

Table of Contents
(Inhaltsverzeichnis s. S. III)

	Page
General Literature	1
Introduction	2
5.1.4 With N-Containing Substituents	3
Amines	3
Primary Amines	4
The $fc-NH_2$ Compound	4
Formation. Preparation	4
Properties. Solubility	6
Electrochemical Behavior	8
Chemical Reactions. Uses	8
Ammonium Compounds of the $[fc-NH_3]X$ Type	10
Amines of the $fc-A-NH_2$ Type with A=Saturated Hydrocarbon Chain	10
Other Amines of the $fc-A-NH_2$ Type without O-containing Groups in A	22
Amines of the $fc-A-NH_2$ Type with O-containing Groups in A	25
Secondary Amines	30
Amines of the $fc-NH-R$ Type	30
Amines of the $fc-CH_2-NH-R$ Type	32
Other Secondary Amines	36
Tertiary Amines	41
Amines of the $fc-NRR'$ Type	41
The $fc-CH_2-N(CH_3)_2$ Compound	42
Formation. Preparation	42
Properties. Solubility. Electrochemical Behavior	44
Chemical Reactions. Physiological Behavior	45
Ions, Salts, and Complexes Derived from $fc-CH_2-N(CH_3)_2$	48
The $fc-CH(CH_3)-N(CH_3)_2$ Compound	52
The $fc-(CH_2)_2-N(CH_3)_2$ Compound	55
Other Tertiary Amines	56
Quarternary Ammonium Compounds	69
Compounds of the $[fc-NRR'R'']X$ Type	69
The $[fc-CH_2-N(CH_3)_3]I$ Compound	69
Other Quarternary Ammonium Compounds	80
Amides	89
The $fc-CO-NH_2$ Compound	89
Other Compounds of the $fc-CO-NRR'$ Type	91
Compounds of the $fc-NR-CO-R'$ Type	97
Other Carboxylic Acid Amides	100
Urethanes	111
Urea Derivatives	113
Compounds with Several Amide Groups	116
Compounds with C=N Double Bonds	121
Isocyanates	121
Compounds of the $fc-A-N=CRR'$ Type	122
Compounds of the $fc-CH=N-R$ Type	126
Other Compounds of the $fc-A-CR=NR'$ and $[fc-A-CR=NR'R'']X$ Types	130
Imino Esters of the $fc-A-C(OR)=NR'$ Type and Their Salts	138

	Page
Cyanides	140
The fc-CN Compound	140
The $\text{fc-CH}_2\text{-CN}$ Compound	147
The (Z)- and (E)- fc-CH=CH-CN Compounds	149
Other Monocyanides without Additional N Functions	151
Monocyanides with Additional N-Functions. Di-, Tri-, and Tetracyanides	165
Compounds with NN Bonds	171
Azo Compounds fc-A-N=N-R	171
Semicarbazones fc-A=N-NH-CO-NH_2	175
fc-A-N_3 Azides	177
Other Compounds	181
Compounds with NO Bonds	191
Nitroferrocene	191
Aliphatic Nitro Compounds	193
o-, m-, and p-Nitrophenylferrocene	202
Other Aromatic and Heterocyclic Nitro Compounds	205
Oximes	216
Other Compounds with NO Bonds	222
N-Heterocycles	229
Three- and Four-membered Rings	230
Five-membered Rings	231
Non-condensed Five-membered Rings with One N Atom	231
Condensed Five-membered Rings with One N Atom	237
Five-membered Rings with Two N Atoms	244
Five-membered Rings with Three and Four N Atoms	263
Five-membered Rings with N and O Atoms	266
Six-membered Rings	270
Piperidine Derivatives	270
Pyridine Derivatives	275
Other Six-membered Rings with One N Atom	287
Six-membered Rings with Two or Three N Atoms	293
Six-membered Rings with N and O Atoms	295
Seven-membered Rings	298
Conventions, Abbreviations, and Units	299
Abbreviations and Units in the Tables	299
Table of Conversion Factors	301

Inhaltsverzeichnis

(Table of Contents see page I)

	Seite
Allgemeine Literatur	1
Einleitung	2
5.1.4 Mit N-haltigen Substituenten	3
Amine	3
Primäre Amine	4
Die Verbindung fc-NH_2	4
Bildung und Darstellung	4
Eigenschaften. Löslichkeit	6
Elektrochemisches Verhalten	8
Chemisches Verhalten. Verwendung	8
Ammoniumverbindungen vom Typ $[\text{fc-NH}_3]\text{X}$	10
Amine vom Typ fc-A-NH_2 mit A=gesättigte Kohlenwasserstoffkette	10
Weitere Amine vom Typ fc-A-NH_2 ohne O-haltige Gruppen in A	22
Amine vom Typ fc-A-NH_2 mit O-haltigen Gruppen in A	25
Sekundäre Amine	30
Amine vom Typ fc-NH-R	30
Amine vom Typ $\text{fc-CH}_2\text{-NH-R}$	32
Weitere sekundäre Amine	36
Tertiäre Amine	41
Amine vom Typ $\text{fc-NRR}'$	41
Die Verbindung $\text{fc-CH}_2\text{-N(CH}_3)_2$	42
Bildung und Darstellung	42
Eigenschaften. Löslichkeit. Elektrochemisches Verhalten	44
Chemisches und physiologisches Verhalten	45
Von $\text{fc-CH}_2\text{-N(CH}_3)_2$ abgeleitete Ionen, Salze und Komplexe	48
Die Verbindung $\text{fc-CH(CH}_3)_2\text{-N(CH}_3)_2$	52
Die Verbindung $\text{fc-(CH}_2)_2\text{-N(CH}_3)_2$	55
Weitere tertiäre Amine	56
Quartäre Ammoniumverbindungen	69
Verbindungen vom Typ $[\text{fc-NRR}'\text{R}'']\text{X}$	69
Die Verbindung $[\text{fc-CH}_2\text{-N(CH}_3)_3]\text{J}$	69
Weitere quartäre Ammoniumverbindungen	80
Amide	89
Die Verbindung fc-CO-NH_2	89
Weitere Verbindungen vom Typ $\text{fc-CO-NRR}'$	91
Verbindungen vom Typ $\text{fc-NR-CO-R}'$	97
Weitere Carbonsäureamide	100
Urethane	111
Harnstoff-Derivate	113
Verbindungen mit mehreren Amidgruppen	116
Verbindungen mit C=N-Doppelbindungen	121
Isocyanate	121
Verbindungen vom Typ $\text{fc-A-N=CRR}'$	122
Verbindungen vom Typ fc-CH=N-R	126
Weitere Verbindungen vom Typ $\text{fc-A-CR=NR}'$ und $[\text{fc-A-CR=NR}'\text{R}'']\text{X}$	130
Iminoester vom Typ $\text{fc-A-C(OR)=NR}'$ und ihre Salze	138

	Seite
Cyanide	140
Die Verbindung fc-CN	140
Die Verbindung $\text{fc-CH}_2\text{-CN}$	147
Die Verbindungen (Z)- und (E)- fc-CH=CH-CN	149
Weitere Monocyanide ohne zusätzliche N-Funktionen	151
Monocyanide mit zusätzlichen N-Funktionen. Di-, Tri- und Tetracyanide	165
Verbindungen mit NN-Bindungen	171
Azoverbindungen fc-A-N=N-R	171
Semicarbazone fc-A=N-NH-CO-NH_2	175
Azide fc-A-N_3	177
Weitere Verbindungen	181
Verbindungen mit NO-Bindungen	191
Nitroferrocen	191
Aliphatische Nitroverbindungen	193
o-, m- und p-Nitrophenylferrocen	202
Weitere aromatische und heterocyclische Nitroverbindungen	205
Oxime	216
Weitere Verbindungen mit NO-Bindungen	222
N-Heterocyclen	229
Drei- und Vierringe	230
Fünfringe	231
Unkondensierte Fünfringe mit einem N-Atom	231
Kondensierte Fünfringe mit einem N-Atom	237
Fünfringe mit zwei N-Atomen	244
Fünfringe mit drei und vier N-Atomen	263
Fünfringe mit N- und O-Atomen	266
Sechsringe	270
Piperidin-Derivate	270
Pyridin-Derivate	275
Weitere Sechsringe mit einem N-Atom	287
Sechsringe mit zwei oder drei N-Atomen	293
Sechsringe mit N- und O-Atomen	295
Siebenringe	298
Zur Benutzung des Bandes	300
Abkürzungen und Dimensionen in Tabellen	300
Umrechnungsfaktoren für physikalische Einheiten	301

Ferrocen 4

(Mononuclear Monosubstituted Ferrocene Derivatives with N-containing Substituents)
(Einkernige monosubstituierte Ferrocenderivate mit N-haltigen Substituenten)

Allgemeine Literatur:

General
Literature

(Ergänzung zu Kapitel 1.1 in „Ferrocen“ 1, 1974, S. 2/5 und zu den Angaben in „Ferrocen“ 2, 1977, S. 1/2)

Jährliche Fortschrittsberichte erscheinen weiterhin in
J. Organometal. Chem. unter dem Titel „Ferrocene“ und in
Organometal. Chem. unter verschiedenen Titeln.

Ausführliche Übersichtsarbeiten:

- E. A. Koerner von Gustorf, F.-W. Grevels, I. Fischler, *The Organic Chemistry of Iron*, Bd. 1, New York-San Francisco-London 1978.
J. Klikorka, I. Pavlík, *Struktura, Reaktivita a Využití Metallocenových Sloučenin Přechodných Kovů* [Structure, Reactivity, and Application of Metallocene Compounds of Transition Metals], Sb. Ved. Pr. Vysoka Skola Chemickotechnol. Pardubice **34** [1975] 27/77; C.A. **86** [1977] Nr. 155720.

Spezielle Probleme:

- W.E. Watts, *Ferrocenylcarbocations and Related Species*, J. Organometal. Chem. Libr. **7** [1979] 399/459 [142 Zitate].
T. Hayashi, M. Kumada, *Chiral Ferrocenyl Phosphines and their Use as Ligands for Transition Metal Catalyzed Asymmetric Synthesis*, in: Y. Ishii, M. Tsutsui, *Fundamental Research in Homogenous Catalysis*, Bd. 2, New York 1978, S. 159/80.
N.S. Kochetkova, Yu.A. Krynkina, *Practical Applications of Cyclopentadienyl Complexes of Transition Metals*, Usp. Khim. **47** [1978] 934/48; Russ. Chem. Rev. **47** [1978] 486/94 [162 Zitate].
T.R. Crompton, *Chemical Analysis of Organometallic Compounds, The Analysis of Organic Materials Science*, Bd. 5, London-New York-San Francisco 1977, S. 25/57.
C.B. Hunt, *Metallocenes, The First 25 Years*, Educ. Chem. **14** [1977] 110/3; C.A. **87** [1977] Nr. 168111 [guter historischer Überblick über die Ferrocenchemie].
I. Motoyama, *Ferrocene and Related Compounds*, Kagaku Kyoiku **25** [1977] 314/8 nach C.A. **88** [1978] Nr. 136692 [Einführung in MO-Methoden].
V.T. Solomatin, *Status and Prospects of Using Ferrocene Compounds in Analytical Chemistry*, Nov. Metody Ispyt. Metallov Nr. 6 **1978** 21/6 nach C.A. **90** [1979] Nr. 47801.
R.G. Sutherland, W.J. Pannekoek, C.C. Lee, *Hydrogenation of Aromatic Ligands During Exchange Reactions between Ferrocene and Arenes in the Presence of Aluminium Chloride*, Ann. N.Y. Acad. Sci. **295** [1977] 192/200.
H. Volz, H. Kowarsch, *Heteropentalenes and Heterocyclic Ferrocenes*, Heterocycles **7** [1977] 1319/37 [47 Zitate, behandelt nur Ferrocen-Derivate mit kondensierten Cyclopentadienyl- und heterocyclischen Fünfringen].

Introduction Einleitung

This volume contains Section 5.1.4 of „Eisen-Organische Verbindungen“ A (Ferrocen). The contents of the earlier volumes of this series are described in the preface. In this volume all compounds $fc-R$ ($fc = C_5H_5FeC_5H_5$) which contain N in the substituent R are described. Additionally, C, H, halogens and O may also be present in R.

The classification is based on the kind of bonding at the N atom and thus on the kind of functional groups containing N. If a compound contains several functional groups with N, the "principle of the last place" is valid as usual. This volume contains the following sections:

5.1.4.1 Amines	Compounds with N-H and C-N single bonds only, with the exception of the amides
5.1.4.2 Amides	Compounds with C-N single bonds of the type $-CO-N\leq$
5.1.4.3 Compounds with C=N double bonds	e.g. isocyanates, imines, and azomethines
5.1.4.4 Cyanides	Compounds with $C\equiv N$ triple bonds
5.1.4.5 Compounds with NN bonds	e.g. hydrazines, hydrazides, hydrazones, semicarbazones, azo- and diazo-compounds, azoamines, and azides
5.1.4.6 Compounds with NO bonds	e.g. nitroso- and nitro-compounds, oximes, hydroxylamines, aminyloxides, and nitramines
5.1.4.7 N heterocycles	Compounds with N atoms as members of cyclic groups

For abbreviations and dimensions see p. 299/300.

Dieser Band enthält Kapitel 5.1.4 von „Eisen-Organische Verbindungen“ A (Ferrocen). Zum Inhalt der anderen in dieser Serie veröffentlichten Bände siehe „Vorwort“. Im vorliegenden Band werden die Verbindungen $fc-R$ ($fc = C_5H_5FeC_5H_5$) mit N-haltigen Substituenten R beschrieben. Außerdem können C, H, Halogene und O in R vertreten sein.

Die Unterteilung richtet sich nach der Art der vom N-Atom ausgehenden Bindungen, d.h. nach der Art der N-haltigen funktionellen Gruppen. Enthält eine Verbindung mehrere N-haltige funktionelle Gruppen, dann gilt – wie üblich – das „Prinzip der letzten Stelle“. Der Band enthält folgende Abschnitte:

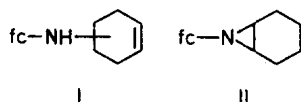
5.1.4.1 Amine	Verbindungen nur mit N-H- und C-N-Einfachbindungen, außer den Amiden
5.1.4.2 Amide	Verbindungen mit C-N-Einfachbindungen vom Typ $-CO-N<$
5.1.4.3 Verbindungen mit C=N-Doppelbindungen	z.B. Isocyanate, Imine und Azomethine
5.1.4.4 Cyanide	Verbindungen mit $C\equiv N$ -Dreifachbindungen
5.1.4.5 Verbindungen mit NN-Bindungen	z.B. Hydrazine, Hydrazide, Hydrazone, Semicarbazone, Azo- und Diazoverbindungen, Azoamine und Azide
5.1.4.6 Verbindungen mit NO-Bindungen	z.B. Nitroso- und Nitroverbindungen, Oxime, Hydroxylamine, Aminyloxide und Nitramine
5.1.4.7 N-Heterocyclen	Verbindungen mit N-Atomen als Ringglieder cyclischer Gruppen

Zu Abkürzungen und Dimensionen s. S. 299/300.

5.1.4 Mit N-haltigen Substituenten

With N-Containing Substituents

Das Nitren fc-N ist neben dem Ferrocenylradikal $\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4$ Primärprodukt der thermischen (70 bis 80 °C) oder photolytischen Zersetzung von fc-N_3 (s. 5.1.4.5.3) in Cyclohexan, Cyclohexen oder Benzol. Das zunächst gebildete Singulett-Nitren läßt sich durch Reaktionen mit Cyclohexen zum Amin I und zum Aziridin II abfangen. Es lagert sich schnell in einen Triplett-Zustand um, aus dem die Endprodukte fc-N=N-fc sowie durch Reaktionen mit den Lösungsmitteln bzw. mit O_2 auch fc-NH_2 bzw. fc-NO_2 entstehen [1]. Auch die thermische Zersetzung von fc-NCO (s. 5.1.4.3.1) in siedendem Cyclohexan, Cyclohexen oder Benzol sowie in $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ bei 80 °C verläuft wahrscheinlich über das Nitren fc-N [2].



Literatur:

[1] R.A. Abramovich, C.I. Azogu, R.G. Sutherland (J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1971** 134/5; Proc. 4th Intern. Conf. Organometal. Chem., Bristol 1969, G 4). – [2] R.A. Abramovich, R.G. Sutherland, A.K.V. Unni (Tetrahedron Letters **1972** 1065/8).

5.1.4.1 Amine

Amines

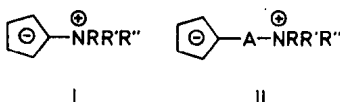
Im vorliegenden Kapitel werden alle Verbindungen beschrieben, die außer N-H-Bindungen nur C-N-Einfachbindungen aufweisen. Ausgenommen sind die in 5.1.4.2 beschriebenen Amide mit der Gruppierung $-\text{CO-N}<$. Die Unterteilung richtet sich nach der Zahl der vom N-Atom ausgehenden C-N-Einfachbindungen. Protonierungsprodukte werden beim zugrundeliegenden Amin abgehandelt.

5.1.4.1.1 Primäre Amine	fc-A-NH_2 und $[\text{fc-A-NH}_3]^+$
5.1.4.1.2 Sekundäre Amine	fc-A-NH-R und $[\text{fc-A-NH}_2\text{-R}]^+$
5.1.4.1.3 Tertiäre Amine	$\text{fc-A-NRR}'$ und $[\text{fc-A-NHRR}']^+$
5.1.4.1.4 Quartäre Ammonium-Verbindungen	$[\text{fc-A-NRR}'\text{R}']^+$

Diese Einteilung gilt unabhängig davon, ob O-haltige funktionelle Gruppen in den Brücken A oder in den Gruppen R, R' und R'' vorliegen (Ausnahme $-\text{CO-N}<$, s. oben).

Carbenkomplexe fc-C(NRR')M(CO)_5 ($\text{M} = \text{Cr}$ oder W ; $\text{NRR}' = \text{NH}_2$, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ oder Pyrrolid-1-yl), die sich formal von den Carbenaminen $\text{fc-C-NRR}'$ ableiten, sind bereits beschrieben in 5.1.1.8.1, „Ferrocen“ 1, 1974, S. 344/7.

Ammoniumverbindungen vom Typ $[\text{fc-NRR}'\text{R}']^+$ oder $[\text{fc-A-NRR}'\text{R}']^+$ ($\text{A} =$ Kohlenwasserstoffbrücke, kurz oder mit konjugierten Doppelbindungen) werden in sauren und basischen wäßrigen Lösungen photolytisch zersetzt, dabei bilden sich innere Salze vom Typ I bzw. II oder fulvenartige Umlagerungsprodukte von II [1 bis 4].



Amine vom Typ $\text{fc-CRR}'\text{-NR}''\text{R}''$ bilden meist farbige Kristalle und werden in einem älteren Patent als Antiklopfmittel, Pestizide und Fungizide empfohlen [5]. Sie und ihre

Ammoniumderivate lassen sich wegen der großen Stabilität der α -Ferrocenylcarbonium-Ionen $[\text{fc-CRR}]^+$ leicht durch $\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktionen aus Verbindungen vom Typ $\text{fc-CRR}'\text{-X}$ darstellen oder in solche Verbindungen umwandeln, s. 5.1.1.9.1.3 in „Ferrocen“ 1, 1974, S. 361/3. Da bei diesen Reaktionen die Konfiguration fast stets erhalten bleibt, eignen sich die Amine fc-CHR-NH_2 besonders gut für die stereoselektive Peptidsynthese durch 4-Komponenten-Kondensation (Ugi-Reaktion), s. 5.1.4.1.1.2.

Literatur:

[1] A.N. Nesmeyanov, V.A. Sazonova, A.V. Gerasimenko, N.S. Sazonova (Dokl. Akad. Nauk SSSR **149** [1963] 1354/5; Proc. Acad. Sci. USSR Chem. Sect. **148/153** [1963] 376/7. — [2] A.N. Nesmeyanov, V.A. Sazonova, V.I. Romanenko (Dokl. Akad. Nauk SSSR **152** [1963] 1358/9; Proc. Acad. Sci. USSR Chem. Sect. **148/153** [1963] 836/6). — [3] A.N. Nesmeyanov, V.A. Sazonova, V.I. Romanenko, N.A. Rodionova, G.P. Zol'nikova (Dokl. Akad. Nauk SSSR **155** [1964] 1130/3; Dokl. Chem. Proc. Acad. Sci. USSR **154/159** [1964] 382/4). — [4] A.N. Nesmeyanov, V.A. Sazonova, V.I. Romanenko, V.N. Postnov, G.N. Zol'nikova, V.A. Blinova, R.M. Kalyanova (Dokl. Akad. Nauk SSSR **173** [1967] 589/92; Dokl. Chem. Proc. Acad. Sci. USSR **172/177** [1967] 289/92). — [5] P.J. Graham, G.M. Whitman, E.I. du Pont de Nemours & Co. (U.S.P. 2859233 [1958]) nach J.C. Johnson (Metallocene Technology, Park Ridge-London 1973, S. 87/8).

Primary Amines

5.1.4.1.1 Primäre Amine

Amine und Amide vom Typ fc-A-NH_2 reagieren mit CSCl_2 in $\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}$ bei 30 bis 40 °C unter Bildung von fc-A-NCS .

Literatur:

M. Uher, S. Toma (Zb. Pr. Chemickotechnol. Fak. SVST [Slqv. Vys. Skoly Techn.] **1971/72** 49/53; C.A. **78** [1973] Nr. 124700).

The fc-NH_2 Com- pound

5.1.4.1.1.1 Die Verbindung fc-NH_2

Allgemeine Literatur:

H. Imai, Chemistry of Ferrocenes III, Kagaku [Kyoto] **25** [1970] 628/37; C.A. **73** [1970] Nr. 109805.

D.E. Bublitz, K.L. Rinehart, The Synthesis of Substituted Ferrocenes and other π -Cyclopentadienyl-Transition Metal Compounds, Org. React. **17** [1969] 1/154, 56/7.

Formation. Prepara- tion

5.1.4.1.1.1.1 Bildung und Darstellung

Keine der angegebenen Darstellungsmethoden gestattet eine einfache Darstellung aus Ferrocen mit guter Gesamtausbeute.

Durch Curtius-Abbau von fc-CO-N_3 in $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$. Das aus fc-CO-N_3 gewonnene Urethan $\text{fc-NH-COO-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$ läßt sich in fc-NH_2 umwandeln durch Hydrolyse in 10%igem wäßrigem KOH [2], s. auch [1, 4], sowie durch katalytische Hydrierung an Raney-Ni (70 bar H_2 , CH_3OH , 75 °C; 96% Ausbeute) [2], s. auch [1, 4, 5], oder an Pd/C (etwa 3.5 bar H_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 25 bis 45 °C; 84% Rohausbeute, bezogen auf Ferrocen 7%) [6]. Hydrierungsversuche des Urethans an Pt mißlingen, Reduktionsversuche mit LiAlH_4 ergeben kein kristallines Produkt [2].

Aus Azoverbindungen fc-N=N-R . Die Darstellung von fc-NH_2 aus fc-N=N-fc (s. 6.4.1 in „Ferrocen“ 6, 1977, S. 183) gelingt durch Hydrolyse in konzentriertem wäßrigem

HCl (44% Ausbeute) oder 98%igem H_2SO_4 (10%) bei Zimmertemperatur [13], durch Reduktion mit Zn in heißem $\text{HCl}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{C}_6\text{H}_6/\text{H}_2\text{O}$ (100%; bezogen auf Ferrocen 10%) [18] oder in $\text{NaOH}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{C}_6\text{H}_6/\text{H}_2\text{O}$ (bis 76%, Zwischenprodukt ist wahrscheinlich fc-NH-NH-fc) [13]. — Die Hydrierung von $\text{fc-N=N-C}_6\text{H}_5$ am Adams-Katalysator in CH_3COOH ergibt eine hohe Ausbeute an fc-NH_2 , in CH_3OH entsteht dagegen wahrscheinlich fc-NH-NH-fc [8, 12].

Aus Azomethinen fc-N=CH-R . Oxime fc-CR=NOH lassen sich durch reduktive Umlagerung mit $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$ zu $\text{fc-NH-CH}_2\text{-R}$, Dehydrierung mit MnO_2 zu fc-N=CH-R und anschließende Hydrolyse in fc-NH_2 umwandeln. Die Hydrolyse von $\text{fc-N=CH-C}_6\text{H}_5$ in erwärmtem $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}/\text{Dioxan}$ ergibt 80% Ausbeute (bezogen auf das Oxim 40%) [20]. Zur hydrolytischen Bildung von fc-NH_2 aus $\text{fc-N=CH-C}_4\text{H}_3\text{S}$ ($\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$ =Thien-2-yl) s. [30, 32].

Aus Nitroferrocen. fc-NH_2 entsteht aus fc-NO_2 durch Reduktion mit Zn in $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{C}_6\text{H}_6$ (quantitativ) [19], mit Fe in wäßrigem HCl [7] oder mit LiAlH_4 (Nebenprodukt fc-N=N-fc) [11], durch katalytische Hydrierung an Raney-Ni in C_6H_6 [11] sowie durch elektrochemische Reduktion in saurem bis schwach alkalischem H_2O oder $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (zum Reduktionsmechanismus s. 5.1.4.6.1) [15, 23, 24, 26, 31, 33].

Weitere Methoden. Die Darstellung aus N-Ferrocenylphthalimid und $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in siedendem $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ unter N_2 -Atmosphäre ergibt 82% Ausbeute [9, 10]. — Bei der Acidolyse von $\text{fc-N=N-NH-R} \rightleftharpoons \text{fc-NH-N=N-R}$ ($\text{R}=\text{fc}, \text{C}_6\text{H}_5$) in konzentriertem HCl unterhalb -20°C läßt sich fc-NH_2 isolieren (62% Ausbeute bei $\text{R}=\text{fc}$) [16]. — Die Umsetzung von fc-N_3 mit LiAlH_4 ergibt 72% Ausbeute [17]. fc-NH_2 bildet sich bei der thermischen oder photolytischen Zersetzung von fc-N_3 (bis 35.2% Ausbeute) [21, 25] bzw. bei der thermischen Zersetzung von fc-NCO [28] in Cyclohexan, Cyclohexen oder Benzol wahrscheinlich durch Reaktionen des intermediär gebildeten Nitrens fc-N (s. 5.1.4, S. 3) mit den Lösungsmitteln [21, 25, 28]. — Für die Darstellung aus fc-Li und NH_2OR werden folgende Ausbeuten angegeben: 25%, bezogen auf den Verbrauch an $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, bei $\text{R}=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ [3]; nach [14] bildet sich ein Nebenprodukt, vielleicht $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{-NH}_2)_2$, während nach [12] auch bei Anwesenheit von $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{-Li})_2$ kein Diamin entsteht. Mit $\text{R}=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ beträgt die Ausbeute <1% [6], mit $\text{R}=\text{CH}_3$ erhält man 8% [6] bzw. 1.5% reines fc-NH_2 [34], bezogen auf die Ausgangsmenge $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$. — Das Reaktionsgemisch von fc-Li und $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ fixiert N_2 bei Zimmertemperatur und 1 bar, aus dem Hydrolyseprodukt lassen sich größere Mengen fc-NH_2 isolieren [29].

Deuterierte Produkte (in 2- und 1'-Stellung der fc -Gruppe) werden durch Curtius-Abbau von entsprechend deuteriertem fc-CO-N_3 dargestellt [22, 27].

Die Reinigung durch Vakuumsublimation [3, 7] bei 70 bis $95^\circ\text{C}/2$ Torr bewirkt große Verluste [14].

Literatur:

[1] A.C. Haven, E.I. du Pont de Nemours & Co. (U.S.P. 3035074 [1953/62] nach C.A. 57 [1962] 13806/7). — [2] F.S. Arimoto, A.C. Haven (J. Am. Chem. Soc. 77 [1955] 6295/7). — [3] A.N. Nesmeyanov, E.G. Perevalova, R.V. Golovnya, L.S. Shilovtseva (Dokl. Akad. Nauk SSSR 102 [1955] 535/8). — [4] A.C. Haven, E.I. du Pont de Nemours & Co. (U.S.P. 2816904 [1957] nach C.A. 1957 5479). — [5] K. Schlögl, H. Seiler (Naturwissenschaften 45 [1958] 337).

[6] E.M. Acton, R.M. Silverstein (J. Org. Chem. 24 [1959] 1487/90). — [7] H. Grubert, K.L. Rinehart (Tetrahedron Letters 1959 Nr. 12, S. 16/7). — [8] G.R. Knox (Proc. Chem. Soc. 1959 56/7). — [9] A.N. Nesmeyanov, W.A. Sasonowa, W.N. Drosd (Chem.

Ber. **93** [1960] 2717/29). — [10] A.N. Nesmeyanov, V.A. Sazonova, V.N. Drozd (Dokl. Akad. Nauk SSSR **130** [1960] 1030/2; Proc. Acad. Sci. USSR Chem. Sect. **130/135** [1960] 153/5).

[11] J.F. Helling, H. Shechter (Chem. Ind. [London] **1959** 1157), J.F. Helling (Diss. Ohio State Univ. 1960 nach Diss. Abstr. **21** [1961] 2109). — [12] G.R. Knox, P.L. Pauson (J. Chem. Soc. **1961** 4615/8). — [13] A.N. Nesmeyanov, E.G. Perevalova, T.V. Nikitina (Dokl. Akad. Nauk SSSR **138** [1961] 1118/21; Proc. Acad. Sci. USSR Chem. Sect. **136/141** [1961] 584/7). — [14] J. Boichard, J.-P. Monin, J. Tirouflet (Bull. Soc. Chim. France **1963** 851/6). — [15] A.M. Hartley, R.E. Visco (Anal. Chem. **35** [1963] 1871/4).

[16] A.N. Nesmeyanov, V.N. Drozd, V.A. Sazonova (Dokl. Akad. Nauk SSSR **150** [1963] 102/4; Dokl. Chem. Proc. Acad. Sci. USSR **148/153** [1963] 393/5). — [17] A.N. Nesmeyanov, V.N. Drozd, V.A. Sazonova (Dokl. Akad. Nauk SSSR **150** [1963] 321/4; Dokl. Chem. Proc. Acad. Sci. USSR **148/153** [1963] 416/9). — [18] A.N. Nesmeyanov, T.V. Nikitina, E.G. Perevalova (Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim. **1964** 197/9; Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci. **1964** 184/5). — [19] E.G. Perevalova, K.I. Grandberg, N.A. Zharikova, S.P. Gubin, A.N. Nesmeyanov (Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim. **1966** 832/9; Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci. **1966** 796/802). — [20] K. Schlägl, H. Mechtler (Monatsh. Chem. **97** [1966] 150/67).

[21] R.A. Abramovich, C.I. Azogu, R.G. Sutherland (Proc. 4th Intern. Conf. Organometal. Chem., Bristol 1969, G 4). — [22] D.W. Slocum, P.S. Shenkin, T.R. Engelmann (Proc. 4th Intern. Conf. Organometal. Chem., Bristol 1969, G 5). — [23] B.G. Podlibner, L.N. Nekrasov (Elektrokhimiya **6** [1970] 1155/8; Soviet Elektrochem. **6** [1970] 1123/6). — [24] B.G. Podlibner, L.N. Nekrasov (Elektrokhimiya **6** [1970] 1580/4; Soviet Electrochem. **6** [1970] 1524/7). — [25] R.A. Abramovich, C.I. Azogu, R.G. Sutherland (J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1971** 134/5).

[26] L.N. Nekrasov, B.G. Podlibner (Elektrokhimiya **7** [1971] 379/81; Soviet Electrochem. **7** [1971] 360/2). — [27] D.W. Slocum, P.S. Shenkin, T.R. Engelmann, C.R. Ernst (Tetrahedron Letters **1971** 4429/32). — [28] R. Abramovich, R.G. Sutherland, A.K.V. Unni (Tetrahedron Letters **1972** 1065/8). — [29] A. Dormond, J.-C. Leblanc, F. Le Moigne, J. Tirouflet (Compt. Rend. C **274** [1972] 1707/10). — [30] A. Mesli, J. Tirouflet (Compt. Rend. C **275** [1972] 1541/4).

[31] L.N. Nekrasov (Faraday Discussions Chem. Soc. Nr. **56** [1973] 308/16). — [32] A. Mesli, J. Tirouflet (Bull. Soc. Chim. France **1975** 1753/62). — [33] L.N. Nekrasov (Elektrokhimiya **11** [1975] 851/9; Soviet Electrochem. **11** [1975] 789/95). — [34] D.W. Slocum, R. Lewis (unveröffentlicht) nach D.W. Slocum, T.R. Engelmann, C. Ernst, C.A. Jennings, W. Jones, B. Koonsvitsky, J. Lewis, D. Shenkin (J. Chem. Educ. **46** [1969] 144/50).

Properties.
Solubility

5.1.4.1.1.2 Eigenschaften. Löslichkeit

fc-NH₂ bildet gelbe bis orangefarbene Kristalle [2, 3, 5, 6], schmilzt bei 157 bis 158 °C [6, 8], 156 bis 157 °C [12], 153 bis 155 °C [2, 3, 4, 23], 148 bis 151 °C [13] und läßt sich im Vakuum unzersetzt sublimieren [3], z.B. bei 70 bis 95 °C/2 Torr [6]. Nach [3] dunkelt es – auch in abgeschmolzenen Kapillaren – oberhalb 110 °C.

Halbempirische MO-Berechnungen nach einem modifizierten Wolfsberg-Helmholtz-Verfahren ergeben ein Ionisierungspotential $E_i = 7.62$ eV [14]. Zu MO-Berechnungen nach

CNDO- und INDO-Approximationen s. [25]. In [26] wird die Protonierungsenergie nach der INDO-Methode berechnet.

Spektren. UV-Maxima: 275, 300 bis 320, 328 und 443 nm in C_7H_{16} [11], 283 und 411 nm in CH_3OH [1, 2]. – IR-Banden: 2.9 bis 3.15, 6.16 und 6.65 μm in Nujol [1, 2]. Banden bei 1500 (in Mineralöl) [24] bzw. 1614 cm^{-1} (in CCl_4) [7] werden Deformationsschwingungen der Aminogruppe zugeordnet. – 1H -NMR-Spektrum in CCl_4 : $\tau=6.046$ (C_5H_5), 6.167 (H-2,5 in C_5H_4) und 6.302 (H-3,4 in C_5H_4) ppm [20]; ähnliche Werte in $CDCl_3$ [19] und CCl_4 [9, 10, 15], die abweichende Zuordnung der C_5H_4 -Protonen in [9, 10, 15] wird in [16, 17, 18, 22] korrigiert. – ^{13}C -NMR-Spektrum in $CHCl_3$: $\delta=59.0$ (C-2,5 in C_5H_4), 63.2 (C-3,4 in C_5H_4), 68.7 (C_5H_5) und 104.4 (C-1 in C_5H_4) ppm [21].

Löslichkeit. $fc-NH_2$ löst sich in den üblichen organischen Lösungsmitteln und in verdünntem wässrigem HCl [1, 2, 3], aber nicht in wässrigem KOH [1, 2].

Literatur:

- [1] A.C. Haven, E.I. du Pont de Nemours & Co. (U.S.P. 3035074 [1953/62] nach C.A. 57 [1962] 13806/7). – [2] F.S. Arimoto, A.C. Haven (J. Am. Chem. Soc. 77 [1955] 6295/7). – [3] A.N. Nesmeyanov, E.G. Perevalova, R.V. Golovnya, L.S. Shilovtseva (Dokl. Akad. Nauk SSSR 102 [1955] 535/8). – [4] H. Grubert, K.L. Rinehart (Tetrahedron Letters 1959 Nr. 12, S. 16/7). – [5] G.R. Knox, P.L. Pauson (J. Chem. Soc. 1961 4615/8).
- [6] J. Boichard, J.-P. Monin, J. Tirouflet (Bull. Soc. Chim. France 1963 851/6). – [7] G.G. Dvoryantseva, Yu.N. Sheinker (Izv. Akad. Nauk SSSR Otd. Khim. Nauk 1963 924/7; Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci. 1963 832/5). – [8] J. Tirouflet, E. Laviron, R. Dabard, J. Komenda (Bull. Soc. Chim. France 1963 857/62). – [9] G.G. Dvoryantseva, S.L. Portnova, K.I. Grandberg, S.P. Gubin, Yu.N. Sheinker (Dokl. Akad. Nauk SSSR 160 [1965] 1075/8; Dokl. Chem. Proc. Acad. Sci. USSR 160/165 [1965] 155/8). – [10] G.G. Dvoryantseva, Yu.N. Sheinker, S.P. Gubin (Reakts. Sposobnost Org. Soedin. Tartu Gos. Univ. 3 Nr. 3 [1966] 86/97, 89; C.A. 68 [1968] Nr. 109995).
- [11] K.I. Grandberg, S.P. Gubin, E.G. Perevalova (Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim. 1966 549/51; Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci. 1966 516/8). – [12] E.G. Perevalova, K.I. Grandberg, N.A. Zharikova, S.P. Gubin, A.N. Nesmeyanov (Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim. 1966 832/9; Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci. 1966 796/802). – [13] K. Schlögl, H. Mechtler (Monatsh. Chem. 97 [1966] 150/67). – [14] A.T. Armstrong, D.G. Carroll, S.P. McGlynn (J. Chem. Phys. 47 [1967] 1104/11). – [15] D.W. Slocum, T.R. Engelmann, R. Lewis, R.J. Kurland (J. Chem. Eng. Data 13 [1968] 378/9).
- [16] C.R. Ernst, P. Shenkin, T.R. Engelmann, D.W. Slocum (Abstr. Papers 158th Natl. Meeting Am. Chem. Soc., New York 1969, INOR 82). – [17] D.W. Slocum, P.S. Shenkin, T.R. Engelmann (Proc. 4th Intern. Conf. Organometal. Chem., Bristol 1969 G 5). – [18] D.W. Slocum, C.R. Ernst (Organometal. Chem. Rev. A 6 [1970] 337/53, 350). – [19] D.W. Slocum, P.S. Shenkin, T.R. Engelmann, C.R. Ernst (Tetrahedron Letters 1971 4429/32). – [20] D.W. Slocum, C.R. Ernst (Advan. Organometal. Chem. 10 [1972] 79/114, 84).
- [21] A.N. Nesmeyanov, P.V. Petrovskii, L.A. Fedorov, V.I. Robas, E.I. Fedin (Zh. Struct. Khim. 14 [1973] 49/57; J. Struct. Chem. [USSR] 14 [1973] 42/9). – [22] Š. Toma, E. Solčániová, A. Máholányiová (Chem. Zvesti 29 [1975] 526/32). – [23] J.F. Helling, H. Shechter (Chem. Ind. [London] 1959 1157). – [24] I.A. Alekseeva, G.N. Yashchenko, T.A. Sinitsyna, L.A. Petrov (Zh. Obshch. Khim. 47 [1977] 1874/7; J. Gen.

Chem. [USSR] **47** [1977] 1712/4). – [25] D.R. Armstrong, R. Fortune, P.G. Perkins (Rev. Roumaine Chim. **23** [1978] 1179/202).

[26] O.I. Belchenko, P.V. Schastnev, V.S. Bashurova (J. Organometal. Chem. **187** [1980] 375/9).

*Electro-
chemical
Behavior*

5.1.4.1.1.3 Elektrochemisches Verhalten

Für die reversible Redoxreaktion zum Ferrocenium-Ion $[fc-NH_2]^+$ wird in C_2H_5OH/H_2O (50/50%, 0.1 M KNO_3) an der Hg-Tropfelektrode das Halbstufenpotential $E_{1/2} = +30$ mV gegen die gesättigte Kalomelektrode gemessen [1], s. auch [2]. Messungen in $HClO_4$ -haltigem C_2H_5OH/H_2O s. bei $[fc-NH_3]^+$ in 5.1.4.1.1.5.

Literatur:

[1] J. Boichard, J. Tirouflet (Compt. Rend. **251** [1960] 1394/6; Bull. Soc. Chim. France **1960** 1032). – [2] J. Komenda (Chem. Zvesti **18** [1964] 378/84; C.A. **61** [1964] 11622).

*Chemical
Reactions.
Uses*

5.1.4.1.1.4 Chemisches Verhalten. Verwendung

Bei Oxidationsversuchen mit Peroxosäuren entsteht kein $fc-NO_2$ [8]. – Zur elektrochemischen Oxidation s. 5.1.4.1.1.3, in sauren Medien 5.1.4.1.1.5.

Solvolyse und Photolyse. Beim mehrstündigen Erhitzen in verdünntem wäßrigem HCl wird die Ferrocenstruktur zerstört [17]. Bei der Photolyse in wäßrigem $(COOH)_2$ unter N_2 bildet sich ein Fe-Oxalat [14].

Basizität in C_2H_5OH/H_2O : $pK_b = 10.39 \pm 0.05$ bei 80/20 Gew.-% [18] bzw. 10.33 bei 80/20 Vol.-% [19], ältere Angaben in [5] werden in [18] widerrufen. Bei Verbindungen vom Typ $X-C_5H_4FeC_5H_4-NH_2$ korreliert pK_a der konjugierten Säure gut mit σ_p , schlechter mit σ^- oder σ^+ von X [22]. – Zur Darstellung von Ammoniumsalzen s. 5.1.4.1.1.5.

Die Alkylierung mit einem geringen Überschuß an $[(C_2H_5)_3O]BF_4$ ergibt in Abwesenheit von Lösungsmitteln bei Eiskühlung 77% $fc-NH-C_2H_5$ und 6% $fc-N(C_2H_5)_2$ [14].

Acylierung. Amide vom Typ $fc-NH-CO-R$ entstehen bei den Umsetzungen mit $(CH_3CO)_2O$ /Pyridin [3, 10], mit $(CH_3CO)_2O/NaOOCCH_3$ [4, 12], mit $(C_2H_5CO)_2O$ (keine näheren Angaben) [20], mit $C_6H_5COCl/K_2CO_3/(C_2H_5)_2O$ [4], mit $fc-COCl$ /Pyridin/ C_6H_6 [7], mit Furan-2-carbonylchlorid/Pyridin (auch bei 80 °C nur geringe Ausbeute) [12], mit $p-(ClCH_2CH_2)_2NC_6H_4CHXCOCl$ ($X=H, NHCOCH_3$) [28]. Mit Maleinsäureanhydrid entsteht in $CHCl_3$ (Z)- $fc-NH-CO-CH=CH-COOH$ [13]. Mit $COCl_2$ bildet sich in Pyridin/ C_6H_6 das $(fc-NH)_2CO$ [7]. Die Umsetzung mit $ClCOOCH_3$ in C_6H_6 ergibt $fc-NH-COO-CH_3$ [11]. Mit $RNCO$ ($R=C_6H_5, fc$) erhält man $fc-NH-CO-NH-R$ [6]. Mit $p-CH_3C_6H_4SO_2Cl$ entsteht in siedendem Pyridin $p-fc-NH-SO_2-C_6H_4-CH_3$ [7].

Die Kondensation mit Aldehyden $RCHO$ in CH_3OH [21] oder C_2H_5OH [12] bei Zimmertemperatur bzw. in erwärmtem C_6H_6 [24, 28] ergibt die Azomethine $fc-N=CH-R$, $R=C_6H_5$ [21, 24], $p-C_6H_4OCH_3$ [21], $p-C_6H_4N(CH_3)_2$ [24], $p-C_6H_4NO_2$ [24], $CH=CHC_6H_5$ [24], $p-C_6H_4CH_2CH_2Cl$ [28], Fur-2-yl [24], 5-Nitrofur-2-yl [24], Thien-2-yl [12, 25], $C_5H_4Mn(CO)_3$ [21].

Diazotierungsversuche mißlingen [9, 23, 25, 26]. Unter aprotischen Bedingungen erhält man mit $(CH_3)_2CH(CH_2)_2ONO$ in siedendem C_6H_6 ein Gemisch von $fc-H$ und $fc-C_6H_5$ [23, 26].

Bildung von Azoverbindungen. Die Oxidation mit O_2 in C_6H_6 in Gegenwart von $CuCl$ oder $CuBr$ bei Zimmertemperatur ergibt $fc-N=N-fc$ [16]. Auch beim Erhitzen mit C_6H_5J und CuJ auf $120^\circ C$ bildet sich nur $fc-N=N-fc$, aber kein $fc-NH-C_6H_5$ [16]. Mit C_6H_5NO erhält man in $C_6H_6/H_2O/NaOH$ unter N_2 56% $fc-N=N-C_6H_5$ und 20% $fc-N=NO-C_6H_5$, in C_2H_5OH/CH_3COOH wird die Ferrocenstruktur zerstört [15].

Katalyse. Verwendung. Nach [1] läßt sich $fc-NH_2$ zur Darstellung von Farbstoffen und als Oxidationsinhibitor verwenden. Nach [2] katalysiert es die Oxidation von Kohlenwasserstoffen durch rauchendes HNO_3 . Es eignet sich zur Fixierung an Ru-Elektroden [27].

Literatur:

- [1] A.C. Haven, E.I. du Pont de Nemours & Co. (U.S.P. 3035074 [1953/62] nach C.A. 57 [1962] 13806/7). — [2] C.J. Pederson (U.S.P. 3038299 [1953/62] und 3038300 [1956/62] nach C.A. 57 [1962] 10094). — [3] F.S. Arimoto, A.C. Haven (J. Am. Chem. Soc. 77 [1955] 6295/7). — [4] A.N. Nesmeyanov, E.G. Perevalova, R.V. Golovnya, L.S. Shilovtseva (Dokl. Akad. Nauk SSSR 102 [1955] 535/8). — [5] A.N. Nesmeyanov, E.G. Perevalova, R.V. Golovnya (Dokl. Akad. Nauk SSSR 103 [1955] 81/2).
- [6] K. Schlögl, H. Seiler (Naturwissenschaften 45 [1958] 337). — [7] E.M. Acton, R.M. Silverstein (J. Org. Chem. 24 [1959] 1487/90). — [8] J.F. Helling, H. Shechter (Chem. Ind. [London] 1959 1157; C.A. 1960 3360). — [9] G.R. Knox (Proc. Chem. Soc. 1959 56/7). — [10] A.N. Nesmeyanov, V.A. Sazonova, V.N. Drozd (Dokl. Akad. Nauk SSSR 130 [1960] 1030/2; Proc. Acad. Sci. USSR Chem. Sect. 130/135 [1960] 153/5).
- [11] G.R. Knox, P.L. Pauson (J. Chem. Soc. 1961 4615/8). — [12] J. Boichard, J.-P. Monin, J. Tirouflet (Bull. Soc. Chim. France 1963 851/6). — [13] M. Furdík, Š. Toma, J. Suchý (Chem. Zvesti 17 [1963] 21/30). — [14] A.N. Nesmeyanov, V.A. Sazonova, V.I. Romanenko (Dokl. Akad. Nauk SSSR 152 [1963] 1358/9; Proc. Acad. Sci. USSR Chem. Sect. 148/153 [1963] 835/6). — [15] A.N. Nesmeyanov, T.V. Nikitina, E.G. Perevalova (Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim. 1964 197/9; Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci. 1964 184/5).
- [16] A.N. Nesmeyanov, V.A. Sazonova, V.I. Romanenko (Dokl. Akad. Nauk SSSR 157 [1964] 922/5; Dokl. Chem. Proc. Acad. Sci. USSR 154/159 [1964] 765/8). — [17] A.N. Nesmeyanov, E.G. Perevalova, Z.A. Beinoravichute, M.N. Nefedova (unveröffentlicht) nach A.N. Nesmeyanov, E.G. Perevalova (Ann. N.Y. Acad. Sci. 125 [1965] 67/88, 68). — [18] A.N. Nesmeyanov, V.I. Romanenko, V.A. Sazonova (Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim. 1966 357/8; Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci. 1966 330/1). — [19] E.G. Perevalova, K.I. Grandberg, N.A. Zharikova, S.P. Gubin, A.N. Nesmeyanov (Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim. 1966 832/9; Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci. 1966 796/802). — [20] K. Schlögl, H. Mechtler (Monatsh. Chem. 97 [1966] 150/67, 163).
- [21] E. Cuingnet, D. Poullain, M. Tarterat-Adalberon (Bull. Soc. Chim. France 1969 514/20). — [22] W.F. Little, H.T. Bursey (Proc. 4th Intern. Conf. Organometal. Chem., Bristol 1969, G2). — [23] P.V. Roling (Diss. Univ. of Massachusetts 1971 nach Diss. Abstr. Intern. B 31 [1971] 6520). — [24] G.N. Yashchenko, A.A. Shashmurina, L.A. Petrov, N.I. Latosh (Zh. Obshch. Khim. 46 [1976] 2631; J. Gen. Chem. [USSR] 46 [1976] 2512). — [25] J. Boichard, J. Tirouflet (Compt. Rend. 251 [1960] 1394/6).
- [26] P.V. Roling, M.D. Rausch (Syn. Reactiv. Inorg. Metal-Org. Chem. 8 [1978] 83/90). — [27] J.R. Lenhard, R. Rocklin, H. Abruna, K. Willman, K. Kuo, R. Nowak,

R.W. Murray (J. Am. Chem. Soc. **100** [1978] 5213/5). — [28] G.N. Yashchenko, A.A. Shashmurina, G.M. Anoshina, L.A. Gorelova, N.G. Evstigneeva, L.V. Alekseeva, L.B. Radina (Khim.-Farm. Zh. **12** Nr. 10 [1978] 68/72; Pharm. Chem. J. **12** [1978] 1317/20).

*Ammonium
Com-
pounds
of the
[fc-NH₃]⁺X
Type*

5.1.4.1.1.5 Ammoniumverbindungen vom Typ [fc-NH₃]⁺X

Zu Reaktionen von fc-NH₂ in sauren Medien s. 5.1.4.1.1.4.

Das Ion [fc-NH₃]⁺ läßt sich reversibel zur Ferroceniumform [fc-NH₃]²⁺ oxidieren. In C₂H₅OH/H₂O (50/50%, 0.5 M HClO₄) werden die Halbstufenpotentiale E_{1/2} = +40 mV [7], +220 mV [3] an der Hg-Tropfelektrode, E_{1/2} = +20 mV an der rotierenden Pt-Elektrode [7] gegen die gesättigte Kalomelektrode (=SCE) gemessen, s. auch [5, 8]. In CH₃COOH/H₂O (75/25 Vol.-%, 0.066 M HClO₄ nach Korrektur in [6]) ergibt die potentiometrische Titration mit [Cr₂O₇]²⁻ das Redoxpotential E = +560 mV gegen SCE [4].

Das Salz [fc-NH₃]Cl fällt beim Einleiten von HCl-Gas in eine ätherische Lösung von fc-NH₂ als Niederschlag aus [1]. Nach [1] dunkelt es beim schnellen Erhitzen oberhalb 150 °C und schmilzt bei 176 bis 178 °C. In [4] wird ein Schmelzpunkt von 112 bis 113 °C angegeben. Die Löslichkeit in verdünntem und konzentriertem wäßrigem HCl ist gering. In H₂O lösen sich etwa 100 g/l [1]. In absolutem C₂H₅OH wird ein UV-Maximum bei 430 nm beobachtet [9]. — Die Reaktion mit COCl₂ in siedendem C₆H₅CH₃ ergibt fc-NCO [2].

Literatur:

- [1] A.N. Nesmeyanov, E.G. Perevalova, R.V. Golovnya, L.S. Shilovtseva (Dokl. Akad. Nauk SSSR **102** [1955] 535/8). — [2] K. Schlögl, H. Seiler (Naturwissenschaften **45** [1958] 337). — [3] J. Boichard, J. Tirouflet (Compt. Rend. **251** [1960] 1394/6). — [4] S.P. Gubin, E.G. Perevalova (Dokl. Akad. Nauk SSSR **143** [1962] 1351/4; Proc. Acad. Sci. USSR Chem. Sect. **142/147** [1962] 346/9). — [5] J. Komenda, J. Tirouflet (Compt. Rend. **254** [1962] 3093/5). — [6] E.G. Perevalova, S.P. Gubin, S.A. Smirnova, A.N. Nesmeyanov (Dokl. Akad. Nauk SSSR **147** [1962] 384/7; Proc. Acad. Sci. USSR Chem. Sect. **142/147** [1962] 994/7). — [7] J. Tirouflet, E. Laviron, R. Dabard, J. Komenda (Bull. Soc. Chim. France **1963** 857/62). — [8] J. Komenda (Chem. Zvesti **18** [1964] 378/84; C.A. **61** [1964] 11 622). — [9] K.I. Grandberg, S.P. Gubin, E.G. Perevalova (Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim. **1966** 549/51; Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci. **1966** 516/8).

*Amines
of the
fc-A-NH₂
Type
with A =
Saturated
Hydro-
carbon
Chain*

5.1.4.1.1.2 Amine vom Typ fc-A-NH₂ mit A = gesättigte Kohlenwasserstoffkette

Darstellung. Die Verbindungen in Tabelle 1 werden nach folgenden Methoden dargestellt:

Methode 1: Durch Hydrierung oder Reduktion von fc-A-N₃ zu fc-A-NH₂

- a: katalytische Hydrierung [6, 11, 33, 45], z.B. mit 4 bar H₂ an Pt-Oxid in CH₃OH bei Zimmertemperatur [11, 45],
- b: Reduktion mit LiAlH₄ in (C₂H₅)₂O [8, 13, 22, 65],
- c: Reduktion mit K₂[Sn(OH)₄] in Methylcellosolve/H₂O bei 20 °C [23, 32, 41],
- d: Reduktion mit Na[H₂Al(OCH₂CH₂OCH₃)₂] in siedendem (C₂H₅)₂O oder C₆H₆ [32, 41, 63].

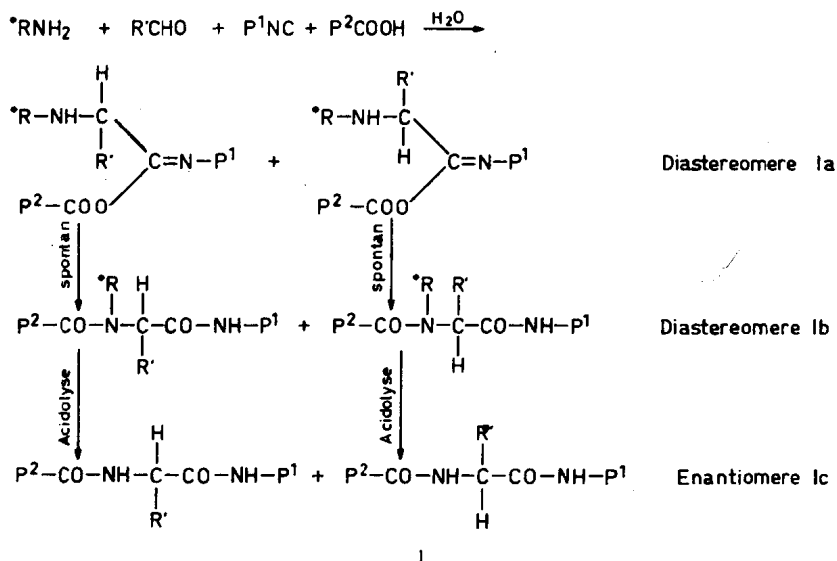
Literatur s. S. 20/2

- Methode 2:** Durch Hydrierung oder Reduktion von fc-A'-CR=NOH zu fc-A'-CHR-NH_2
- a: Hydrierung an Raney-Ni in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ [15] oder an Pt-Oxid in CH_3COOH (etwa 4.2 bar H_2) [11],
 - b: Reduktion mit LiAlH_4 in $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ oder Tetrahydrofuran [13, 16, 17, 18], nach [16] entstehen allerdings aus fc-CR=NOH ($\text{R}=\text{CH}_3$, C_6H_5) in siedendem Tetrahydrofuran auch größere Mengen $\text{fc-NH-CH}_2\text{-R}$,
 - c: die Reduktion von fc-CR=NOH mit überschüssigem $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$ in siedendem Tetrahydrofuran ergibt oft mehr $\text{fc-NH-CH}_2\text{-R}$ als fc-CHR-NH_2 [16],
 - d: Reduktion mit Na in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ [33].
- Methode 3:** Durch Reduktion von Nitrilen
- a: aus fc-A-CN und LiAlH_4 in $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ entsteht $\text{fc-A-CH}_2\text{-NH}_2$ [9, 31], ein entsprechender Darstellungsversuch von $\text{fc-C(CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ mißlingt jedoch [31],
 - b: aus fc-CR=CR'-CN und $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$ in $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ erhält man $\text{fc-CHR-CHR'-CH}_2\text{-NH}_2$ [62].
- Methode 4:** Aus Verbindungen vom Typ fc-CRR'-X und NH_3 entsteht fc-CRR'-NH_2
- a: aus fc-CRR'-OH , NH_3 und AlCl_3 in $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ bei Zimmertemperatur [31],
 - b: aus fc-CRR'-OOC-R'' und konzentriertem wäßrigem NH_3 in CH_3OH bei Zimmertemperatur [27, 32],
 - c: aus fc-CRR'-Cl und flüssigem NH_3 bei -78°C [13],
 - d: aus $[\text{fc-CRR'-N(CH}_3)_3]\text{J}$ und konzentriertem wäßrigem NH_3 in CH_3CN bei Zimmertemperatur [23, 32, 63],
 - e: aus $\text{fc-CRR'-OSO}_2\text{-CH}_3$ und NH_3 in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ im Autoklaven bei 40°C [37],
 - f: aus $\text{fc-CRR'-S-CH}_2\text{-COOH}$ und konzentriertem wäßrigem NH_3 in Gegenwart von HgCl_2 und NH_4Cl bei Zimmertemperatur [50, 51, 53, 58, 66, 68],
 - g: aus $\text{fc-CRR'-OSO}_2\text{F}$ und NH_3 , nähere Angaben fehlen [69].
- Methode 5:** Aus Carboniumsalzen $[\text{fc-CRR'}]\text{BF}_4$ und NH_3 in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ bei 0 bis 25°C erhält man fc-CRR'-NH_2 [39, 45].
- Methode 6:** Aus fc-CR=CR'-NO_2 und LiAlH_4 entsteht fc-CHR-CHR'-NH_2 [9, 42, 43, 62].
- Methode 7:** Durch Reduktion von Immoniumsalzen $[\text{fc-A-CR=NH}_2]\text{X}$, $\text{X}=\text{PF}_6$ oder $\text{B(C}_6\text{H}_5)_4$, mit NaBH_4 [47, 62] oder LiAlH_4 [62] zu fc-A-CHR-NH_2 . In Gegenwart von CH_3COOH entsteht $[\text{fc-A-CHR-NH}_3][\text{OOCCH}_3]$ [62].
- Methode 8:** Eintopfsynthese von fc-CRR'-NH_2 aus fc-H durch Umsetzung zunächst mit RCOR' in $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CCl}_3\text{COOH}/\text{HSO}_3\text{F}$ bei -10 bis 0°C und anschließend mit NH_3 in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ bei langsamem Erwärmen von -78°C auf Zimmertemperatur [72].

Auch optisch aktive Amine lassen sich leicht darstellen, da zumindest bei den Darstellungsmethoden 1c [23, 32], 1d [32], 4b [27, 32], 4d [27, 32] und 4f [50, 51, 53, 66, 68] die Konfiguration erhalten bleibt.

4-Komponenten-Kondensation (Ugi-Reaktion). Die optisch aktiven Amine fc-CHR-NH_2 (z.B. $\text{R}=\text{CH}_3$, besser $\text{i-C}_3\text{H}_7$; Tabelle 1, Nr. 1 und 6) eignen sich besonders gut als Aminokomponenten $^*\text{RNH}_2$ für die stereoselektive Peptidsynthese nach der 4-Komponenten-Kondensation gemäß Reaktionsschema I (s.S. 12), da sie die folgenden Bedingungen besser als alle anderen bisher untersuchten Amine erfüllen:

Literatur s. S. 20/2



1. Das optisch aktive *RNH_2 ist relativ leicht darstellbar, besonders nach den Darstellungsmethoden 4d und 4f (s.S.11).
2. Die Kondensation ist einfach durchzuführen, z.B. in C_6H_6 , CH_2Cl_2 , Tetrahydrofuran, $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$, CH_3OH und H_2O bei $\text{pH} \approx 5$ bis 8 und Temperaturen zwischen -80 und $+80^\circ\text{C}$; Anfangskonzentrationen der Komponenten 0,01 bis 3,0 M.
3. Die Kondensation ist stark stereoselektiv (bis zu 99,1% Anteil eines Diastereomers im Diastereomerenpaar Ib) und gibt hohe, oft quantitative Ausbeuten an Ib.
4. Die stereodirigierende Gruppe *R läßt sich durch Acidolyse von Ib unter milden Bedingungen (z.B. in HCOOH , CF_3COOH oder $\text{HSCH}_2\text{COOH}/\text{CF}_3\text{COOH}$) abspalten.
5. Auch die Acidolyse von Ib verläuft stark stereoselektiv. Das diastereomere Nebenprodukt reagiert wesentlich schneller als das Hauptprodukt.
6. Das optisch aktive Amin *RNH_2 läßt sich in hoher Ausbeute zurückgewinnen, da die Acidolyse von Ib in $\text{HSCH}_2\text{COOH}/\text{CF}_3\text{COOH}$ zu $\text{fc-CHR-S-CH}_2\text{-COOH}$ und die anschließende Ammonolyse nach Darstellungsmethode 4f (s. S. 11) ohne Racemisierung verlaufen.

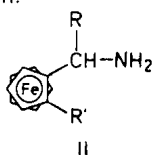
Bei der 4-Komponenten-Kondensation in CH_3OH bilden sich allerdings bei 0°C und abnehmender Konzentration der Reaktanten anstelle von Ib bzw. Ic zunehmende Mengen an $\text{P}^2\text{-CO-N}^*\text{R-CH(CO-NH-P}^1)_2$ und $\text{P}^2\text{-CO-NH-CH(CO-NH-P}^1)_2$ [59].

Die Reaktionszeit läßt sich erheblich abkürzen, wenn statt desamins *RNH_2 und des Aldehyds R'CHO die aus beiden gebildete Schiffsche Base *RN=CHR' eingesetzt wird. – Die Rückgewinnung des optisch aktivenamins fc-CHR-NH_2 (*RNH_2) bereitet anfangs Schwierigkeiten, da das bei vielen Acidolysereaktionen von Ib entstehende Carbo-nium-Ion $[\text{fc-CHR}]^+$ racemisiert. Diese Racemisierung läßt sich durch Verwendung von Aminen vom Typ II (s. S. 13) sterisch verhindern [21, 26, 57]. Eine einfachere Methode zur Rückgewinnung des optisch aktivenamins *RNH_2 nach [50, 51, 53, 66, 70] ist oben in Punkt 6 angegeben.

Die Leistungsfähigkeit der 4-Komponenten-Kondensation ergibt sich aus der Kombination produktiv und destruktiv stereoselektiver Reaktionen (s. Punkte 3 und 5 oben).

Literatur s. S. 20/2

Sie zeigt sich in der Darstellung eines Tetravalin-Derivats mit einer optischen Reinheit >99.98% und einer Gesamtausbeute von 73%. Die Literatur ist sehr umfangreich [19, 21, 24, 26, 28, 32, 40, 44, 49, 50, 51, 53, 57, 59, 63, 66, 70], die neueste zusammenfassende Übersicht wird in [68] gegeben.



Weitere Reaktionen. Aus Aminen $fc-A-NH_2$ (A =beispielsweise CH_2 oder CH_2CH_2 ; s. Tabelle 1, Nr. 1 und 16) oder deren Hydrochloriden lassen sich mit einem geringen Überschuß an $CSCl_2$ in CH_2Cl_2/H_2O oder $CHCl_3/H_2O$ bei 30 bis 40 °C die Isothiocyanate $fc-A-NCS$ darstellen [17, 29]. Die beiden genannten Amine eignen sich auch zur Schwermetall-Markierung von Steroiden [61].

In **Tabelle 1** sind im Anschluß an die Amine jeweils deren wichtigste Salze beschrieben. Angaben zu Salzen, die bei der Racematspaltung anfallen, s. in den Originalarbeiten.

Tabelle 1

Amine vom Typ $fc-A-NH_2$ mit A =gesättigte Kohlenwasserstoffkette.

Für laufende Nummern mit Sternchen am Ende der Tabelle weitere Angaben.

Zu Abkürzungen und Dimensionen s. S. 299/300.

Nr.	Verbindung	Darstellungsmethode (Ausbeute)	Bemerkungen	Lit.
Amine $fc-A-NH_2$ mit eingliedriger Brücke A:				
*1	$fc-CH_2-NH_2$	1b (99%), 2b (78%), 2c (Hauptprodukt), 3a (74%), 4f (93%)	Schmp. 31.5 bis 33.0° [17], nach anderen Autoren 30 bis 35°; Sdp. 90 bis 95°/0.02 Torr, 100 bis 111°/0.2 bis 1 Torr; $n_D^{20}=1.6260$ [20], 1.6310 [12], $n_D^{25}=1.6420$; IR: 3288, 3368 [12], 3376 [14]	[2, 12, 14, 16, 17, 22, 25, 58, 65]
	$[fc-CH_2-NH_3]Cl$	Nr. 1 + HCl-Gas in C_6H_6 , Äther oder THF	Stäbchen; Schmp. 185 bis 190° [58], Zers. 180° [17], 231 bis 235° [12, 14, 65], Verfärbung bei 170° [17], 185 bis 190° [2]; löslich in Alkoholen, unlöslich in Petroläther; mit $COCl_2$ in siedendem Toluol entsteht $fc-CH_2-NCO$	[2, 12, 14, 17, 65]
	$[fc-CH_2-NH_3][OC_6H_2(NO_2)_3]$ (Pikrat)	Nr. 1 + Pikrinsäure in Alkoholen	glänzend braun; Zers. 160 bis 170°	[14]

Literatur s. S. 20/2