

Nickel(II)chelate eines ferrocensubstituierten Tetraaza[14]annulens und eines ferrocensubstituierten 3-Amino-propenaldimins. Ferrocensubstituierte 3-Chloropropenalimine

Oliver Seidelmann, Lothar Beyer *, Rainer Richter

Universität Leipzig, Institut für Anorganische Chemie, Talstraße 35, D-04103 Leipzig, Deutschland

Eingegangen am 14 Mai 1998; eingegangen in revidierter Form am 6 Juli 1998

Zusammenfassung

Im Zuge einer Template-Reaktion wird aus 3-Ferrocenyl-3-chloropropenal, $\text{Ni}(\text{Oac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und 1,2-Diaminobenzol das stabile Nickel(II)chelate eines 2-fach ferrocensubstituierten Tetraaza[14]annulens gebildet. 3-Ferrocenyl-3-chloropropenal reagiert mit 1,2-Diaminobenzol bzw. Anilin oder *n*-Propylamin zu 2-Ferrocenyl-1,5-diazepiniumchlorid bzw. zu entsprechend *N,N'*-substituierten 3-Ferrocenyl-3-amino-propenaliminiumchloriden. Ausschließlich das Anilinderivat bildet ein Nickel(II)chelate. Bei Veränderung der Reaktionsbedingungen erhält man die entsprechenden Ferrocenyl-3-chloropropenalimine.

Abstract

The template reaction of 3-ferrocenyl-3-chloropropenal, $\text{Ni}(\text{Oac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and 1,2-diaminobenzene yields the stable nickel chelate of a twofold ferrocene substituted tetraaza[14]annulene. 3-Ferrocenyl-3-chloropropenal reacts with 1,2-diaminobenzene, aniline or *n*-propylamine, depending on the amine, to 2-ferrocenyl-1,5-diazepiniumchloride or to the respective nitrogen-function-alized hydrochlorides of 3-ferrocenyl-3-amino-propenalimine. Only the aniline derivative forms a nickel(II) chelate. Under changed reaction conditions, 3-ferrocenyl-3-chloropropenalimines are obtainable. © 1999 Elsevier Science S.A. All rights reserved.

Schlüsselwörter: Ferrocene complexes; Nickel(II)chelates; Tetraaza[14]annulene; Schiff base complexes

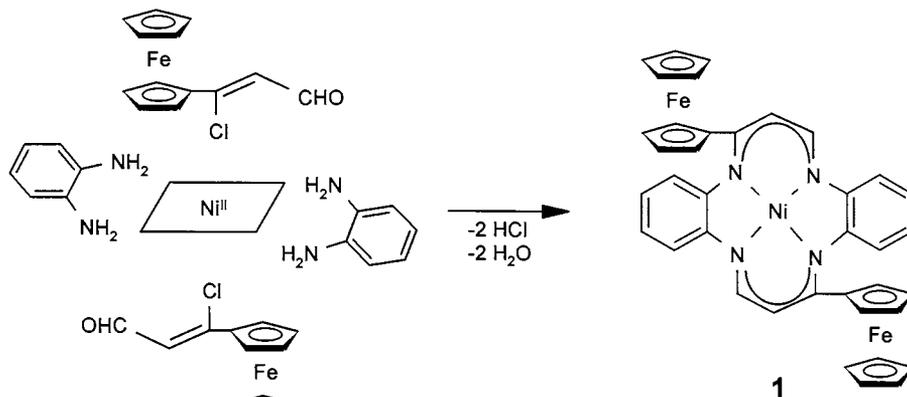
1. Einführung

Metallchelate von ungesättigten, konjugierten makrozyklischen Dibenzotetraazaannulenen sind wegen ihres weitgehend delokalisierten Elektronensystems seit längerem Gegenstand intensiver Untersuchungen [1] und soeben in einer Übersicht beschrieben worden [2]. Im Zusammenhang mit dem von uns kürzlich aufge-

fundenen Syntheseweg, der zu Nickel(II)komplexen ferrocenhaltiger Schiffscher Basen und deren zugrundeliegende ferrocenhaltigen β -Thioaldehyden führt [3], erschien es naheliegend und erfolgversprechend, ferrocenylsubstituierte Nickel(II)chelate makrozyklischer Dibenzotetraazaannulene auf einem solchen zugänglich zu machen und die Nickel(II)chelate der ferrocensubstituierten 3-Amino-propenalimine mit einzubeziehen.

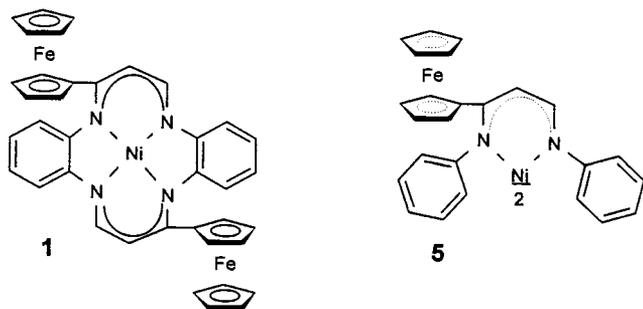
Ausgehend von dieser Zielvorstellung beschreiben wir die Darstellung und Charakterisierung der Titelkom-

* Corresponding author. Tel.: +49 341 9736161; fax: +49 341 9604600.



Schema 1.

plexe {8,17-Diferrocenyl-5,14-dihydro-dibenzo[b,i]5,9,14,18-tetraaza[14]annulen}nikel(II) **1** und (3-Ferrocenyl-3-phenylamino-*N*-phenyl-propenaldiminato)nickel(II) **5** und beziehen erhaltene Liganden und Seitenprodukte in die Betrachtungen ein.



Wie wir fanden, eignet sich 3-ferrocensubstituiertes 3-Chlorpropenal $\text{Fc-C}(\text{Cl})=\text{CH-CHO}$ [4] hervorragend zur Darstellung von Metallchelaten der 3-ferrocensubstituierten 3-Mercaptopropenale und deren Schiffischen Basen [5]. Deshalb erschien die Verwendung dieses präparativ einfach zugänglichen, bifunktionellen Synthons für den vorgenannten Zweck aussichtsreich zu sein, wobei auch dessen partieller Derivatisierung das Interesse galt.

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. {8,17-Diferrocenyl-5,14-dihydro-dibenzo[b,i]5,9,14,18-tetraaza[14]annulen}nikel(II) **1** und 2-Ferrocenyl-1,5-diazepiniumchlorid **2**

Mittels einer Template-Reaktion an einer Nickel(II)-Schablone unter gleichzeitiger Zugabe von Nickelsalz, 3-Ferrocenyl-3-chlorpropenal, und 1,2-Diaminobenzol (Schema 1) in Methanol erhält man nach zweistündiger Reaktion und nachfolgender säulenchromatographischer Aufarbeitung mit Methylenechlorid/Essigester (1:1)

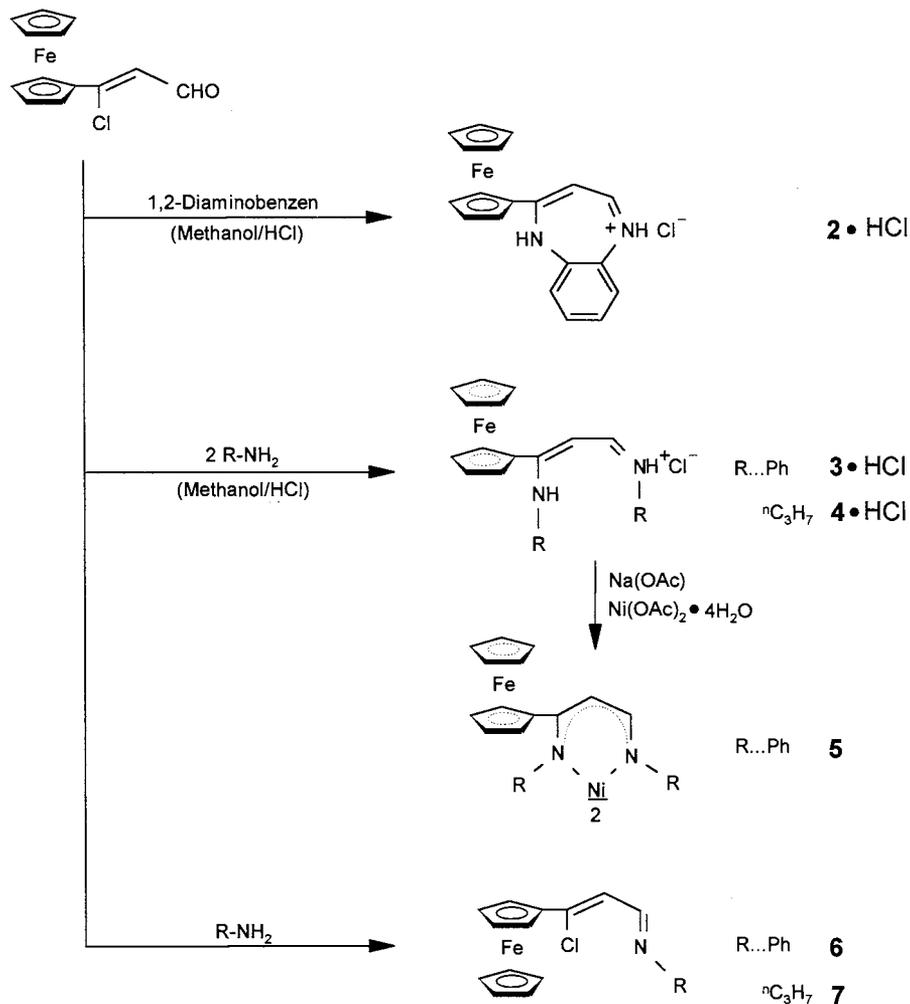
in 45%iger Ausbeute die Zielverbindung **1** in Form schwarzer Mikrokristalle.

Komplex **1** ist außerordentlich stabil. Bei Versuchen, daraus gemäß [6] durch Entfernen von Nickel(II) den unkomplexierten Liganden zu erhalten, wurden eher die Ferroceneinheiten als der Chelating angegriffen. Der Komplex schmilzt bis 360°C nicht. Im fast bruchstückfreien Massenspektrum ist der Molekülionenpeak zugleich Basispeak, was die getroffene Feststellung seiner hohen Stabilität unterstreicht.

In naheliegender Weise wurde auch versucht, durch Umsatz von 3-Ferrocenyl-3-chlorpropenal mit 1,2-Diaminobenzol im molaren stöchiometrischen Verhältnis der Reaktanden 1:1 in genügend verdünnter Lösung den unkomplexierten Liganden zu erhalten, um daraus mit unterschiedlichen Metallionen Mehrkernkomplexe herzustellen. Trotz Variation der Reaktionsbedingungen, insbesondere auch durch Umsatz im salzsauren Methanol [5], erhielten wir unter Ringschluß nur das 2-Ferrocenyl-1,5-diazepiniumchlorid **2**·HCl (Schema 2), eine gut kristallisierende, in Wasser lösliche Verbindung, die allerdings nicht lange darin beständig ist und sich für den vorgenannten Zweck nicht eignet.

2.2. (3-Ferrocenyl-3-phenylamino-*N*-phenyl-propenaldiminato)nickel(II) **5**, sein potentieller Ligand 3-Ferrocenyl-3-phenylamino-*N*-phenyl-propenaldiminiumchlorid **3**·HCl und 3-Ferrocenyl-3-*n*-Propylamino-*N*-*n*-Propyl-propenaldiminiumchlorid **4**·HCl

Die Darstellung der Lagerform des unkomplexierten Liganden **3**·HCl gelingt ebenso glatt durch Umsetzung von 3-Ferrocenyl-3-chlorpropenal mit der doppelt stöchiometrischen Menge Anilin in salzsaurem Methanol wie die der Verbindung **4**·HCl mit *n*-Propylamin, die wir zum Vergleich herstellten. Beide salzsauren Salze sind in Wasser gut löslich, jedoch darin zersetzlich, im trockenen Zustand aber haltbar (Schema 2). Die Darstellung der neutralen Spezies **3** bzw. **4** gelingt zwar durch



Schema 2.

Behandeln der entsprechenden Salze mit Natriumacetat oder Triethylamin. Sie sind jedoch von teerartiger Konsistenz und stark hydrolyseanfällig. Dagegen erhält man aus $\mathbf{3} \cdot \text{HCl}$ unter synchronem Zusatz von Nickel(II)acetat den Titelkomplex $\mathbf{5}$ in Form schwarzer, haltbarer Mikrokristalle (Schema 2). Aus $\mathbf{4} \cdot \text{HCl}$ konnte unter den gleichen angewandten Bedingungen wegen der geringeren Acidität des NH-Protons erwartungsgemäß kein analoger Nickel(II)komplex isoliert werden.

Der Aciditätsunterschied sowohl zwischen $\mathbf{3} \cdot \text{HCl}$ und $\mathbf{4} \cdot \text{HCl}$ als auch zwischen $\mathbf{3}$ und $\mathbf{4}$ wurde pH-potentiometrisch bewiesen. Die für die Neutralkomplexbildung entscheidende zweite Säuredissoziationskonstante von $\mathbf{4} \cdot \text{HCl}$ ist mit der angewandten Methode nicht mehr erfassbar, ihr Betrag damit kleiner als $10^{-14} \text{ mol l}^{-1}$. Diese Unterschiede sollten auch die Ursache für die beobachteten Differenzen der NMR-Spektren von $\mathbf{3}$ und $\mathbf{4}$ sein. Für $\mathbf{3}$ wird sowohl im ^1H - als auch im ^{13}C -Spektrum jeweils nur ein Signalsatz gefunden. Die Kopplungskonstanten der (partiell) olefinischen Pro-

tonen und die Lage der NH-Resonanz lassen für $\mathbf{3}$ auf eine *cis*-Konfiguration unter Ausbildung einer Wasserstoffbrücke schließen.

Substanz $\mathbf{4}$ ergibt dagegen zwei Signalsätze sowohl im ^1H - als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum. Die olefinischen Protonen sind dabei transständig angeordnet, oberhalb 7 ppm wird im ^1H -NMR keine Resonanz gefunden. Eine Wasserstoffbrückenbildung ist somit auszuschließen. Stattdessen können die zwei Signalsätze als Reflektion eines aufgelösten Tautomerengleichgewichtes ($\text{Fc-C}(-\text{NH-R})=\text{CH}-$ und $\text{Fc-C}(=\text{N-R})-\text{CH}=\text{}$) verstanden werden.

2.3. N-Substituierte

3-Ferrocenyl-3-chloropropenalimine $\mathbf{6}$ und $\mathbf{7}$

Wenn man die Umsetzung von 3-Ferrocenyl-3-chloropropenal in stöchiometrischem Ansatz 1:1:1 mit Anilin/Triethylamin bzw. *n*-Propylamin/Triethylamin im Lösungsmittelgemisch Hexan/Aceton bei Siedetemperatur führt, dann verhindert die Hilfsbase eine Protonierung des Azomethins und damit eine Aktivierung

des Kohlenstoffatoms in 3-Position. Dieser Umstand und das aprotische Lösungsmittel erschweren die nukleophile Substitution des Chlors. Die so dargestellten Verbindungen **6** und **7** (Schema 2) oder, ausgehend von anderen primären Aminen, ähnliche, bieten so die ausgezeichnete Möglichkeit, durch nachträgliche Einführung eines zweiten Amins 3-ferrocenyl-3-aminosubstituierte Azomethine des Propenals mit unterschiedlichen Substituenten an den Stickstoffatomen darzustellen oder das Chlor durch andere nukleophil angreifende Agenzien zu ersetzen, womit sich ein neues, ergiebigeres Feld von ferrocenhaltigen Chelatliganden und ihren Mehrkernkomplexen aufbaut. Darüber wird später von uns berichtet werden.

3. Experimentelles

Die Schmelzpunkte sind korrigiert und wurden auf einem Schmelztisch nach Boetius ermittelt. Die Massenspektren wurden mit einem MASSLAB VG 12-250-Spektrometer aufgenommen. Die Aufzeichnung der IR-Spektren erfolgte mit einem SPECORD M80 von Carl Zeiss Jena (KBr-Preßlinge). Die NMR-Spektren wurden mit einem VARIAN GEMINI 200 MHz-Gerät und Tetramethylsilan als internem Standard aufgenommen ($^1\text{H-NMR}$: 100.577 MHz; $^{13}\text{C-NMR}$: 199.975 MHz).

Die pKs-Werte wurden pH-potentiometrisch unter folgenden Bedingungen bestimmt: 75 Vol-% Dioxan/Wasser, $T = 25^\circ\text{C}$, Ar-Atmosphäre, Titrationsmittel: 0.1 m KOH in Dioxan/Wasser, $V_0 = 25$ ml mit 2.5×10^{-5} mol Ligand, 5×10^{-5} mol HNO_3 und $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{NO}_3$ bei Gesamtionenstärke $I = 0.1$ m. Die Dosierung der Lauge sowie die Erfassung und Verarbeitung der Daten erfolgten durch die Gerätekombination PHM-84 und ABU 80-Radiometer mit einem IBM-kompatiblen PC.

3.1. {8,17-Diferrocenyl-5,14-dihydro-dibenzo[b,i] 5,9,14,18-tetraaza[14]annulen}nickel(II) **1**

Es werden 0.15 mmol (16 mg) 1,2-Diaminobenzol zusammen mit 0.075 mmol Nickelacetat (19 mg) in 40 ml Methanol gelöst. Das 3-Ferrocenyl-3-chloro-propenal (0.15 mmol, 41 mg) wird unter einer Argonatmosphäre in 80 ml Methanol gelöst. Unter kräftigem Rühren wird nun die erste Lösung zur zweiten getropft. Man rührt 24 Stunden bei Raumtemperatur, entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer und wäscht den Rückstand mit Wasser. Das Produkt wird säulenchromatographisch mit Methylchlorid/Esigester (1:1) gereinigt (1. Fraktion).

$\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{Fe}_2\text{N}_4\text{Ni}$ ($M = 713,0$ g mol $^{-1}$); Schwarze Mikrokristalle, schmilzt bis 360°C nicht; Ausbeute: 24 mg = 45% d. Th.

ber.:	C: 64.01% H: 4.24% N: 7.85%
gef.:	C: 64.22% H: 4.18% N: 7.33%
MS (FAB) (m/z):	713 (M^+ , rel. Intensität 100%); 451 ($\text{M}^+-(\text{Fc}-\text{CpC})$, 22).
IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	3092w; 1633s; 1556s; 1446s; 1415s; 1340s; 1266s; 821m; 742m; 491m
UV-vis (CH_2Cl_2), λ_{max} (nm) (lg ϵ):	281 (4.4); 348 (4.2); 428 (4.4); 580 (3.8); 690 (1.8).
UV-vis (DMF), λ_{max} (nm) (lg ϵ):	287 (4.3); 359 (4.1); 425 (4.4); 578 (3.8).
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ (ppm):	4.25 (s, 10H, Cp'H); 4.32 (s, 4H, CpH); 4.41 (s, 4H, CpH); 5.90 (m, 4H, Ph); 6.07 (s(br), 2H, CH); 6.81 (s(br), 2H, CHN); 7.18 (m, 4H, Ph)
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3), δ (ppm):	69.1 (CpCH); 70.8 (CpCH); 71.0 (Cp'CH); 86.2 (Cp q); 107.3 (CH); 113.4 (1-Ph) (Zuordnung der Phenyl-C-Resonanzen entsprechend [1e]); 120.9 (4-Ph); 122.8 (3-Ph); 123.5 (2-Ph); 140.8 (FcCN); 145.5 (Ph q (1)); 148.0 (Ph q (4)); 158.4 (CNH)

3.2. Derivatisierung des 3-Ferrocenyl-3-chloropropenals mit primären Aminen zu den Verbindungen **2**·HCl; **3**·HCl und **4**·HCl

Unter einer Argonatmosphäre wird das Amin (0.5 mmol 1,2-Diaminobenzol, sonst 1 mmol) in 80 ml Methanol gelöst. Man fügt 1 ml 1 molare Salzsäure hinzu und temperiert auf 0°C . Das fein gemörserte 3-Ferrocenyl-3-chloropropenal [**2**] (0.5 mmol) wird portionsweise bei dieser Temperatur in Substanz zugegeben. Man rührt eine Stunde bei 0°C , läßt auf Raumtemperatur erwärmen und entfernt 80% des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer. Vom Feststoff wird abgesaugt. Der schwarze Rückstand wird mit Ether mehrmals gewaschen. Mit Natriumacetat sind die hydrolyseanfälligen freien Azomethine erhältlich.

3.2.1. 2-Ferrocenyl-1,5-diazepiniumchlorid **2**·HCl

$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{ClFeN}_2$ ($M = 364.6$ g mol $^{-1}$); blauschwarze

Mikrokristalle, schmilzt bis 360°C nicht; in Wasser und Methanol löslich (tintenblau), unlöslich in Methylenchlorid, Chloroform, Diethylether; Ausbeute: 0.14 g = 79% d. Th.

ber.: C: 62.58% H: 4.70% Cl: 9.72% N: 7.68%

gef.: C: 62.49% H: 4.51% Cl: 9.56% N: 7.57%

MS (FAB) (*m/z*) 363 ($M^+-(H_2)$, rel. Intensität 5%); 339 ($M^+-(CHCH)$, 100); 228 ($Fe-C-NH_2CH_3^+$, 9)

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) 3076br (NH); 2930m (CH); 1631s (CN); 1584s; 1471s; 1328s; 1268s; 828m; 758s; 478m

¹H-NMR (DMSO), δ (ppm): 4.38 (s, 5H, Cp'H); 4.83 (s, 2H, CpH); 5.14 (s, 2H, CpH); 6.37 (s(br), 1H, CH); 6.55 (s(br), 1H, CHN); 6.88 bis 7.40 (m, 4H, Ph); 9.43 (s, 1H, NH)

3.2.2. 3-Ferrocenyl-3-phenylamino-*N*-phenyl-propenaldiminiumchlorid **3**·HCl

C₂₅H₂₃ClFeN₂ (M = 442,7 g mol⁻¹); Dunkelorange Plättchen, Schmp.: 220°C (Z.); Ausbeute: 0.19 g = 88% d. Th.

ber.: C: 67.82% H: 5.24% Cl: 8.01% N: 6.32%

gef.: C: 67.75% H: 5.59% Cl: 7.85% N: 6.02%

MS (70 eV) (*m/z*): 406 ($M^+-(HCl)$, rel. Intensität 100%); 341 ($M^+-(CpHCl)$, 90); 314 ($Fe-C(NPh)CHCH^+$, 25); 224 ($FeCp-CNHPH^+$, 12); 121 ($FeCpH^+$, 30); 77 (Ph, 30)

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3005br (NH); 2897w (CH); 1633s (CN); 1587s; 1558s (C=C); 1495s; 1304s; 1215m; 761m; 497m

¹H-NMR (DMSO), δ (ppm): (Hydrochlorid): 4.32 (s, 5H, Cp'H); 4.62 (s, 2H, Cp β H); 4.74 (br, 2H, Cp α H); 5.7 bis 6.6 (m, 2H, CH); 7.05 bis 7.43 (m, 10H, Ph); 8.39 (br, 1H, NH); 11.2 (br, 1H, NH)

¹H-NMR (CDCl₃), δ (ppm): (freies Anil): 4.13 (s, 2H, CpH); 4.19 (s, 5H, Cp'H); 4.20 (s, 2H, CpH); 5.61 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H, CH); 6.82 (d, *J* = 7.4 Hz, 2H, Ph); 7.00 bis 7.31 (m, 8H, Ph); 7.39 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H, CHN); 11.9 (br, 1H, NH)

¹³C-NMR (CDCl₃), δ (ppm): (freies Anil): 69.8 (CpCH); 70.4 (Cp'CH); 70.7 (CpCH); 80.4 (Cp^q); 99.0 (CH); 116.4 (Ph); 121.9 (Ph); 122.4 (Ph); 123.1 (Ph); 129.3 (Ph); 130.0 (Ph); 138.7 (Ph^q(NH)); 143.4 (Ph^q(N =)); 151.3 (C-NH); 165.9 (C=N)

pKs 7.26 ± 0.02; 13.87 ± 0.02

3.2.3. 3-Ferrocenyl-3-*n*-propylamino-*N*-*n*-propyl-propenaldiminiumchlorid **4**·HCl

C₁₉H₂₇ClFeN₂ (M = 374,7 g mol⁻¹); Schwarzbraunes Pulver, Schmp.: ab 330°C (Z.); Ausbeute: 0.16 g = 85% d. Th.

ber.: C: 60.90% H: 7.26% Cl: 8.01% N: 9.46%

gef.: C: 61.21% H: 7.40% Cl: 8.05% N: 9.29%

MS (70 eV) (*m/z*) 338 ($M^+-(HCl)$, rel. Intensität 15%); 295 ($M^+-(HCl-prop)$, 5); 228 ($Fe-C-NH_2CH_3^+$, 30); 185 (Fe^+ , 40); 121 ($FeCpH^+$, 16); 28 (CH₂CH₂, 100)

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3010br (NH); 2965m (CH); 1609s (CN); 1582s; 1564s (C=C); 1457m; 1308s; 1260m; 824m; 492m

¹H-NMR (CDCl₃), δ (ppm): (freies Anil, Isomerengemisch): 0.89 bis 1.11 (m, 6H, CH₃); 1.60 bis 1.82 (m, 4H, CH₂); 3.27 (br, 2H, NH=CH₂); 3.41 (br, 2H, N-CH₂); 4.27 (s, 5H, Cp'H); 4.50 und 4.51 und 4.60 und 4.71 (je s, zusammen 4H, CpH); 5.21 (d, *J* = 15.1 Hz, 40% von 1H, CH); 5.96 (d, *J* = 14.0 Hz, 60% von 1H, CH); 6.94 (m(br), 1H, CHN)

¹³C-NMR (CDCl₃), δ (ppm): (freies Anil, Isomerengemisch): 11.3 und 11.8 (CH₃); 22.5 und 23.6 (CH₂); 46.4 und 46.7 und 46.9 (NCH₂); 70.7 (CpCH); 71.0 (Cp'CH); 71.3 und 72.0 (CpCH); 87.8 (Cp^q_{FeCNH}); 92.4 (Cp^q_{Fe-C=N}); 108.2 (br)(CH); 159.6 (CNH); 162.1 (CNH); 170.2 (CN); 172.8 (CN).

pKs 12.56 ± 0.01 (zweite Konstante-nicht meßbar (>14))

3.3. (3-Ferrocenyl-3-phenylamino-N-phenylpropenaldiminato)nickel(II) **5**

Es werden 0,15 mmol des Hydrochlorids vom Liganden **3** (66 mg) in Methanol mit der äquimolaren Menge an Natriumacetat (2 mg) und der halbmolaren Menge an Nickelacetat (19 mg) versetzt. Nach fünf Stunden Rühren bei Raumtemperatur läßt man das Lösungsmittel abdunsten und wäscht den Rückstand zweimal mit Wasser.

$C_{50}H_{42}Fe_2N_4Ni$ ($M = 869,3 \text{ g mol}^{-1}$); Schwarze Mikrokristalle, schmilzt bis 360°C nicht; Ausbeute: 40 mg = 62% d. Th.

ber.:	C: 69.08% H: 4,87% N: 6.44%
gef.:	C: 69.29% H: 4.58% N: 6.40%
MS (FAB) (m/z):	869 (M^+ , rel. Intensität 30%); 407 (LH^+ , 100); 228 ($Ph-N-CH-CC^+$, 50).
IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}):	1635s (CN); 1598s; 1546s; 1495s; 1420s; 1290s; 1258s; 1028m; 825m; 752m; 694; 502m.
UV-vis (CH_2Cl_2), λ_{max} (nm) ($\lg \epsilon$):	305 (4.0); 380 (4.0); 475 (3.4); 680 (1.9).
UV-vis (DMF), λ_{max} (nm) ($\lg \epsilon$):	285 (3.65); 345 (3.6); 361 (3.6); 460 (3.1); 600 (2.2).
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ (ppm):	4.12 (s, 4H, CpH); 4.17 (s, 10H, Cp'H); 4.20 (s, 4H, CpH); 5.64 (d, $J = 7.8 \text{ Hz}$, 2H, CH); 6.81 (d, $J = 7.4 \text{ Hz}$, 4H, Ph); 7.00 bis 7.33 (m, 16H, Ph); 7.39 (d, $J = 7.8 \text{ Hz}$, 2H, CHN).

3.4. N-substituierte 3-Ferrocenyl-3-chloropropenaldimine **6** und **7**

Unter Argonatmosphäre werden 0.5 mmol (0.14 g) 3-Ferrocenyl-3-chloropropenal in 40 ml *n*-Hexan gelöst und bis zum Sieden erwärmt. In der Hitze wird das im Aceton gelöste Gemisch aus 0.5 mmol primärem Amin und 0.5 mmol (50 mg) Triethylamin innerhalb von zehn Minuten zugetropft. Es tritt eine Trübung der Reaktionsmischung auf. Nach zwei Stunden Rückfluß läßt man abkühlen und fügt 80 ml Wasser hinzu. In der wäßrigen Phase fallen braune Flocken aus. Die rotviolette *n*-Hexanphase wird abgetrennt, zweimal mit Wasser gewaschen und am Rotationsverdampfer auf die Hälfte eingengt. Ausfallender brauner Niederschlag wird durch Filtration entfernt. Nach Eindunsten des Filtrats

erhält man das Produkt. Es wird aus *n*-Hexan umkristallisiert.

3.4.1. 3-Ferrocenyl-3-chloro-N-phenylpropenaldimin **6**

$C_{19}H_{16}ClFeN$ ($M = 349,6 \text{ g mol}^{-1}$); Schwarzes Pulver, Schmp.: $181-185^\circ\text{C}$; Ausbeute: 0.09 g = 49% d. Th.

ber.:	C: 65.27% H: 4.61% Cl: 10.14% N: 4.00%
gef.:	C: 64.95% H: 4.91% Cl: 10.52% N: 3.87%
MS (70 eV) (m/z):	349 (M^+ , rel. Intensität 5%); 209 ($Fe-CC^+$, 5); 145 ($FeCp-C-CH^+$, 39); 118 ($Cp-CCH=CH-NH_2$, 25); 89 ($Cp-CCH^+$, 100)
IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}):	2925m (CH); 1634s (CN); 1586s; 1558s (C=C); 1455s; 1260m; 1134s; 824m; 536m; 496m
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ (ppm):	4,20 (s, 5H, Cp'H); 4,43 (s, 2H, Cp' β H); 4,70 (s, 2H, Cp' α H); 6,82 (d, $J = 8.8 \text{ Hz}$, 1H, CH); 7,21 bis 7,41 (m, 5H, Ph); 8,58 (d, $J = 8.8 \text{ Hz}$, 1H, CHN)

3.4.2. 3-Ferrocenyl-3-chloro-N-propylpropenaldimin **7**

$C_{16}H_{18}ClFeN$ ($M = 315,4 \text{ g mol}^{-1}$); Schwarzbraunes Pulver, Schmp.: 121°C ; Ausbeute: 0.11 g = 70% d. Th.

ber.:	C: 60.89% H: 5.75% Cl: 11.23% N: 4.43%
gef.:	C: 60.89% H: 5.92% Cl: 10.94% N: 4.54%
MS (70eV) (m/z):	315 (M^+ , rel. Intensität 50%); 210 ($Fe-CCH^+$, 5); 186 (Fe^+ , 16); 158 ($FeCp-CCH=CH^+$, 100); 90 ($Cp-CHCH^+$, 65); 43 ($prop^+$, 80)
IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}):	2962s (CH); 1633s (CN); 1607s; 1567s; 1455s (C=C); 1261s; 1106s; 1030s; 819s; 495m
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ (ppm):	0.91 (t, $J = 7.6 \text{ Hz}$; 3H, CH_3); 1.65 (m, 2H, CH_2); 3.42 (t, $J = 7.0 \text{ Hz}$; 2H, NCH_2); 4.14 (s, 5H, Cp'H); 4.32 (s, 2H, Cp' β H); 4.58 (s, 2H, Cp' α H); 6.55 (d, $J = 8.6 \text{ Hz}$, 1H, CH); 8.31 (d, $J = 8.6 \text{ Hz}$, 1H, CHN)
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3), δ (ppm):	12.4 (CH_3); 24.5 (CH_2); 64.2 (NCH_2); 68.2 (Cp' α CH); 70.6 (Cp' β CH); 70.9 (Cp' β CH); 82.9 (Cp' α); 121.0 (CH); 142.3 (CCl); 159.8 (CNH)

Anerkennung

Herrn Dipl.-Chem. L. Quas sei für die Bestimmung der Säuredissoziationskonstanten gedankt. Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung (Az Be 1436/7).

Bibliographie

[1] (a) H. Hiller, P. Dimroth, H. Pfitzner, *Ann.* 717 (1968) 137. (b) E.

- Lorch, E. Breitmaier, *Chem. Z.* 99 (2) (1975) 87. (c) E. Lorch, E. Breitmaier, *Chem. Z.* 101(5) (1977) 262. (d) E.G. Jäger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 364 (1969) 177. (e) K. Rustemeier, E. Breitmaier, *Chem. Z.* 103 (4) (1979) 154.
- [2] P. Mountford, *Chem. Soc. Rev.* 27 (1998) 105.
- [3] O. Seidelmann, L. Beyer, R. Richter, T. Herr, *Inorg. Chim. Acta* 271 (1998) 40.
- [4] M.D. Rausch, A. Siegel, *J. Organomet. Chem.* 17 (1969) 117.
- [5] M. Weißenfels, H. Schurig, G. Hühsam, *Chem. Ber.* 100 (1967) 584.
- [6] V.L. Goedken, J. Molin-Case, Y. Whang, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1973) 337.