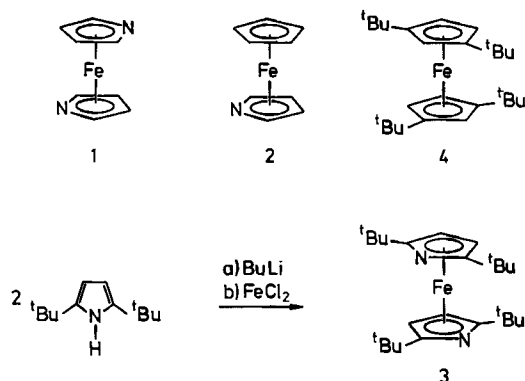


Heterocyclen als Liganden, X¹⁾**2,2',5,5'-Tetra-*tert*-butyl-1,1'-diazaferrrocen – Stabilisierung der Diheterometalocen-Struktur durch sterische Abschirmung**Norbert Kuhn^{a*}, Kai Jendral^a, Roland Boese^b und Dieter Bläser^bFachbereich 6 (Chemie) der Universität-Gesamthochschule Duisburg^a,
Lotharstr. 1, D-4100 Duisburg 1Institut für Anorganische Chemie der Universität-Gesamthochschule Essen^b,
Universitätsstr. 3–5, D-4300 Essen 1

Eingegangen am 7. August 1990

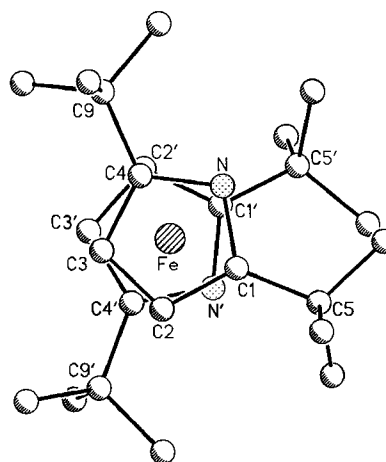
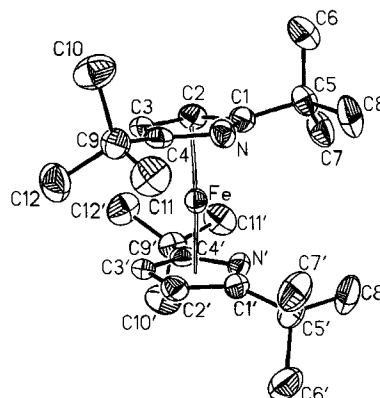
Key Words: Diazaferrocene derivative / Iron complex**Heterocycles as Ligands, X¹⁾. – 2,2',5,5'-Tetra-*tert*-butyl-1,1'-diazaferrrocene – Stabilization of the Diheterometalocene Structure by Steric Shielding**Stable 2,2',5,5'-tetra-*tert*-butyl-1,1'-diazaferrrocene (**3**) is obtained by the reaction of the corresponding lithiopyrrole with FeCl₂. The X-ray analysis reveals a distorted sandwich struc-ture influenced by repulsive interactions presumably both between the nitrogen atoms and the bulky *tert*-butyl substituents.

1,1'-Diazaferrocen (**1**) und seine Methyl-Derivate waren bislang in freier Form unbekannt und nur durch Koordination an Lewis-acide Zentren als Addukt zugänglich²⁾. Im Gegensatz zu Derivaten von Diheterometalocenen der schweren Vb-Elemente (C₄H₄E)₂Fe (E = P³⁾, As⁴⁾, Sb⁵⁾) sowie zu (C₃H₃N)₂Cr⁶⁾ führt die Gegenüberstellung der ringständigen Heteroatome in **1** zu einer inakzeptablen Belastung der Sandwich-Struktur⁷⁾.



Anders als in Azaferrocen⁸⁾ (**2**) ist die Verwendung permethylierter Azacyclopentadienyl-Liganden zur Stabilisierung der Diazaferrocen-Struktur **1** nicht hinreichend⁹⁾. Hingegen verhindert die sterische Abschirmung der Stickstoff-Atome durch die benachbarten *tert*-Butyl-Gruppen in dem durch Umsetzung von FeCl₂ mit lithiiertem 2,5-Di-*tert*-butylpyrrol¹⁰⁾ leicht zugänglichen 2,2',5,5'-Tetra-*tert*-butyl-1,1'-diazaferrrocen (**3**) sowohl die η⁵-η¹-Umlagerung des Azacyclopentadienyl-Liganden in der Koordinationssphäre des Eisens wie auch den nucleophilen Angriff des ringständigen Stickstoff-Atoms auf das Koordinationszentrum eines Nachbarmoleküls¹¹⁾.

Die Kristallstrukturanalyse belegt die Diazaferrocen-Struktur von **3** im festen Zustand (Abb. 1, Tab. 1 und 2). Die Aufsicht zeigt gegenüber der bezüglich der Alkyl-Substituenten günstigen Anordnung der Ringliganden eine deutliche Aufweitung des Torsionswin-

Abb. 1. Zwei Ansichten der Struktur von **3** im Kristall (ohne Wasserstoff-Atome)

kels $N\text{-pyr}_{\text{zentrum}}\text{-pyr}'_{\text{zentrum}}\text{-N}'$ von 72 auf 88.5°; dies entspricht der für Diphosphaferrocen¹²⁾ rechnerisch als Energieminimum ermittelten Anordnung. Angesichts der signifikanten Abweichung röntgenographisch bestimmter Diheterometalocen-Strukturen^{3b,4b)} von dieser Geometrie sowie deutlicher Parallelen zur Struktur von **3** sowohl in der Tieftemperatur-Struktur des Ferrocens selbst¹³⁾ wie auch des Tetra-*tert*-butylferrocens¹⁴⁾ (**4**) ist die Bedeutung der Bindungsverhältnisse für die Ausbildung der vorliegenden Konformation von **3** jedoch ungewiß. Dies gilt sinngemäß auch für die gegenüber formal verwandten Strukturen²⁾ markante Aufweitung des Abstandes $\text{Fe}\text{-pyr}_{\text{zentrum}}$ auf 168.3 pm sowie für die Verkippung

Tab. 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope atomare Temperaturfaktoren ($\times 10^{-1}$) [pm^2]; U_{eq} berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors; die Bezifferung erfolgt gemäß Abb. 1

	x	y	z	U_{eq}
Fe	0	5000	1106(1)	29(1)
N	2146(5)	4407(5)	1360(1)	34(1)
C(1)	1889(6)	5981(6)	1418(2)	34(2)
C(2)	1638(7)	6702(7)	1016(2)	36(2)
C(3)	1785(6)	5534(6)	710(2)	32(2)
C(4)	2101(6)	4146(7)	925(2)	34(2)
C(5)	2137(6)	6758(6)	1839(2)	38(2)
C(6)	3689(7)	7618(8)	1816(2)	63(2)
C(7)	852(8)	7936(7)	1915(2)	60(2)
C(8)	2203(8)	5592(8)	2199(2)	62(2)
C(9)	2583(6)	2602(6)	739(2)	41(2)
C(10)	4318(7)	2731(7)	637(2)	61(2)
C(11)	2375(8)	1283(6)	1058(2)	56(2)
C(12)	1696(8)	2220(8)	334(2)	62(2)

Tab. 2. Bindungsabstände [pm] und ausgewählte Winkel [°]

Fe-N	208.7 (4)	Fe-C(1)	208.9 (5)
Fe-C(2)	206.3 (6)	Fe-C(3)	203.9 (5)
Fe-C(4)	204.3 (5)	Fe-NA	208.7 (4)
Fe-C(1A)	208.9 (5)	Fe-C(2A)	206.3 (6)
Fe-C(3A)	203.9 (5)	Fe-C(4A)	204.3 (5)
N-C(1)	139.2 (7)	N-C(4)	139.1 (7)
C(1)-C(2)	143.1 (8)	C(1)-C(5)	150.4 (7)
C(2)-C(3)	140.3 (8)	C(3)-C(4)	140.7 (8)
C(4)-C(9)	151.7 (8)	C(5)-C(6)	153.7 (8)
C(5)-C(7)	152.7 (8)	C(5)-C(8)	151.9 (8)
C(9)-C(10)	154.0 (8)	C(9)-C(11)	153.1 (8)
C(9)-C(12)	152.8 (8)		
N-C(1)-C(2)	109.5(5)	C(1)-N-C(4)	106.5(4)
N-C(1)-C(5)	122.1(5)	C(2)-C(1)-C(5)	127.6(5)
C(1)-C(2)-C(3)	106.4(5)	C(2)-C(3)-C(4)	107.4(5)
N-C(4)-C(3)	110.1(5)	C(3)-C(4)-C(9)	128.2(5)
C(1)-C(5)-C(6)	107.5(4)	C(1)-C(5)-C(7)	109.5(4)
C(6)-C(5)-C(7)	108.7(5)	C(1)-C(5)-C(8)	111.6(4)
C(6)-C(5)-C(8)	108.9(5)	C(7)-C(5)-C(8)	110.7(5)
C(4)-C(9)-C(10)	106.6(5)	C(4)-C(9)-C(11)	111.8(4)
C(10)-C(9)-C(11)	107.8(5)	C(4)-C(9)-C(12)	112.1(5)
C(10)-C(9)-C(12)	109.2(5)	C(11)-C(9)-C(12)	109.3(5)
Pyr _{zent} -Fe-Pyr' _{zent}	175.5	Pyr _{zent} -C(1)-C(5)	170.8
Pyr _{zent} -C(4)-C(9)	171.8		

der Ringebenen gegenüber paralleler Anordnung unter Annäherung von C(3) und C(3') um 7.7°; die bezüglich der Wasserstoff-Atomlagen rechnerisch optimierte Geometrie von **3** liefert hier Abstände zwischen Wasserstoff-Atomen der an C(1) bzw. C(1') gebundenen *tert*-Butyl-Gruppen im deutlich repulsiven Bereich (<200 pm).

In Lösung zeigt das ¹³C-NMR-Spektrum im Bereich der ringständigen C-Atome für **3** ($\delta = 116.8$ und 66.1) gegenüber 2,5-Di-*tert*-butylpyrrol ($\delta = 139.7$ und 101.5) die für π -Koordination charakteristische Hochfeldverschiebung. Die niedrige Energiebarriere zur Rotation der Ringliganden um die Achse $\text{pyr}_{\text{zentrum}}\text{-Fe}$ führt in Lösung zu einer raschen Racemisierung des im festen Zustand chiralen Diazaferrocens (das Molekül liegt auf einer kristallographischen C_2 -Achse), jedoch kann, wie bei **4**¹⁵⁾ und anderen sterisch überfrachteten Ferrocenen¹⁶⁾, der dynamische Prozeß durch Abkühlen im Sinne der NMR-Zeitskala hinreichend verlangsamt werden. Über Einzelheiten zur DNMR-Spektroskopie sowie Rechnungen zur Konformationsanalyse wird an anderer Stelle ausführlich berichtet.

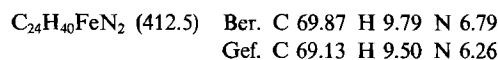
Die Existenz des Diazaferrocens **3** zeigt, daß die Abschirmung des Stickstoff-Atoms durch sterisch anspruchsvolle Substituenten in *ortho*-Position die π -Koordination des Azacyclopentadienyl-Liganden wirkungsvoll zu stabilisieren vermag. Dies eröffnet interessante Perspektiven im Bereich der Haupt- und Nebengruppenelemente.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Prof. Dr. P. Sartori für seine freundliche Unterstützung.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden in gereinigten Lösungsmitteln unter Argon durchgeführt. — NMR: Jeol PMX 60 SI (¹H-NMR) und Bruker WM 300 (¹³C-NMR). — MS: Varian MAT 311.

2,2',5,5'-Tetra-*tert*-butyl-1,1'-diazferrocen (**3**): 0.322 g (1.74 mmol) 2,5-Di-*tert*-butyl-1-lithiopyrrol (hergestellt durch stöchiometrische Umsetzung von 2,5-Di-*tert*-butylpyrrol¹⁰⁾ und *n*-Butyllithium in *n*-Hexan) und 0.112 g (0.87 mmol) FeCl₂ werden in 10 ml Toluol suspendiert und tropfenweise mit 1 ml THF versetzt. Nach 1 h bei Raumtemp. wird die Reaktionslösung filtriert. Der nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum verbliebene Rückstand wird in 5 ml Toluol aufgenommen und erneut filtriert. Das Filtrat wird zur Trockne eingedunstet und aus *n*-Pentan umkristallisiert; Ausb. 0.200 g (56%) weinrote Kristalle, Schmp. 112°C. — ¹H-NMR (60 MHz, [D₆]Benzol, TMS int.): $\delta = 4.20$ (s, 4H, 3-,4-H), 1.38 (s, 36H, CH₃). — ¹³C-NMR (75.43 MHz, [D₆]Benzol, TMS int.): $\delta = 116.8$ (C-2,-5), 66.1 (C-3,-4), 32.0 (quat. C), 31.2 (CH₃). — MS (70 eV): m/z (%) = 412 (100) [M^+], 397 (38) [$M^+ - CH_3$], 234 (7) [$M^+ - C_{12}H_{21}N$], 219 (58) [$M^+ - C_{12}H_{21}N - CH_3$] und weitere Bruchstücke.



Röntgenstrukturanalyse von **3**¹⁷⁾: Nicolet-R3m/V-Vierkreisdiffraktometer; Mo-K α -Strahlung, Graphitmonochromator; Kristalldimensionen 0.22 \times 0.18 \times 0.12 mm; Meßtemperatur 300 K; tetragonal, $P4_2/c$; Zelldimensionen $a = b = 865.1(2)$, $c = 3155.0(11)$ pm; $V = 2.3609(11) \times 10^9$ pm³; $Z = 4$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.160$ g cm⁻³; $\mu = 6.5$ cm⁻¹; ω -Scan-Datensammlung von 1955 unabhängigen Intensitäten ($3^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$), davon 1310 [$F_o \geq 4\sigma(F)$] beobachtet. Strukturlösung mit Direkten Methoden und Verfeinerung mit SHELXTL-Plus (1983); 137 Parameter; alle Nichtwasserstoff-Atome anisotrop, alle Methyl-Wasserstoff-Atome isotrop als starre Gruppen (C-H 96 pm, C-C-H bzw. H-C-H 109.5) mit grup-

penweise gleichen Temperaturfaktoren verfeinert; $R = 0.0416$; $R_w = 0.0435$, $w^{-1} = [\sigma^2(F_o) + 0.00181 \cdot F_o^2]$; maximale Restelektronendichte $0.425 \times 10^6 \text{ e/pm}^3$, 98 pm von Fe.

CAS Registry-Nummern

3: 129731-19-7 / FeCl_2 : 7758-94-3 / 2,5-Di-*tert*-butylpyrrol: 3760-56-3

- ¹⁾ IX. Mitteilung: N. Kuhn, G. Henkel, J. Kreuzberg, *Angew. Chem.* **102** (1990) 1179; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 1143.
- ²⁾ N. Kuhn, E.-M. Horn, R. Boese, N. Augart, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1433; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** 1368; N. Kuhn, E.-M. Horn, R. Boese, N. Augart, *Angew. Chem.* **101** (1989) 354; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 342; N. Kuhn, E.-M. Horn, R. Boese, D. Bläser, *Chem. Ber.* **122** (1989) 2275.
- ³⁾ ^{3a)} G. de Lauzon, F. Mathey, M. Simalty, *J. Organomet. Chem.* **156** (1978) C33. — ^{3b)} G. de Lauzon, B. Deschamps, J. Fischer, F. Mathey, A. Mitschler, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 994. — ^{3c)} R. M. G. Roberts, J. Silver, A. S. Wells, *Inorg. Chim. Acta* **119** (1986) 1.
- ⁴⁾ ^{4a)} G. Thiollet, F. Mathey, R. Poilblanc, *Inorg. Chim. Acta* **32** (1979) L67. — ^{4b)} L. Chiche, J. Galy, G. Thiollet, F. Mathey, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **36** (1980) 1344. — ^{4c)} A. J. Ashe III, S. Mahmoud, C. Elschenbroich, M. Wünsch, *Angew. Chem.* **99** (1987) 249; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 229.
- ⁵⁾ A. J. Ashe III, T. R. Diephouse, *J. Organomet. Chem.* **202** (1980) C95.
- ⁶⁾ C. Elschenbroich, J. Koch, J. Kroker, M. Wünsch, W. Massa, G. Baum, G. Stork, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1983.
- ⁷⁾ Vgl. hierzu: F. Seel, V. Sperber, *J. Organomet. Chem.* **14** (1968) 405.
- ⁸⁾ N. Kuhn, M. Schulten, E. Zauder, N. Augart, R. Boese, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1891.
- ⁹⁾ $(\text{C}_4\text{Me}_4\text{N})_2\text{Fe}$ liegt in Lösung dimer mit η^1 -koordinierten Pyrrolyl-Liganden vor; das Mößbauer-Spektrum zeigt im festen Zustand ein temperaturabhängiges Gleichgewicht aus drei Komponenten: N. Kuhn, E.-M. Lampe, G. Henkel, E. Althaus, unveröffentlichte Ergebnisse.
- ¹⁰⁾ R. Ramaaseul, A. Rassat, *Chem. Commun.* **1965**, 453.
- ¹¹⁾ Diese Reaktionswege werden für die Zersetzung von Azaferrrocen diskutiert; vgl. hierzu: A. Efraty, N. Jubran, A. Goldman, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 868.
- ¹²⁾ N. M. Kostic, R. F. Fenske, *Organometallics* **2** (1983) 1008.
- ¹³⁾ P. Seiler, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **35** (1979) 1068; *ibid.* **35** (1979) 2020.
- ¹⁴⁾ Z. L. Kaluski, A. I. Gusev, A. E. Kalinin, Y. T. Struchkov, *Zh. Strukt. Khim.* **13** (1972) 950.
- ¹⁵⁾ W. D. Luke, A. Streitwieser, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 3241.
- ¹⁶⁾ H. Sitzmann, *J. Organomet. Chem.* **354** (1988) 203; J. Okuda, E. Herdtweck, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1899.
- ¹⁷⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320173, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[265/90]