

Inhaltsverzeichnis

(Table of Contents see p. IV)

	Seite		Seite
1 Einleitung	1	Farbe, Dichroismus	39
1.1 Allgemeine Literatur	2	Absorption elektromagnetischer Strahlung, Resonanzerscheinungen ..	40
1.2 Geschichtliches	5	Ramanstreuung	51
1.3 Besonderheiten der Ferrocen- chemie	6	Brechung	52
1.4 Nomenklatur	6	Faraday-Effekt	52
1.5 Stereochemie	7	Photolumineszenz	53
1.6 Strukturanalyse	9	2.2.4 Kristallographische Eigenschaften ..	54
1.7 Präparative Trennverfahren	11	2.2.5 Molekeleigenschaften	56
1.8 Qualitative und quantitative Analyse	12	Gestalt, Punktgruppe	56
2 Ferrocen $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	15	Elektronenkonfiguration, Terme	57
2.1 Bildung und Darstellung	15	Ionisierungs- und Einelektronenenergien, Photoelektronenspektren	61
2.1.1 Aus Cyclopentadien und Eisen oder Eisenverbindungen	15	Elektronenaffinität	64
Aus Cyclopentadien und Eisen oder Eisenoxiden	15	Elektrisches Dipolmoment	64
Aus Cyclopentadien und Eisensalzen in basischen Medien	16	Polarisierbarkeit	65
Andere Methoden	18	Ladungsverteilung	65
2.1.2 Aus Cyclopentadieniden oder Cyclopentadienylverbindungen und Eisenverbindungen	20	Bindung	67
Aus Alkalicyclopentadieniden und Eisensalzen	20	Geometrische Struktur	69
Aus Grignard-Verbindungen und Eisensalzen	22	Molekelschwingungen	70
Andere Methoden	23	Kraftkonstanten	74
2.1.3 Aus Cyclopentadienyleisen- verbindungen	24	Schwelle der inneren Rotation	76
2.1.4 Isolierung, Reinigung, Darstellung von Einkristallen	28	2.3 Löslichkeit, Eigenschaften der Lösungen	76
2.1.5 Darstellung deuterierter und isotopenmarkierter Produkte	29	2.4 Elektrochemisches Verhalten	80
2.1.6 Thermodynamische Daten der Bildung	30	2.4.1 Allgemeines	80
2.2 Physikalische und strukturelle Eigenschaften	31	2.4.2 Redoxpotential	81
2.2.1 Mechanische und thermische Eigenschaften	31	Allgemeines	81
2.2.2 Elektrische und magnetische Eigenschaften	37	Tabellarische Übersicht	83
2.2.3 Optische und spektroskopische Eigenschaften	39	Ferrocenderivate	89
		2.5 Chemisches Verhalten	90
		2.5.1 Allgemeines	90
		2.5.2 Verhalten bei physikalischer Einwirkung	91
		Thermische Zersetzung	91
		Verhalten bei elektrischer Einwirkung, Massenspektrum	93
		Photochemische und radiochemische Reaktionen	94
		2.5.3 Basizität, Protonierung	96
		2.5.4 Komplexbildung	98
		2.5.5 Oxydation zum Ferrocenium-Ion ...	102
		Allgemeines	102
		Kinetik des Elektronenaustauschs	103
		Durch Nichtmetalle und Nichtmetallverbindungen	104
		Durch Metallverbindungen	106

	Seite		Seite
Durch organische Verbindungen	109	Fluorierungsmittel	181
2.5.6 Reaktionen mit Spaltung der Eisen-		Chlor und Chlorierungsmittel	181
Cyclopentadienyl-Bindung	112	Brom und Bromierungsmittel	183
Oxydation	112	Jod und Jodierungsmittel	184
Hydrierung und Reduktion	113	Cyanierungsmittel	186
Solvolyse	114	Thiocyanierungsmittel	187
Ligandenaustausch	117	Photochemische und radiochemische	
2.5.7 Substitutionsreaktionen an den		Umsetzungen in halogenhaltigen	
Cyclopentadienylringen	119	Lösungsmitteln	187
Allgemeines	119	2.6 Katalyse und Inhibition	190
Mechanismus der elektrophilen		2.7 Physiologisches Verhalten	192
Substitution	121	2.8 Verwendung	193
Deuterierung und Tritiierung	124	3 Vom Ferrocen abgeleitete Ionen,	
Alkylierung	127	Radikale und Komplexe	196
Friedel-Crafts-Alkylierung	127	3.1 Das Ferrocenium-Ion	
Weitere Alkylierungsreaktionen	132	[Fe(C₅H₅)₂]⁺	196
Arylierung	133	3.1.1 Bildung	196
Gomberg-Bachmann-Hey-Reaktion	133	3.1.2 Thermodynamische Daten der	
Allgemeines	133	Bildung	197
Reaktionsmechanismus	135	3.1.3 Molekel	197
Tabellarische Übersicht	136	3.1.4 Elektrochemisches Verhalten	
Andere Arylierungsreaktionen	140	und Diffusion	204
Acylierung	142	3.1.5 Chemisches Verhalten	204
Allgemeines	143	Allgemeines	204
Reaktionsprodukte	144	Solvatation	205
Einflüsse auf das Verhältnis von Mono-		Komplexbildung	205
und Disubstitution	147	Reduktion zu Ferrocen	207
Tabellarische Übersicht über die		Reaktionen mit Spaltung der Eisen-	
Reaktionen mit Säurechloriden	149	Cyclopentadienyl-Bindung	209
Tabellarische Übersicht über die		Substitutionsreaktionen	211
Reaktionen mit anderen Acylierungs-		3.2 Ferroceniumverbindungen	213
mitteln	156	3.2.1 Allgemeines	213
Formylierung	161	3.2.2 [Fe(C ₅ H ₅) ₂]OH (?)	214
Kondensation mit Aldehyden	162	3.2.3 Halogenide	214
Kondensation mit Ketonen	165	3.2.4 Weitere Salze mit Nichtmetall-	
Aminomethylierung	166	Anionen	218
Nitrosierungs- und Nitrierungsversuche	167	3.2.5 Ferrate	221
Sulfonierung	168	3.2.6 Weitere Metallate	224
Reaktionen mit B-, Al-, Si-, Ge-, P- und		3.2.7 Salze organischer Säuren	227
As-Verbindungen unter Friedel-Crafts-		3.3 Weitere Ionen und Radikale	230
Bedingungen	169	3.4 Komplexe des Fe(C₅H₅)₂	232
Metallierung	172	3.4.1 Allgemeines	233
Mit Lithium	172	3.4.2 Mit anorganischen und metall-	
Mit Natrium	173	organischen Verbindungen	233
Mit anderen Alkali- und Erdalkali-		3.4.3 Mit Tetracyanoäthylen	234
metallen	174	3.4.4 Mit chinoiden Systemen	236
Mit Quecksilber	174		
Weitere Reaktionen und Reaktions-			
versuche	175		
Polymerisations- und Polykonden-			
sationsreaktionen	176		
2.5.8 Reaktionen mit Halogenen, Haloge-			
nierungsmitteln und Pseudohaloge-			
nierungsmitteln	180		
Allgemeines	180		

	Seite		Seite
3.4.5 Mit anderen organischen Verbindungen	237	Bildung und Darstellung	302
4 Allgemeines zu Ferrocenderivaten ..	239	Eigenschaften, Löslichkeit	304
4.1 Allgemeine Darstellungsmethoden	239	Elektrochemisches Verhalten	306
4.2 Substituenteneigenschaften der Ferrocenylgruppe	240	Chemisches Verhalten, Verwendung ..	306
4.3 Homo- und heteroanulare elektronische Effekte	243	Weitere gesättigte Arylalkylferrocene ..	307
5 Derivate mit einem Ferrocenkern .	244	cis- und trans-Styrylferrocen	310
5.1 Monosubstitutionsprodukte fc-R	244	Weitere Verbindungen mit olefinischen Doppelbindungen	313
5.1.1 Mit Substituenten aus C und H ...	244	Verbindungen mit $C \equiv C$ -Dreifachbindungen	318
Alkylferrocene	244	Arylferrocene	320
Bildung und Darstellung	245	Phenylferrocen	320
Eigenschaften, Verwendung	248	Bildung und Darstellung	320
Chemisches Verhalten	249	Physikalische Eigenschaften, Struktur, Löslichkeit	322
Methylferrocen	253	Elektrochemisches Verhalten	324
Bildung und Darstellung	253	Chemisches Verhalten	325
Physikalische Eigenschaften	255	Verwendung	327
Elektrochemisches Verhalten	256	Weitere Arylferrocene	327
Chemisches Verhalten	257	Von Phenylferrocen abgeleitete Ionen und Komplexverbindungen	331
Katalyse und Verwendung	259	Mit Isocyclen substituierte Alkylferrocene	332
Äthylferrocen	259	Isocyclylferrocene und davon abgeleitete Kationen	336
Bildung und Darstellung	259	Ferrocenylcarbene und -radikale	343
Physikalische Eigenschaften	261	Carbene und Carbenkomplexe mit Metallcarbonylen	343
Elektrochemisches Verhalten	263	Radikale	347
Chemisches Verhalten	263	Ferrocenylcarbonium- und Ferrocenylallyl-Ionen	348
Katalyse und Inhibition, Verwendung	267	Ferrocenylcarbonium-Ionen	348
Weitere n-Alkylferrocene	267	Bildung und Eigenschaften	349
Isopropylferrocen	270	Struktur	355
tert-Butylferrocen	272	Die Rolle der α -Ferrocenylcarbonium-Ionen in der Ferrocenchemie	361
Weitere Isoalkylferrocene	275	Ferrocenylallyl-Ionen des Typs $[fc-CHCHCR-C_6H_4-R']^+$	363
Von Alkylferrocenen abgeleitete Ionen und Komplexe	277	5.1.2 Mit halogenhaltigen Substituenten ..	365
Alkenylferrocene	279	Halogenferrocene	365
Bildung und Darstellung	279	Fluorferrocen	365
Physikalische Eigenschaften	281	Chlorferrocen	366
Chemisches Verhalten	281	Bromferrocen	368
Vinylferrocen	283	Jodferrocen	370
Bildung und Darstellung	283	Chemisches Verhalten der Halogenferrocene	372
Physikalische Eigenschaften, Löslichkeit	285	Halogenferrocenium-Ionen	380
Elektrochemisches Verhalten	286	Halogenalkylferrocene	381
Chemisches Verhalten, Verwendung	286	Halogenalkenylferrocene	383
Weitere Alkenylferrocene	290	Verbindungen des Typs $fc-CH_2-C_6H_5-nX_n$	388
Allene und Kumulene	295	Verbindungen des Typs $fc-C_6H_5-nX_n$	389
Alkynylferrocene	297	1-Ferrocenyl-2,2-dihalogencyclopropanverbindungen	391
Ferrocenylacetylen	297	Weitere Verbindungen	394
Weitere Alkynylferrocene	299		
Acetylde	302		
Arylalkylferrocene	302		
Benzylferrocen	302		

Table of Contents

(Inhaltsverzeichnis s. S. I)

	Page		Page
1 Introduction	1	Photoluminescence	53
1.1 General Literature	2	2.2.4 Crystallographic Properties	54
1.2 History	5	2.2.5 Properties of the Molecule	56
1.3 Special Features of Ferrocene Chemistry	6	Shape, Point Group	56
1.4 Nomenclature	6	Electron Configuration, Terms	57
1.5 Stereochemistry	7	Ionization and Orbital Energies, Photoelectron Spectra	61
1.6 Structural Analysis	9	Electron Affinity	64
1.7 Preparative Separation Methods	11	Electrical Dipole Moment	64
1.8 Qualitative and Quantitative Analysis	12	Polarizability	65
2 Ferrocene $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	15	Charge Distribution	65
2.1 Formation, Preparation	15	Bond	67
2.1.1 From Cyclopentadiene and Iron or Iron Compounds	15	Geometric Structure	69
From Cyclopentadiene and Iron or Iron Oxides	15	Molecular Vibrations	70
From Cyclopentadiene and Iron Salts in Basic Media	16	Force Constants	74
Other Methods	18	Threshold of Internal Rotation	76
2.1.2 From Cyclopentadienides or Cyclopentadienyl Compounds and Iron Compounds	20	2.3 Solubility, Properties of Solutions	76
From Alkali Cyclopentadienides and Iron Salts	20	2.4 Electrochemical Behavior	80
From Grignard Compounds and Iron Salts	22	2.4.1 General	80
Other Methods	23	2.4.2 Redox Potential	81
2.1.3 From Cyclopentadienyliron Compounds	24	General	81
2.1.4 Isolation, Purification, Preparation of Single Crystals	28	Tabular Review	83
2.1.5 Preparation of Deuterated and Isotope Labelled Products	29	Ferrocene Derivatives	89
2.1.6 Thermodynamic Data of Formation	30	2.5 Chemical Reactions	90
2.2 Physical and Structural Properties	31	2.5.1 General	90
2.2.1 Mechanical and Thermal Properties	31	2.5.2 Physical Effects	91
2.2.2 Electrical and Magnetic Properties	37	Thermal Decomposition	91
2.2.3 Optical and Spectroscopic Properties	39	Electronic Effects, Mass Spectrum	93
Color, Dichroism	39	Photochemical and Radiochemical Reactions	94
Absorption of Electromagnetic Radiation, Resonance Phenomena	40	2.5.3 Basicity, Protonation	96
Raman Scattering	51	2.5.4 Complex Formation	98
Refraction	52	2.5.5 Oxidation to Ferrocenium Ion	102
Faraday Effect	52	General	102
		Electron Exchange Kinetics	103
		By Nonmetals and Nonmetal Compounds	104
		By Metal Compounds	106
		By Organic Compounds	109
		2.5.6 Reactions with Rupture of Iron-Cyclopentadienyl Bond	112
		Oxidation	112
		Hydration and Reduction	113
		Solvolytic	114
		Ligand Exchange	117
		2.5.7 Substitution Reactions in Cyclopentadienyl Rings	119

	Page		Page
General	119	3 Ions, Radicals, and Complexes	
Mechanism of Electrophilic Substitution ..	121	Derived from Ferrocene	196
Deuteration and Tritiation	124	3.1 The Ferrocenium Ion	
Alkylation	127	[Fe(C₅H₅)₂]⁺	196
Friedel-Crafts Alkylation	127	3.1.1 Formation	196
Other Alkylation Reactions	132	3.1.2 Thermodynamic Data of Formation ..	197
Arylation	133	3.1.3 The Molecule	197
Gomberg-Bachmann-Hey Reaction ..	133	3.1.4 Electrochemical Behavior and	
General	133	Diffusion	204
Reaction Mechanism	135	3.1.5 Chemical Reactions	204
Tabular Review	136	General	204
Other Arylation Reactions	140	Solvation	205
Acylation	142	Complex Formation	205
General	143	Reduction to Ferrocene	207
Reaction Products	144	Reactions with Rupture of the Iron-	
Factors Influencing the Mono- to		Cyclopentadienyl Bond	209
Disubstitution Ratio	147	Substitution Reactions	211
Tabular Review of Reactions with Acid		3.2 Ferrocenium Compounds	213
Chlorides	149	3.2.1 General	213
Tabular Review of Reactions with Other		3.2.2 [Fe(C ₅ H ₅) ₂]OH (?)	214
Acyating Agents	156	3.2.3 Halides	214
Formylation	161	3.2.4 Other Salts with Nonmetal Anions ..	218
Condensation with Aldehydes	162	3.2.5 Ferrates	221
Condensation with Ketones	165	3.2.6 Other Metallates	224
Aminomethylation	166	3.2.7 Salts of Organic Acids	227
Nitrosation and Nitration Studies	167	3.3 Other Ions and Radicals	230
Sulfonation	168	3.4 Fe(C₅H₅)₂ Complexes	232
Reactions with B, Al, Si, Ge, P, and As		3.4.1 General	233
Compounds under Friedel-Crafts		3.4.2 With Inorganic and Organometallic	
Conditions	169	Compounds	233
Metallation	172	3.4.3 With Tetracyanoethylene	234
With Lithium	172	3.4.4 With Quinoid Systems	236
With Sodium	173	3.4.5 With Other Organic Compounds ...	237
With Other Alkali and Alkaline Earth		4 General Discussion of Ferrocene	
Metals	174	Derivatives	239
With Mercury	174	4.1 General Preparative Methods ...	239
Other Reactions and Reaction Studies ..	175	4.2 Substituent Properties of the	
Polymerization and Polycondensation		Ferrocenyl Group	240
Reactions	176	4.3 Homo- and Heteroanular	
2.5.8 Reactions with Halogens, Halogena-		Electronic Effects	243
ting Agents, and Pseudohalogenating		5 Derivatives with One Ferrocene	
Agents	180	Nucleus	244
General	180	5.1 Monosubstitution Products fc-R	244
Fluorinating Agents	181	3.1.1 With Substituents Containing C and	
Chlorine and Chlorinating Agents	181	H only	244
Bromine and Brominating Agents	183	Alkylferrocenes	244
Iodine and Iodinating Agents	184	Formation, Preparation	245
Cyanating Agents	186		
Thiocyanating Agents	187		
Photochemical and Radiochemical Reac-			
tions in Halogenated Solvents	187		
2.6 Catalysis and Inhibition	190		
2.7 Physiological Behavior	192		
2.8 Use	193		

	Page		Page
Properties. Use	248	Arylferrocenes	320
Chemical Reactions	249	Phenylferrocene	320
Methylferrocene	253	Formation. Preparation	320
Formation. Preparation	253	Physical Properties. Structure.	
Physical Properties	255	Solubility	322
Electrochemical Behavior	256	Electrochemical Behavior	324
Chemical Reactions	257	Chemical Reactions	325
Catalysis and Use	259	Use	327
Ethylferrocene	259	Other Arylferrocenes	327
Formation. Preparation	259	Ions and Complex Compounds	
Physical Properties	261	Derived from Phenylferrocene	331
Electrochemical Behavior	263	Alkylferrocenes Substituted by Isocycles	332
Chemical Reactions	263	Isocyclylferrocenes and Cations	
Catalysis. Inhibition. Use	267	Derived from Them	336
Other n-Alkylferrocenes	267	Ferrocenylcarbenes and Ferrocenyl	
Isopropylferrocene	270	Radicals	343
tert-Butylferrocene	272	Carbenes and Carbene Complexes	
Other Isoalkylferrocenes	275	with Metal Carbonyls	343
Ions and Complexes Derived from		Radicals	347
Alkylferrocenes	277	Ferrocenylcarbonium and Ferrocenyl-	
Alkenylferrocenes	279	allyl Ions	348
Formation. Preparation	279	Ferrocenylcarbonium Ions	348
Physical Properties	281	Formation and Properties	349
Chemical Reactions	281	Structure	355
Vinylferrocene	283	Function of α -Ferrocenylcarbonium	
Formation. Preparation	283	Ions in Ferrocene Chemistry	361
Physical Properties. Solubility	285	Ferrocenylallyl Ions of the	
Electrochemical Behavior	286	[fc-CHCHCR-C ₆ H ₄ -R'] ⁺ Type	363
Chemical Reactions. Use	286	5.1.2 With Substituents Containing	
Other Alkenylferrocenes	290	Halogen	365
Allenes and Cumulenes	295	Halogenoferrocenes	365
Alkynylferrocenes	297	Fluoroferrocene	365
Ferrocenylacetylene	297	Chloroferrocene	366
Other Alkynylferrocenes	299	Bromoferrocene	368
Acetylides	302	Iodoferrrocene	370
Arylalkylferrocenes	302	Chemical Reactions of Halogeno-	
Benzylferrocene	302	ferrocenes	372
Formation. Preparation	302	Halogenoferrocenium Ions	380
Properties. Solubility	304	Halogenoalkylferrocenes	381
Electrochemical Behavior	306	Halogenoalkenylferrocenes	383
Chemical Reactions. Use	306	Compounds of the fc-CH ₂ -C ₆ H _{5-n} X _n	
Other Saturated Arylalkylferrocenes ..	307	Type	388
cis- and trans-Styrylferrocene	310	Compounds of the fc-C ₆ H _{5-n} X _n Type ..	389
Other Compounds with Olefinic Double		1-Ferrocenyl-2,2-dihalogenocyclo-	
Bonds	313	propane Compounds	391
Compounds with Triple Bonds	318	Other Compounds	394