

DIE DOPPELTE MAGNETISCHE NICHTÄQUIVALENZ IN 2-(N,N-DIMETHYLAMINOMETHYL)FERROCENALDEHYDDI-
BENZYL MERCAPTAL

Maud Brink

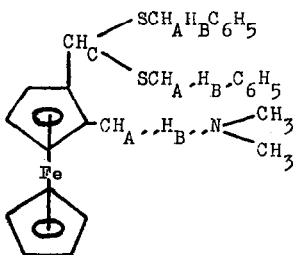
Chemisches Institut der Universität, Lund, Schweden

(Received in Germany 6 May 1971; received in UK for publication 17 May 1971)

Bei Ferrocenderivaten gilt, dass von drei möglichen stellungsisomeren Disubstitutionsprodukten (1,1'-, 1,2- und 1,3-) mit ungleichen Substituenten nur das heteroannulare 1,1'-Derivat ein Symmetrieelement besitzt, während die homoannularen 1,2- und 1,3-Derivate asymmetrisch sind.

In einer Verbindung $\begin{array}{c} P \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ Q \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} SCM_2R \\ SCM_2R \end{array}$, wo P und Q verschiedene symmetrische Substitu-

enten sind, sind die beiden geminalen Gruppen SCM_2R enantiotop und die M-Atome oder M-Gruppen in jeder von diesen Gruppen diastereotop. Wenn eine von den P- und Q-Gruppen z.B. dank eines 1,2-disubstituierten Ferrocenrests asymmetrisch ist, werden auch die SCM_2R -Gruppen diastereotop. Die hierdurch bedingte doppelte magnetische Nichtäquivalenz habe ich in 2-(N,N-Dimethylaminomethyl)ferrocenalddehyddibenzylmercaptal (I)



I

verwirklicht gefunden.

TABELLE 1

Lösungs- mittel	τ_A	τ_B	$\Delta\nu_{AB}$	J_{AB}	$\tau_{A'}$	$\tau_{B'}$	$\Delta\nu_{A'B'}$	$J_{A'B'}$
$(CD_3)_2CO$	5,98	6,12	8,3	13,2	6,18	6,32	8,4	13,0
$CDCl_3$	6,00	6,19	11,5	13,2	6,22	6,38	9,7	13,2
CS_2	6,08	6,29	12,6	13,0	6,33	6,50	10,2	13,0
C_6D_6	5,94	6,28	20,2	13,5	5,96	6,30	20,3	13,4

Die Methylenprotonen jeder $SCH_2C_6H_5$ -Gruppe ergeben in sämtlichen untersuchten vier Lösungsmitteln (Tabelle 1) je ein AB-Quartett mit etwa derselben Kopplungskonstante J_{AB} bzw. $J_{A'B'}$. Sie sind wenig abhängig vom verwendeten Lösungsmittel. Die chemischen Verschiebungen (τ) der einzelnen Protonen sowie $\Delta\nu_{AB}$ und $\Delta\nu_{A'B'}$ sind dagegen vom Lösungsmittel abhängig (Tabelle 1). $\Delta\nu_{AB}$ und $\Delta\nu_{A'B'}$ sind innerhalb etwa 2,5 Hz gleich gross in demselben Lösungsmittel. Sie sind am geringsten in Aceton- d_6 und am grössten in Benzol- d_6 . Sie sind in Aceton- d_6 , Chloroform-d und Schwefelkohlenstoff etwas geringer und in Benzol- d_6 etwas grösser als $\Delta\nu_{AB}$ in dem unsubstituierten Ferrocenaldyhdibenzylmercaptal (1).

Die Ferrocenasymmetrie in I macht auch die Methylenprotonen in $-CH_A-CH_B-N <$ diastereotop, wodurch sie magnetisch nichtäquivalent werden. Sie zeigt in dem NMR-Spektrum ein AB-Quartett mit $J_{A-B} = 13,2 - 13,6$ Hz (Tabelle 2). $\Delta\nu_{A-B}$ ist am geringsten in Chloroform-d und wird am grössten in Benzol- d_6 .

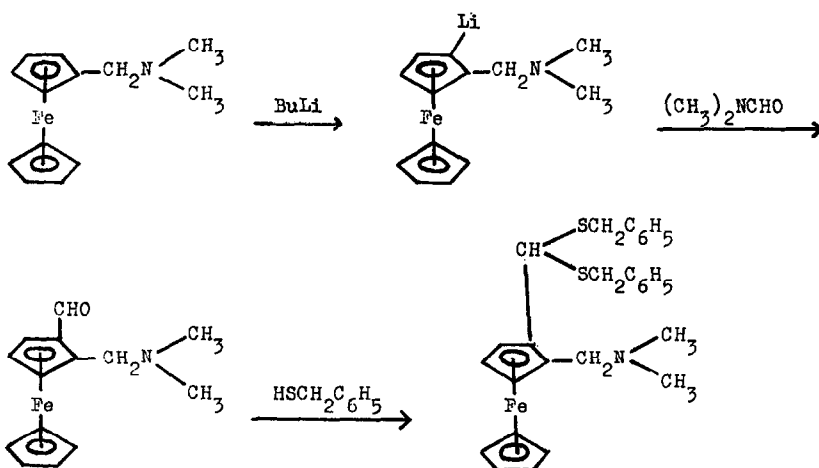
Die Methylgruppen zeigen in sämtlichen vier untersuchten Lösungsmitteln ein Singlett. Auch das Methinproton CH_C zeigt ein Singlett. τ_C ist um etwa 0,1 - 0,2 ppm geringer als in dem unsubstituierten Ferrocenaldyhdibenzylmercaptal (2).

Der unsubstituierte Cyclopentadienylring ergibt ein Singlett. Das ABC-Spektrum des disubstituierten Cyclopentadienylringes wurde nicht analysiert.

Das 2-(N,N-Dimethylaminomethyl)ferrocenaldyhdibenzylmercaptal (I) wurde in folgender Weise erhalten:

TABELLE 2

Lösungs- mittel	$\tau_{A''}$	$\tau_{B''}$	$\Delta\nu_{A''-B''}$	$J_{A''-B''}$	τ_C	τ_{CH_3}	$\tau_{C_5H_5}$
$(CD_3)_2CO$	6,65	7,02	22,7	13,2	5,25	7,95	5,88
$CDCl_3$	6,77	6,94	10,0	13,6	5,42	7,94	5,90
CS_2	6,75	7,13	22,7	13,4	5,47	8,00	6,02
C_6D_6	6,72	7,17	27,1	13,2	5,31	8,05	5,98



4,8 g (0,02 Mol) N,N-Dimethylaminomethylferrocen in 25 ml trockenem Äther wurden unter Rühren und Kühlen mit Eiswasser tropfenweise mit 16 g 20 %-igem BuLi in n-Hexan (0,05 Mol BuLi) versetzt. Nach 8 Stunden bei Zimmertemperatur wurde das Reaktionsgemisch tropfenweise mit 5,1 g (0,07 Mol) N,N-Dimethylformamid in 50 ml trockenem Äther versetzt. Nach 15 Stunden wurde das Reaktionsgemisch mit 50 ml Wasser versetzt, und die Ätherlösung abgetrennt. Die wasserlösung wurde zweimal mit Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherlösungen wurden bis 25 ml im Vakuum eingedunstet, und der Rückstand säulenchromatographisch auf basischem Al_2O_3 mit Äther als Eluierungsmittel gereinigt. Nach Abdunsten des Äthers wurde das 2-(N,N-Dimethylaminomethyl)ferrocenylaldehyd als ein rotbraunes Öl erhalten. Ausbeute: 4,6 g (ber. 5,4 g).

2,7 g (0,01 Mol) 2-(N,N-Dimethylaminomethyl)ferroceninaldehyd wurde unter Rühren mit 2,5 g (0,02 Mol) Benzylmercaptan und 1 ml konz. HCl versetzt. Nach 2 Stunden bei 80 °C wurde das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen. Die Wasserlösung wurde mit NaOH alkalisch gemacht, wonach sie mit Äther extrahiert wurde. Die Ätherlösung wurde bis 20 ml im Vakuum eingedunstet, wonach sie zweimal auf basischem Al_2O_3 mit Äther als Eluierungsmittel säulenchromatographisch gereinigt wurde. Nach Abtreiben des Äthers wurde das 2-(N,N-Dimethylaminomethyl)ferroceninaldehyddibenzylmercaptal als ein gelbes Öl erhalten. Ausbeute: 4,5 g (ber. 5,0 g).

Orientierende NMR-Spektren wurden mit dem Spektrometer Perkin-Elmer R-12 und entgültige Spektren mit dem Spektrometer Varian A-60A aufgenommen. $\Delta\nu$ und J sind in Hz und τ in ppm angegeben. Tetramethylsilan ($\tau = 10,00$ ppm) wurde als innere Bezugssubstanz verwendet. Die Lösungen enthielten 0,20 g Substanz pro ml. Die Temperatur war etwa 36 °C.

Danksagung — AB Leo, Helsingborg, hat das R-12-Instrument und AB Karlshamns Ölfabriker, Karlshamn, das A-60A-Instrument zu meiner Verfügung gestellt, wofür ich bestens danke. Hierta-Retzius Forschungsfond und Knut und Alice Wallenbergs Stiftung werden für finanzielle Unterstützung gedankt.

LITERATUR

1. M. Brink und E. Larsson, Tetrahedron 26, 5547 (1970).
2. M. Brink und E. Larsson, Ibid., 5535 (1970).