

Reaktionsverhalten verschiedener Carbodiimide mit Ferrocen-1,1'-dicarbonsäure

Bernd Schetter*

Tübingen, Institut für Organische Chemie der Eberhard-Karls-Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 5. April 2004.

Dr. Peter Schretzmann zum 65. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. 1,1'-Bis-(1,3-dicyclohexylureidocarbonyl)-ferrocen (**1**), 1,1'-Bis-(1,3-diisopropylureidocarbonyl)-ferrocen (**2**) und Ferrocen-1,1'-bis-*N-p*-tolylcarboxamid (**6**) wurden bei kurzer Reaktionszeit durch lösungsmittelfreies Zusammenschmelzen von Ferrocen-1,1'-dicarbonsäure (**7**) mit *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC), *N,N'*-Diisopropylcarbodiimid (DIC) und *N,N'*-Di-*p*-tolylcarbodiimid (**8**) erhalten. **1**, **2**, 1,1'-Bis-(1-ethyl-3-*tert*-butylureidocarbonyl)-ferrocen (**3**), 1-(1-*tert*-butyl-3-ethylureidocarbonyl)-1'-(1-ethyl-3-*tert*-butylureidocarbonyl)-ferrocen (**4**) und 1,1'-Bis-

(1-*tert*-butyl-3-ethylureidocarbonyl)-ferrocen (**5**) wurden durch wochenlange Reaktion von **7** mit DCC, DIC, bzw. *N-tert*-Butyl-*N'*-ethylcarbodiimid (**9**) in Ethylacetat in hohen Ausbeuten erhalten. Transannulares Ferrocendicarbonsäureanhydrid (**10**) entsteht bei diesen Reaktionen nicht. Alle Verbindungen wurden durch ¹H-NMR-, ¹³C-NMR-, IR-Spektrometrie, MS und Elementaranalyse charakterisiert. Für **1** wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

Reaction Behaviour of Several Carbodiimides with 1,1'-Ferrocenedicarboxylic Acid

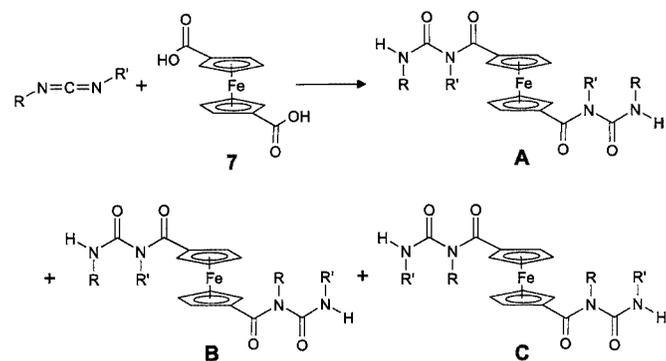
Abstract. 1,1'-bis-(1,3-dicyclohexylureidocarbonyl)-ferrocene (**1**), 1,1'-bis-(1,3-diisopropylureidocarbonyl)-ferrocene (**2**) and ferrocene-1,1'-bis-*N-p*-tolylcarboxamide (**6**) were synthesized by melting down 1,1'-ferrocenedicarboxylic acid (**7**) together with *N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide (DCC), *N,N'*-diisopropylcarbodiimide (DIC) or *N,N'*-di-*p*-tolylcarbodiimide (**8**), respectively, without application of any solvent in a short space of time. Substance **1**, **2**, 1,1'-bis-(1-ethyl-3-*tert*-butylureidocarbonyl)-ferrocene (**3**), 1-(1-*tert*-butyl-3-ethylureidocarbonyl)-1'-(1-ethyl-3-*tert*-butylureidocarbonyl)-ferrocene (**4**) and 1,1'-bis-(1-*tert*-butyl-3-ethylureidocar-

bonyl)-ferrocene (**5**) were obtained in good yield by reacting **7** DCC, DIC, or *N-tert*-butyl-*N'*-ethylcarbodiimide (**9**), respectively, with in ethyl acetate for weeks. Transannular 1,1'-ferrocenedicarboxylic anhydride was not detectable or isolable in these reactions. All new compounds were characterized by ¹H-NMR, ¹³C-NMR, IR, MS and elemental analysis. In the case of **1** a single crystal structure analysis was made.

Keywords: Carbodiimide; Ferrocenedicarboxylic acid; Acylurea

Einleitung

Carbodiimide sind bekannte und vielseitig genutzte Hilfsmittel, um Carbonsäuren zu aktivieren [1]. Sie werden beispielsweise eingesetzt, um Amide oder Ester direkt aus Carbonsäuren und Aminen oder Alkoholen herzustellen [1]. Auch eignen sie sich oft gut, um Carbonsäureanhydride unter besonders milden Bedingungen zu erzeugen. Auf der Suche nach einem transannularen Ferrocendicarbonsäureanhydrid (**10**) (Abb. 2) wurden verschiedene Carbodiimide mit Ferrocen-1,1'-dicarbonsäure zur Reaktion gebracht. Dabei wurden statt Ferrocencarbonsäureanhydriden ausschließlich *N*-Ferrocenoylharnstoffe gemäß Schema 1 und monosubstituierte Amide als deren Thermolyseprodukte



Schema 1 Die Produkte der Umsetzung von Ferrocen-1,1'-dicarbonsäure mit Carbodiimiden. Für unterschiedlich substituierte Carbodiimide werden 3 verschiedene Reaktionsprodukte (A, B, C) erwartet.

erhalten. Dies ist insofern bemerkenswert, da *N*-Acylharnstoffe üblicherweise, wenn überhaupt, nur als Nebenprodukte anfallen [1]. *N*-Acylharnstoffe sind Substanzen von

* Bernd Schetter
jetzt: Humboldt-Universität zu Berlin
Institut für Organische und Bioorganische Chemie
gegenwärtige Adresse:
Pücklerstraße 24
D-14195 Berlin-Dahlem
bernd.schetter@uni-tuebingen.de

biologischer Aktivität. Gewisse Acylharnstoffe haben eine Bedeutung als Insektizide erhalten [2]. Ferner sind stickstoffhaltige Ferrocenderivate von Interesse in modernen Medikamenten, beispielsweise in Malariatherapeutika oder Substanzen mit Anti-Tumor-Wirkung [3]. Besonderes Interesse kommt 1,1'-bis-harnstoffsubstituierten Ferrocenen in jüngster Zeit als Nachweis- und Erkennungsreagenz für Anionen zu [4].

Ergebnisse und Diskussion

Die vorgestellte Synthese (Schema 1) ist der einfachste Zugang zu diesen neuen Ferrocenverbindungen. Diese Reaktion kann wahlweise schnell mit meist akzeptablen Ausbeuten, oder langsam mit höchsten Ausbeuten durchgeführt werden. Es wurde festgestellt, dass die Reaktion in Lösung (Dichlormethan, Ethylacetat) extrem langsam abläuft. Nach Reaktionszeiten von drei Tagen bei Raumtemperatur waren noch keine nennenswerten Mengen Produkt isolierbar. Dennoch wurden 1,1'-Bis-(1,3-dicyclohexylureidocarbonyl)-ferrocen (**1**), 1,1'-Bis-(1,3-diisopropylureidocarbonyl)-ferrocen (**2**), 1,1'-Bis-(1-ethyl-3-*tert*-butylureidocarbonyl)-ferrocen (**3**), 1-(1-*tert*-butyl-3-ethylureidocarbonyl)-1'-(1-ethyl-3-*tert*-butylureidocarbonyl)-ferrocen (**4**), 1,1'-Bis-(1-*tert*-butyl-3-ethylureidocarbonyl)-ferrocen (**5**) durch wochenlange Reaktion von **7** mit DCC, DIC, bzw. *N-tert*-Butyl-*N'*-ethylcarbodiimid (**9**) in Ethylacetat mit sehr hohen Ausbeuten erhalten (Abb 1). Substanz **1** ist zwar bekannt, wurde aber nicht charakterisiert und der Strukturvorschlag wurde nur aufgrund der Analogie des Reaktionsverhaltens zu Ferrocencarbonsäure gemacht [5], wobei das analoge Reaktionsprodukt zwischen Ferrocencarbonsäure und DCC bis vor kurzem keineswegs ausreichend [6] oder sogar falsch [7] spektroskopisch charakterisiert oder selbst in jüngster Zeit irrtümlich als *O*-Ferrocenoylisoharnstoff beschrieben [8] wurde. In einer neueren Arbeit wird über

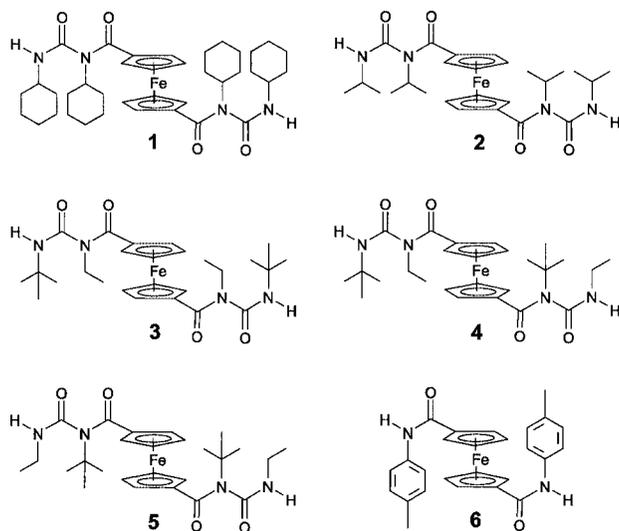


Abb. 1 Die synthetisierten Ferrocenoylharnstoffe: **3–5** entsprechen A–C in Schema 1.

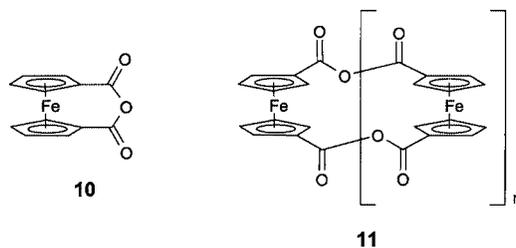


Abb. 2 Transannulares (**10**) und intermolekulares (**11**) Ferrocen-1,1'-dicarbonsäureanhydrid ($n = 1, \dots$)

den Versuch berichtet, ein intra- oder intermolekulares Ferrocen-1,1'-dicarbonsäureanhydrid herzustellen, indem **7** mit DCC in Aceton zur Reaktion gebracht wurde [9]. Ein Reaktionsprodukt konnte dabei nicht in reiner Form isoliert und charakterisiert werden, weder **1** noch ein Ferrocen-1,1'-dicarbonsäureanhydrid [5]. Letzteres konnte auch hier weder bei der Reaktion von DCC noch von DIC oder **5** mit **7** erhalten werden; auch ein intermolekulares Anhydrid **11** (Abb. 2) tritt nicht als Reaktionsprodukt auf. An diesem Reaktionsverhalten ließ sich auch durch Zugabe des Acyltransfer-Reagenz HOBT nichts ändern. *O*-Acylisoharnstoffe konnten ebenfalls nicht isoliert werden.

Die geringe Reaktionsgeschwindigkeit bei der Bildung der Verbindungen **1–5** hängt möglicherweise mit der schlechten Löslichkeit von **7** in nicht oder nur mäßig polaren organischen Lösungsmitteln zusammen.

Wurden dagegen Carbodiimid und **7** direkt zusammengeschmolzen, konnte die Reaktion innerhalb von Minuten zu Ende gebracht werden. Auf diese Weise wurden 1,1'-Bis-(1,3-dicyclohexylureidocarbonyl)-ferrocen (**1**) und 1,1'-Bis-(1,3-diisopropylureidocarbonyl)-ferrocen (**2**) erhalten (Abb. 1).

N,N'-Di-*p*-tolylcarbodiimid (**5**) weicht vom erwarteten Reaktionsverhalten ab. Das Produkt dieser Reaktion ist Ferrocen-1,1'-bis-(*N-p*-tolyl)-carboxamid (**6**). Dieses muss als Thermolyseprodukt des nicht isolierbaren 1,1'-Bis-(1,3-di-*p*-tolylureidocarbonyl)-ferrocens angesehen werden. Das Formelgewicht der Verbindungen **1–6** konnte durch MS bestätigt werden. Das Fragmentierungsmuster wird durch eine McLafferty-Umlagerung dominiert, bei welcher R–NCO abgespalten wird. Die Produkte, welche durch α -Fragmentierungen gemäß [10] entstehen, ergeben im Spektrum keine intensiven Signale.

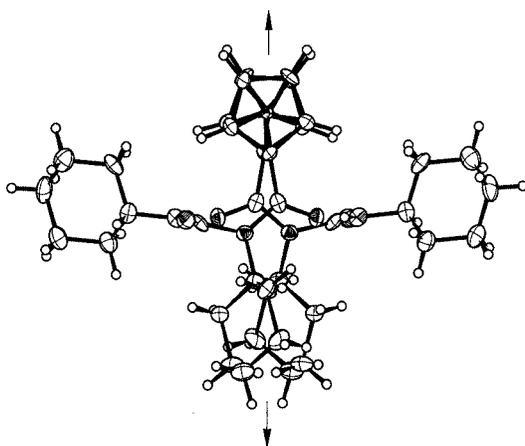
Kristallstrukturanalyse von 1,1'-Bis-(1,3-dicyclohexylureidocarbonyl)-ferrocen (**1**)

Substanz **1** kristallisiert monoklin. Die Einkristallstrukturanalyse (Tabelle 1) ergab die Raumgruppe $I2/a$. Es finden sich vier Formeleinheiten pro Elementarzelle.

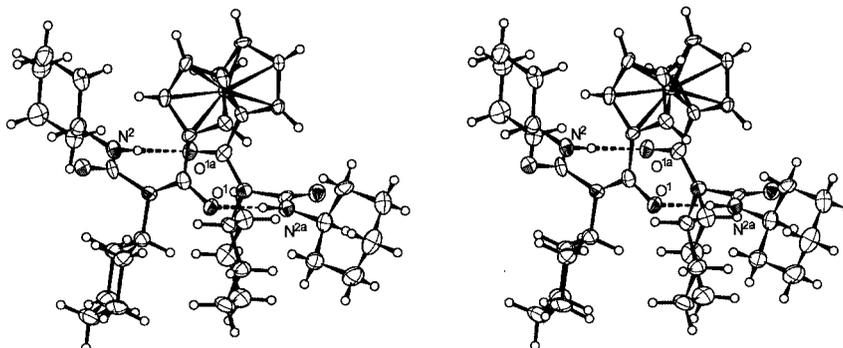
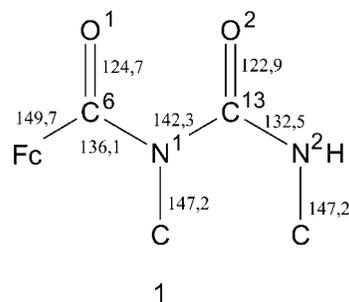
Das Eisenatom liegt auf der zwei-zähligen Drehachse (Abb. 3). Die beiden Harnstoffsubstituenten an den Cyclopentadienylringen bilden zwei intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen N^2-H-O^{1a} und $N^{2a}-H-O^1$ aus

Tabelle 1 Kristalldaten und Angaben zu der Kristallstrukturbestimmung von $C_{38}H_{54}FeN_4O_4$ (**1**)

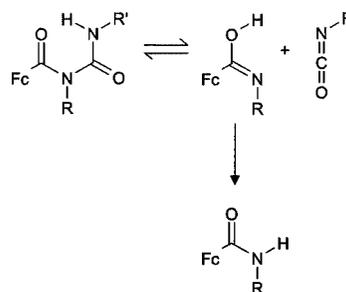
Meßtemperatur	150(2) K
Wellenlänge	71.073 pm, Mo- K_{α}
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$I2/a$
Zelleinheiten	$a = 1730,1(3)$ pm $b = 1201,0(2)$ pm $c = 1730,1(3)$ pm $\beta = 104,912(17)^{\circ}$
Zellvolumen	$3,4739(10)$ nm ³
Z	4
Berechnete Dichte	$1,313$ g/cm ³
Gemessener θ -Bereich	$2,09^{\circ}$ bis $24,02^{\circ}$
Anzahl gemessener Reflexe	9982
Unabhängige Reflexe	2662 [R(int) = 0,0785]
Strukturaufklärung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	Minimieren von $\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)$
Anzahl der Parameter	215
Goodness-of-fit (F^2)	1,152
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,1198, wR2 = 0,2660
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0,1245, wR2 = 0,2686
Größtes Maximum und Minimum	1,414 und $-0,684$ e \AA^{-3}

**Abb. 3** Röntgenstrukturanalyse von **1**. Die Ellipsoide zeigen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Das Eisenatom liegt auf der zwei-zähligen Drehachse.

(Abb. 4). Die Cyclohexylreste nehmen Sesselkonformation ein. Obwohl die Kristalle äußerlich gut ausgebildet sind, zeigen sie im Bereich der Cyclohexylringe eine hohe Restelektronendichte, was auf eine Fehlordnung in diesem Be-

**Abb. 4** (Stereo-Bild) Röntgenstrukturanalyse von **1**. Die intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen sind gestrichelt dargestellt.**Abb. 5** Bindungslängen in der Harnstoffgruppe von Substanz **1**.

reich schließen lässt und die hohen R-Werte der Strukturverfeinerung bedingt. Die Harnstoffeinheit zeigt stark alternierende Bindungslängen (Abb. 5). Die Bindungen C^6-N^1 ($C^{6a}-N^{1a}$) und $C^{13}-N^2$ ($C^{13a}-N^{2a}$) sind verkürzt und haben Doppelbindungscharakter. Dagegen sind die Bindungen $C^{13}-N^1$ ($C^{13a}-N^{1a}$) bedeutend länger. Diese relativ schwache Bindung dürfte verantwortlich für die leichte Bildung N,N' -bis-substituierter 1,1'-Ferrocencarboxamide beim Erhitzen [11] sein. Hierfür wird ein cyclischer Hückel-aromatischer Übergangszustand analog der retro-En-Reaktion angenommen (Schema 2).

**Schema 2** Postulierter cyclischer Übergangszustand bei der thermischen Zersetzung der Harnstoffderivate.

Ausblick

Mit der hier vorgestellten Reaktion sollen künftig ferrocen- und stickstoffhaltige redoxaktive Flüssigkristalle synthetisiert werden.

Es soll untersucht werden, inwieweit sich eine Oxidation des Ferrocenrestes zum Ferrociniumion die Geometrie der in Konjugation stehenden Harnstoffeinheit beeinflusst; möglicherweise resultiert aus einer Geometrieänderung und damit einer Umorientierung der flüssigkristallinen Phase ein für Flüssigkristalldisplays nutzbarer Schalteffekt.

Experimenteller Teil

Chemikalien zur Synthese:

DIC, DIC, *N*-tert-Butyl-*N'*-ethylcarbodiimid (**9**), Ferrocen-1,1'-dicarbonsäure (**7**), HOBT (ABCR, Karlsruhe). DCC (Merck, Darmstadt). *N,N'*-Di-*p*-tolylcarbodiimid (**8**) (Aldrich, Milwaukee, USA).

Geräte: Kernresonanzspektrometer Bruker DPX 300; Infrarotspektrograph Perkin-Elmer IR-881
Einkristalldiffraktometer STOE IPDS 1

Allgemeine Darstellungsweise:

a) Synthese in Lösung (Substanzen **1**, **2**, **3**, **4**, **5**)

Je 0,5 mmol **7** und 1,1 mmol Carbodiimid wurden in einem Schlenkrohr unter Stickstoffatmosphäre unter Anwendung von Ultraschall in 20 ml Ethylacetat suspendiert und 3 Wochen bei Raumtemperatur gerührt. Daraufhin wurden einige Tropfen Eisessig dazugegeben, um unreaktives Carbodiimid zu zerstören. Dann wurden 50 ml Diethylether hinzugefügt und mit Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde aufgefangen und das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wurde zwei mal aus Ethylacetat/*n*-Hexan umkristallisiert. Das Produkt wurde mit Ethylacetat/*n*-Hexan 1/4 aufgenommen und mit Ethylacetat/*n*-Hexan 1/4 als mobiler Phase und Kieselgel als stationärer Phase gesäult.

b) Synthese in der Schmelze (Substanzen **1**, **2**, **6**)

Je 0,5 mmol **7** und 1,1 mmol Carbodiimid wurden in einem Schlenkrohr unter Stickstoffatmosphäre zusammengeschmolzen, bis die Schmelze klar wurde. Das entstandene Produkt wurde in 5 ml Dichlormethan gelöst. Einige Tropfen Eisessig wurden dazugegeben, um unreaktives Carbodiimid zu zerstören. Dann wurden 50 ml Diethylether hinzugefügt und mit Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde aufgefangen und das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wurde zwei mal aus Ethylacetat/*n*-Hexan umkristallisiert. Das Produkt wurde mit Ethylacetat/*n*-Hexan 1/4 aufgenommen und mit Ethylacetat/*n*-Hexan 1/4 als mobiler Phase und Kieselgel als stationärer Phase gesäult.

1,1'-Bis-(1,3-dicyclohexylureidocarbonyl)-ferrocen (**1**)

Ausbeute: 306 mg, 89% (Schmelze: 110 mg, 32%) oranger Feststoff, Fp: 205–210 °C, beim Schmelzen rasch verkohlend.
FeC₃₈H₅₄N₄O₄ (686,72): C: 66,31 (ber. 66,46), H: 7,89 (7,93), N: 7,98 (8,15)%;

IR (KBr; $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 3300 (NH); 2970, 2930, 2850 (CH); 1700; 1640; 1600; 1520; 1450; 1400; 1320; 1240; 800.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,15–2,16 (m, 44H, *c*-CH(CH₂)₅); 3,69–3,81 (m, 2H, NH-*c*-CH(CH₂)₅); 4,10–4,30 (t, 2H, (C=O)₂N-*c*-CH(CH₂)₅); 4,35 (t, 4H, Cp); 4,81 (t, 4H, Cp); 7,85–7,87 (d, 2H, NH).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 25,1, 25,4, 26,2, 30,9, 32,4 (*c*-CH(CH₂)₅); 50,8 (NH-*c*-CH(CH₂)₅); 55,0 (C=O)₂N-*c*-CH(CH₂)₅); 71,4, 72,0 (*c*-C-(CH₂)₄); 76,5 (*c*-C-(CH₂)₄); 153,2 (N-(C=O)-NH); 166,0 (*c*-C₅H₄-(C=O)).

MS (FAB): 686,2 (M⁺); 561,2 (M⁺ - O=C=N-*c*-C₆H₁₁); 437,2; 436,2 (M⁺ - 2 O=C=N-*c*-C₆H₁₁); 355,1; 338,0; 256,0; 238,0.

1,1'-Bis-(1,3-diisopropylureidocarbonyl)-ferrocen (**2**)

Ausbeute: 246 mg, 94% (Schmelze: 190 mg, 72%) gelboranger Feststoff, in flachen Tafeln kristallisierend, Fp: 195–200 °C, darüber Zersetzung unter Gasbildung.

FeC₂₆H₃₈N₄O₄ (526,46): C: 59,23 (ber. 59,31), H: 7,20 (7,28), N: 10,55 (10,64)%;

IR (KBr; $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 3300 (NH); 2970, 2930, 2870 (CH); 1690; 1670; 1640; 1530; 1450; 1380; 1310; 1260.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,32–1,37 (dd, 24H, J₁=5,64 Hz, J₂=6,42 Hz, CH(CH₃)₂); 3,99–4,08 (m, 2H, NH-CH(CH₃)₂); 4,37 (t, 4H, J=1,89 Hz, Cp); 4,67–4,74 (m, 2H, J=6,78 Hz, (C=O)₂N-CH(CH₃)₂); 5,02 (t, 4H, J=1,25 Hz, Cp); 7,59–7,61 (d, 2H, NH).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20,8, 22,1, (*c*-CH(CH₃)₂); 43,5 (NH-*c*-CH(CH₃)₂); 47,5 ((C=O)₂N-CH(CH₃)₂); 71,6, 72,0 (*c*-C-(CH₂)₄); 77,3 (*c*-C-(CH₂)₄); 153,3 (N-(C=O)-NH); 167,3 (*c*-C₅H₄-(C=O)).

MS (FAB): 526,1 (M⁺); 441,1 (M⁺ - O=C=N-C₃H₇); 356,1 (M⁺ - 2 O=C=N-C₃H₇); 315,1; 256,1; 238,0.

1,1'-Bis-(1-ethyl-3-tert-butylureidocarbonyl)-ferrocen (**3**), 1-(1-tert-butyl-3-ethylureidocarbonyl)-1'-(1-ethyl-3-tert-butylureidocarbonyl)-ferrocen (**4**), 1,1'-Bis-(1-tert-butyl-3-ethylureidocarbonyl)-ferrocen (**5**)

Ausbeuten: **3**: 59 mg, 22% gelboranger Feststoff; Fp: 141 °C, darüber allmähliche Zersetzung; **4**: 129 mg, 49% rotoranger Feststoff, Fp: 153–155 °C, darüber allmähliche Zersetzung; **5**: 50 mg, 19% gelber Feststoff, ab 230 °C Verkohlung ohne Schmelzen.

Gesamtausbeute: 90%

3: FeC₂₆H₃₈N₄O₄ (526,46): C: 59,28 (ber. 59,31), H: 7,23 (7,28), N: 10,55 (10,64)%;

IR (KBr; $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 3380, 3310 (NH); 2980, 2979, 2930 (CH); 1700; 1680; 1640; 1540; 1450; 1390; 1310; 1270; 1220; 1180; 1090;

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,10–1,15 (t, 6H, J=6,78 Hz, CH₂CH₃); 1,32 (s, 18H, NH-C(CH₃)₃); 3,76–3,84 (q, 4H, J=7,14 Hz, CH₂CH₃); 4,41–4,42 (t, 4H, J=1,86 Hz, Cp); 4,66–4,67 (t, 4H, J=1,89 Hz, Cp); 8,86 (s, br, 2H, NH); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 15,5 (CH₂CH₃); 28,6 (C(CH₃)₃); 40,8 (CH₂CH₃); 51,0 (C(CH₃)₃); 72,1, 72,6 (*c*-C-(CH₂)₄); 81,4 (*c*-C-(CH₂)₄); 153,1 (N-(C=O)-NH); 173,4 (*c*-C₅H₄-(C=O));

MS (Elektrospray): 526,8, 427,8 (M⁺ - O=C=N-C₄H₉), 378,9, 328,8 (M⁺ - 2 O=C=N-C₄H₉), 298,6, 258,9, 235,8; Hochoflösende MS: 549,2133 (M⁺ + ²³Na) (C₂₆H₃₈O₄N₄⁵⁶Fe²³Na theoretisch 549,2135);

4: FeC₂₆H₃₈N₄O₄ (526,46): C: 59,19 (ber. 59,31), H: 7,27 (7,28), N: 10,59 (10,64)%.

IR (KBr; $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 3320 (NH); 2970, 2940, 2880 (CH); 1700; 1680; 1650; 1530; 1490; 1450; 830; 760;

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,06–1,11 (t, 3H, J=7,17 Hz, CH₂CH₃); 1,18–1,23 (t, 3H, J=6,78 Hz, CH₂CH₃); 1,40 (s, 9H, C(CH₃)₃); 1,54 (s, 9H, C(CH₃)₃); 3,18–3,27 (quint, 2H, J₁=7,53 Hz, J₂=1,53 Hz, NH-CH₂CH₃); 3,84–3,91 (q, 2H, J=6,78 Hz, CH₂CH₃); 4,35–4,36 (t, 2H, J=2,25 Hz, Cp); 4,43–4,44 (t, 2H, J=2,25 Hz, Cp); 4,71–4,72 (t, 2H, J=1,86 Hz, Cp); 4,81–4,82 (t, 2H, J=1,89 Hz, Cp); 6,00 (t, br, 1H, NH-CH₂CH₃); 8,70 (s, br, 1H, NH C(CH₃)₃);

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14,0 (CH₂CH₃); 15,3 (CH₂CH₃); 28,5 (C(CH₃)₃); 28,7 (C(CH₃)₃); 36,2 (CH₂CH₃); 40,8 (CH₂CH₃); 51,1 (C(CH₃)₃); 58,1 (C(CH₃)₃); 71,95, 72,03, 72,13, 72,25 (*c*-C-(CH₂)₄); 80,10, 80,26 (*c*-C-(CH₂)₄); 153,3 (N-(C=O)-NH); 155,2 (N-(C=O)-NH); 167,5 (*c*-C₅H₄-(C=O)); 173,4 (*c*-C₅H₄-(C=O));

MS (Elektrospray): 526,8 (M⁺), 454,8 (M⁺ - O=C=N-C₂H₅), 427,8 (M⁺ - O=C=N-C₄H₉), 422,8, 356,8 (M⁺ - O=C=N-C₂H₅ - O=C=N-C₄H₉), 315,1, 258,9, 235,7; Hochoflösende MS: 549,2133 (M⁺ + ²³Na) (C₂₆H₃₈O₄N₄⁵⁶Fe²³Na theoretisch 549,2135).

5: FeC₂₆H₃₈N₄O₄ C: 59,31 (ber. 59,31), H: 7,22 (7,28), N: 10,62 (10,64)%.

IR (KBr; $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 3310 (NH); 2970, 2930, 2880 (CH); 1700; 1680; 1640; 1530; 1480; 1450; 1390; 1380; 1360; 1340; 1320; 830.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,00–1,06 (t, 6H, J=7,17 Hz, CH₂CH₃), 1,48 (s, 18H, NH-C(CH₃)₃); 3,12–3,21 (quint, 4H, J₁=7,53 Hz, J₂=1,50 Hz, CH₂CH₃); 4,25–4,26 (t, 4H, J=1,89 Hz, Cp); 4,63–4,64 (t, 4H, J=2,28 Hz, Cp) 6,17 (t, br, 2H, NH).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14,0 (CH₂CH₃); 28,6 (C(CH₃)₃); 36,2 (C(CH₃)₃); 58,2 (CH₂CH₃); 71,80, 71,84 (*c*-C-(CH₂)₄); 80,3 (*c*-C-(CH₂)₄); 155,4 (N-(C=O)-NH); 168,5 (*c*-C₅H₄-(C=O)).

MS (Elektrospray): 526,7 (M^{+}), 449,8, 422,7, 412,9, 258,7, 235,7; Hochof-lösende MS: 549,2133 ($M^{+} + {}^{23}\text{Na}$) ($\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{O}_4\text{N}_4{}^{56}\text{Fe}^{23}\text{Na}$ theoretisch 549,2135).

Ferrocen-1,1'-bis-(*N-p*-tolyl)-carboxamid (6)

Ausbeute: 133 mg, 59% oranger Feststoff, in Nadeln kristallisierend, ab 200 °C stark dunkelnd, Fp: 210–215 °C, dabei rasch verkohlend.

$\text{FeC}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$ (452,33): C: 68,82 (ber. 69,04), H: 5,31 (5,35), N: 6,00 (6,19)%.

IR (KBr; $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 3310 (NH); 3080, 3030 (CH, arom.); 2920, 2860 (CH_3); 1640; 1600; 1520; 1320; 810.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2,35 (s, 6H, CH_3); 4,43 (s, 4H, *c*-C–CH–CH–CH–CH); 4,63 (s, 4H, *c*-C–CH–CH–CH–CH); 7,15–7,17 und 7,47–7,49 (jeweils d, 4H, *c*-(C_6H_4) CH_3); 8,75 (s, 2H, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 20,9 (CH_3); 71,2, 71,4 (*c*-C–(CH_2) $_4$); 79,3 (*c*-C–(CH_2) $_4$); 120,0, 129,5, 133,7, 135,9 (*c*-(C_6H_4) CH_3); 168,9 (*c*- C_5H_4 –(C=O)).

MS (Elektrospray): 452,0 (M^{+}), 346,0 ($M^{+} + \text{H} - \text{H}_3\text{C}-c\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2$), 254,0.

Einkristallzucht zur Röntgenstrukturanalyse und Strukturanalyse

Eine gesättigte Lösung von **1** in Ethylacetat/Petrolether 60-90 (4/1) wurde im offenen Gefäß stehen gelassen. Dabei schieden sich blockförmige Kristalle von **1** ab. Für die Strukturanalyse wurde ein Kristall mit den Maßen 0,60 mm x 0,42 mm x 0,40 mm ausgewählt. Die Struktur wurde mit SHELXTL gelöst und SHELX-97 [12] verfeinert. Die Daten der Strukturanalyse wurden beim Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC) unter der Nummer 236921 hinterlegt.

Alle anderen Substanzen kristallisierten bei gleicher Vorgehensweise in Nadeln bzw. dünnen Plättchen (**2**), die zur Röntgenstrukturanalyse am Einkristall ungeeignet waren. Substanz **2** scheint sich darüber hinaus im Röntgenstrahl zu zersetzen.

Besonderer Dank gilt der Firma ABCR GmbH & Co. KG (Karlsruhe) für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit mit Chemikalien.

Frau Neubauer und Herrn Dr. Ziemer (Humboldt-Universität zu Berlin) danke ich für die Röntgenstrukturanalyse.

Der Konrad-Adenauer-Stiftung danke ich für ein Promotionsstipendium.

Meinem verehrten akademischen Lehrer Prof. Dr. Bernd Speiser danke ich für die stets vorhandene Diskussionsbereitschaft.

Literatur

- [1] P. Nuhn, *Naturstoffchemie*, S. Hirtzel, Stuttgart **1997**, S. 157–158; B. Schetter, B. Speiser, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 1472–1480.
- [2] X.-L. Yang, D.-Q. Wang, F.-H. Chen, Y. Ling, Z.-N. Zhang, Z.-Z. Shang, *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao* **1997** *18*(3), 395–398; M.-J. Furlong, D. J. Wright, *Pesticide Sci.* **1994**, *42*(4), 315–326; S. E. Reynolds, *Pesticide Sci.* **1987**, *20*(2), 131–146.
- [3] B. Pradines, T. Fusai, W. Daries, V. Laloge, C. Rogier, P. Millet, E. Panconi, M. Kombila, D. Parzy, *J. Antimicrob. Chemoth.* **2001**, *48*, 179–184; R. Kovjazin, T. Eldar, M. Patya, A. Vanichkin, H. M. Lander, A. Novogrodski, *FASEB J.* **2003**, *17*, 467–469.
- [4] M. D. Pratt, P. D. Beer, *Polyhedron* **2002**, *22*, 649–653.
- [5] K. Yamakawa, H. Ochi, K. Arawaka, *Chem. Pharm. Bull.* **1963**, *11*, 905–911.
- [6] H. H. Lau, H. Hart, *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 280; E. M. Acton, R. M. Silverstein, *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 1484.
- [7] A. F. Neto, J. Miller, V. F. de Andrade, S. Y. Fujimoto, M. M. de Freitas Afonso, F. C. Archanjo, V. A. Darin, M. L. Andrade e Silva, A. D. L. Borges, G. del Ponte, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 209–216.
- [8] Q. M. Wang, R. Q. Huang, *J. Chem. Res., Synop.* **2001**, 246–247.
- [9] C. Li, J. C. Medina, G. E. M. Maguire, E. Abel, J. L. Atwood, G. W. Gokel, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1612–1616.
- [10] A. Mandelbaum, M. Cais, *Tetrahedron Lett.* **1964**, *5*, 3847–3852; V. Rapić, N. Filipović-Marinić, *Org. Mass. Spectrom.* **1985**, *20*, 104–109.
- [11] B. Schetter, nicht veröffentlichte Ergebnisse.
- [12] G. M. Sheldrick, Universität Göttingen **1997**, Programme zur Strukturlösung (SHELXTL) und Verfeinerung (SHELX-97).