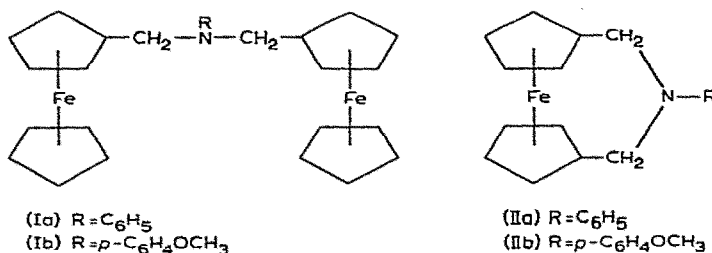


## Über Ferrocen-derivate

### VII\*. NMR-Spektroskopische Untersuchungen an überbrückten Ferrocenen

Durch Umsetzung von (Hydroxyalkyl)ferrocenen mit Isocyansäureestern konnten wir Bis(ferrocenylmethyl)arylamine (I) und Vertreter der bisher unbekanntenen -C-N-C-überbrückten Ferrocenderivate (II) darstellen<sup>1,2</sup>.



Die NMR-Spektren dieser Verbindungen wurden untersucht, um evtl. Aussagen über die gegenseitige Orientierung der Ferrocen-Fünfringe unter dem Einfluß der Brückenbildung zu erhalten. Die Ringprotonen des Ferrocens ergeben bei den

TABELLE I

#### NMR-SPEKTREN VON (I) UND (II)

In CS<sub>2</sub> bei 60 MHz aufgenommen; τ-Werte in ppm, TMS als innerer Standard.

S = Singulett, T = Triplett, M = Multipllett, "S" als Singulett erscheinendes nicht aufgelöstes Multipllett.

	Ferrocen-Ring-Protonen	-CH <sub>2</sub> -	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> bzw. C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	-OCH <sub>3</sub>
(Ia)	6.06 (S)	5.94 (S)	3.25 (M)	
(Ib)	6.06 (S)	6.06 (S)	3.44 ("S")	6.38 (S)
(IIa)	5.96 (T) <sup>a</sup> 6.12 (T) <sup>a</sup>	6.25 (S)	3.1 (M)	
(IIb)	5.99 (T) <sup>a</sup> 6.12 (T) <sup>a</sup>	6.45 (S)	3.28 ("S")	6.34 (S)

<sup>a</sup> (J) = 1.8 Hz.

nichtüberbrückten Verbindungen N,N-Bis(ferrocenylmethyl)anilin (Ia) und N,N-Bis(ferrocenylmethyl)-*p*-ansidin (Ib) ein Singulett, sie sind also unter einander äquivalent. Bei den überbrückten Verbindungen 2-Phenyl-2-aza-[3]-ferrocenophan (IIa) und 2-(*p*-Methoxyphenyl)-2-aza-[3]-ferrocenophan (IIb) tritt eine Aufspaltung in jeweils zwei Triplett ein. Durch den Einfluß der -CH<sub>2</sub>NR-CH<sub>2</sub>-Brücke wird offensichtlich die Äquivalenz der H-Atome in α- und β-Stellung der Ringe aufgehoben.

NMR-Untersuchungen sind schon an überbrückten Ferrocenen mit der zweigliedrigen -C-C-Brücke ([2]-Ferrocenophane) und der dreigliedrigen -C-C-C-

\* Zugleich 3. Mitteilung "Reaktionen von (Hydroxyalkyl)ferrocenen mit Isocyansäureestern". Für 2. Mitteilung siehe Ref. 1.

Brücke ([3]-Ferrocenophane) von Rinehart u.a.<sup>3,4</sup> sowie von Rosenblum u.a.<sup>5</sup> durchgeführt worden. Rinehart beobachtete beim 1,1,2,2-Tetramethyl-[2]-ferrocenophan eine Nichtäquivalenz der Ferrocenringprotonen und führte sie auf die Neigung der beiden Ferrocenringe gegeneinander zurück, die durch die von der zweigliedrigen Brücke erzeugte Spannung hervorgerufen wird. Dadurch werden die Abstände der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Ringprotonen vom Metallatom unterschiedlich groß, was zu ungleicher Abschirmung und damit zu der beobachteten Triplettaufspaltung führt.

Die Untersuchung des unsubstituierten [3]-Ferrocenophans (1,1'-Trimethylenferrocen) in Chloroform ergab jedoch nur ein Singulett für die Ringprotonen, die Spannung der -C-C-C-Brücke ist also zur Aufhebung der Äquivalenz nicht ausreichend. (Lediglich in benzolischer Lösung wird eine Aufspaltung in zwei Triplets beobachtet, die nach Rinehart in der stärkeren diamagnetischen Anisotropie des Benzols ihre Ursache hat).

Die von uns gefundenen Triplettaufspaltungen der 2-Aza-[3]-ferrocenophane können analog auf eine durch die -C-N-C-Brücke hervorgerufene Neigung der Ferrocenringe zurückgeführt werden. Die Brückenspannung ist hier offensichtlich auf Grund der veränderten Bindungsverhältnisse am N-Atom größer als in den [3]-Ferrocenophanen.

Eine andere Deutung des vorliegenden Befundes läßt sich unter Umständen auch durch eine direkte induktive Beeinflussung der  $\alpha$ -Ringprotonen durch das Brücken-N-Atom finden. Diese Erklärung scheidet jedoch aus, weil dann bei den Modellverbindungen (Ia) und (Ib) ebenfalls eine Triplettaufspaltung erfolgen müßte. Außerdem ist von einfachen aromatischen Verbindungen, z.B. dem  $\alpha$ -Methylbenzylamin<sup>6</sup> bekannt, daß ein induktiver Effekt eines N-Atoms in  $\beta$ -Stellung auf die Ringprotonen nur von untergeordneter Bedeutung ist.

Der verschieden große Abstand der beiden Triplets in (IIa) (0.16 ppm) bzw. (IIb) (0.13 ppm) kann unter Umständen durch eine geringfügige Änderung des Bindungswinkels am N-Atom durch den Einfluß der Methoxygruppe gedeutet werden.

*Institut für Kunststoffe und Arbeitsbereich  
für physikalische Methoden der Analytischen Chemie  
am Institut für physikalische Chemie der Deutschen  
Akademie der Wissenschaften zu Berlin (D.D.R.)*

H.-J. LORKOWSKI  
G. ENGELHARDT  
P. KIESELACK  
H. JANCKE

1 H.-J. LORKOWSKI UND P. KIESELACK, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 3619.

2 H.-J. LORKOWSKI, *J. Prakt. Chem.*, 23 (1964) 98.

3 K. L. RINEHART, JR., A. K. FRERICHS, P. A. KITTLE, L. F. WESTMAN, D. H. GUSTAVSON, R. L. PRUETT UND J. W. MC MAHON, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 4111.

4 K. L. RINEHART, JR., D. E. BUBLITZ UND D. H. GUSTAVSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 970.

5 M. ROSENBLUM, A. K. BANERJEE, N. DANIELI, R. W. FISH UND V. SCHLATTER, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 316.

6 *NMR-Spectra Catalog*, Varian Assoc., Palo Alto (Calif.), Spektr. Nr. 207.

Eingegangen den 28. Juni 1966

*J. Organometal. Chem.*, 7 (1967) 523-524