

Über Ferrocenderivate. II¹⁾**Die Reaktion von Hydroxyalkylferrocenen mit Isocyanaten**

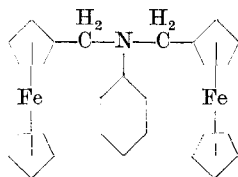
VON H.-J. LORKOWSKI

Inhaltsübersicht

Die Reaktion von Ferrocenalkoholen mit Phenyl- und Methylisocyanat wird untersucht. Bei Durchführung der Umsetzungen bei Zimmertemperatur entstehen in normaler Reaktion die entsprechenden Urethane, während bei erhöhter Temperatur vorwiegend tertiäre, Ferrocenylalkylgruppen enthaltende Amine synthetisiert werden. Der Bildungsmechanismus der N,N-Bis-ferrocenylalkyl-arylamine wird diskutiert.

Die Reaktion von Hydroxyalkylferrocenen mit Arylisocyanaten verläuft unter bestimmten Bedingungen in völlig unerwarteter Weise.

Bei der Umsetzung von Hydroxymethylferrocen mit Phenylisocyanat in Toluol bei 100 °C entsteht nicht das erwartete Urethan, sondern eine sauerstofffreie Verbindung (F. 165–166 °C), die auf Grund ihrer Elementaranalyse und ihres IR-Spektrums als N,N-Bis-[ferrocenylmethyl]-anilin identifiziert wurde.

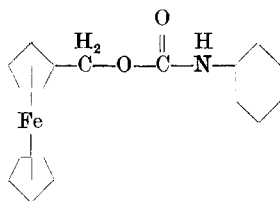


Unserer Kenntnis nach sind bisher noch niemals durch Umsetzung von Isocyanaten mit Alkoholen tertiäre Amine gewonnen worden.

Als Nebenprodukt der Reaktion kann säulenchromatographisch eine zweite sauerstofffreie Verbindung isoliert werden (F. 153 °C), die auf Grund ihrer Elementaranalyse die Zusammensetzung $C_{24}H_{22}N_3Fe$ besitzt, ihre Struktur wurde noch nicht aufgeklärt. Wird die Reaktion des Hydroxymethylferrocens mit Phenylisocyanat in Toluol bei Zimmertemperatur durchge-

¹⁾ A. WENDE u. H.-J. LORKOWSKI, Plaste u. Kautschuk 10, 32 (1963).

führt, dann entsteht in normaler Reaktion das N-Phenylurethan des Hydroxymethylferrocens (F. 114–115 °C).

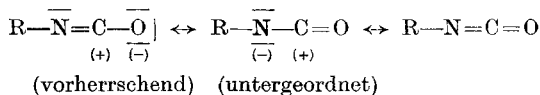


Die Reaktion von α -Hydroxyäthylferrocen mit Phenylisocyanat verläuft in Toluol bei 100 °C ebenfalls unter Bildung des entsprechenden tertiärenamins, das jedoch noch nicht analysenrein gewonnen werden konnte. Wird Hydroxymethylferrocen mit dem weniger reaktiven Methylisocyanat umgesetzt, so bildet sich sowohl in der Hitze als auch bei Zimmertemperatur nur das entsprechende N-Methyl-urethan.

Die Reaktion von 1,1'-Bis- α -hydroxyisopropylferrocen mit Phenylisocyanat verläuft in einer völlig anderen Richtung. Der bistertiäre Ferrocenalkohol geht unter der dehydratisierenden Wirkung des Phenylisocyanats in Polykondensations- bzw. Polymerisationsprodukte über, der sich dabei bildende N,N'-Diphenylharnstoff wird isoliert und identifiziert.

Deutung des Reaktionsablaufs der Synthese der tertiären Amine

Nach der MO-Theorie ist die Elektronendichte in der Isocyanatgruppierung am O-Atom am größten (höchste negative Ladung), am C-Atom am geringsten (höchste positive Ladung), während das N-Atom mit einer geringen negativen Ladung eine Mittelstellung einnimmt.

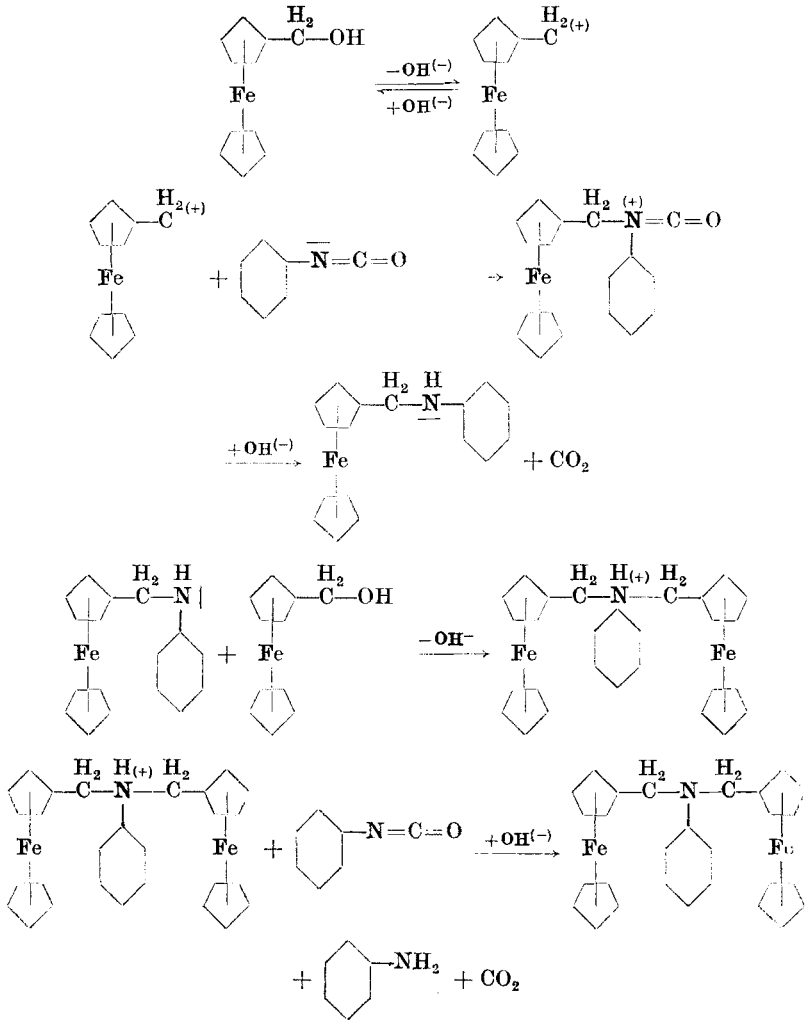


Die Reaktionen der Isocyanate mit H-aktiven Verbindungen werden daher im allgemeinen durch einen Angriff des nucleophilen Zentrums der H-aktiven Verbindung auf das elektrophile C-Atom des Isocyanats eingeleitet²⁾.

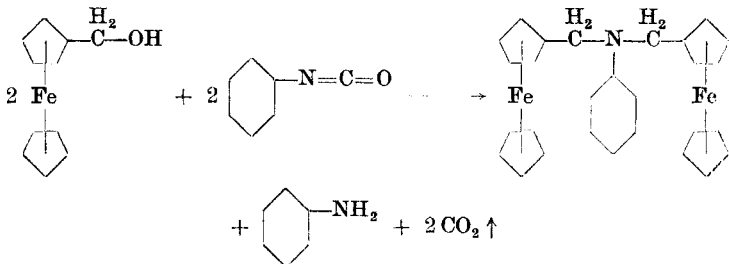
Das besondere Reaktionsverhalten der Hydroxyalkylferrocene gegenüber Isocyanaten ist auf ihre bekannte starke Tendenz zur Ausbildung von Ferrocenylcarbeniumionen zurückzuführen. Diese werden nun nicht am elektrophilen C-Atom, sondern am nucleophilen N-Atom der Isocyanatgruppierung angreifen. Es ergibt sich das folgende Formelschema für die Bil-

²⁾ R. C. ARNOLD, J. A. NELSON u. J. J. VERBANC, Chem. Reviews **57**, 47 (1957).

dung des N,N-Bis-[ferrocenylmethyl]-anilins :



Summarische Gleichung des Reaktionsablaufs:



Das nach diesem Reaktionsmechanismus entstehende Anilin wurde isoliert und als Benzanilid identifiziert. Durch Reaktion von Phenylisocyanat mit Anilin hätte noch N,N'-Diphenylharnstoff entstehen können, dieser konnte jedoch nicht nachgewiesen werden.

Das als Zwischenprodukt auftretende N-[Ferrocenylmethyl]-anilin ist 1961 von J. K. BARBEN³⁾ durch Umsetzung von Formylferrocen mit Anilin und 1962 von A. N. NESMEJANOW⁴⁾ durch Reaktion von Trimethyl-(ferrocenylmethyl)-ammoniumjodid mit Anilin dargestellt worden.

Bei Richtigkeit des oben angegebenen Reaktionsmechanismus sollte auch von N-[Ferrocenylmethyl]-anilin aus durch Weiterreaktion mit Phenylisocyanat und Hydroxymethylferrocen die tertiäre Aminsynthese möglich sein. Da Phenylisocyanat und Hydroxymethylferrocen schon für sich zum tertiären Amin reagieren und eine Stützung des Reaktionsablaufs nur durch Vergleich der Ausbeuten als zu unsicher erscheint, ist es vorteilhaft, das sekundäre Amin durch Einführung eines Heteroatoms zu indizieren, so daß sich zwei verschiedene tertiäre Amine nebeneinander bilden müssen.

Daher wurde N-Ferrocenylmethyl-p-chloranilin hergestellt und dieses mit einem äquimolekularen Gemisch von Hydroxymethylferrocen und Phenylisocyanat umgesetzt. Das erhaltene Amingemisch wurde säulenchromatographisch an Aluminiumoxyd aufgetrennt. Das erwartete N,N-Bis-[ferrocenylmethyl]-p-chloranilin konnte neben N,N-Bis-[ferrocenylmethyl]-anilin isoliert und durch Elementaranalyse und IR-Spektren identifiziert werden.

M. OKOWARA u. a.⁵⁾ setzten 1962 Bis-hydroxymethyl-ferrocen und Bis- α -hydroxyäthyl-ferrocen mit aliphatischen Diisocyanaten unter Bildung von Polyurethanen um, eine unserem Reaktionsverlauf entsprechende Aminbildung wurde von ihnen jedoch nicht beobachtet.

Unsere Untersuchungen über die Reaktion von Isocyanaten mit Ferrocenalkoholen werden fortgesetzt.

Experimentelles

Eingesetzt wurden: Hydroxymethylferrocen⁶⁾, α -Hydroxyäthylferrocen⁷⁾, Bis- α -hydroxyisopropylferrocen⁸⁾.

³⁾ J. K. BARBEN, J. Chem. Soc. (London) **1961**, 1827.

⁴⁾ A. N. NESMEJANOW, E. G. PEREWALOWA u. a., Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. **1962**, 1997.

⁵⁾ M. OKAWARA, Y. TAKEMOTO u. a., Kogyo Kagaku Zasshi **65**, 685 (1962).

⁶⁾ Org. Syntheses **40**, 52.

⁷⁾ F. S. ARIMOTO u. A. C. HAVEN, J. Amer. chem. Soc. **77**, 6295 (1955).

⁸⁾ R. RIEMSCHEIDER u. D. HELM, Chem. Ber. **89**, 155 (1956).

N,N-Bis-[ferrocenylmethyl]-anilin

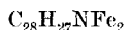
2,16 g (0,01 Mol) Hydroxymethylferrocen werden in 30 ml wasserfreiem Toluol gelöst. Dazu wird eine Lösung von 1,19 g (0,01 Mol) Phenylisocyanat in 5 ml Toluol gegeben und das Ganze 3 Stunden auf 100°C erwärmt. Danach wird im Vakuum das Toluol abdestilliert und der schmierige Rückstand mit wenig Alkohol behandelt, wobei er kristallisiert. Nach dem Absaugen hinterbleiben 1,5 g gelbe Kristalle F. 135—150°C.

Durch Säulenchromatographie an neutralem Aluminiumoxyd (Aktivitätsstufe I) mit Benzol-Aceton können isoliert werden:

I. 0,7 g gelbe Kristalle F. 165—166°C (Umkristallisiert aus Alkohol)

II. 0,2 g gelbe Kristalle F. 153°C (umkristallisiert aus Cyclohexan)

Substanz I wird als N,N-Bis-ferrocenylmethyl-anilin identifiziert.



ber.: C	68,74	gef.: C	68,76; 69,15
H	5,56	H	5,37; 5,23
N	2,86	N	3,04; 3,22
Fe	22,83	Fe	22,7

IR-Spektrum:

C-N-Schwingung 1335 K (Bereich für tertiäre aromatische Amine 1310—1360 K), keine für die Urethanstruktur charakteristischen Absorptionsfrequenzen.

Substanz II.

Aus der Analyse errechnet sich die Summenformel:

$C_{24}H_{22}N_3Fe$	ber.: C	70,60	gef.: C	70,25/70,50
	H	5,43	H	5,43/5,64
	N	10,32	N	10,64/9,91
	Fe	13,71	Fe	14,1

Aus der alkoholischen Mutterlauge der ersten Filtration wird Anilin isoliert und als Benzanilid durch seinen Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt identifiziert.

Hydroxymethylferrocen-N-phenylurethan

4,32 g (0,02 Mol) Hydroxymethylferrocen werden in 60 ml wasserfreiem Toluol gelöst. Eine Lösung von 2,38 g (0,02 Mol) Phenylisocyanat in 10 ml Toluol wird hinzugegeben und das Ganze 48 Stunden bei Zimmertemperatur in einem mit Chlorcalciumrohr versehenen Rundkolben stehen gelassen. Danach wird das Toluol im Vakuum abdestilliert.

Es hinterbleiben 5,15 g gelbe Kristalle F. 100—111°C.

Nach mehrmaliger Umkristallisation aus Hexan:

F. 114—115°C.

$C_{18}H_{17}O_2NFe$	ber.: C	64,29	gef.: C	64,38/64,69
	H	5,40	H	5,00/5,21
	N	4,57	N	4,45
	Fe	16,62	Fe	16,9

IR-Spektrum: Für die Urethanstruktur sind charakteristisch die —C=O-Bande bei 1715 (Lit. 1700—1736) und die =N—H-Valenzschwingung bei 3330 (Lit. 3250—3300).

Hydroxymethylferrocen-N-methylurethan

Die Umsetzungen von Hydroxymethylferrocen mit Methylisocyanat werden analog den angeführten Reaktionen mit Phenylisocyanat durchgeführt.

Sowohl bei Durchführung der Reaktion bei 100 °C als auch bei Zimmertemperatur entsteht in praktisch quantitativer Ausbeute Hydroxymethylferrocen-N-methylurethan.

F. 110—111 °C, $C_{13}H_{15}O_2NFe$

ber.: C	57,19	gef.: C	57,14; 56,90
H	5,54	H	5,62; 5,47
N	5,13	N	5,42

Reaktion von 1,1'-Bis[α -hydroxyisopropyl]-ferrocen mit Phenylisocyanat

3,02 g (0,01 Mol) 1,1'-Bis-[α -hydroxyisopropyl]-ferrocen und 2,38 g (0,02 Mol) Phenylisocyanat werden in 70 ml wasserfreiem Toluol 3 Stunden auf 100 °C erwärmt. Beim Stehenlassen über Nacht scheiden sich 1,2 g weiße Nadeln ab, die durch ihren Schmelzpunkt (240 °C) und Mischschmelzpunkt als Diphenylharnstoff identifiziert werden.

Die Mutterlauge wird eingeeengt, es hinterbleibt ein dunkelbrauner, schmieriger Rückstand. Durch wiederholtes Lösen in Dimethylformamid und Wiederausfällen in Äther werden 0,3 g eines Polykondensates des Bis-1,1'-[α -hydroxyisopropyl]-ferrocens als graubraunes Pulver erhalten (Z. 260—280 °C).

p-Chloranilinomethylferrocen

(Analog der Herstellung von Anilinomethylferrocen nach A. N. NESMEJANOW⁴).

10 g Trimethylferrocenylammoniumjodid, 5,48 g p-Chloranilin und 20 ml Wasser werden im Kolben 1,5 Stunden auf 100 °C erhitzt. Dann wird abgekühlt und das Reaktionsgemisch mit Benzol ausgeschüttelt. Die benzolische Lösung wird mit verdünnter Salzsäure, Sodälösung und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Benzols werden 6,8 g p-Chloranilinomethylferrocen erhalten. F. 122—124 °C (aus n-Hexan)

$C_{17}H_{16}ClFeN$	ber.: C	62,71	gef.: C	62,23/62,44
	H	4,92	H	4,82/5,00
	Cl	10,90	Cl	11,28

N,N-Bis-ferrocenylmethyl-p-chloranilin

4,32 g (0,02 Mol) Hydroxymethylferrocen, 6,5 g (0,02 Mol) p-Chloranilinomethylferrocen, 2,38 g (0,02 Mol) Phenylisocyanat werden in 160 ml wasserfreiem Toluol 3 Stunden auf 100 °C erhitzt. Danach wird das Toluol im Vakuum abdestilliert. Es hinterbleiben 10,1 g gelber fester Rückstand (F. 55—130 °C). Das Substanzgemisch wird säulenchromatographisch an neutralem Al_2O_3 (Aktivitätsstufe I) mit Petroläther-Benzol getrennt, die einzelnen Fraktionen werden qualitativ auf ihren Chlorgehalt geprüft und dünn-schichtchromatographisch an Kieselgel ihr Reinheitsgrad festgestellt. Nach wiederholter Säulenchromatographie werden 0,5 g N,N-Bis-[ferrocenylmethyl]-p-chloranilin erhalten F. 173—175 °C (aus Äthanol).

$C_{28}H_{26}ClNFe_2$	ber.: C	64,20	gef.: C	64,07/63,84
	H	5,01	H	5,34/5,52
	N	2,68	N	2,47
	Cl	6,77	Cl	6,61/6,98

Berlin-Adlershof, Institut für Kunststoffe der Forschungsgemeinschaft der naturwiss., techn. und med. Institute, Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Juni 1963.