

Journal of Organometallic Chemistry, 241 (1983) 227-240
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne Printed in The Netherlands

FERROCENYLAMINE

MAX HERBERHOLD *, MAX ELLINGER und WALTER KREMnitz

Laboratorium für Anorganische Chemie, Universität Bayreuth, Postfach 3008, D-8580 Bayreuth (B.R.D.)

(Eingegangen den 16. Juli 1982)

Summary

A general method for the preparation of ferrocenylamines involves the reactions of ferrocenyl bromide, FcBr^* , with the sodium salt of an amine or amide in the presence of copper(I)bromide/pyridine. The syntheses of diferrocenylphenylamine and triferrocenylamine, NFC_2Ph and NFC_3 , respectively, are reported, and the hydrolysis of *N*-ferrocenyl acetamide to give ferrocenylamine, NH_2Fc , is described. The system of the ferrocenyl- and/or phenyl-substituted derivatives of ammonia, $\text{NFC}_n\text{X}_{3-n}$ ($n = 0-3$; $\text{X} = \text{H, Ph}$), is characterised on the basis of mass, UV VIS and in particular of ^1H and ^{13}C NMR spectroscopic data.

Zusammenfassung

Als allgemeine Methode zur Darstellung von Ferrocenylaminen lässt sich die Umsetzung von Ferrocenylbromid, FcBr^* , mit dem Natriumsalz eines Amins oder Amids in Gegenwart von Kupfer(I)bromid/Pyridin verwenden. Es wird über die Synthese von Diferrocenylphenylamin und Triferrocenylamin, NFC_2Ph bzw. NFC_3 , sowie über die Hydrolyse von *N*-Ferrocenylacetamid zu Ferrocenylamin, NH_2Fc , berichtet. Das System der ferrocenyl- und/oder phenyl-substituierten Ammoniakderivate, $\text{NFC}_n\text{X}_{3-n}$ ($n = 0-3$; $\text{X} = \text{H, Ph}$), wird anhand der Massen-, UV VIS- und insbesondere der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren charakterisiert.

Einleitung

Einkristalle von Triphenylamin, NPh_3 , und von Ferrocen, FcH , zeigen bei Belichtung Elektronendefektleitung [1]. Auch feste Lösungen von NPh_3 [2] oder FcH [3] (und zahlreichen anderen Metallocen-Derivaten [3]) in polymeren Trägern, wie Polycarbonaten, sind Photoleiter und somit für die Elektrophotographie von Interesse. Es liegt daher nahe, ferrocenyl-substituierte Amine auf ihre Photoleitfähigkeit zu untersuchen.

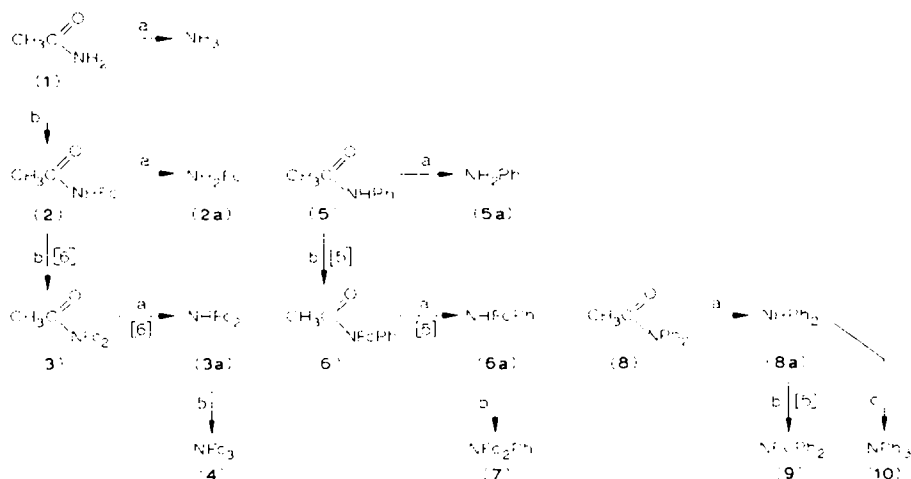
* Abkürzungen: Fc = Ferrocenyl, $\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4^-$; Ph = Phenyl, C_6H_5 ; Ac = Acetyl, CH_3CO ; py = Pyridin, NC_5H_5 .

In der Reihe der tertiären Amine mit Phenyl- und/oder Ferrocenyl-Substituenten, NPh_3 - NFePh_2 - NFe_2Ph - NFe_3 waren bisher die ferrocenylreicheren Glieder, NFe_2Ph und NFe_3 , nicht bekannt. Im folgenden wird die Synthese dieser tertiären Ferrocenylamine mitgeteilt und über spektroskopische Untersuchungen berichtet, die einen Vergleich von phenyl- und ferrocenyl-substituierten tertiären Aminen erlauben.

Darstellung der Ferrocenylamine

Schema 1 zeigt das System der Ammoniak-Derivate, die Phenyl- oder Ferrocenyl-Substituenten am Stickstoffatom tragen, sowie die als Vorstufen verwendeten *N*-Acetyl-Verbindungen (= Acetamide). Alle im Schema aufgeführten Ferrocenylamine können ausgehend von Acetamid (1), *N*-Phenylacetamid (5) oder *N,N*-Diphenylacetamid (8) synthetisiert werden.

SCHEMA 1. Darstellung von Ferrocenylaminen.



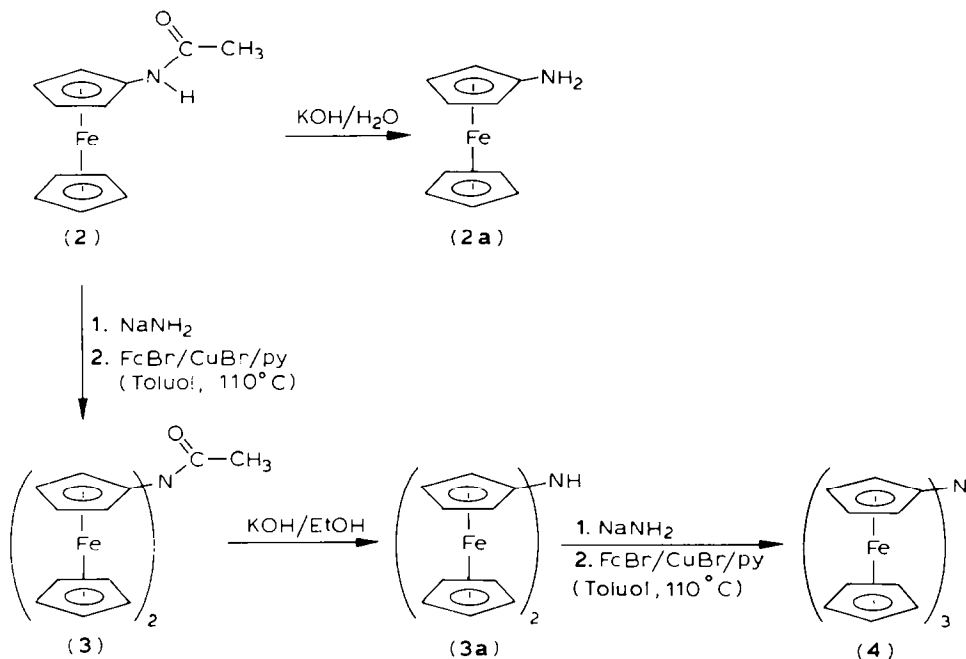
Abkürzungen in den Formeln: fc = Ferrocenyl, $\text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4$ -, Ph = Phenyl, C_6H_5 -

Reaktionen: a) Hydrolyse, b) Ferrocenylierung, c) Phenylierung

Zur Darstellung von ferrocenyl-substituierten Aminen wird Ferrocenylbromid, FcBr , in Gegenwart von Kupfer(I)bromid mit dem (intermediär dargestellten) Natriumsalz eines Amids (1, 2 und 5) oder Amins (3a, 6a und 8a) umgesetzt. Die nucleophile Substitution des Halogen-Substituenten in Ferrocenylhalogeniden, FcX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), unter Mitwirkung von Kupfer(I)-Salzen ist ein bewährtes Verfahren [4] zur Darstellung von monosubstituierten Ferrocenen (wie etwa Ferrocenyleyanid, Ferrocenylcarboxylaten oder Ferrocenylsulfiden). Die Anwendung dieser Methode zur Darstellung von Ferrocenylaminen geht auf Nesmeyanov und Mitarb. [5,6] zurück, die erstmals die sekundären Amine Diferrocenylamin NHFc_2 (3a), und Ferrocenylphenylamin, NHFcPh (6a), sowie das tertiäre Amin Ferrocenyl-diphenylamin, NFePh_2 (9), erhalten konnten (Schema 1). In analoger Weise liess sich die Ferrocenylierung mit FcBr/CuBr nun zur Synthese der tertiären Amine Triferrocenylamin, NFe_3 (4) [7], und Diferrocenylphenylamin, NFe_2Ph (7), einsetzen.

zen. Allerdings verläuft die Deprotonierung der sekundären Amine NHFc_2 (**3a**) und NHFcPh (**6a**) mit Natriummethanolat oder besser Natriumamid weniger leicht als die der Acetamide (**1**, **2** und **5**).

Die Schlüsselverbindung für die Synthese der Ferrocenylamine NH_2Fc (**2a**), NHFc_2 (**3a**) und NFc_3 (**4**) ist *N*-Ferrocenylacetamid ("Acetamidoferrocen"), **2**, das bei der Hydrolyse mit KOH-Lösung unter Luftabschluss nahezu quantitativ in Ferrocenylamin, NH_2Fc (**2a**), übergeht.

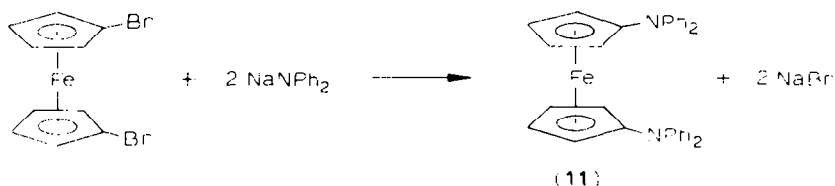
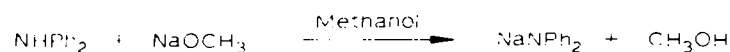


Ebenso kann das bei der Ferrocenylierung von **2** entstehende *N,N*-Diferrocenylacetamid (**3**), im Gegensatz zu Beobachtungen von Nesmeyanov et al. [6], mit ethanolischer KOH-Lösung vollständig zu Diferrocenylamin, NHFc_2 (**3a**), hydrolysiert werden.

Bei der Reaktion von *in situ* aus NHFc_2 (**3a**) und NaNH_2 erzeugtem, Natriumdiferrocenylamid, NaNFc_2 , mit Ferrocenylbromid/Kupfer(I)bromid in siedendem Toluol entstehen neben NFc_3 (**4**) auch Ferrocen, FcH , und 1,1-Biferrocen, Fc_2 , als Nebenprodukte. Durch Zusatz von Pyridin lässt sich die Bildung von Ferrocenylradikalen, die für die Entstehung von Fc_2 verantwortlich zu sein scheinen, zurückdrängen (vgl. Ref. 8). In siedendem Pyridin verläuft die Bildung von NFc_3 (**4**) jedoch wesentlich langsamer als in siedendem Toluol. Auch bei der Ferrocenylierung von $\text{NH}(\text{Ac})\text{Fc}$ (**2**) und NHFcPh (**6a**), die über die Umsetzung der Natriumsalze $\text{NaN}(\text{Ac})\text{Fc}$ oder NaNFcPh mit Ferrocenylbromid/Kupfer(I)bromid in siedendem Toluol zu **3** bzw. **7** führt, ist die Zugabe des potentiellen Liganden Pyridin vorteilhaft.

Die Einführung des Diphenylamino-Substituenten in das Ferrocenmolekül unter Bildung von NFcPh_2 (**9**) kann nach Nesmeyanov et al. [5] durch Umsetzung von FcBr mit NaNPh_2 in der Diphenylamin-Schmelze bei 120°C erfolgen. Analog lässt sich 1,1-Bis(diphenylamino)ferrocen (**11**) in der Diphenylamin-Schmelze oder in

siedendem Toluol erhalten.



Charakterisierung der Ferrocenylamine

Primäre und sekundäre Ferrocenylamine, insbesondere NH_2Fc (**2a**), gelten als unbeständig, weil sie von Luftsauerstoff an den N-H-Bindungen angegriffen werden. Demgegenüber sind die tertiären Ferrocenylamine NFC_6 (**4**), NFC_6Ph (**7**) und NFC_6Ph_2 (**9**) sowie 1,1'-Bis(diphenylamino)ferrocen (**11**) oder das kürzlich beschriebene 1,1'-Bis(dimethylamino)ferrocen [9] nicht nur thermisch beständig, sondern auch luftstabil. Die phenyl/ferrocenyl-substituierten tertiären Amine (**4**, **7**, **9** [5,10] und **11**) zeigen keine Basizität mehr; Einleiten von HCl-Gas in etherische Lösungen führt nicht zur Bildung von Hydrochloriden.

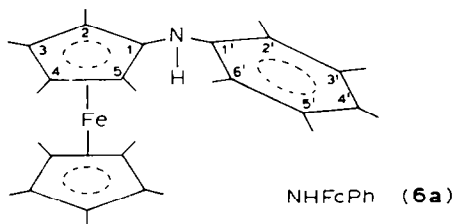
Die Massenspektren der untersuchten Ferrocenylverbindungen (**3**, **3a**, **4**, **7**, **9** und **11**) enthalten jeweils das Molekülion mit höchster Intensität. Bei den Diferrocenylverbindungen (**3**, **3a** und **7**) und bei Triferrocenylamin (**4**) tritt das Ferricinium-Ion FcH^+ (m/e 186) im Massenspektrum auf, bei den diphenylamino-substituierten Ferrocenderivaten **9** und **11** wird die Bildung von 1,1-Diphenyl (m/e 154) beobachtet. In allen Fällen nehmen die Fragmente CpFe^+ (m/e 121) und Fe^+ (m/e 56) mit steigender Temperatur der Ionenquelle immer stärker zu.

Die UV-VIS-Absorptionen der tertiären Ferrocenylamine (**4**, **7**, **9** und **11**) zeigen im Vergleich zur Stammverbindung Ferrocen höhere Intensitäten (Tab. 1 und Fig. 1). Von den beiden langwelligen Absorptionen des Ferrocens bei 325 und 440 nm, die im wesentlichen als Ligandenfeldbanden anzusehen sind [11–14], ist das charakteristische Maximum bei 440 nm noch vorhanden; es wird allerdings bei etwas längeren Wellen beobachtet. Die phenylhaltigen Komplexe (**7**, **9** und **11**) lassen im Bereich um 290 nm die sehr intensive Absorption ($\log \epsilon \sim 4$) des *N*-substituierten Phenylrestes erkennen, die in Triphenylamin, NPh_3 (**10**) bei 296 nm auftritt.

^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Ferrocenylamine

Die chemischen Verschiebungen der ^1H - und ^{13}C -Kerne sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengestellt. Die Numerierung der Ringpositionen in den Ferrocenyl- und Phenyl-Substituenten ergibt sich aus dem nachfolgend dargestellten Beispiel des Ferrocenylphenylamins, NHFcPh (**6a**).

In den Proton-NMR-Spektren ergeben Ferrocenyl-Gruppen in der Regel drei Signale im Intensitätsverhältnis 5/2/2, nämlich ein Singulett für die Protonen des unsubstituierten Cyclopentadienylrings und zwei triplett-artige Signale, die den



zum Substituenten α - und β -ständigen Protonen, H(2)/H(5) bzw. H(3)/H(4), entsprechen [15]. Der substituierte Cyclopentadienyling ist ein AA'BB'-Spinsystem; die beiden triplett-artigen Signale entstehen, weil die Vicinal- und die Transannular-Kopplungskonstanten vergleichbare Werte besitzen. Es ist bekannt, dass die einander entsprechenden 4 Kopplungskonstanten in substituierten Ferrocenderivaten ($\text{CpFeC}_5\text{H}_4^-$) und in Fünfring-Heterocyclen wie Furan, Thiophen oder Pyrrol ($\text{C}_4\text{H}_4\text{X}$; X = O, S, NH) ähnlich sind [16]. Die Zuordnung der beiden triplett-artigen

(Fortsetzung s.S. 236)

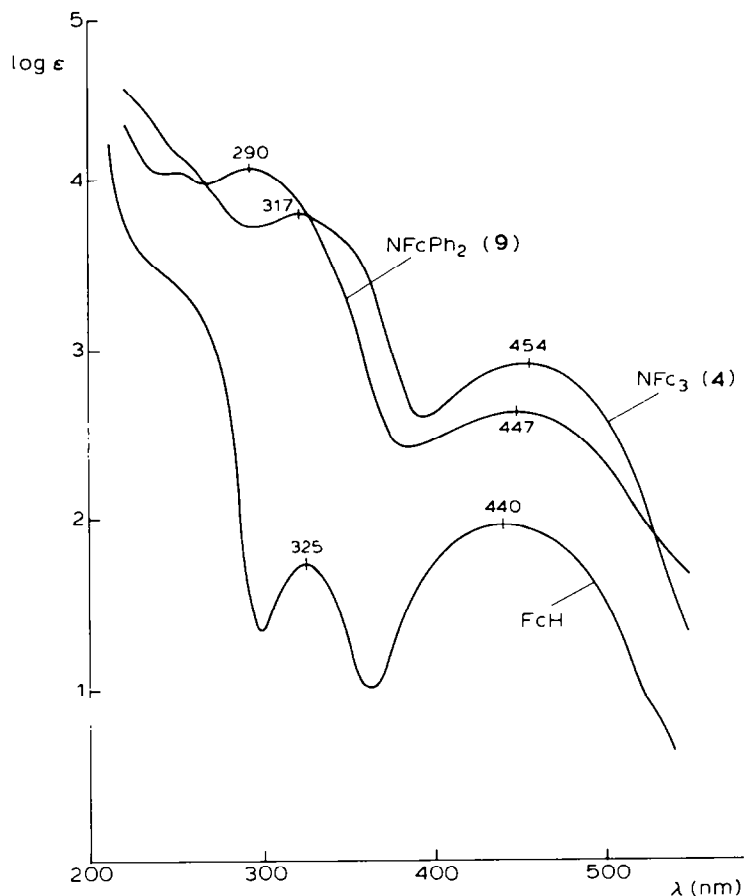


Fig. 1. UV VIS-Absorptionsspektren von Ferrocen, FcH, Triferrocenylamin, NFc₃(4) und Ferrocenyldiphenylamin, NFcPh₂(9).

FABELLE I
 UV-VIS-ABSORPTIONSSPEKTREN^a

FcH	NFc ₃ (4)	NFc ₂ Ph (7)	NFcPh ₂ (9)	NPh ₃ (10)	Fc(C ₆ H ₄ NPh ₃) ₃ (11)
λ_{\max} (log ϵ)					
440 (1.98)	454 (2.92) ca. 343sh (~ 3.74)	450 (2.77)	447 (2.64)		463 (2.76)
325 (1.75)	317 (3.81)	ca. 315 (3.86) ca. 296 (3.87)	290 (4.07)	296 (4.38)	ca. 320sh (~ 4.24) 287 (4.31)
(200 (4.70))	ca. 255sh (~ 4.11)	255 (3.93)	246 (4.05)	227 (3.93)	249 (4.20)

^a In Hexan. Absorptionsmaxima λ_{\max} (nm); in Klammern Extinktionskoeffizienten (log ϵ).

TABELLE 2
¹H-NMR SPEKTREN DER FERROCENYLAMIN-VERBINDUNGEN UND EINIGER VERGLEICHSSUBSTANZEN^a

Verbindung	$\delta(\text{C}_3\text{H}_5)$ unsubstituiert	$\delta(\text{H}(2), \text{H}(5))$	$\delta(\text{H}(3), \text{H}(4))$	Sonstige
N-Ferrocenyl-acetamid (2)	NH(Ac)Fc	4.56	3.97	CH ₃ 2.05 NH 6.7(br)
Ferrocenylamin ^b (2a)	NH ₂ Fc	3.99	3.85	NH 2.6(br)
N,N-Diferrocenyl-acetamid (3)	N(Ac)Fc ₂	4.42	4.09	CH ₃ 1.97
Diferrocenylamin (3a)	NHFc ₂	4.17 ^c	3.94	NH 3.7(br)
Triferrocenylamin (4)	NFc ₃	4.21	4.03	–
N-Ferrocenyl-N-phenyl-acetamid (6)	N(Ac)FcPh	4.33	3.97	CH ₃ 1.85
Ferrocenylphenylamin (6a)	NHFcPh	4.25 ^c	4.03	NH 4.9(br)
Diferrocenylphenylamin (7)	NFc ₂ Ph	4.22	3.95	–
Ferrocenyldiphenylamin (9)	NFcPh ₂	3.99 ^d	3.99 ^d	–
1,1'-Bis(diphenylamino)-ferrocen (11)	Fc(C ₆ H ₄ NPh ₂) ₂	3.98 ^d	3.98 ^d	–
<i>Zum Vergleich:</i>				
Ferrocen	FcH	4.15	–	–
1,1-Biferrocen	Fc ₂	3.99	4.35	4.16
Azoferrocen	FcN=NFc	4.24	4.94	4.47
Acetylferrocen	Fc(Ac)	4.18	4.76	4.48
Benzoylferrocen	Fc(COPh)	4.20	4.90	4.58
Ferrocenylbromid	FcBr	4.21	4.40	4.08
Diferrocenyl-cyclopropenon [23]	C ₃ Fc ₂ C=O	4.23	4.83	4.56
Triferrocenyl-cyclopropenium-perchlorat [23]	C ₃ Fc ₃ ⁺ ClO ₄ ⁻	4.38	5.13 ^d	5.13 ^d
Triferrocenylphosphan [18]	PFc ₃	4.07	4.18	4.28
Diferrocenylphenylphosphan [18] ^b	PFc ₂ Ph	4.08	4.00; 4.20	4.28
Ferrocenyldiphenylphosphan [18] ^b	PFcPh ₂	4.05	4.08	4.35

^a Alle Messungen in CDCl₃ bei der Arbeitstemperatur des Spektrometers (35°C); als Bezugssignal wurde das Restprotonensignal des Lösungsmittels CDCl₃ (δ 7.24 ppm rel. int. TMS) verwendet. Nummerierung der Ringpositionen siehe Text. ^b Zuordnung der Signale zu H(2), H(5) und H(3), H(4) gesichert. ^c Das Triplet wird vom Cp-Signal überlagert. ^d Es wird nur 1 Signal für die Protonen H(2)–H(5) beobachtet.

TABELLE 3
¹³C-NMR-SPEKTREN DER FERROCENYLAMIN-VERBINDUNGEN UND EINIGER VERGLEICHSSUBSTANZEN^a

Verbindung	Ferrocenyl		Phenyl				Acetyl		
	Cp unsubstit.	C(1)	C(2), C(5) oder C(3), C(4) ^b	C(1)	C(2), C(6) <i>ortho</i>	C(3), C(5) <i>meta</i>	C(4) <i>para</i>	CO	CH ₃
NH ₂ (Ac)									
NH(Ac)Fc	69.1	94.6	61.6	64.5	138.2	120.4	124.1	169.5	24.1
NH ₂ Fc ^c	68.7	105.3	58.7 ^d	63.2 ^d	147.7	116.1	119.0	168.3	24.1
N(Ac)Fc ₂	69.5	102.8	64.4	66.5	143.1	128.7	128.3	169.6	24.4
NHFc ₂	68.7	105.0	58.6	63.5	146.0	114.8	118.7		
NFc ₃	69.1	107.1	61.5	63.1	147.2	128.6	125.6	170.9	24.2
NH(Ac)Ph ^e					143.2	127.4	129.3		
NH ₂ Ph ^e					143.1	117.8	120.9		
N(Ac)FcPh	69.0	101.7	63.1	64.6	147.7	116.1	119.0		
NHFcPh	68.8	100.5	61.9	64.5	143.1	128.7	128.3		
NFc ₂ Ph	68.7	108.3	58.9	63.3	146.0	114.8	118.7		
N(Ac)Ph ₂					147.2	128.6	125.6		
NHPh ₂					143.2	127.4	129.3		
NFcPh ₂	69.0	107.1	60.3	64.0	143.1	117.8	120.9	170.2	23.8
NPh ₃					147.6	124.4	122.9		
Fe(C ₆ H ₄ NPh ₂) ₂					147.8	124.1	122.6		
		110.3	61.1	65.1	147.6	124.6	122.9		

zum Vergleich:

C_6H_6				128.7	
FeH^+	67.9				
Fe_2^+	69.2	84.0	67.6		
$FeN=NFc^+$	69.8	108.1	64.2		
$Fe(Ac)^+$	69.6	79.5	69.1		200.8 (198.4)
$Fe(CO)Ph^+$	70.1	78.4	71.5	140.1	128.0
$FeBr^+$	70.6	77.6	70.1		128.1
$C_2Fe_2C=O$ [22]	69.9	65.2	70.8 ^e		
$C_3Fe_3ClO_4^-$ [22]	71.5	59.5	73.7 ^d		
$C_3FePh_2^+ BF_4^-$ [22] ^h	73.2	56.2	76.6 ^d	120.7	135.8
PF_2C_3 [20]	68.9		70.6		131.6
PF_2C_3 [20]	69.3		72.7		
PF_2C_3Ph [24] ⁱ	69.4	78.8	73.0; 72.3; 70.8 und 70.1	134.3	
$PF_2C_3Ph_2$ [25] ⁱ		76.7			
$Fe(C_6H_4PPh_2)_2$ [24] ⁱ	-	77.6	74.2	139.8	130.7
PPh_3 ^j				137.2	128.4
				133.6	128.5

^a Proton-entkoppelte ^{13}C -NMR-Spektren, aufgenommen bei Raumtemperatur in $(CDCl_3)$ -Lösung, sofern nichts anderes angegeben. Die chemischen Verschiebungen (δ -Werte) sind auf das Solvens-Signal ($\delta(CDCl_3)$ 77.0 ppm rel.int.(TMS) bezogen. Numerierung der Ringpositionen siehe Text. ^b Eine eindeutige Zuordnung der beiden Signale für C(2)/C(5) und C(3)/C(4), die i.a. vergleichbare Intensität besitzen, lässt sich aufgrund der vorliegenden Daten nicht treffen. (Bei **6** und **11** ist das ^{13}C -Signal des substituierten Fünfrings bei höchstem Feld (63.1 bzw. 61.1 ppm) intensitätsschwach.) ^c Die gemessenen chemischen Verschiebungen (δ) stimmen mit den von Nesmeyanov et al. [20] angegebenen Werten sehr gut überein; die stärksten Abweichungen treten bei Ferrocenyl-C(1) auf. ^d Die Zuordnung der Signale zu C(2),C(5) und C(3),C(4) am substituierten Ferrocensystem stützt sich auf Vergleiche mit den ^{13}C -Spektren analog substituierter Benzolderivate [20]. ^e Die Zuordnung der Signale C(2),C(5) und C(3),C(4) bei Differrocenylcyclopropenon ist gesichert [22]. / L. F. Johnson und W. C. Jankowski, Carbon-13 NMR Spectra, Wiley Interscience, 1972; (NH(Ac)Ph (**5**); Spectrum Nr. 295; PPh₃; Spectrum Nr. 478)). ^f E. Breitmaier und W. Voelter, ^{13}C -NMR Spectroscopy, 2. Aufl., S. 73; Verlag Chemie, 1978. ^h Methylenchlorid. ⁱ C₆D₆.

Signale zu den Protonen H(2), H(5) und H(3), H(4) kann in Anlehnung an Ferrocenylamin, NH_2Fc (**2a**), getroffen werden, bei dem die 2-Deutero-Verbindung untersucht wurde [17]. Ebenso wie bei **2a** wird auch bei nahezu allen anderen monosubstituierten Ferrocenderivaten das Signal der α -Protonen H(2), H(5) bei niedrigerem Feld beobachtet als das der β -Protonen H(3), H(4) [15]. Nur bei Ferrocenyl-trimethylsilan (FcSiMe_3) und bei Ferrocenylphosphanen (PFcPh_2 , PFc_2Ph [18]), wo eine Verringerung der Ladungsdichte an den Ringpositionen 3 und 4 durch Wechselwirkung mit den *d*-Orbitalen von Si und P möglich zu sein scheint [15,18], tritt das Signal für H(3), H(4) bei tiefstem Feld auf. Ein solcher Effekt ist bei Ferrocenylaminen nicht möglich, daher wird in Tabelle 2 bei allen Ferrocenylaminen bzw. -amiden (**2-11**) stets für die α -Protonen H(2), H(5) die stärkste Entschirmung angenommen.

In der Reihe NH_2Fc (**2a**), NHFc_2 (**3a**), NFC_3 (**4**) verschieben sich mit zunehmender Zahl von Ferrocenyl-Substituenten die Ferrocenyl-Protonensignale zu niedrigerem Feld; die α -Protonen H(2), H(5) werden, wohl aufgrund induktiver Effekte, jeweils am stärksten beeinflusst. Offenbar nimmt der "Ladungsdruck" in den Ferrocenylresten ab, wenn das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom auf zunehmend mehr Ferrocenylreste verteilt werden kann. Für eine Delokalisierung des freien Elektronenpaares in die Ferrocenyl-Substituenten spricht die Röntgenstrukturanalyse von NFC_3 (**4**), nach der die Pyramide der Stammverbindung NH_3 im Triferrocenylderivat **4** praktisch eingeebnet ist [7]. Auch in der Serie NFC_2Ph (**9**), NFC_2Ph (**7**), NFC_3 (**4**) wird mit zunehmender Zahl der Ferrocenylsubstituenten eine Verschiebung der $^1\text{H-NMR}$ -Ferrocenylsignale zu tieferem Feld beobachtet [19].

Die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren (Tabelle 3) der Ferrocenylverbindungen zeigen für das Ferrocenylsystem jeweils 4 Signale. Von diesen lässt sich das lagekonstante Signal des unsubstituierten Cp-Fünfringes (δ 68.7–69.5 ppm) leicht zuordnen. Das Signal des (protonfreien) Atoms C(1), das den Stickstoff trägt, ist stets intensitätsschwach; es tritt bei niedrigem Feld in einem Bereich (δ 94.6–110.3 ppm) auf, der für Ferrocenylverbindungen mit elektronenschiebenden Substituenten typisch ist [20]. Erwartungsgemäss wird C(1) am stärksten von der Natur des Substituenten am Ferrocenylsystem beeinflusst [20, 21]. Im Gegensatz zu den ^{13}C -Signalen für den Cp-Ring und C(1) können die beiden Signale, die den Ringatomen in α - und β -Position des substituierten Cyclopentadienylringes (C(2), C(5) und C(3), C(4)) entsprechen, aufgrund der vorliegenden Daten im allgemeinen nicht eindeutig zugeordnet werden. Nach einem von Nesmeyanov und Mitarbeitern [20] vorgeschlagenen Verfahren lassen sich jedoch indirekte Hinweise für die Zuordnung gewinnen, wenn der Einfluss eines Substituenten in monosubstituierten Ferrocen-Derivaten mit dem in den analogen monosubstituierten Benzol-Derivaten verglichen wird; dabei entspricht der Substituenteneffekt auf C(2), C(5) im Ferrocen-Derivat dem auf die *ortho*-Position im Benzol-Derivat, der auf C(3), C(4) im Ferrocen-Derivat dem auf die *para*-Position im Benzol-Derivat. Aus den Korrelationsdiagrammen für zahlreiche Substituenten ergibt sich [20], dass das ^{13}C -Signal der α -Kohlenstoffe C(2), C(5) in Ferrocenylamin, NH_2Fc (**2a**), bei höherem Feld (δ 58.7 ppm) liegen sollte als das der β -Kohlenstoffe C(3), C(4) (δ 63.2 ppm). Eine analoge Zuordnung kann für Diferrocenylamin, NHFc_2 (**3a**), und Diferrocenylphenylamin, NFC_2Ph (**7**), angenommen werden. Auch bei Diferrocenylcyclopropenon und ferrocenyl-substituierten Cyclopropenium-Kationen wurde das ^{13}C -Signal für C(2), C(5)

bei höherem Feld gefunden als das für C(3), C(4) [22], vgl. Tabelle 3. Die übrigen in Tabelle 3 angegebenen Paare von ^{13}C -Signalen für C(2), C(5) und C(3), C(4) sind nur versuchsweise zugeordnet.

Interessant ist ein Vergleich der ^{13}C -Daten der Ferrocenylamine mit den in Tabelle 3 ebenfalls aufgeführten Literaturwerten der Ferrocenylphosphane. Die chemischen Verschiebungen der Ferrocenyl-C(1)-Atome liegen bei den Ferrocenylaminen **7**, **9** und **11** (δ 107–111 ppm) bei deutlich niedrigerem Feld als bei den analogen Ferrocenylphosphanen, (δ 76–79 ppm), während die übrigen Fünfring-C-Atome (C(2)–C(5)) bei den Ferrocenylaminen (**3a**, **4**, **7**, **11**) bei höherem Feld auftreten als bei den Ferrocenylphosphanen. Derselbe Effekt wird beim Vergleich von NPh_3 (**10**) mit PPh_3 beobachtet: Während das Signal des direkt an das Heteroatom gebundenen Atoms C(1') bei NPh_3 um 10,4 ppm niedriger liegt als in PPh_3 , wird das Signal der *ortho*-ständigen Atome C(2'), C(6') in NPh_3 um 9,5 ppm, das des *para*-ständigen Atoms C(4') um 5,8 ppm höher beobachtet als in PPh_3 . Die *meta*-Positionen C(3'), C(5') im Phenylring, die kein Analogon im Ferrocenylring besitzen, werden nur geringfügig beeinflusst. Es wird derzeit allgemein angenommen, dass das Phosphoratom über seine *d*-Orbitale mit den Molekülorbitalen des aromatischen Substituenten in Wechselwirkung steht.

Sowohl bei Ferrocenylaminen als auch bei Ferrocenylphosphanen liegt die ^{13}C -NMR chemische Verschiebung des unsubstituierten Cp-Ringes in einem erstaunlich engen Bereich von nur δ 68,7–69,5 ppm. Hinweise auf elektronische Wechselwirkungen des Substituenten mit dem entfernteren Cp-Ring, wie sie etwa für die ferrocenyl-substituierten Cyclopropenium-Kationen anzunehmen sind [22], lassen sich aus den ^{13}C -NMR-Daten nicht ableiten.

Experimenteller Teil

Darstellung der Ferrocenylamine

Alle Arbeiten wurden unter N_2 -Atmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel (Hexan, Benzol, Diethylether, Tetrahydrofuran, Methylenchlorid, Methanol) waren getrocknet und N_2 -gesättigt.

N-Ferrocenylacetamid, $\text{NH}(\text{Ac})\text{Fc}$ (**2**), wurde nach Literaturangaben [26] durch Curtius-Abbau von Ferrocen-carbonsäureazid, Fc-CON_3 , in Acetanhydrid und anschließende saure Hydrolyse des diacetylierten Amins, $\text{Fc-N}(\text{Ac})_2$, gewonnen (Ausbeuten 60–70%). Die Darstellung von **2** aus Ferrocenylbromid, FcBr , und dem Natriumsalz des Acetamids in Gegenwart von Kupfer(I)bromid bei 120°C (vgl. Schema 1) ergab dagegen nur Ausbeuten von unterhalb 40% neben 1,1-Biferrocen, Fc_2 .

Ferrocenylamin, NH_2Fc (**2a**). 0,97 g (4 mmol) $\text{NH}(\text{Ac})\text{Fc}$ (**2**) wurden mit 30 ml N_2 -gesättigter, 10% KOH-Lösung 6 h am Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde dann mehrmals mit je 20 ml Diethylether ausgeschüttelt, bis die Etherphase farblos blieb. Beim Einleiten von HCl-Gas in die vereinigten Etherextrakte fiel das Hydrochlorid $\text{NH}_2\text{Fc} \cdot \text{HCl}$ aus, das abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und dann in N_2 -gesättigtem Wasser gelöst wurde. Bei Zugabe von KOH-Lösung fiel NH_2Fc (**2a**) aus. Das Produkt **2a** wurde wieder mit Diethylether aus der alkalischen Lösung extrahiert und der Etherextrakt über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Ethers und Trocknen im Hochvakuum blieben 0,72 g gelboranges NH_2Fc (**2a**) zurück. Ausbeute 90%. Eigenschaften vgl. Ref. 27.

N,N-Diferrocenylacetamid, $N(\text{Ac})\text{Fc}_2$ (**3**), wurde nach Ref. 6 durch Ferrocenylierung von $\text{NH}(\text{Ac})\text{Fc}$ (**2**) dargestellt.

Diferrocenylamin, NHFc_2 (**3a**). 2.70 g (6.3 mmol) $N(\text{Ac})\text{Fc}_2$ (**3**) und 2.5 g KOH wurden in 30 ml käuflichem Ethanol (H_2O -haltig und N_2 -gesättigt) 3 h am Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die dunkelrote Lösung mit 100 ml N_2 -gesättigtem Wasser versetzt. Dabei entstand ein rotbrauner Niederschlag, der mit 20 ml-Portionen von Diethylether so lange extrahiert wurde, bis die Etherphase farblos blieb. Die vereinigten Etherextrakte wurden über Na_2SO_4 getrocknet. Das nach Abziehen des Ethers zurückbleibende Rohprodukt **3a** wurde in wenig Benzol aufgenommen; die Benzollösung wurde auf ein in Benzol aufgeschwemmtes Bett von Kieselgel gegeben und das Produkt **3a** mit Benzol eluiert. Die benzolischen Filtrate enthielten 2.26 g NHFc_2 (**3a**). Gelbes Pulver, Ausbeute 97%. (Gef.: C, 62.31; H, 4.92; Fe, 29.19; N, 3.41%; Molmasse 385 (massenspektroskopisch), $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{Fe}_2\text{N}$ (385.07) ber.: C, 62.38; H, 4.97; Fe, 29.02; N, 3.64%.)

Ein Versuch, $N(\text{Ac})\text{Fc}_2$ (**3**) mit KOH in trockenem Methanol zu **3a** zu hydrolysieren, war nicht erfolgreich (vgl. Ref. 6).

Triferrocenylamin, NFe_3 (**4**). Wie in der Kurzmittteilung [7] beschrieben, wurden 3.27 g (8.5 mmol) NHFc_2 (**3**) zunächst mit einem ca. 1.5-fachen Überschuss käuflichen Natriumamids in 15 ml Toluol 1 h am Rückfluss erhitzt und so in NaNFe_2 übergeführt. Für die anschliessende Ferrocenylierung wurde das rotbraune, trockene NaNFe_2 mit 3.38 g (12.75 mmol) Ferrocenylbromid und 2.86 g (20 mmol) Kupfer(I)bromid versetzt. Dieses Gemisch wurde nach Zugabe einer Lösung von 1.6 ml (20 mmol) Pyridin (py) in 10 ml Toluol 20 h am Rückfluss erhitzt (Badtemperatur 120°C). Das Reaktionsgemisch wurde über Filterflocken filtriert und der schwarzbraune Rückstand mehrmals mit Diethylether (insgesamt ca. 200 ml) ausgewaschen. Beim Einleiten von HCl-Gas in die vereinigten Filtrate fielen die Hydrochloride $\text{NHFc}_2 \cdot \text{HCl}$ und $\text{py} \cdot \text{HCl}$ aus; 0.15 g (0.4 mmol) **3** wurden zurückerhalten. Die Lösung wurde zur Trockne gebracht; aus dem Rückstand liessen sich im Hochvakuum bei 80°C 1.62 g (8.7 mmol) Ferrocen, FeH , absublimentieren. Zur Abtrennung von 1,1-Biferrocen, Fc_2 , wurde der Sublimationsrückstand in CH_2Cl_2 gelöst und an Aluminiumoxid chromatographiert; dabei liessen sich zunächst mit Pentan/ CH_2Cl_2 (4/1) ca. 0.03 g (0.08 mmol) Fc_2 , anschliessend mit reinem CH_2Cl_2 1.27 g (2.23 mmol) NFe_3 (**4**) eluieren. Umkristallisation aus Hexan/ CHCl_3 ergab rotbraune Kristalle von **4**, die sich bei 198°C zersetzen. Ausbeute 26%. (Gef.: C, 63.34; H, 4.77; Fe, 29.51; N, 2.31%; Molmasse 569 (massenspektroskopisch), $\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{Fe}_3\text{N}$ (569.10) ber.: C, 63.32; H, 4.78; Fe, 29.44; N, 2.46%.)

N-Ferrocenyl-*N*-phenylacetamid, $N(\text{Ac})\text{FcPh}$ (**6**), wurde nach [5] durch Kupfer(I)bromid-katalysierte Umsetzung von FeBr mit dem Natriumsalz des Acetanilids, $\text{NaN}(\text{OAc})\text{Ph}$, erhalten und durch alkalische Hydrolyse in Ferrocenylphenylamin, NHFcPh (**6a**) übergeführt.

Diferrocenylphenylamin, NHFc_2Ph (**7**). 2.10 g (7.5 mmol) NHFcPh (**6a**) wurden mit 0.35 g (9 mmol) Natriumamid in 10 ml Toluol 30 min am Rückfluss erhitzt. Dabei entstand unter Gasentwicklung eine orangerote Suspension von NaNFcPh , zu der anschliessend 2.12 g (8 mmol) Ferrocenylbromid, 2.80 g (20 mmol) Kupfer(I)bromid, 1.6 ml (20 mmol) Pyridin und 10 ml Toluol gegeben wurden. Dieses Reaktionsgemisch wurde 3 h am Rückfluss (Badtemperatur 120°C) erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Toluol abgezogen und das schwarze Gemisch so lange (mit insgesamt 300 ml) Diethylether extrahiert, bis der Ether farblos blieb. Aus der filtrierten Etherlösung

wurden nach Abziehen des Solvens 3.78 g eines schwarzen Rohgemisches erhalten, das etwa gleiche Mengen an NHFcPh (**6a**), FcBr und NFe_2Ph (**7**) enthält. Zunächst wurde das sekundäre Amin **6a** durch Einleiten von HCl -Gas in eine Etherlösung als Hydrochlorid ausgefällt. Die weitere Trennung gelang durch Chromatographie an Al_2O_3 : Mit Pentan liessen sich Ferrocenylbromid, FcBr , und etwas Ferrocen auswaschen, während die mit Pentan/ CH_2Cl_2 (4/1) eluierte Hauptfraktion 0.92 g (2 mmol) NFe_2Ph (**7**) (27% Ausbeute) enthält. **7** wurde aus Hexan umkristallisiert; die nadelförmigen, orangeroten Kristalle schmelzen bei 143°C . (Gef.: C, 67.10; H, 5.13; Fe, 24.59; N, 2.84%; Molmasse 461 (massenspektroskopisch). $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{Fe}_2\text{N}$ (461.16) ber.: C, 67.71; H, 5.02; Fe, 24.22; N, 3.04%.)

Ferrocenyldiphenylamin, NFePh_2 (**9**), kann nach Ref. 5 durch Umsetzung von FcBr mit Natrium-diphenylamid, NaNPh_2 , in Diphenylamin-Schmelze (Schmp. $54-55^\circ\text{C}$) bei 120°C erhalten werden. Als Alternative lässt sich Toluol (Sdp. 111°C) als Solvens verwenden, vgl. Darstellung von **11**.

1,1'-Bis(diphenylamino)ferrocen, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NPh}_2)_2$, (**11**). Es wurden 0.26 g (11.3 mmol) Natrium in 20 ml absolutem Methanol gelöst, dann wurde die Lösung mit 2.03 g (12 mmol) Diphenylamin versetzt. Die klare Lösung wurde zur Trockne gebracht und der farblose Rückstand von NaNPh_2 zusammen mit 2.00 g (5.8 mmol) 1,1'-Dibromferrocen, 4.3 g (30 mmol) Kupfer(I)bromid und 20 ml Toluol unter Rühren 4 h am Rückfluss erhitzt (Badtemperatur 120°C). Das Reaktionsgemisch wurde dann über Filterflocken filtriert und der Rückstand mit Hexan gewaschen, bis das Filtrat farblos blieb. Die vereinigten Filtrate und Waschlösungen wurden zur Trockne gebracht und der Rückstand im Vakuum (1 Torr) auf 100°C erhitzt, wobei die nicht umgesetzten Anteile von Diphenylamin und 1,1'-Dibromferrocen absublimierten. Der Sublimationsrückstand **11** wurde aus CH_2Cl_2 /Hexan umkristallisiert. Weinrote Kristalle, Schmp. $152-157^\circ\text{C}$. Ausbeute 1.58 g (70%). (Gef.: C, 78.88; H, 5.38; Fe, 10.72; N, 5.29%; Molmasse 520 (massenspektroskopisch). $\text{C}_{34}\text{H}_{27}\text{FeN}_2$ (520.47) ber.: C, 78.47; H, 5.42; Fe, 10.73; N, 5.36%.)

Spektroskopische Messungen

Die ^1H -NMR-Spektren wurden an einem JEOL PMX 60, die ^{13}C -NMR-Spektren an einem JEOL FX 90Q FT Spektrometer jeweils in CDCl_3 -Lösung aufgenommen. Die zu Vergleichszwecken vermessenen Verbindungen Acetyl- und Benzoylferrocen, $\text{Fc}(\text{Ac})$ und $\text{Fc}(\text{COPh})$, waren käufliche Produkte (Strem chemicals); 1,1-Biferrocen, Fc_2 , fiel als Nebenprodukt der Synthese von NFe_3 (**4**) an, während Azoferrocen, $\text{FcN}=\text{NFe}$, nach Ref. 5 durch Luftoxidation von Ferrocenylamin erhalten wurde.

Die UV VIS-Spektren wurden an einem Zeiss Spektralphotometer DMR 10, die Massenspektren an einem Gerät Varian MAT-CH7 mit einer Elektronenstossenergie von 70 eV aufgenommen.

Dank

Die beschriebenen Untersuchungen wurden durch Sachbeihilfen der Deutschen Forschungsgemeinschaft und des Fonds der Chemischen Industrie gefördert, wofür die Autoren sehr dankbar sind.

Literatur

- 1 D.C. Hoesterey und G.M. Letson, *J. Chem. Phys.*, 41 (1964) 675.
- 2 P.M. Borsenberger, W. Mey und A. Chowdry, *J. Appl. Phys.*, 49 (1978) 273.
- 3 US Patent 3.711.280 (16.Jan.1973), A.L. Johnson (Eastman Kodak), vgl. *Chem. Abstr.*, 78 (1973) 78142c.
- 4 Vgl. Übersicht in Gmelin, *Handbuch der Anorganischen Chemie*, Ergänzungswerk zur 8. Auflage, Band 14, Eisen-Organische Verbindungen, Teil A, Ferrocen 1, S. 372; Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1974.
- 5 A.N. Nesmeyanov, V.A. Sazonova und V.I. Romanenko, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 157 (1964) 922; *Dokl. Chem. Proc. Acad. Sci. USSR*, 154 (1964) 765.
- 6 A.N. Nesmeyanov, V.A. Sazonova und V.I. Romanenko, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 161 (1965) 1085; *Dokl. Chem. Proc. Acad. Sci. USSR*, 160 (1965) 343.
- 7 M. Herberhold, M. Ellinger, U. Thewalt und F. Stollmaier, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 70; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 74.
- 8 M. Sato, I. Motoyama und K. Hata, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 43 (1970) 2213.
- 9 M. Bernheim und G. Boche, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 1043; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 19 (1980) 1010.
- 10 A.N. Nesmeyanov, V.I. Romanenko, V.A. Sazonova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1966) 357; *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, (1966) 330.
- 11 R.E. Bozak, *Photochemistry in the Metallocenes*, *Adv. Photochem.*, 8 (1971) 227.
- 12 Y.S. Sohn, D.N. Hendrickson und H.B. Gray, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 3603.
- 13 K.R. Gordon und K.D. Warren, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 987.
- 14 G.L. Geoffroy und M.S. Wrighton, *Organometallic Photochemistry*, S. 237 ff. Academic Press, New York, London, Toronto, Sydney, San Francisco, 1979.
- 15 Vgl. D.W. Slocum und C.R. Ernst, *Adv. Organometal. Chem.*, 10 (1972) 79.
- 16 M.I. Levenberg und J.H. Richards, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 2634.
- 17 D.W. Slocum, P.S. Shekin, T.R. Engelmann und C.R. Ernst, *Tetrahedron Letters*, (1971) 4429.
- 18 J.C. Kotz und C.L. Nivert, *J. Organometal. Chem.*, 52 (1973) 387.
- 19 In der Reihe der Ferrocenyl-phenyl-phosphane ($\text{PFcPh}_2 - \text{PFc}_2\text{Ph} - \text{PFc}_3$) [18] tritt diese systematische Verschiebung der $^1\text{H-NMR}$ -Ferrocenylsignale dagegen nicht auf.
- 20 A.N. Nesmeyanov, P.V. Petrovskij, L.A. Fedorov, V.I. Robas und E.I. Fedin, *J. Struct. Chem. (USSR)*, 14 (1973) 42; *C.A.* 78 (1973) 158509t.
- 21 S. Gronowitz, I. Johnson, A. Mahalanyiova, S. Toma und E. Solcaniova, *Org. Magn. Reson.*, 7 (1975) 372.
- 22 I. Agranat, E. Aharon-Shalom, A.J. Fry, R.L. Krieger und W.O. Krug, *Tetrahedron*, 35 (1979) 733.
- 23 I. Agranat und E. Aharon-Shalom, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 3829.
- 24 A.G. Osborne, R.H. Whiteley und R.E. Meads, *J. Organometal. Chem.*, 193 (1980) 345.
- 25 D. Seyferth und H.P. Withers, Jr., *J. Organometal. Chem.*, 185 (1980) C1.
- 26 D.W. Hall und J.H. Richards, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 1549.
- 27 Gmelin, *Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8. Auflage, Fe, Eisen-Organische Verbindungen, Teil A, Ferrocen 4, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1980.