

Heterocyclen als Liganden, V¹⁾

Synthese und Charakterisierung von 2,3,4,5-Tetramethyl-1-azaferrocen

Norbert Kuhn^{a*}, Michael Schulten^a, Edgar Zauder^a, Norbert Augart^b und Roland Boese^bFachbereich 6 (Chemie) der Universität-Gesamthochschule Duisburg^a,
Lotharstraße 1, D-4100 Duisburg 1Institut für Anorganische Chemie der Universität-Gesamthochschule Essen^b,
Universitätsstraße 3–5, D-4300 Essen 1

Eingegangen am 30. März 1989

Key Words: Azaferrocene, tetramethyl- / Trihydropyrrolylboranate coordination

Die Synthese von $C_5H_5Fe(C_4Me_4N)$ (**7**) gelingt durch Deprotonierung des Pyrrol-Komplexes $[C_5H_5Fe(C_4Me_4NH)]BF_4$ (**6**). Komplex **7** entspricht in seiner Stickstoff-Basizität den Alkylpyridinen ($pK_a = 7.2$). Durch Umsetzung mit Lewis-Säuren werden die Addukte $[C_5H_5Fe(C_4Me_4NR)]^+$ [**8**, **9**; R = CH₃, C(O)CH₃] und $C_5H_5Fe(C_4Me_4NE)$ [**10**, **11**; E = BH₃, Fe(CO)₄] erhalten. Nach der Kristallstrukturanalyse ist der zu Pentamethylferrocen isostere Pyrrolyltrihydroborat-Komplex **10** ein Metallocen mit ekliptisch angeordneten Ringliganden.

Der formale Austausch von CH-Bausteinen gegen Hetero-Elemente in (Cyclopentadienyl)metall-Komplexen hat der metallorganischen Chemie ein weites Betätigungsfeld erschlossen. In der Reihe der heterocyclischen Liganden mit Fünfring-Struktur spielt – auf den ersten Blick überraschend – das Anion des Pyrrols (**1**) eine vergleichsweise untergeordnete Rolle und steht deutlich im Schatten der Koordinationschemie des Phospholid-Liganden **2**. So ist über das seit fast 25 Jahren bekannte Azaferrocen (**3**)^{2,3)} und seine Derivate nur wenig berichtet worden; dies mag mit der hohen Tendenz des koordinierten Pyrrolids **1** zur η^2 - η^1 -Umlagerung und der hierdurch eingeleiteten Bildung von Ferrocen zusammenhängen⁴⁾.

Wir fanden kürzlich, daß die Koordinierung von Pentamethylpyrrol⁵⁾ zu im Vergleich mit der Stammverbindung bzw. *N*-Methylpyrrol^{3,6,7)} wesentlich stabileren Komplexen führt. Die Synthese eines Azaferrocens mit permethyliertem Pyrrolid-Liganden sollte deshalb die gezielte Untersuchung der Eigenschaften von Azaferrocenen erleichtern.

Synthese von 2,3,4,5-Tetramethyl-1-azaferrocen (**7**)

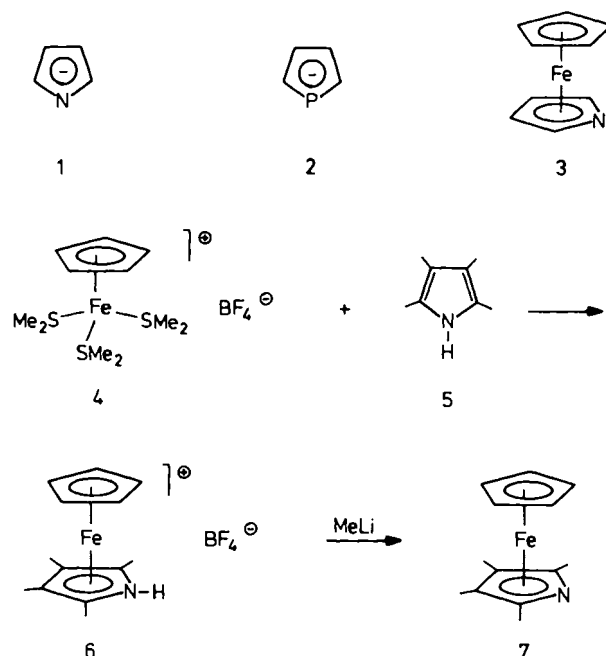
Die zur Synthese von Azaferrocenen³⁾ übliche Umsetzung von $C_5H_5Fe(CO)_2I$ mit Pyrrol-Kalium ist zur Darstellung von 2,3,4,5-Tetramethyl-1-azaferrocen wenig geeignet. Wir haben deshalb versucht, die Deprotonierung des Pyrrols erst nach seiner Fixierung an das Koordinationszentrum durchzuführen. Die hierzu erforderliche Koordinierung von 2,3,4,5-Tetramethylpyrrol (**5**)⁸⁾ gelingt, analog zu der von 1,2,5-Trimethylpyrrol⁹⁾ und Pentamethylpyrrol⁵⁾, durch Umsetzung mit dem Komplexkation $[C_5H_5Fe(SMe_2)_3]^+$ ¹⁰⁾ (Schema 1). Der hierbei erhaltene Pyrrol-Komplex **6** zeigt, daß der Stabilisierung eines Pyrrol-Komplexes die NH-Funktion nicht prinzipiell im Wege steht. **6** unterscheidet

Heterocycles as Ligands, V¹⁾. – Synthesis and Characterization of 2,3,4,5-Tetramethyl-1-azaferrocene

$C_5H_5Fe(C_4Me_4N)$ (**7**) is obtained by deprotonation of the pyrrole complex $[C_5H_5Fe(C_4Me_4NH)]BF_4$ (**6**). The nitrogen basicity of **7** resembles closely that of alkylpyridines ($pK_a = 7.2$). Complex **7** reacts with Lewis acids to give the adducts $[C_5H_5Fe(C_4Me_4NR)]^+$ [**8**, **9**; R = CH₃, C(O)CH₃] and $C_5H_5Fe(C_4Me_4NE)$ [**10**, **11**; E = BH₃, Fe(CO)₄]. The X-ray structure of the pyrrolyltrihydroborate complex **10** is isosteric with pentamethylferrocene and has a metallocene structure with an eclipsed ligand conformation.

sich in seinen Eigenschaften nicht wesentlich von den Kationen $[C_5H_5Fe(C_4R_2Me_2NMe)]^+$ (R = H⁹⁾, Me⁵⁾); die dort für die Pyrrol-Liganden ermittelte Koordinationsverschiebung der Signale der ringständigen Kohlenstoff-Atome zu hohem Feld im ¹³C-NMR-Spektrum ist in ähnlichem Umfang auch für **6** ($\delta = C-3, -4\ 88.53, C-2, -5\ 91.80^{11)}$ zu beobachten. Das ¹⁹F-NMR-Spektrum liefert bei $-60^\circ C$ keinen Hinweis auf die Koordinierung des BF₄-Ions an den,

Schema 1



Pyrrrol-Liganden unter Ausbildung einer Wasserstoff-Brücke^{12,13}, wie dies für das Addukt aus Azaferrocen und Pikrinsäure³ vermutet werden kann. Hingegen ist im IR-Spektrum von **6** die Bande für die unkoordinierte NH-Streckschwingung gegenüber Tetramethylpyrrrol (ν_{NH} bei 3463 und 3368 cm^{-1} ¹⁴) um 200 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen verschoben und stark verbreitert¹⁵.

Die Deprotonierung des Kations **6** zu **7** gelingt mit Methylolithium in Dichlormethan bei -60°C in guten Ausbeuten.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **7** in C_6D_6 (vgl. Tab. 1) zeigt mit Signalen bei 3.97 (C_5H_5), 2.31 (2-, 5- CH_3) und 1.53 (3-, 4- CH_3) ppm das erwartete Resultat. In CS_2 ist das Cyclopentadienyl-Signal mit 3.80 ppm gegenüber dem von Azaferrocen (**3**) (4.15 ppm²¹) merklich zu höherem Feld verschoben.

Tab. 1. ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der Komplexe **6**–**11**^{a)}

Verb.	$\delta^1\text{H}$	$\delta^{13}\text{C}$
6 ^{b)}	4.43 Cp; 2.42 2,5-Me; 2.08 3,4-Me	91.80 C-2,5; 88.53 C-3,4; 74.63 Cp; 11.15 2,5-Me; 9.99 3,4-Me
7 ^{c)}	3.97 Cp; 2.31 2,5-Me; 1.53 3,4-Me	98.55 C-2,5; 85.52 C-3,4; 71.61 Cp; 13.47 2,5-Me; 10.33 3,4-Me
8 ^{d)}	4.50 Cp; 3.41 NMe; 2.53 2,5-Me; 2.15 3,4-Me	95.21 C-2,5; 87.53 C-3,4; 76.01 Cp; 35.73 NMe; 10.55 2,5-Me; 9.91 3,4-Me
9 ^{b)}	4.58 Cp; 2.61 C(O)Me; 2.53 2,5-Me; 2.20 3,4-Me	173.05 C=O; 93.89 C-2,5; 90.08 C-3,4; 76.64 Cp; 27.96 C(O)CH ₃ ; 12.57 2,5-Me; 10.59 3,4-Me
10 ^{c)}	3.76 Cp; 2.36 2,5-Me; 1.47 3,4-Me	97.59 C-2,5; 83.80 C-3,4; 73.62 Cp; 12.52 2,5-Me; 9.92 3,4-Me
11 ^{c)}	3.87 Cp; 2.31 2,5-Me; 1.42 3,4-Me	210.40 CO; 95.54 C-2,5; 86.04 C-3,4; 73.72 Cp; 12.05 2,5-Me; 10.03 3,4-Me

^{a)} Gegen TMS, ppm. – ^{b)} In CD_2Cl_2 . – ^{c)} In C_6D_6 . – ^{d)} In $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **7** (in C_6D_6) sind die Signale der ringständigen Kohlenstoff-Atome C-2 und C-3 mit 98.55 bzw. 85.52 ppm gegenüber denen in **3** ($\delta = \text{C-3}, -4\ 88.53$; C-2, -5 91.80⁴⁾) deutlich entschirmt. Diese Tieffeld-Verschiebung durch Einführung von Alkylsubstituenten wird auch für die nicht koordinierten Pyrrole beobachtet¹⁶.

Die NMR-Daten des Tetramethylazaferrocens **7** stehen ganz im Gegensatz zu seiner für diese Substanzklasse ungewöhnlichen thermischen Stabilität. Die Bildung von Ferrocen haben wir, anders als beim Azaferrocen **3** beschrieben⁴), beim Aufwärmen auf 80°C weder in Substanz noch in Lösung beobachtet. Dieser Befund ist in Einklang mit dem bei 70 eV aufgenommenen Massenspektrum, das neben dem Molekül-Ion die Fragmente $\text{M}^+ - \text{CH}_3$, $\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_5$ und $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{Me}_4\text{N}$, nicht aber das Molekül-Ion von Ferrocen oder hieraus abgeleitete Bruchstücke zeigt¹⁷). Ebenso unterbleibt die Anlagerung von Neutralliganden wie CO oder PR_3 unter η^5 - η^1 -Umlagerung des Pyrrolyl-Liganden.

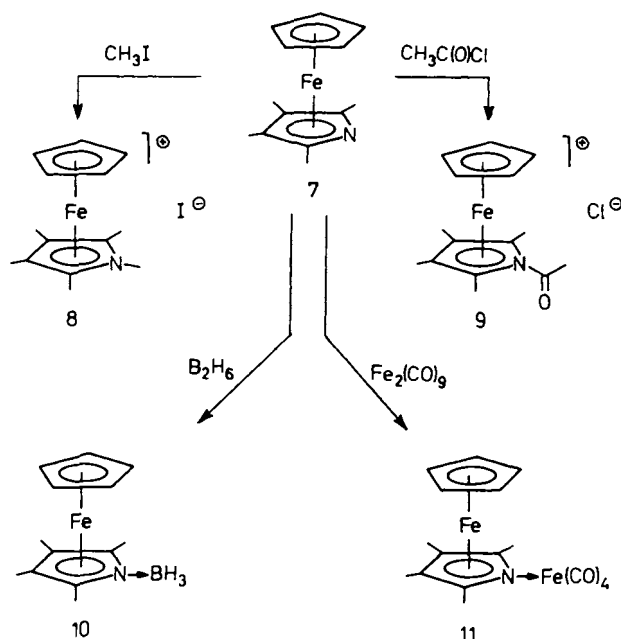
Da aus den NMR-Daten keine Anhaltspunkte für ungewöhnliche Bindungsverhältnisse abzuleiten sind, vermuten wir die Ursache der Stabilität von **7** im sterischen Anspruch der Methyl-Substituenten. Diese schirmen das basische Stickstoffatom wie auch das Koordinationszentrum ab und erschweren sowohl die nach Art einer intermolekularen Säure-Base-Reaktion im Sinne von Lewis postulierte⁴⁾ Zersetzung wie auch den Angriff von Neutralliganden auf das Koordinationszentrum.

2,3,4,5-Tetramethyl-1-azaferrocen als Stickstoff-Base

Die organische Chemie des Ferrocens ist oft mit der des Benzols verglichen worden. Demgemäß sollten die Azaferrocene den Pyridinen verwandte Eigenschaften aufweisen. Die Stickstoff-Basizität des Azaferrocens **3** selbst läßt sich aus seiner guten Löslichkeit in Wasser⁴⁾ vermuten; jedoch liegt eine Charakterisierung der Reaktionsprodukte von **3** mit den Elektrophilen Methyljodid und Pikrinsäure³⁾ nicht vor.

Die zur Vermessung in Wasser hinreichende Stabilität von Tetramethylazaferrocen **7** und seiner korrespondierenden Säure **6** ermöglicht nun die Abschätzung der Basenstärke von **7**. Hierzu wurde, analog zu Untersuchungen an $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Cr}$ ¹⁸⁾, die Base **7** bis zur UV-spektroskopisch bestimmten Gleichgewichtskonzentration in Wasser protoniert (vgl. Exp. Teil) und aus dem hier gemessenen pH-Wert auf einen pK_s -Wert von 7.2 für **6** geschlossen. Tatsächlich sind für die korrespondierenden Säuren alkylierter Pyridine vergleichbare pK_s -Werte ermittelt worden¹⁹⁾. Die gegenüber $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Cr}$ (für die korrespondierende Säure wird ein pK_s -Wert von 7.7 bzw. 8.2 angegeben¹⁸⁾) etwas verringerte Basizität von **7** kann mit dem hier durch die Aufweitung des Bindungswinkels am Stickstoff-Atom bedingten stärkeren s-Charakter des freien Elektronenpaares begründet werden,

Schema 2



jedoch liegt die Differenz im Bereich der Meßgenauigkeit. Der für die π -Koordinierung von Pyridin beobachtete Zuwachs an Basizität¹⁸⁾ findet für die π -Koordinierung des Pyrrolid-Ions keine Parallele²⁰⁾.

Die chemische Verwandtschaft zwischen Pyridinen und Azaferrocenen läßt sich anhand einiger ausgewählter Reaktionen der Titelverbindung **7** aufzeigen (Schema 2).

Die bereits zur Abschätzung des pK_s -Wertes von **6** verwendete Protonierung läßt sich problemlos auch im präparativen Maßstab durchführen. Die Umsetzung von **7** mit Methyljodid führt in glatter Reaktion zum Pentamethylpyrrol-Komplex **8**, der dem bereits bekannten Tetrafluorborat⁵⁾ in seiner Stabilität gleicht. Der hier offenkundig geringe Einfluß des Gegenions auf die Stabilität der π -Koordinierung von Pyrrol-Liganden bestärkt uns in unserer Auffassung, wonach die zur Charakterisierung nicht hinreichende Stabilität von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NMe})\text{I}]^3$ primär als Folge der schwachen Koordinationsneigung von *N*-Methylpyrrol anzusehen ist.

Acetylchlorid bildet mit **7** in Dichlormethan spontan das stabile *N*-Acylation **9**, welches im Gegensatz zu *N*-Acylypyrrol²¹⁾ gegenüber Hydrolyse weitgehend stabil ist. Die bei teilalkylierten Phosphaferrocenen beobachtete Acylierung in 2-Stellung²²⁾ ist hier nicht möglich.

Die Koordinierung von **7** an das zum Methylkation formal isoelektronische Fragment BH_3 ist durch Umsetzung mit Diboran möglich. Der hierbei erhaltene Trihydro(tetramethylpyrrolyl)borat-Komplex **10** – isoelektronisch zum kationischen Pentamethylpyrrol-Komplex **8** – gleicht in seinen Eigenschaften weitgehend dem kürzlich erhaltenen Diazaferrocen-Derivat $(\text{C}_4\text{Me}_4\text{NBH}_3)_2\text{Fe}^1$ und ist nach diesem erst der zweite Vertreter dieser bislang unbekannt Substanzklasse.

Die guten σ -Koordinierungseigenschaften des Pyridins werden durch eine große Zahl von Metall-Komplexen demonstriert²³⁾. Die demnach auch für Azaferrocene zu erwartende Befähigung, als Komplexligand zu fungieren²⁴⁾, wird durch die Synthese des Tetracarbonyleisen(0)-Komplexes **11** bestätigt; diese Verbindung ist aus **7** und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in guten Ausbeuten zugänglich und findet ihre strukturelle Parallele im entsprechenden Komplex des Phosphaferrocens²⁵⁾. Die für den analogen Pyridin-Komplex ermittelte Zersetzung zu Clusterverbindungen²⁶⁾ haben wir hier nicht beobachtet. **11** weist bei Raumtemperatur, wie auch $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Fe}(\text{CO})_4$ ²⁷⁾, fluktuierende Eigenschaften auf; dies wird durch das Auftreten eines Singulets bei 210.4 ppm für die Carbonyl-Liganden im ¹³C-NMR-Spektrum sichtbar.

Der Vergleich spektroskopischer Daten der Verbindungen **6–11** mit denen entsprechender Pyridin-Derivate bestätigt die Analogie der *N*-Donoreigenschaften von Pyridinen und 2,3,4,5-Tetramethylazaferrocen (**7**). Im einzelnen zeigt sich hier, daß **7** gegenüber Pyridin selbst eine merklich erhöhte Nucleophilie aufweist. Dies wird sichtbar beim Vergleich der pK_s -Werte von Pyridin (8.80¹⁹⁾) und **7** (6.80), der CO-Streckschwingung des 1-Acylpyridinium-Ions (1800 cm^{-1} ²⁸⁾) und von **9** (1784 cm^{-1}), der chemischen Verschiebung im ¹¹B-NMR-Spektrum des Pyridin-Boran-Adduktes (–11.8 ppm²⁹⁾) und von **10** (–19.82 ppm) sowie der CO-

Streckschwingungen von $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Fe}(\text{CO})_4$ (2053, 1967, 1941 cm^{-1} ³⁰⁾) und **11** (1995, 1969 cm^{-1}). Von Pentamethylpyridin sind entsprechende Daten nicht zugänglich. 2,4,6-Trimethylpyridin zeigt mit seinem pK_s -Wert von 6.49³¹⁾ sowie der chemischen Verschiebung seines Boran-Adduktes von –19.5 ppm³²⁾ im ¹¹B-NMR-Spektrum zu **7** fast analoge Werte, so daß wir **7** in seiner Basizität mit den elektronenreichen Pyridinen auf eine Stufe stellen.

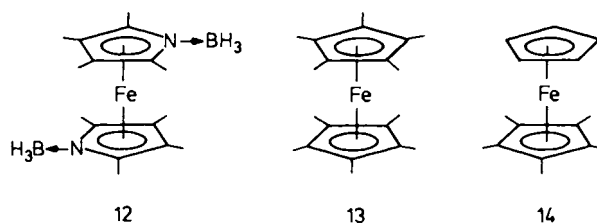
Der Vergleich der Komplexe **6–11** anhand von ¹³C-NMR-Daten ist nur eingeschränkt möglich, da aus Gründen der Stabilität die Neutralkomplexe **7**, **10** und **11** in C_6D_6 , die kationischen Komplexe **6**, **8** und **9** hingegen in CD_2Cl_2 bzw. $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ vermessen wurden (vgl. Tab. 1). In der Reihe der Neutralkomplexe führt die Anbindung der Lewis-sauren Fragmente BH_3 und $\text{Fe}(\text{CO})_4$ gegenüber **7** zu einer sichtbaren Entschirmung des Cyclopentadienyl-Kohlenstoffs wie auch von C-2, während für C-3 kein einheitliches Bild erhalten wird. Der gleiche Befund wird bei den Komplexkationen beim Austausch des Wasserstoff-Substituenten gegen die Methyl- bzw. Acyl-Gruppe beobachtet.

Kristallstruktur von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{C}_4\text{Me}_4\text{N} \cdot \text{BH}_3)$ (**10**)

Metallocene des Eisens sind bezüglich der Orientierung der C_5 -Achsen im Kristall häufig fehlgeordnet. Dies wird sowohl bei Ferrocen selbst³³⁾ als auch bei Decamethylferrocen³⁴⁾ beobachtet.

Die Liganden $\text{C}_4\text{Me}_4\text{NBH}_3^-$ und C_5Me_5^- sind isoelektronisch. Die Molekülstrukturen der hiervon abgeleiteten Komplexe $(\text{C}_4\text{Me}_4\text{NBH}_3)_2\text{Fe}$ (**12**)¹⁾ und $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Fe}$ (**13**)³⁵⁾ zeigen weitgehende Analogie. Wir haben uns deshalb für den Aufbau des zum Pentamethylferrocen **14** – dessen Kristallstruktur nicht vorliegt – isoelektronischen Pyrrolyltrihydroborat-Komplexes **10** interessiert und eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt (Abb. 1 und Tab. 2, 3).

Schema 3



Im Gegensatz zur Mehrzahl eisenhaltiger Metallocene weist **10** im Kristall eine annähernd ekliptische Anordnung der Ringliganden auf; der Mittelwert der fünf Torsionswinkel $\text{C}_{\text{Cp}} - \text{Cp}_{\text{Zentrum}} - \text{py}_{\text{Zentrum}} - \text{C}_{\text{py}}$ (bzw. N) beträgt 0.7°. Fehlorderungen im Kristall haben wir nicht beobachtet, jedoch ist ein Zusammenhang zwischen ekliptischer Anordnung der Ringliganden und dem Ausbleiben von Fehlorderungen nicht ersichtlich³⁶⁾. Die Struktur von **10** läßt also auch für Pentamethylferrocen **14** eine ekliptische Anordnung der Ringliganden erwarten; der bezüglich der Ringliganden gestaffelte Aufbau des zudem fehlgeordneten Kations in $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{C}_4\text{Me}_4\text{NMe})\text{BF}_4]^5$ zeigt jedoch, daß das

Kriterium der Isosterie zur Vorhersage von Strukturdetails im Kristall nicht immer verlässlich ist.

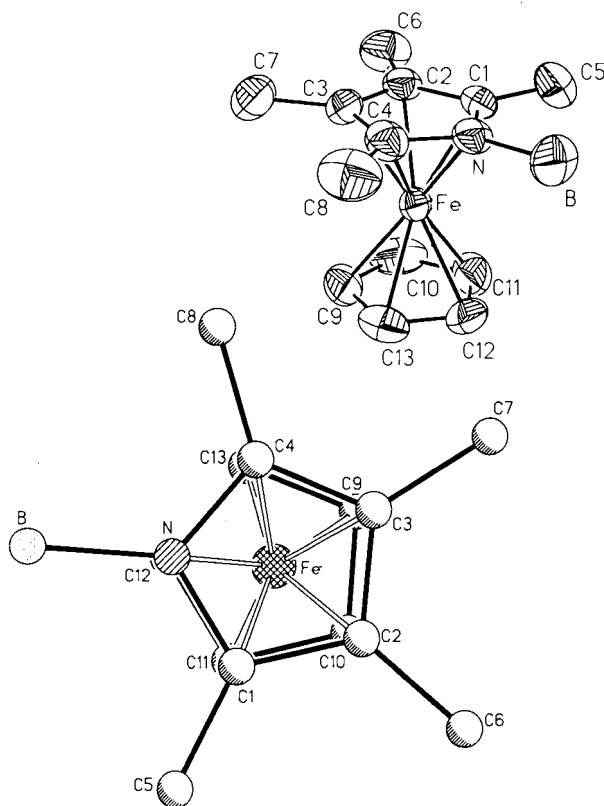


Abb. 1. Seitenansicht und Aufsicht von $C_5H_5Fe(C_4Me_4N \cdot BH_3)$ (**10**) im Kristall (ohne Wasserstoff-Atome)

Tab. 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope atomare Temperaturfaktoren ($pm^2 \times 10^{-1}$)

	x	y	z	U_{eq}
Fe	7768(1)	8855(1)	1286(1)	35(1)*
N	9283(3)	8590(1)	104(3)	43(1)*
C(1)	8676(4)	8095(1)	686(4)	44(1)*
C(2)	6693(4)	8094(1)	-266(4)	45(1)*
C(3)	6091(4)	8594(1)	-1466(4)	45(1)*
C(4)	7709(6)	8900(1)	-1214(5)	46(1)*
B	11420(6)	8730(2)	688(8)	66(2)*
C(5)	9996(6)	7647(2)	2010(6)	69(2)*
C(6)	5443(6)	7638(2)	-93(6)	69(2)*
C(7)	4107(5)	8769(2)	-2793(6)	73(2)*
C(8)	7859(7)	9435(2)	-2202(5)	70(2)*
C(9)	6242(5)	9407(2)	2002(4)	60(1)*
C(10)	6799(7)	8900(2)	3145(7)	67(2)*
C(11)	8800(7)	8889(1)	4102(5)	65(2)*
C(12)	9419(5)	9381(2)	3534(4)	59(1)*
C(13)	7857(5)	9698(1)	2243(4)	57(1)*

* Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Tab. 3. Bindungsabstände (pm) und ausgewählte Winkel ($^\circ$)

Fe-N	199.4 (3)	Fe-C(1)	202.1 (3)
Fe-C(2)	206.3 (2)	Fe-C(3)	207.4 (3)
Fe-C(4)	202.2 (4)	Fe-C(9)	204.0 (4)
Fe-C(10)	202.6 (7)	Fe-C(11)	203.2 (4)
Fe-C(12)	205.1 (3)	Fe-C(13)	204.7 (3)
N-C(1)	139.7 (4)	N-C(4)	140.1 (4)
N-B	160.4 (5)	C(1)-C(2)	141.8 (4)
C(1)-C(5)	149.3 (4)	C(2)-C(3)	141.7 (4)
C(2)-C(6)	150.4 (6)	C(3)-C(4)	141.8 (5)
C(3)-C(7)	150.4 (4)	C(4)-C(8)	149.0 (5)
C(9)-C(10)	140.6 (5)	C(9)-C(13)	140.0 (6)
C(10)-C(11)	143.2 (7)	C(11)-C(12)	139.1 (6)
C(12)-C(13)	139.7 (4)	C(1)-N-C(4)	108.4 (3)
N-C(1)-C(2)	108.3 (2)	C(1)-C(2)-C(3)	107.5 (3)
C(2)-C(3)-C(4)	107.5 (2)	N-C(4)-C(3)	108.2 (3)

Die Geometrie des Fragments $CpFe$ liegt im Normalbereich³⁷⁾ (d_{Fe-C} 203.9, $d_{Fe-CpZentrum}$ 165.2 pm). Der Aufbau des Pyrrolyltrihydroborat-Liganden in **10** stimmt, abgesehen von der hier ausbleibenden Aufweitung der dem Stickstoff gegenüber liegenden ringständigen C-C-Bindung, mit der des Ringliganden in **12** nahezu überein. Dies gilt auch für die Anbindung des Liganden an das Koordinationszentrum. Hier wird die Projektion des Koordinationszentrums auf die Ebene des Ringliganden um 7.3 pm in Richtung auf das gegenüber dem Kohlenstoff „kleine“ Stickstoff-Atom verschoben; hierdurch bildet die Verbindung zwischen dem Koordinationszentrum und der geometrischen Mitte des heterocyclischen Liganden mit dem Lot vom Koordinationszentrum auf die Ebene des Ringliganden einen Winkel von 2.5° . Der Abstand $Fe-py_{Zentrum}$ ist mit 164.4 pm gegenüber dem entsprechenden Wert im zu **10** isoelektronischen Kation $[C_5H_5Fe(C_4Me_4NMe)]^+$ ⁵⁾ geringfügig aufgeweitet (ca. 2.5 pm), möglicherweise als Folge der geänderten Ligand-Anordnung.

Trotz der gegenüber **12** geringen formalen Symmetrie von **10** ist auch hier die Umgebung des Koordinationszentrums vergleichsweise „symmetrisch“; die Ringe bilden miteinander einen Winkel von 1.2° und der Winkel $Cp_{Zentrum}-Fe-py_{Zentrum}$ ist mit 179.4° fast linear.

Insgesamt bestätigt die Molekülstruktur von **10** die schon in der Diskussion von **12**¹⁾ festgestellte Analogie der Koordination des Pyrrolyltrihydroboranats zum Cyclopentadienyl-Liganden und schließt so eine Lücke zwischen den „klassischen“ (Cyclopentadienyl)metall-Verbindungen und der Koordinationschemie der Heterocyclen.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und vom *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. Wir danken Herrn Prof. Dr. P. Sartori für seine freundliche Förderung.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden in gereinigten Lösungsmitteln unter Argon durchgeführt. $[C_5H_5Fe(SMe_2)_3]BF_4$ ¹⁰⁾ und C_4Me_4NH ⁸⁾ wurden nach Literaturvorschriften erhalten. — NMR-Spektren: Bruker

WM 300 und Bruker WP 80 (Heterokern-NMR), JEOL PMX 60 (¹H-NMR). — IR-Spektren: Perkin-Elmer 357 (in CH₂Cl₂). — UV-Spektren: Perkin-Elmer Lambda 5. — MS: Varian MAT 311.

Zur Abschätzung des p*K_s*-Wertes von **6** wurde eine 2 · 10⁻³ M wäßrige Lösung von **7** bei 25 °C mit 30proz. HBF₄ bis zum Erreichen des Absorptionsmaximums bei 203.7 nm (**7**: 205.9 nm, **6**: 201.6 nm) versetzt und der hier vorliegende pH-Wert potentiometrisch mit 7.2 bestimmt.

Röntgenstrukturanalyse von 10³⁸⁾: Ein Kristall der ungefähren Größe 0.58 · 0.49 · 0.08 mm wurde in einer Glaskapillare eingeschmolzen und bei 293 K auf einem Nicolet-R3-Vierkeisdiffraktometer mit Mo-K_α-Strahlung und Graphitmonochromator vermessen. Die Zelldimensionen ergaben sich durch Verfeinerung aus den Diffraktometerwinkeln von 50 Reflexen (20° ≤ 2Θ ≤ 25°); *a* = 816.8(1), *b* = 2258.1(4), *c* = 816.9(2) pm, α = γ = 90°, β = 118.91(1)°, *V* = 1.3189(4) · 10⁹ pm³, *Z* = 4, μ = 1.11 mm⁻¹, *D_x* = 1.29 g cm⁻³, monoklin, Raumgruppe *P*2₁/*c*, ω-scan Datensammlung von 2321 gemittelten Intensitäten (2Θ_{max} = 40°), davon 2098 beobachtet [*F_o* ≥ 4σ(*F_o*)]. Strukturlösung mit Direkten Methoden und Strukturverfeinerung von 202 Parametern mit SHELXTL-Programmen³⁹⁾. Die Wasserstoffatom-Lagen wurden als starre Gruppen in die Verfeinerung einbezogen (C—H 96 pm, H—C—H 109.5° bzw. C—C—H 126.7°, isotrope *U*-Werte für jede Gruppe getrennt berechnet). *R* = 0.047, *R_w* = 0.053, *w*⁻¹ = [σ²(*F_o*) + 0.00778 · *F_o*²], maximale Restelektronendichte 0.61 e/pm³ · 10⁶.

(*Cyclopentadienyl*)(2,3,4,5-tetramethylpyrrol)eisen(II)-tetrafluoroborat (**6**): Eine Lösung von 0.25 g (2 mmol) Tetramethylpyrrol (**5**) in 20 ml Dichlormethan wird mit 0.79 g (2.0 mmol) **4** versetzt. Nach 10 min. Rühren bei Raumtemp. wird die Reaktionslösung in 50 ml Ether filtriert. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert und im Hochvak. getrocknet. Ausb. nach Umkristallisation aus Dichlormethan/Ether 0.54 g **6** (81%). Gelber Feststoff. — NMR-Daten siehe Tab. 1.

C₁₃H₁₈BF₄FeN (330.9) Ber. C 47.18 H 5.48 Fe 16.88
Gef. C 46.33 H 5.32 Fe 16.79

(*Cyclopentadienyl*)(2,3,4,5-tetramethylpyrrol)eisen(II) (**7**): 0.66 g (2.0 mmol) **6** in 20 ml Dichlormethan werden bei -60 °C mit 1.25 ml (2.0 mmol) Methylolithium in Ether versetzt. Die Reaktionslösung wird nach Aufwärmen auf Raumtemp. filtriert und zur Trockne eingeengt. Ausb. nach Umkristallisation aus Ether/*n*-Pentan 0.40 g **7** (82%). Orangefarbener Feststoff. — NMR-Daten siehe Tab. 1. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 243 (M⁺, 47), 228 (M⁺ - Me, 11), 178 (M⁺ - Cp, 34), 122 (C₄Me₄N⁺, 61), 121 (M⁺ - C₄Me₄N, 100), 107 (C₄Me₃N⁺, 47).

C₁₃H₁₇FeN (243.1) Ber. C 64.22 N 7.05 Fe 22.97
Gef. C 64.09 H 6.88 Fe 22.88

(*Cyclopentadienyl*)(pentamethylpyrrol)eisen(II)-iodid (**8**): Eine Lösung von 0.49 g (2.0 mmol) **7** in 10 ml Ether wird mit 0.43 g (3.0 mmol) Methyljodid versetzt. Nach 10 min. Rühren bei Raumtemp. wird der ausgefallene Niederschlag abfiltriert und im Hochvak. getrocknet. Ausb. nach Umkristallisation aus Dichlormethan/Ether 0.55 g **8** (72%). Orange-gelber Feststoff. — NMR-Daten siehe Tab. 1.

C₁₄H₂₀FeIN (385.1) Ber. C 43.66 H 5.25 Fe 14.50
Gef. C 43.12 H 5.18 Fe 14.90

(1-Acetyl-2,3,4,5-tetramethylpyrrol)(*cyclopentadienyl*)eisen(II)-chlorid (**9**): Eine Lösung von 0.49 g (2.0 mmol) **7** in 20 ml Dichlormethan wird mit 0.14 ml (2 mmol) Acetylchlorid versetzt und 10 min bei Raumtemp. gerührt. Der nach Filtrieren der Reaktionslösung in 50 ml Ether resultierende Niederschlag wird abfiltriert und im Hochvak. getrocknet. Ausb. nach Umkristallisation aus

Dichlormethan/Ether 0.49 g **9** (76%). Gelber Feststoff. — NMR-Daten siehe Tab. 1. — IR (CH₂Cl₂): ν(C=O) 1784 cm⁻¹.

C₁₅H₂₀ClFeNO (321.6) Ber. C 56.02 H 6.27 Fe 17.36
Gef. C 55.60 H 6.03 Fe 17.57

(*Cyclopentadienyl*)[trihydro(2,3,4,5-tetramethylpyrrol)]borato/eisen(II) (**10**): In eine Lösung von 0.49 g (2.0 mmol) **7** in 20 ml Benzol/20 ml Ether wird ca. 20 min Diboran geleitet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand in 20 ml Benzol aufgenommen, die Lösung filtriert und zur Trockne eingeengt. Ausb. nach Umkristallisation aus Dichlormethan/Pentan 0.47 g **10** (91%). Rotgelber Feststoff. — ¹¹B-NMR (C₆D₆): δ = -19.82 (q, ¹J = 97.7 Hz). Weitere NMR-Daten siehe Tab. 1. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 257 (M⁺, 12), 243 (M⁺ - BH₃, 100), 228 (M⁺ - BH₃, Me, 5), 178 (M⁺ - BH₃, Cp, 9), 122 (C₄Me₄N⁺, 19), 121 (M⁺ - BH₃, C₄Me₄N, 19).

C₁₃H₂₀BF_eN (257.0) Ber. C 60.77 H 7.84 Fe 21.73
Gef. C 60.85 H 7.77 Fe 21.82

(*Cyclopentadienyl*)[2,3,4,5-tetramethyl-1-(tetracarbonyl)eisen]-pyrrol/eisen(II) (**11**): Eine Lösung von 0.49 g (2.0 mmol) **7** in 40 ml Tetrahydrofuran wird mit 0.73 g (2.0 mmol) Fe₂(CO)₉ versetzt und 16 h bei Raumtemp. gerührt. Der nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. verbliebene Rückstand wird mehrfach mit *n*-Pentan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. nach Umkristallisation aus Dichormethan/*n*-Pentan 0.57 g **11** (70%). Dunkelroter Feststoff. — NMR-Daten siehe Tab. 1. — IR (CH₂Cl₂): ν(CO) 1995, 1969 cm⁻¹.

C₁₇H₁₇Fe₂NO₄ (411.0) Ber. C 49.68 H 4.17 Fe 27.17
Gef. C 49.62 H 4.05 Fe 27.00

CAS-Registry-Nummern

4: 110096-19-0 / **5**: 1003-90-3 / **6**: 121125-36-8 / **7**: 121125-37-9 / **8**: 121125-38-0 / **9**: 121125-39-1 / **10**: 121125-40-4 / **11**: 121141-77-3

¹⁾ IV. Mitteilung: N. Kuhn, E.-M. Horn, R. Boese, N. Augart, *Angew. Chem.* **101** (1989) 354; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 342.

²⁾ R. B. King, M. B. Bisnette, *Inorg. Chem.* **3** (1964) 796.

³⁾ K. K. Joshi, P. L. Pauson, A. R. Qazi, W. H. Stubbs, *J. Organomet. Chem.* **1** (1964) 471.

⁴⁾ A. Efraty, N. Jubran, A. Goldman, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 868.

⁵⁾ N. Kuhn, E.-M. Horn, E. Zauder, D. Bläser, R. Boese, *Angew. Chem.* **100** (1988) 572; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 579.

⁶⁾ K. Oefele, E. Dotzauer, *J. Organomet. Chem.* **30** (1971) 211.

⁷⁾ G. Huttner, O. S. Mills, *Chem. Ber.* **105** (1972) 301.

⁸⁾ Synthese analog zur Darstellung von Pentamethylpyrrol: H. Hart, A. Teuerstein, *Synthesis* **1979**, 693.

⁹⁾ N. Kuhn, E.-M. Horn, E. Zauder, *Inorg. Chim. Acta* **149** (1988) 163.

¹⁰⁾ N. Kuhn, H. Schumann, M. Winter, E. Zauder, *Chem. Ber.* **121** (1988) 111.

¹¹⁾ ¹³C-NMR-Daten von **5** in C₆D₆: δ = 113.33 (C-3,4), 119.96 (C-2,5); E.-M. Horn, persönliche Mitteilung.

¹²⁾ Zur Ausbildung von Wasserstoff-Brücken bei Pyrrolen vgl. A. Gossauer, *Die Chemie der Pyrrole*, Springer, Berlin 1974.

¹³⁾ Die Ausbildung von Wasserstoff-Brücken ist im Falle von (C₄Me₄N)₂Fe · 2 C₄Me₄NH durch Kristallstrukturanalyse gesichert: N. Kuhn, E.-M. Horn, R. Boese, N. Augart, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1433; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1368.

¹⁴⁾ Zur Problematik der NH-Streckschwingung in Pyrrolen vgl. M. Fuson, M. Josien, R. L. Powell, E. Utterback, *J. Chem. Phys.* **20** (1952) 145; M. Josien, N. Fuson, *ibid.* **22** (1954) 1169.

¹⁵⁾ Die Koordinationsverschiebung der NH-Streckschwingung von Pyrrol zu kleineren Wellenzahlen in (C₄H₄NH)Cr(CO)₃ wird mit ca. 100 cm⁻¹ angegeben⁶⁾.

¹⁶⁾ R. J. Abraham, R. D. Lapper, K. M. Smith, J. F. Unsworth, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1974**, 1004.

¹⁷⁾ Zur Bildung von Ferrocen bei der Aufnahme des Massenspektrums von Azaferrocen vgl. F. Seel, V. Sperber, *J. Organomet. Chem.* **14** (1968) 405.

- ¹⁸⁾ C. Elschenbroich, J. Koch, J. Kroker, M. Wünsch, W. Massa, G. Baum, G. Stork, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1983.
- ¹⁹⁾ Vgl. hierzu E. F. V. Scriven in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry* (A. R. Katritzky, C. W. Rees, Eds.), Vol. 2, Pergamon Press, Oxford 1984.
- ²⁰⁾ Für Pyrrol wurden als pK_s -Werte 17.5 bzw. 23.05 angegeben: G. Yagil, *Tetrahedron* **23** (1967) 2855; F. G. Bordwell, G. E. Drucker, H. E. Fried, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 632.
- ²¹⁾ P. Linda, A. Stener, A. Cipiciani, G. Savelli, *J. Heterocycl. Chem.* **20** (1983) 247; A. Cipiciani, G. Savelli, C. A. Bunton, *ibid.* **21** (1984) 975.
- ²²⁾ F. Mathey, *J. Organomet. Chem.* **139** (1977) 77.
- ²³⁾ Vgl. hierzu J. Reedijk in *Comprehensive Coordination Chemistry* (G. Wilkinson, Ed.), Vol. 2, Pergamon Press, Oxford 1987.
- ²⁴⁾ Komplexe des Liganden $(C_4H_4N)Mn(CO)_3$ sind mehrfach beschrieben worden: N. Y. Pyshnograeva, V. N. Sekina, V. G. Andrianov, Yu. T. Struchkov, D. N. Kursanov, *J. Organomet. Chem.* **128** (1977) 381; **157** (1978) 431; **186** (1980) 331.
- ²⁵⁾ J. Fischer, A. Mitschler, L. Ricard, F. Mathey, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 2522.
- ²⁶⁾ G. Fachinetti, G. Fochi, T. Funaioli, P. F. Zanatti, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 89.
- ²⁷⁾ F. A. Cotton, J. M. Troup, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 3438.
- ²⁸⁾ J. V. Paukstelis, Moon-geu Kim, *J. Org. Chem.* **39** (1974) 1503.
- ²⁹⁾ H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **107** (1974) 3070.
- ³⁰⁾ D. B. Beach, S. P. Smit, W. L. Jolly, *Organometallics* **3** (1984) 556.
- ³¹⁾ E. M. Arnett, E. J. Mitchell, T. S. S. R. Murty, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 3875.
- ³²⁾ E. F. Mooney, M. A. Quaseem, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **30** (1968) 1439.
- ³³⁾ P. Seiler, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **35** (1979) 1068, 2020.
- ³⁴⁾ R. Boese, N. Augart, unveröffentlichte Ergebnisse.
- ³⁵⁾ D. P. Freyberg, J. L. Robbins, K. N. Raymond, J. C. Smart, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 892.
- ³⁶⁾ Vgl. hierzu die Kristallstruktur von Ruthenocen: P. Seiler, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **36** (1980) 2946.
- ³⁷⁾ C. Krüger, B. L. Barnett, D. Brauer in *The Organic Chemistry of Iron* (E. A. Koerner von Gustorf, F.-W. Grevels, I. Fischer, Eds.), Vol. 1, S. 1, Academic Press, New York 1978.
- ³⁸⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53954, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- ³⁹⁾ G. M. Sheldrick, SHELXTL-Plus, ein komplettes Programmsystem zum Lösen, Verfeinern und Darstellen von Kristallstrukturen aus Beugungsdaten, Rev. 3.4. 1988.

[104/89]