

## Synthese eines Ferrocen-Spinlabels

Wiktor I. Owtscharenko<sup>a</sup>, Wolfgang Huber<sup>b</sup> und Karl E. Schwarzhans<sup>\*,b</sup>

<sup>a</sup> Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Universität Nowosibirsk, 630090 Nowosibirsk, UdSSR

<sup>b</sup> Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Universität Innsbruck, A-6020 Innsbruck, Österreich

(Eingegangen 7. August 1986. Angenommen 27. August 1986)

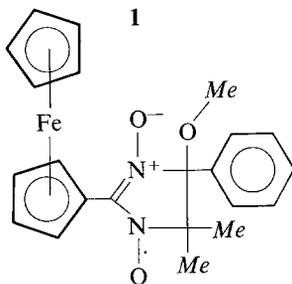
### Synthesis of a Spinlabel-Ferrocene

The first spinlabelled ferrocene has been prepared by interaction of ferrocene-aldehyde and 1-oximino-2-hydroxylamino-1-phenyl-2-methylpropane followed by oxidation with lead(IV) oxide in methanol.

(Keywords: Spinlabel-Ferrocene; Ferrocenes)

### Einleitung

Die Synthese von Übergangsmetallkomplexen bzw. metallorganischen Verbindungen mit paramagnetischen Liganden erfolgt üblicherweise durch Komplexierung der vorgebildeten paramagnetischen Liganden [1, 2]. Die vorliegende Arbeit beschreibt einen neuen Zugang zu metallhaltigen Spinlabel-Verbindungen, die bei der Kondensation von Ferrocenalddehyd mit 1-Oximino-2-hydroxylamino-1-phenyl-2-methylpropan und anschließender Oxidation mit Blei(IV)-oxid entstehen. Es wird damit die Darstellung der metallhaltigen Spinlabel-Verbindung 5,5-Dimethyl-4-methoxy-4-phenyl-3-oxid-1-oxyl-2-ferrocenyl-imidazolin (**1**) möglich.



### Experimenteller Teil

Die Elementaranalysen wurden mit einem halbautomatischen Analysator EA-415 der Fa. Heraeus mit konduktometrischer Registrierung durchgeführt. IR-Spektren wurden mit einem Pye-Unicam SP 3-300, Massenspektren mit einem MAT-CH 7 der Fa. Finnigan, ESR-Spektren mit dem Modell E-104 A der Fa. Varian, UV-Spektren mit einem Spektrophotometer der Fa. Gilford, Typ 250, aufgenommen. Pulverdiffraktogramme wurden mit einem Kristalloflex der Fa. Siemens unter Verwendung von Kupfer  $K_{\alpha}$ -Strahlung erhalten. Die thermogravimetrischen und differentialthermoanalytischen Untersuchungen erfolgten mit der Thermowaage L 81 der Fa. Linseis. Alle zur Synthese verwendeten Reagenzien sind kommerziell erhältlich und wurden ohne weitere Reinigung verwendet.

#### Darstellung von 1

Zu einer Lösung von 2.14 g Ferrocenalddehyd (10 mmol) in 150 ml Methanol werden 1.94 g 1-Oximino-2-hydroxylamino-1-phenyl-2-methylpropan (10 mmol) gegeben und 50 min unter Rückfluß erhitzt, sodann mit 0.05 ml konzentrierter  $H_2SO_4$  versetzt und 1 h am Rückfluß gekocht. Danach wird mit 2.24 g Kalium-*tert.*-butylat (20 mmol) versetzt, sorgfältig gerührt und anschließend filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum eingedampft, mit 200 ml Methanol aufgenommen und mit 15 g  $PbO_2$  versetzt, 1 h gerührt, filtriert und das Filtrat zur Trockne gebracht. Der erhaltene Rückstand wird mit siedendem Hexan extrahiert. Ungelöstes wird wiederum mit 200 ml Methanol aufgenommen, mit 15 g  $PbO_2$  versetzt und 1 h gerührt und sodann wie oben aufgearbeitet. Die vereinigten Hexanextrakte werden eingeeengt und über Kieselgel 60 (Korngröße  $< 0.063$  mm, Merck) säulenchromatographiert (Laufmittel Benzol). Die grüne Hauptfraktion wird gesammelt, filtriert, eingedampft, wieder in Hexan gelöst und bei  $-30^{\circ}C$  zur Kristallisation gebracht. Ausbeute: 0.60 g (14% der Theorie).

Schmp.  $153^{\circ}C$ , im Massenspektrum (70 eV,  $140^{\circ}C$ )  $M^+$  bei  $m/e = 419$ . IR-Spektrum (KBr-Preßling): 3 119 m, 3 090 m, 3 075 m, 3 030 m, 2 990 m, 2 978 m, 2 935 m, 2 820 w, 1 672 w, 1 541 m, 1 444 s, 1 427 s, 1 408 s, 1 384 s, 1 370 s, 1 314 s, 1 270 w, 1 231 s, 1 207 s, 1 173 m, 1 149 m, 1 100 m, 1 087 s, 1 061 s, 1 029 s, 1 002 s, 960 m, 930 w, 913 w, 838 s, 822 s, 757 s, 732 m, 698 s, 647 m, 505 m, 470 m [ $cm^{-1}$ ]. ESR-Spektrum (Lösungsmittel  $C_6H_6$ ): Quintett, rel. Int. 1 : 2 : 3 : 2 : 1,  $g_N = 2.0053$  (rel. ext. DPPH),  $a_N = 7.15$  G. UV/Vis-Spektren ( $1.69 \cdot 10^{-4}$  M, Lösungsmittel  $CH_3OH$ ):  $\lambda_{max}$  ( $lg \epsilon$ ) = 262 (3.99), 296 (3.99), 350 Sch (3.75) [nm]; ( $1.55 \cdot 10^{-3}$  M, Lösungsmittel  $C_6H_6$ ):  $\lambda_{max}$  ( $lg \epsilon$ ) = 472 (2.86), 540 Sch (2.66), 638 Sch (2.76), 650 Sch (2.79), 668 Sch (2.85), 717 Sch (2.97) [nm].

Elementaranalyse von 1: Ber.: C 63.02, H 5.53, N 6.68. Gef.: C 62.80, H 5.51, N 6.42.

### Ergebnisse und Diskussion

1-Oximino-2-hydroxylamino-1-phenyl-2-methylpropan reagiert mit Ferrocenalddehyd in Methanol bei Anwesenheit von wenig  $H_2SO_4$ . Durch anschließende Oxidation mit  $PbO_2$  in Methanol wird 1 erhalten. Ein ähnliches Reaktionsprinzip zur Darstellung organischer Nitronylnitroxylradikale durch Kondensation von Hydroxylaminoximen mit aliphatischen bzw. aromatischen Aldehyden nebst anschließender Oxidation wurde kürzlich von Grigorjeff et al. [3] beschrieben. Im Gegensatz zu

aliphatischen und aromatischen Aldehyden könnte im Falle des Ferrocen-aldehyds jedoch neben der Kondensation auch eine Komplexierung des Hydroxylaminoxims an das Eisen stattfinden. Ferner kann bei der anschließenden Reaktion mit  $\text{PbO}_2$  neben der Oxidation des Hydroxylaminteils des Moleküls eine Oxidation des Eisen(II) zu Eisen(III) nicht ausgeschlossen werden [4]. Dies mag die relativ geringe Ausbeute an **1** bei der Reaktion erklären. Im Festzustand ist **1** luftstabil und röntgenkristallin, es löst sich gut in *MeOH*, *EtOH*, Aceton, Benzol,  $\text{CHCl}_3$  und heißem Hexan, es ist jedoch unlöslich in Wasser, mit welchem es sich langsam zersetzt.

DTA- und TG-Untersuchungen zeigen, daß **1** im  $\text{N}_2$ -Strom ab etwa  $150^\circ\text{C}$  zu schmelzen beginnt. Weitere Temperaturerhöhung führt zur Zersetzung der Verbindung.

Das Massenspektrum von **1** zeigt das Molekülion mit hoher Intensität. Im IR-Spektrum von **1** fehlt die  $\nu_{\text{C-O}}$ -Bande des Ferrocen-aldehyds, ferner fehlen die  $\nu_{\text{N-H}}$ -Banden und  $\nu_{\text{O-H}}$ -Banden der Hydroxylamin- und Oxim-gruppe. Dem Ferrocenteil des Moleküls sind folgende Banden zuzuordnen [5]:  $\nu_{\text{C-H}}$  bei  $3075$ ,  $\nu_{\text{C-C}}$  bei  $1100$  und  $1087$ ,  $\delta_{\text{C-H}}$  bei  $1002$ ,  $\pi_{\text{C-H}}$  bei  $822$ , Ringtät bei  $505$  und  $\nu_{\text{Fe-Cp}}$  bei  $470\text{ cm}^{-1}$ . Die beiden Banden bei  $1672$  und  $1541\text{ cm}^{-1}$  entsprechen den Schwingungen des  $\text{O-N-C-N-O}$ -Fragments des Moleküls [6]. Die UV/Vis-Spektren von **1** weisen für Nitronylnitroxylradikale ( $262$ ,  $350$ ,  $540$ ,  $638$ ,  $650$ ,  $668$ ,  $717\text{ nm}$ ) [3] und Ferrocen ( $472\text{ nm}$ ) [7] charakteristische Banden auf. Das ESR-Spektrum von **1** zeigt ein Quintett mit einer Intensitätsverteilung von  $1:2:3:2:1$ , entsprechend einer Austauschwechselwirkung  $J \gg |a_{\text{N}}|$ . Die ESR-Parameter ( $g = 2.0053$ ,  $a_{\text{N}} = 7.15\text{ G}$ ) weisen für Nitronylnitroxylradikale übliche Werte auf [3, 6].

### Dank

Wir danken Herrn Prof. *E. Schnell* für die Aufnahme der Pulverdiagramme und Durchführung der TG- und DTA-Experimente sowie dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Proj. Nr. 3571) für die Unterstützung dieser Arbeit.

### Literatur

- [1] *Eaton SS, Eaton GR* (1978) *Coord Chem Rev* 26: 207
- [2] *Larionoff SW* (1982) *Z Strukt Chem* 23: 125
- [3] *Grigorjeff IA, Volodarskii LB, Starichenko VF, Schukin GI, Kirilyuk IA* (1985) *Tetrahedron Lett* 26: 5085
- [4] *Fritz HP, Keller HJ, Schwarzhans KE* (1966) *J Organomet Chem* 6: 625
- [5] *Nakamoto K* (1978) *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*, 3rd edn. Wiley, New York, p 390
- [6] *Ullman EF, Call L, Osiecki JH* (1970) *J Org Chem* 35: 3623
- [7] *Gmelin* (1974) *Handbuch der Anorganischen Chemie*, 3d, vol 14. Springer, Berlin Heidelberg New York, S 45