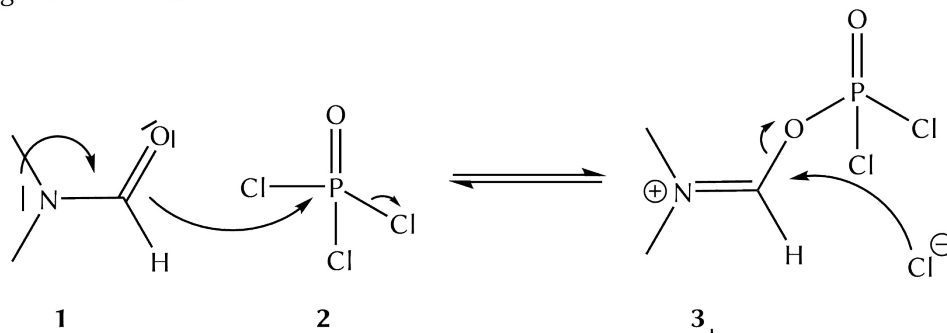


$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 4.22 (s, 5 H, 5-H), 4.55 (s, 2 H, 4-H), 4.73 (s, 2 H, 3-H), 9.92 (s, 1 H, 1-H) ppm.

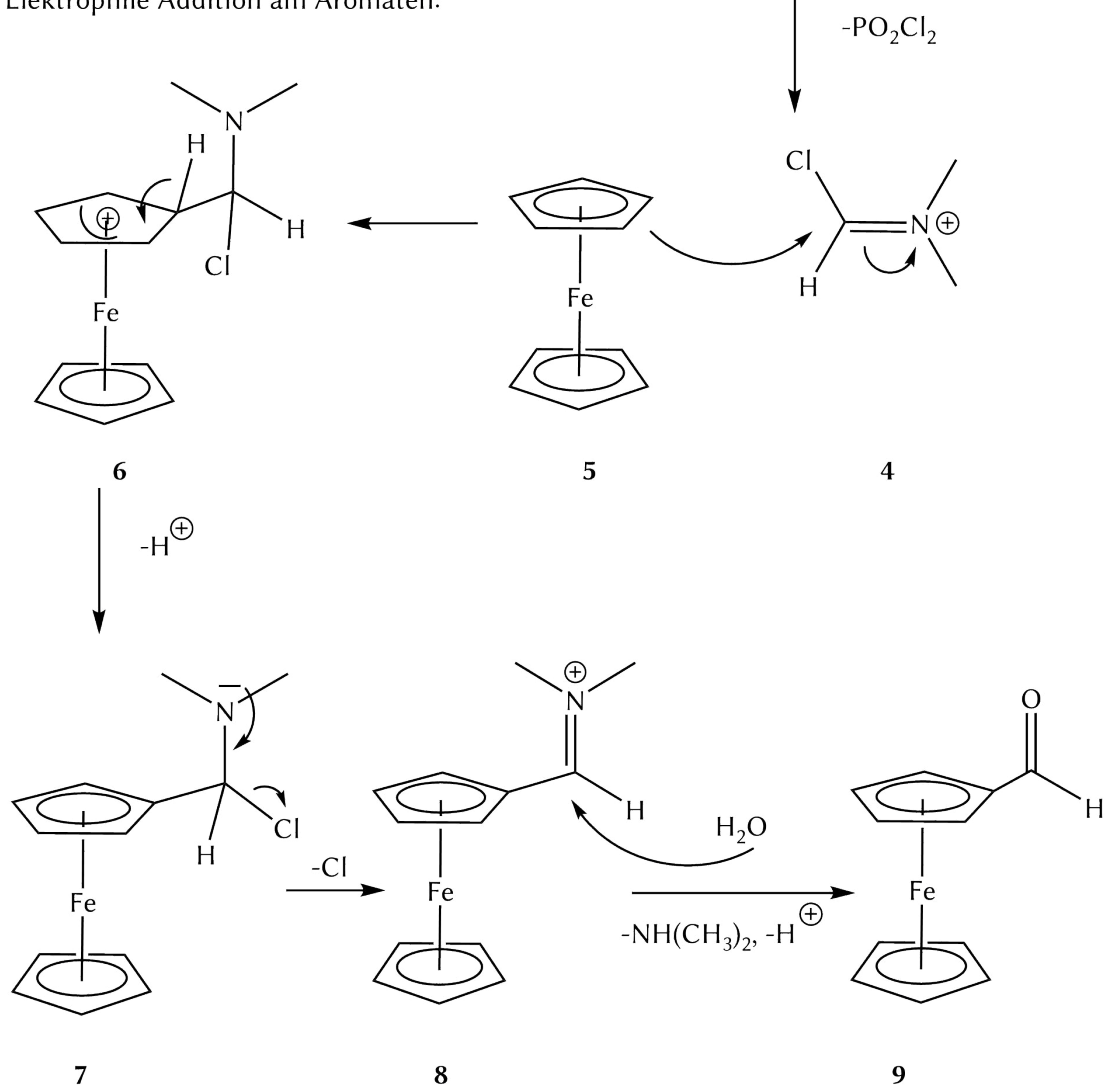
6. Mechanismus^{[2][3]}

Im ersten Teil der Reaktion wird das Formylierungsreagenz aus Dimethylformamid (**1**) und Phosphoroxychlorid (**2**) generiert. Dazu greift zunächst das Sauerstoff-Atom des Dimethylformamids (**1**) das Phosphoroxychlorids (**2**) an. Es bildet sich dabei ein Phosphoesteriminium-Zwischenstufe **3**, welche unter Abspaltung des Dichloridodi-oxophosphats in ein Iminiumion **3** umgewandelt. Im zweiten Teil der Reaktion erfolgt eine sogenannte Vilsmeier-Reaktion. Das Iminiumion **3** reagiert in einer elektrophilen aromatischen Substitutionsreaktion mit dem Ferrocen (**5**). Es bildet sich unter Aufhebung der Aromatizität des Benzolrings ein Arenium-Ion **6**. Unter Deprotonierung des Arenium-Ions **6** findet eine Rearomatisierung statt. Das so entstandene Zwischenprodukt **7** wird unter Abspaltung des Chlorids in ein Ferroceniminium-Ion **7** überführt, welches durch Hydrolyse das gewünschte Produkt (**8**) ergibt.

Bildung des Iminiumsalszes:



Elektrophile Addition am Aromaten:



7. Abfallentsorgung

Die nach dem Hydrolysieren verbleibenden wässrigen Phasen wurden nach einer pH-Wertbestimmung im Behälter für basische wässrige Abfälle entsorgt. Das abgetrennte Lösungsmittel wurde im Behälter für halogenhaltige Kohlenwasserstoffe entsorgt.

8. Literatur

- [1] J. Jia, Y. Cui, Y. Li, W. Sheng, L. Han, J. Gao, *Dyes and Pigments* **2013**, 9, 273 - 279.
- [2] T. Laue, A. Plagens, *Namen- und Schlagwortreaktionen der Organischen Chemie*, 4. Aufl., Teubner, Stuttgart **2006**, S. 330-331.
- [3] J. Buddrus, *Grundlagen der Organische Chemie*, 4. Aufl., De Gruyter, Berlin **2011**, S. 358.