

Hans-Joachim Lorkowski und Peter Kieselack

Über Ferrocenderivate, VI¹⁾

Reaktionen von α -Hydroxy-alkylferrocenen mit Isocyansäureestern

Aus dem Institut für Kunststoffe der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Forschungsgemeinschaft Adlershof, Berlin-Adlershof

(Eingegangen am 27. Mai 1966)

Die Reaktion von α -Hydroxy-alkylferrocenen mit Aryl- bzw. Aroylisocyanaten führt unter bestimmten Bedingungen nicht zu Urethanen, sondern zu sekundären *N*-Ferrocenylalkylaminen (**1a–c**, **5a, b**) bzw. -amiden (**4**). Die Amine können in Folgereaktionen mit den Hydroxyalkylferrocenen zu tertiären *N,N*-Bis-ferrocenylalkyl-aminen (**3a–c**) weiteralkyliert werden. Die analoge Umsetzung von 1.1'-Bis-hydroxymethyl-ferrocen mit Arylisocyanaten führt zu 1.1'-[2-Aryl-2-aza-trimethylen]-ferrocenen (2-Aryl-2-aza-[3]-ferrocenophanen) (**7a–c**).

Isocyansäureester reagieren mit Alkoholen im allgemeinen zu *N*-substituierten Urethanen. Wir fanden jedoch²⁾, daß die Reaktion von Phenylisocyanat mit Hydroxymethylferrocen bei 100° in unerwarteter Weise zur Bildung von *N,N*-Bis-ferrocenylmethyl-anilin (**3a**) führt. Die Synthese dieses tertiärenamins wurde von uns über die intermediäre Stufe des *N*-Ferrocenylmethyl-anilins (**1a**) formuliert, das zwar als solches nicht isoliert werden konnte, dessen Existenz aber dadurch wahrscheinlich gemacht wurde, daß auch von ihm aus die Herstellung des tertiärenamins gelang. Da die Umsetzung von Isocyansäureestern mit Alkoholen zu tertiärenaminen eine prinzipiell neue Reaktion darstellt, erschien es uns wichtig, sie auf Verallgemeinerungsfähigkeit zu untersuchen und ihren Mechanismus aufzuklären. Weiterhin erschien uns von Bedeutung, daß eine Isocyanatgruppe mit zwei Hydroxylgruppen reagiert, d. h. der Monoisocyansäureester sich wie eine bifunktionelle Verbindung verhält. Es sollte daher möglich sein, durch Umsetzung von Monoisocyanaten mit Bisalkoholen zu polymeren Ferrocenaminen zu gelangen.

1. Umsetzung von Hydroxymethylferrocen mit Isocyansäureestern

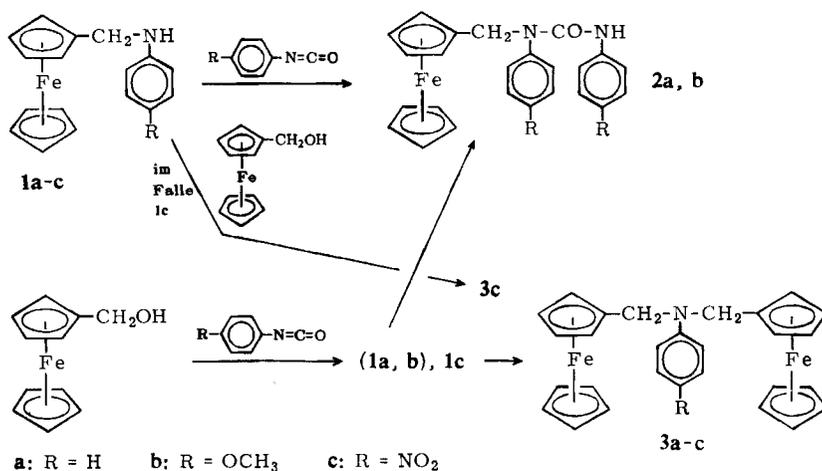
Die Reaktion mit *Phenylisocyanat* verläuft bei Raumtemperatur in normaler Weise unter Bildung des Urethans²⁾. Bei 100° entsteht jedoch als Hauptprodukt *N,N*-Bis-ferrocenylmethyl-anilin (**3a**)²⁾. Das angeführte Nebenprodukt²⁾ vom Schmelzpunkt 153° haben wir inzwischen durch IR-Spektrum und Elementaranalyse als *N*-Ferrocenylmethyl-*N,N'*-diphenyl-harnstoff (**2a**) identifiziert und zur Sicherung der Struktur aus *N*-Ferrocenylmethyl-anilin (**1a**) und Phenylisocyanat dargestellt.

p-Methoxy-phenylisocyanat reagiert mit Hydroxymethylferrocen schon bei Raumtemperatur unter Bildung des tertiärenamins *N,N*-Bis-ferrocenylmethyl-*p*-anisidin (**3b**).

¹⁾ V. Mitteil.: H.-J. Lorkowski und A. Wende, *Plaste u. Kautschuk*, im Druck; IV. Mitteil.: H.-J. Lorkowski, ebenda **12**, 527 (1965).

²⁾ I. Mitteil.: H.-J. Lorkowski, *J. prakt. Chem.* [4] **23**, 98 (1964).

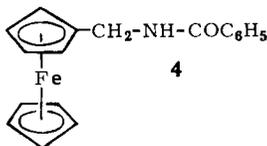
Bei 90–100° dagegen entsteht in 53-proz. Ausbeute *N*-Ferrocenylmethyl-*N,N'*-bis-*p*-methoxy-phenyl]-harnstoff (**2b**), dessen Konstitution durch Elementaranalyse, IR-Spektrum sowie Synthese aus *N*-Ferrocenylmethyl-*p*-anisidin (**1b**) und *p*-Methoxy-phenylisocyanat gesichert ist. **1b** wurde aus Trimethyl-ferrocenylmethylammoniumjodid und *p*-Anisidin hergestellt. Die Umsetzungen von **1b** mit Phenylisocyanat bzw. von *N*-Ferrocenylmethyl-anilin (**1a**) mit *p*-Methoxy-phenylisocyanat führen analog zu zwei isomeren Harnstoffen, die sich nur in der Stellung der Ferrocenylmethylgruppe unterscheiden.



Die Umsetzung von *p*-Nitro-phenylisocyanat mit Hydroxymethylferrocen bei Raumtemperatur ergibt ein Gemisch von *N*-Ferrocenylmethyl-*p*-nitranilin (**1c**) (37%) und *N,N*-Bis-ferrocenylmethyl-*p*-nitranilin (**3c**) (3.7%). Die Reaktion ist hier also im wesentlichen mit der Bildung des sekundären Amins beendet. Bei Temperaturen zwischen 90 und 95° und einem Molverhältnis Isocyanat zu Alkohol von 3 : 2 erhielten wir das tertiäre Amin in 61-proz. Reinausbeute. Eine Harnstoffbildung aus dem sekundären Amin und *p*-Nitro-phenylisocyanat trat bei dieser Reaktion nicht auf. Wir konnten auch hier **1c** durch Umsetzung von Trimethyl-ferrocenylmethylammoniumjodid mit *p*-Nitranilin herstellen.

Interessant ist, daß durch Kochen des sekundären Amins mit Hydroxymethylferrocen in Benzol in Abwesenheit von Isocyanat ebenfalls das tertiäre Amin zugänglich ist.

Die Umsetzung von Benzoylisocyanat mit Hydroxymethylferrocen führt analog der Aminbildung unter CO₂-Entwicklung zum *N*-Ferrocenylmethyl-benzamid (**4**), dessen

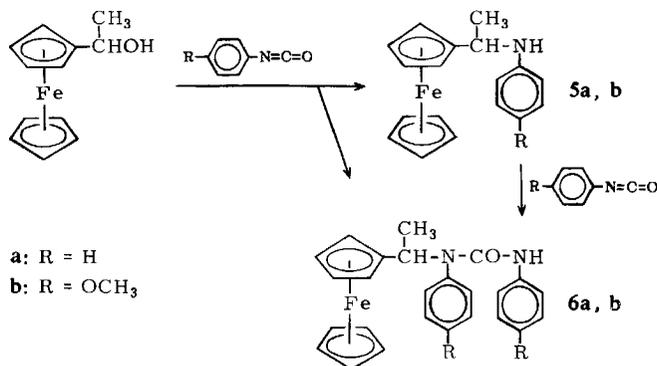


Struktur durch Elementaranalyse, IR-Spektrum und schließlich durch Synthese aus Trimethyl-ferrocenylmethylammoniumjodid und Benzamid sichergestellt wurde. Eine

weitergehende Alkylierung analog der Bildung tertiärer Amine zum *N,N*-Bis-ferrocenylmethyl-benzamid bzw. Reaktion mit Benzoylisocyanat zum *N*-Ferrocenylmethyl-*N,N'*-dibenzoyl-harnstoff konnte nicht beobachtet werden.

2. Umsetzung von α -Hydroxy-äthylferrocen mit Isocyanatensäureestern

Die Reaktion des α -Hydroxy-äthylferrocens mit *Phenyl-* bzw. *p*-*Methoxy-phenylisocyanat* bleibt auf der Stufe der sekundären Amine (**5a** bzw. **5b**) stehen. Als Nebenprodukt entstehen die entsprechend substituierten Harnstoffe (**6a** bzw. **6b**), wobei beim letztgenannten Isocyanat der Harnstoff nur in geringen Mengen anfällt. Eine Urethanbildung oder das Auftreten tertiärer Amine konnte nicht beobachtet werden. Durch Chromatographieren an Aluminiumoxid ließen sich die Amine von den Harnstoffderivaten trennen. Beide Amine geben durch Sättigen ihrer äther. Lösungen mit Chlorwasserstoff die Hydrochloride und können durch kurzzeitiges Kochen in Benzol mit den entsprechenden Isocyanaten in die oben genannten Harnstoffe übergeführt werden.



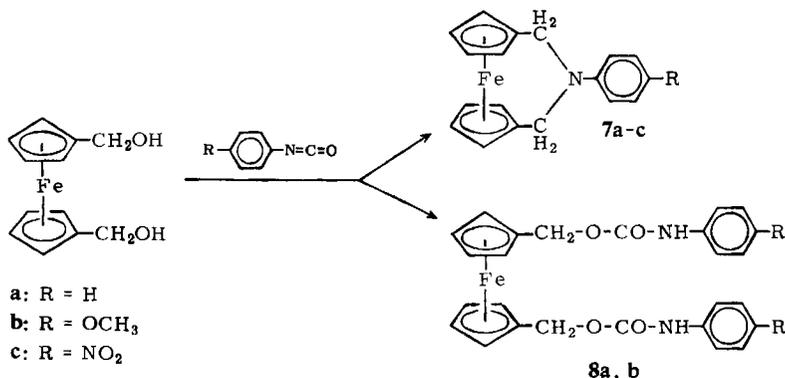
3. Umsetzung von 1,1'-Bis-hydroxymethyl-ferrocen mit Isocyanatensäureestern

Die Reaktion von 1,1'-Bis-hydroxymethyl-ferrocen mit Isocyanatensäureestern ist besonders interessant, weil hier die Entstehung von polymeren Aminen auf einem prinzipiell neuen Syntheseweg zu erwarten war. Als Ausweichreaktion war noch eine Ringschlußreaktion denkbar, die einen neuen Weg in die Klasse der überbrückten Ferrocene (Ferrocenophane³⁾) eröffnen würde. Die auf diese Weise entstehenden Ferrocenophane hätten dann erstmalig Stickstoffatome als Brückenglieder aufzuweisen.

Im Gegensatz zum Hydroxymethylferrocen reagiert 1,1'-Bis-hydroxymethyl-ferrocen bei Raumtemperatur sowohl mit *Phenylisocyanat* als auch mit *p*-*Methoxy-phenylisocyanat* in 80- bzw. 70-proz. Ausbeute zu den entsprechenden Urethanen (**8**). Die gleichen Reaktionen in siedendem Xylol bzw. Toluol lieferten neben undefinierten Polymergemischen von niedrigem Molekulargewicht in geringer Menge gut kristalli-

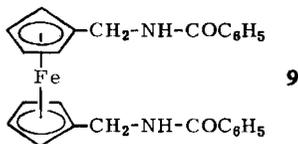
³⁾ B. H. Smith, Bridged Aromatic Compounds, Academic Press, New York 1964.

sierende Substanzen, die durch Elementaranalyse, IR- und KMR-Spektren als überbrückte Ferrocene identifiziert wurden. Es sind Vertreter der bisher nicht bekannten 1.1'-[2-Aza-trimethylen]-ferrocene (2-Aza-[3]-ferrocenophane) (**7a** bzw. **7b**).



p-Nitro-phenylisocyanat reagiert dagegen sowohl in der Kälte als auch in der Hitze zum cyclischen Amin 2-[*p*-Nitro-phenyl]-2-aza-[3]-ferrocenophan (**7c**). In Übereinstimmung mit dem Ergebnis der Umsetzung von *p*-Nitro-phenylisocyanat mit dem Monoalkohol ist auch hier keine Reaktion zum Urethan bzw. zu Ferrocenylalkylharnstoffen nachweisbar.

Benzoylisocyanat reagiert mit 1.1'-Bis-hydroxymethyl-ferrocen ausschließlich unter Bildung von 1.1'-Bis-benzaminomethyl-ferrocen (**9**).



Analog dem Monoalkohol wird auch hier keine weitere Alkylierung des Amidstickstoffes durch den Alkohol beobachtet.

Reaktion von Triphenylcarbinol mit *p*-Methoxy-phenylisocyanat

Wir versuchten, die beschriebenen Reaktionen von den Hydroxyalkylferrocenen auch auf andere Alkohole zu übertragen. Geeignet erschienen Verbindungen mit starker Polarisierung der C—O-Bindung. Obgleich nach Literaturangaben⁴⁾ das Triphenylcarbinol infolge sterischer Hinderung nicht mit Isocyanaten reagieren sollte, erhielten wir durch mehrstündiges Kochen mit *p*-Methoxy-phenylisocyanat das entsprechende Urethan. Eine Reaktion zu Aminen wurde nicht beobachtet.

⁴⁾ E. Knoevenagel und A. Schürenberg, Liebigs Ann. Chem. **297**, 148 (1897), zitiert nach J. H. Saunders und K. C. Frisch, High Polymers, Vol. XVI/1, S. 73.

Beschreibung der Versuche

Ausgangsmaterial: Hydroxymethylferrocen⁵⁾, 1.1'-Bis-hydroxymethyl-ferrocen⁶⁾, α -Hydroxy-äthylferrocen⁷⁾, *p*-Nitro-phenylisocyanat⁸⁾, Benzoylisocyanat⁹⁾.

Die mit Isocyanaten beschriebenen Versuche wurden in sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit durchgeführt.

Alle IR-Spektren wurden an KBr-Preßlingen gemessen.

N-Ferrocenylmethyl-N,N'-diphenyl-harnstoff (**2a**): 0.58 g (2.0 mMol) **1a** wurden mit 0.24 g (2.0 mMol) *Phenylisocyanat* in 10 ccm Toluol $\frac{1}{4}$ Stde. gekocht. Der nach Abdampfen des Toluols i. Vak. verbleibende Rückstand gab aus Cyclohexan 0.70 g (85%) **2a**, gelborangefarbene Nadeln vom Schmp. 152–153°.

IR: 1660 (CO), 3380/cm (NH).

$C_{24}H_{22}FeN_2O$ (410.3) Ber. C 70.25 H 5.41 Fe 13.61 N 6.83
Gef. C 70.19 H 5.72 Fe 13.93 N 6.40

N,N-Bis-ferrocenylmethyl-p-anisidin (**3b**): 4.32 g (20.0 mMol) *Hydroxymethylferrocen* und 4.50 g (30.0 mMol) *p-Methoxy-phenylisocyanat* wurden in 50 ccm THF bei Raumtemperatur 60 Stdn. stengelassen. Der nach Abfiltrieren von ca. 0.3 g *N,N'*-Bis-[*p*-methoxy-phenyl]-harnstoff und Eindampfen der Lösung verbleibende Rückstand wurde mehrmals aus Äthanol umkristallisiert und ergab 2.50 g (48%) **3b** in gelben Nadelchen vom Schmp. 123–124°.

$C_{29}H_{29}Fe_2NO$ (519.3) Ber. C 67.08 H 5.63 Fe 21.51 N 2.70
Gef. C 67.10 H 5.73 Fe 21.15 N 2.76
Mol.-Gew. 513 (kryoskop. in Benzol)

N-Ferrocenylmethyl-p-anisidin (**1b**): Analog *Nesmeyanow*¹⁰⁾ wurden 38.5 g (0.10 Mol) *Trimethyl-ferrocenylmethyl-ammoniumjodid* mit 18.5 g (0.16 Mol) *p-Anisidin* in 50 ccm Wasser 2 Stdn. auf dem Wasserbad gerührt. Nach dem Erkalten wurde mit Benzol extrahiert und die benzol. Phase nacheinander mit Salzsäure, Na_2CO_3 -Lösung und Wasser gewaschen, getrocknet und i. Vak. eingedampft. Das zurückbleibende Öl gab aus Cyclohexan 24.5 g (76%) **1b** als gelbe Nadeln vom Schmp. 57–58°.

$C_{18}H_{19}FeNO$ (321.2) Ber. C 67.31 H 5.96 Fe 17.39 N 4.36
Gef. C 67.22 H 5.89 Fe 17.12 N 4.16

N-Ferrocenylmethyl-N,N'-bis-[p-methoxy-phenyl]-harnstoff (**2b**)

a) 4.32 g (20.0 mMol) *Hydroxymethylferrocen* und 2.92 g (20.0 mMol) *p-Methoxy-phenylisocyanat* wurden in 80 ccm Toluol 3 Stdn. bei 90–100° gerührt. Das beim Abkühlen kristallisierende Rohprodukt vom Schmp. 162–167° gab nach 2maligem Waschen mit siedendem Äthanol aus *n*-Propanol 2.5 g (53%) derbe orangefarbene Kristalle vom Schmp. 165–167°.

b) 0.32 g (1.0 mMol) **1b** wurden mit 0.15 g (1.0 mMol) *p-Methoxy-phenylisocyanat* in 5 ccm Toluol 20 Min. gekocht. Beim Abkühlen kristallisierten 0.44 g (93%) **2b**, aus *n*-Propanol orangefarbene Kristalle vom Schmp. 165–167°.

IR: 1668 (CO), 3386/cm (NH).

$C_{26}H_{26}FeN_2O_3$ (470.4) Ber. C 66.39 H 5.57 Fe 11.87 N 5.96
Gef. C 66.35 H 5.50 Fe 11.53 N 5.85

⁵⁾ Org. Syntheses **40**, 52 (1960).

⁶⁾ B. Falk, Diplomarbeit, Humboldt-Univ. Berlin 1964.

⁷⁾ F. S. Arimoto und A. C. Haven jr., J. Amer. chem. Soc. **77**, 6295 (1955).

⁸⁾ Org. Syntheses, Coll. Vol. **III**, 453 (1955).

⁹⁾ L. A. McGrew, W. Sweeny, T. W. Campbell und V. S. Foldi, J. org. Chemistry **29**, 3002 (1964).

¹⁰⁾ A. N. Nesmeyanow, E. G. Perewalowa, L. S. Schilowzewa und W. D. Tjurin, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. **1962**, 1997, C. A. **58**, 9132f (1963).

N-Ferrocenylmethyl-N'-phenyl-N-[p-methoxy-phenyl]-harnstoff: 1.29 g (4.0 mMol) **1b** wurden mit 0.48 g (4.0 mMol) *Phenylisocyanat* in 20 ccm Toluol $\frac{1}{4}$ Stde. gekocht. Der nach Abdampfen des Toluols i. Vak. verbleibende Rückstand (1.65 g) gab aus Äthanol 1.30 g (73%) gelborangefarbene Nadeln vom Schmp. 168—170°.

IR: 1667 (CO), 3420/cm (NH).

$C_{25}H_{24}FeN_2O_2$ (440.3) Ber. C 68.19 H 5.49 Fe 12.68 N 6.36
Gef. C 68.07 H 5.27 Fe 12.45 N 6.26

N-Ferrocenylmethyl-N-phenyl-N'-[p-methoxy-phenyl]-harnstoff: 0.58 g (2.0 mMol) *N-Ferrocenylmethyl-anilin* (**1a**) wurden mit 0.30 g (2.0 mMol) *p-Methoxy-phenylisocyanat* in 10 ccm Toluol 20 Min. gekocht. Der nach Eindampfen i. Vak. verbleibende Rückstand (0.90 g) gab nach Waschen mit Petroläther (30—50°) aus n-Propanol 0.75 g (85%) bräunlichgelbe Nadeln vom Schmp. 168—169.5°. Schmp.-Depression mit vorstehendem isomeren Harnstoff: 30°.

IR: 1666 (CO), 3408/cm (NH).

$C_{25}H_{24}FeN_2O_2$ (440.3) Ber. C 68.19 H 5.49 Fe 12.68 N 6.36
Gef. C 68.27 H 5.74 Fe 12.48 N 5.94

N-Ferrocenylmethyl-p-nitranilin (**1c**): 11.55 g (0.030 Mol) *Trimethyl-ferrocenylmethyl-ammoniumjodid* und 20.7 g (0.15 Mol) *p-Nitranilin* wurden 7 Stdn. in 80 ccm Wasser unter Rühren unter Rückfluß gekocht. Nachdem überschüss. *p-Nitranilin* durch mehrmaliges Auskochen mit insgesamt ca. 10 l Wasser entfernt worden war, gab der Rückstand aus n-Propanol 9.0 g (89%) orangefarbene Kristalle vom Schmp. 143.5—145.5°.

IR: 3410/cm (NH).

$C_{17}H_{16}FeN_2O_2$ (336.2) Ber. C 60.74 H 4.80 Fe 16.61 N 8.33
Gef. C 60.86 H 4.93 Fe 16.40 N 8.61

N-Ferrocenylmethyl-p-nitranilin (**1c**) und *N.N-Bis-ferrocenylmethyl-p-nitranilin* (**3c**): 3.24 g (15.0 mMol) *Hydroxymethylferrocen* und 2.46 g (15.0 mMol) *p-Nitro-phenylisocyanat* wurden in 50 ccm Toluol 20 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Der abgeschiedene Kristallbrei (4.40 g) gab aus n-Propanol (2 mal) 2.10 g (37%) orangefarbene Kristalle von **1c** vom Schmp. 143—145°. Der nach Einengen der Mutterlauge verbleibende Rückstand (800 mg) gab aus DMF (2 mal) und Toluol (1 mal) 100 mg (3.7%) **3c** als rote Nadelchen vom Schmp. 214—217°.

N.N-Bis-ferrocenylmethyl-p-nitranilin (**3c**)

a) 5.4 g (25 mMol) *Hydroxymethylferrocen* und 6.2 g (38 mMol) *p-Nitro-phenylisocyanat* wurden in 70 ccm Toluol bei 90—94° gerührt. Nachdem die Kohlendioxidentwicklung (600 ccm) nach $\frac{1}{2}$ Stde. beendet war, wurde $\frac{1}{4}$ Stde. nachgerührt, die Lösung heiß filtriert und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand gab nach 2maligem Digerieren mit 30 ccm DMF aus wenig DMF und schließlich aus Toluol 4.1 g (61%) **3c** als rote Nadeln vom Schmp. 217—219°.

b) 216 mg (1.00 mMol) *Hydroxymethylferrocen* und 336 mg (1.00 mMol) *N-Ferrocenylmethyl-p-nitranilin* (**1c**) wurden in 25 ccm Benzol 20 Stdn. unter Rückfluß gekocht, wobei das entstehende Wasser mittels Wasserabscheider abgetrennt wurde. Der nach dem Eindampfen verbleibende Rückstand gab aus DMF 350 mg (66%) **3c**.

$C_{28}H_{26}Fe_2N_2O_2$ (534.2) Ber. C 62.95 H 4.91 Fe 20.91 N 5.24
Gef. C 62.78 H 4.57 Fe 20.96 N 5.28

Benzaminomethylferrocen (*N-Ferrocenylmethyl-benzamid*) (**4**)

a) Zu 2.94 g (20.0 mMol) *Benzoylisocyanat* wurden 4.32 g (20.0 mMol) *Hydroxymethylferrocen* in 50 ccm Toluol gegeben. Nach 3 Stdn. wurde der ausgefallene Niederschlag durch Erwärmen gelöst und das beim Erkalten erhaltene Rohprodukt vom Schmp. 162° durch mehr-

maliges fraktioniertes Umkristallisieren aus Äthanol gereinigt. Aus Toluol 1.40 g (22%) gelbe Nadelchen vom Schmp. 167–169°.

b) 3.9 g (10 mMol) *Trimethyl-ferrocenylmethyl-ammoniumjodid* und 7.3 g (60 mMol) *Benzamid* wurden in 20 ccm Wasser unter Rühren 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Verzetzen mit 100 ccm siedendem Wasser wurde heiß filtriert, der Rückstand noch mehrmals mit siedendem Wasser digeriert und schließlich aus Toluol umkristallisiert: 2.9 g (91%) gelbe Nadelchen vom Schmp. 166.5–168° (Lit ¹¹): 154–155°). Keine Schmp.-Depression mit dem nach a) erhaltenen Produkt.

IR: 1630 (CO), 3265/cm (NH).

$C_{18}H_{17}FeNO$ (319.2) Ber. C 67.73 H 5.36 Fe 17.50 N 4.39

Gef. C 67.78 H 5.34 Fe 17.02 N 4.35

N-[1-Ferrocenyl-äthyl]-anilin (**5a**) und *N*-[1-Ferrocenyl-äthyl]-*N,N'*-diphenyl-harnstoff (**6a**): 2.30 g (10.0 mMol) α -Hydroxy-äthylferrocen und 1.19 g (10.0 mMol) *Phenylisocyanat* wurden in 25 ccm Toluol 48 Stdn. bei Raumtemperatur stehengelassen. Das nach Filtrieren und Einengen i. Vak. verbleibende Öl (3.50 g) wurde an 250 g neutralem Aluminiumoxid (Aktivität I) in Benzol chromatographiert:

Frakt. 1: 1.30 g **5a**, rotbraunes Öl, das aus *n*-Hexan bei -40° 1.0 g (33%) orangefarbene Kriställchen vom Schmp. 50–52° gab.

IR: 3410/cm (NH).

$C_{18}H_{19}FeN$ (305.2) Ber. C 70.84 H 6.28 Fe 18.30 N 4.59

Gef. C 70.46 H 6.35 Fe 18.05 N 4.82

Frakt. 2: 1.00 g (47%) **6a**, aus Äthanol orangefarbene Kristalle vom Schmp. 166–168°. **6a** wurde auch in 80-proz. Reinausbeute durch kurzzeitiges Kochen äquimolarer Mengen **5a** und *Phenylisocyanat* in Benzol erhalten. Schmp. 166–168°.

IR: 1660 (CO), 3365/cm (NH).

$C_{25}H_{24}FeN_2O$ (424.3) Ber. C 70.76 H 5.70 Fe 13.16 N 6.60

Gef. C 70.80 H 5.66 Fe 13.15 N 6.87

Daneben wurden als Frakt. 3 0.45 g α -Hydroxy-äthylferrocen vom Schmp. 77–78° (aus *n*-Hexan) isoliert.

N-[1-Ferrocenyl-äthyl]-anilin-hydrochlorid (**5a**·HCl): Eine äther. Lösung von **5a** wurde mit *Chlorwasserstoff* gesättigt, wobei das *Hydrochlorid* ausfiel. Es wurde abgesaugt und mit Äther gewaschen.

$C_{18}H_{20}FeN]Cl$ (341.7) Ber. C 63.28 H 5.90 Cl 10.38 Fe 16.35 N 4.10

Gef. C 63.00 H 5.96 Cl 9.88 Fe 16.10 N 4.02

N-[1-Ferrocenyl-äthyl]-*p*-anisidin (**5b**) und *N*-[1-Ferrocenyl-äthyl]-*N,N'*-bis-[*p*-methoxyphenyl]-harnstoff (**6b**): 1.73 g (7.5 mMol) α -Hydroxy-äthylferrocen und 1.12 g (7.5 mMol) *p*-Methoxyphenylisocyanat wurden in 15 ccm Toluol 75 Stdn. bei Raumtemperatur stehengelassen. Nach Abtrennen von ca. 0.1 g *N,N'*-Bis-[*p*-methoxyphenyl]-harnstoff wurde i. Vak. abgedampft und das zurückbleibende Öl an 250 g neutralem Aluminiumoxid (Aktivität I) chromatographiert:

Frakt. 2: 1.10 g (44%) **5b** als rotbraunes viskoses Öl, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

IR: 3390/cm (NH).

$C_{19}H_{21}FeNO$ (335.2) Ber. C 68.08 H 6.32 N 4.18 Gef. C 67.59 H 6.26 N 3.99

¹¹) C. P. Gubin und E. G. Perewalowa, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 143, 1351 (1962), C. A. 57, 9575c (1962).

5b gibt analog vorstehendem Amin mit *Chlorwasserstoff* das *Hydrochlorid*, das aus absol. Methanol/Äther in Form gelber Nadelchen vom Schmp. 166–169° (Zers.) erhalten wurde.

$C_{19}H_{22}FeNO_2Cl$ (371.7) Ber. C 61.40 H 5.97 Cl 9.54 Fe 15.03 N 3.77
Gef. C 61.13 H 6.09 Cl 9.85 Fe 14.68 N 3.98

Frakt. 3: 0.30 g (17%) **6b**, aus Äthanol gelborangefarbene Nadelchen vom Schmp. 130 bis 132°.

6b wurde auch durch kurzzeitiges Kochen von **5b** mit *p*-Methoxy-phenylisocyanat in Benzol erhalten. Schmp. und Misch-Schmp. mit Frakt. 3: 130–132° (Ausb. 76%).

IR: 1666 (CO), 3390/cm (NH).

$C_{27}H_{28}FeN_2O_3$ (484.4) Ber. C 66.95 H 5.83 Fe 11.53 N 5.78
Gef. C 66.93 H 5.85 Fe 11.14 N 5.84

N-[1-Ferrocenyl-äthyl]-*N'*-phenyl-*N*-[*p*-methoxy-phenyl]-harnstoff: 0.40 g **5b** und 0.17 g Phenylisocyanat wurden in 10 ccm Benzol 2 Stdn. gekocht. Der nach dem Eindampfen verbleibende Rückstand gab aus Äthanol 0.50 g (93%) gelbe Kristalle vom Schmp. 143–147°.

IR: 1669 (CO), 3390/cm (NH).

$C_{26}H_{26}FeN_2O_2$ (454.4) Ber. C 68.73 H 5.77 Fe 12.29 N 6.17
Gef. C 68.72 H 5.74 Fe 12.10 N 6.34

1,1'-Bis-phenylcarbamoyloxymethyl-ferrocen (**8a**): 2.46 g (10.0 mMol) *1,1'*-Bis-hydroxymethyl-ferrocen und 2.38 g (20.0 mMol) Phenylisocyanat wurden in 50 ccm THF 48 Stdn. bei Raumtemperatur stengelassen. Eindampfen i. Vak. und Umkristallisieren aus Benzol gab 3.80 g (79%) gelbe Kristalle vom Schmp. 142–144°.

IR: 1715 (CO), 3330/cm (NH).

$C_{26}H_{24}FeN_2O_4$ (484.3) Ber. C 64.48 H 4.99 Fe 11.53 N 5.78
Gef. C 64.50 H 4.55 Fe 11.34 N 5.69

1,1'-[2-Phenyl-2-aza-trimethylen]-ferrocen (2-Phenyl-2-aza-[3]-ferrocenophan) (**7a**): 1.23 g (5.0 mMol) *1,1'*-Bis-hydroxymethyl-ferrocen und 1.7 g (15 mMol) Phenylisocyanat wurden in 50 ccm Xylol bei 140° gerührt. Nach 1½ Stdn. war die Kohlendioxidentwicklung beendet. Der nach Filtrieren und Eindampfen i. Vak. verbleibende schmierige Rückstand wurde an neutralem Aluminiumoxid (Aktivität I) in Benzol chromatographiert. Die erste gelbe Frakt. enthielt 100 mg (6.7%) **7a** vom Schmp. 186–188° (aus *n*-Hexan).

$C_{18}H_{17}FeN$ (303.2) Ber. C 71.31 H 5.62 Fe 18.42 N 4.62
Gef. C 71.08 H 5.74 Fe 18.41 N 4.61

1,1'-Bis-[*p*-methoxy-phenylcarbamoyloxymethyl]-ferrocen (**8b**): 2.46 g (10.0 mMol) *1,1'*-Bis-hydroxymethyl-ferrocen und 2.98 g (20.0 mMol) *p*-Methoxy-phenylisocyanat wurden in 50 ccm THF 40 Stdn. bei Raumtemperatur unter gelegentlichem Rühren stengelassen. Das durch Füllen mit 75 ccm Petroläther (30–50°) erhaltene Rohprodukt (4.70 g) gab aus Benzol (2 mal) 3.80 g (70%) gelbe Kriställchen vom Schmp. 147–149°.

IR: 1710 (CO), 3330/cm (NH).

$C_{28}H_{28}FeN_2O_6$ (544.4) Ber. C 61.78 H 5.19 Fe 10.26 N 5.15
Gef. C 61.63 H 4.91 Fe 10.22 N 5.22

1,1'-[2-(*p*-Methoxy-phenyl)-2-aza-trimethylen]-ferrocen (2-[*p*-Methoxy-phenyl]-2-aza-[3]-ferrocenophan) (**7b**): 2.46 g (10.0 mMol) *1,1'*-Bis-hydroxymethyl-ferrocen und 2.98 g (20.0 mMol) *p*-Methoxy-phenylisocyanat wurden 3 Stdn. in 70 ccm Toluol bei 100° gerührt. Nach 24stdg. Stehenlassen wurde i. Vak. eingeeengt und der schmierige Rückstand in wenig siedendem Aceton gelöst. Die beim Erkalten auskristallisierenden glänzenden gelben Blättchen

(300 mg, 13.6%) schmelzen nach nochmaligem Umkristallisieren aus wenig Aceton bei 166.5–168.5°.

$C_{19}H_{19}FeNO$ (333.2) Ber. C 68.49 H 5.75 Fe 16.76 N 4.20
Gef. C 68.87 H 6.10 Fe 16.48 N 4.20

1.1'-[2-(p-Nitro-phenyl)-2-aza-trimethylen]-ferrocen (*2-[p-Nitro-phenyl]-2-aza-[3]-ferrocenophan*) (7c)

a) 2.46 g (10.0 mMol) *1.1'-Bis-hydroxymethyl-ferrocen* und 3.28 g (20.0 mMol) *p-Nitro-phenylisocyanat* wurden 48 Stdn. in 50 ccm THF bei Raumtemperatur stehengelassen. Durch Zugabe von 120 ccm Petroläther (30–50°) wurden 5.10 g orangefarbene Kristalle erhalten, die aus DMF 1.85 g (80%) derbe rote Kristalle (aus Toluol gelbe Nadeln) vom Schmp. 279–280° gaben.

b) 1.64 g (6.6 mMol) *1.1'-Bis-hydroxymethyl-ferrocen* und 4.00 g (22.1 mMol) *p-Nitro-phenylisocyanat* wurden in 60 ccm Toluol bei 51–52° gerührt. Nach 3 Stdn. war die Kohlendioxidentwicklung (198 ccm) beendet. Der abgeschiedene Kristallbrei, mit Benzol gewaschen, lieferte durch Extraktion mit 300 ccm siedendem Toluol 2.20 g (95%) orangefarbene Kristalle vom Schmp. 275°, die aus DMF rote Kristalle vom Schmp. 279–280° gaben.

c) Eine Mischung aus 1.64 g (6.60 mMol) *1.1'-Bis-hydroxymethyl-ferrocen* und 3.28 g (20.0 mMol) *p-Nitro-phenylisocyanat* wurde im Ölbad auf 80° erwärmt, wobei eine heftige Kohlendioxidentwicklung auftrat, die nach 5 Min. beendet war. Nach 1/4 stdg. Reaktion bei 140° wurde das dunkelgrüne Produkt mit siedendem Toluol extrahiert. Beim Erkalten des Extraktes schieden sich 1.70 g (73%) orangefarbene Kristalle vom Schmp. 277–278° ab (aus DMF 279–280°).

$C_{18}H_{16}FeN_2O_2$ (348.2) Ber. C 62.09 H 4.63 Fe 16.04 N 8.05
Gef. C 61.94 H 4.60 Fe 15.81 N 8.19

1.1'-Bis-benzaminomethyl-ferrocen (9): Zu 4.41 g (30.0 mMol) *Benzoylisocyanat* wurden 3.69 g (15.0 mMol) *1.1'-Bis-hydroxymethyl-ferrocen* in 50 ccm THF gegeben. Unter Kohlendioxidentwicklung erwärmte sich die Lösung rasch. Nach 24 Stdn. wurde i. Vak. eingedampft, mit wenig Äthanol erwärmt und heiß filtriert. Der Rückstand gab aus Pyridin 4.20 g (62%) gelbe glänzende Kriställchen vom Schmp. 255–257° (im geschlossenen Röhrchen).

IR: 1630 (CO), 3275/cm (NH).

$C_{26}H_{24}FeN_2O_2$ (452.3) Ber. C 69.04 H 5.35 Fe 12.34 N 6.19
Gef. C 68.95 H 5.47 Fe 12.08 N 6.11

p-Methoxy-carbanilsäure-triphenylmethylester: 5.2 g (20 mMol) *Triphenylcarbinol* und 3.0 g (20 mMol) *p-Methoxy-phenylisocyanat* wurden 14 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach 64 stdg. Stehenlassen wurden 2.0 g (24%) farblose Kristalle vom Schmp. 172–175° abgesaugt, die nach Umkristallisieren aus Benzol bei 174–177° schmolzen.

IR: 1710 (CO), 3300/cm (NH).

$C_{27}H_{24}NO_3$ (410.5) Ber. C 79.02 H 5.89 N 3.41 Gef. C 78.90 H 5.76 N 3.39

[237/66]