

Übersichtsartikel · Review Article

Heterobimetallische Komplexe mit 2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-Liganden

Klaus Jacob

Merseburg, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Anorganische Chemie

Frank T. Edelmann

Magdeburg, Otto-von-Guericke-Universität, Chemisches Institut

Eingegangen am 25. März bzw. 26. Mai 1998

Herrn Professor Heinrich Nöth zum 70. Geburtstag gewidmet

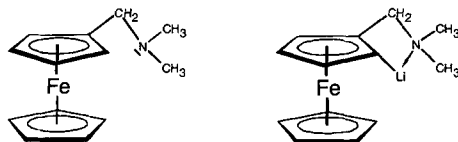
Heterobimetallic Complexes Containing 2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl Ligands

Abstract. The chemistry of heterobimetallic complexes containing the 2-(dimethylaminomethyl)ferrocenyl ligand is reviewed, including main group element, transition metal, and

f-element derivatives. An overview on synthetic methods and molecular structures is given.

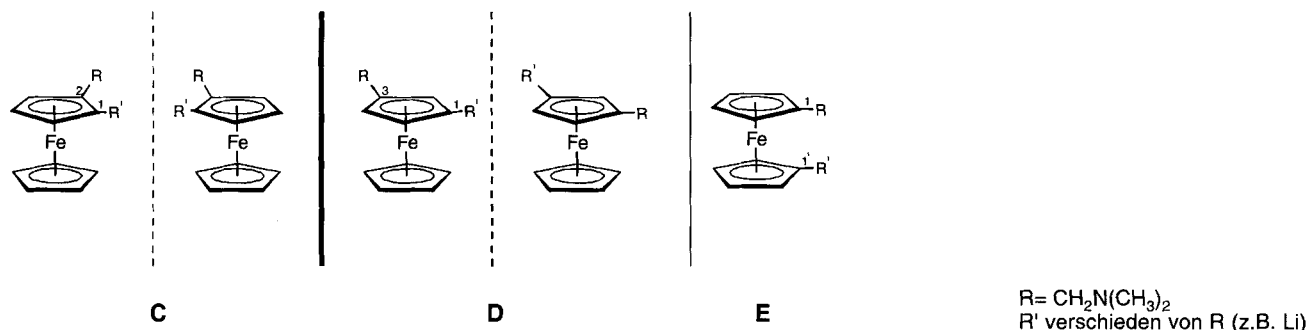
1 Einleitung

Mit der Synthese des Ferrocens im Jahre 1951 [1, 2] und dessen Strukturaufklärung [3, 4] wurde ein bedeutendes neues Kapitel der Organometallchemie eröffnet. Die thermische Stabilität des Ferrocens und seine Eignung für elektrophile Substitutionsreaktionen führten zu einer Vielfalt neuartiger Metallocenderivate [5], unter denen heterobimetallische Ferrocen-Verbindungen wegen möglicher intervalenter Elektronentransfers speziell interessieren [6]. Als besonders geeignet für die Synthese solcher Heterobimetallkomplexe erwies sich das durch Aminomethylierung [7] (Mannich-Reaktion) von Ferrocen leicht zugängliche Dimethylaminomethylferrocen (= FcNH, **A**), das durch Lithiierung mittels *n*-C₄H₉Li in das feste, orangefarbene, sehr luft- und feuchtigkeitsempfindliche [2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-Lithium (= FcNLi, **B**) überführbar ist [8].

(FcNH, **A**)(FcNLi, **B**)

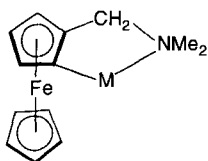
Im Verlauf dieser Reaktion bewirkt die Einführung des zweiten, von der Dimethylaminomethyl-Gruppe (R) verschiedenen Substituenten R' (hier Li) die Bildung von Stellungsisomeren (**C, D, E**) [9]. In manchen Fällen lassen sich **C** und **D** mittels geeigneter Methoden in ihre optischen Antipoden auftrennen. Dieser Spezialfall der Molekülasymmetrie wird als Ferrocenasymmetrie [9] bezeichnet, wobei die Enantiomerie infolge planarer Chiralität auftritt. Durch den steuernden Einfluß der CH₂NMe₂-Gruppe wird jedoch **C** mit sehr hoher Selektivität gebildet, und man erhält 98% des Racemats, das üblicherweise als 2,1-Verbindung bezeichnet wird, obwohl es sich bei FcNLi (**B**) eigentlich um eine 1:1 Mischung der 1,2- bzw. 2,1-Enantiomere handelt. Eine Trennung dieser Mischung ist jedoch infolge gleicher skalarer Eigenschaften nur mit erheblichem Aufwand möglich und für synthetische Arbeiten von untergeordnetem Interesse. Beachtet werden muß dieser Sachverhalt aber bei Umsetzungen von **B** mit chiralen Metallkomplexen, da es dann zur Bildung von Diastereomeren mit unterschiedlichen Eigenschaften kommt.

Das [2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-Lithium (= FcNLi, **B** bzw. **C**) vermag nun in gleicher Weise wie übliche monometallische Organolithiumverbindungen RLi (R = CH₃, C₆H₅, Me₃SiCH₂ etc.) gegenüber was-



serfreien Metallhalogeniden bzw. -komplexen als Organylgruppenüberträger (Organilyierungsmittel) zu wirken und den Zugang zu heterobimetallischen 2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenylderivaten von Haupt- und Nebengruppenelementen zu ermöglichen.

Da die zu beobachtende kinetische Labilität von Übergangsmetall-Kohlenstoff- σ -Bindungen oft auf β -Hydrideliminierungsreaktionen zurückzuführen ist, sollte sich das Dimethylaminomethylferrocenyl-System auch günstig auf die Stabilisierung solcher heterometallischer Organübergangsmetallkomplexe auswirken. Diese stabilisierende Wirkung der Organylgruppe FcN beruht einerseits auf der verringerten Neigung σ -gebundener Cyclopentadienylringe zur β -Hydrideliminierung, andererseits auf dem relativ großen Raumbedarf des Liganden (Abschirmeffekt) und letztlich auf der potentiellen Fähigkeit zur Chelatbildung, wobei freie Koordinationsstellen bzw. vakante Orbitale des Zentralatoms unter Ausbildung von $\text{M} \leftarrow \text{N}$ -Wechselwirkungen besetzt werden können:

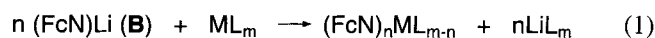


Mit der Entwicklung der Methodik zur Strukturaufklärung erhöhte sich die Anzahl der Publikationen über heterometallische metallorganische Koordinationsverbindungen so rasch, daß derartige FcN-Metallkomplexe als neuer Zweig der Organometallchemie betrachtet werden können [10]. Mit dem vorliegenden zusammenfassenden Artikel soll ein Überblick über homo- und heteroleptische heterobimetallische 2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-derivate von Haupt- und Nebengruppenelementen sowie den f -Elementen gegeben werden.

2 2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-Derivate von Hauptgruppenelementen

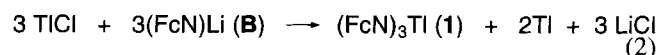
Außer dem [2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-Lithium (FcNLi) sind analoge heterobimetallische Ver-

bindungen der schwereren Alkalimetalle bisher ebenso unbekannt, wie beispielsweise homoleptische oder heteroleptische „Grignardanaloga“ der Formeln $(\text{FcN})_2\text{Mg}$ bzw. $(\text{FcN})\text{MgCl}$. Solche FcN-Verbindungen leiten sich dagegen vom Bor, Silicium und Thallium sowie von den Chalkogenen Schwefel, Selen und Tellur ab. Sie sind in der Regel durch Reaktionen von FcNLi (**B**) mit wasserfreien Metallchloriden bzw. -komplexen gemäß nachstehender allgemeiner Gl. (1) darstellbar.



2.1 Homoleptische Hauptgruppenelementverbindungen des Typs $(\text{FcN})_n\text{M}$

Mit dem Tris[2-(dimethylaminomethyl)ferrocenyl]thallium $(\text{FcN})_3\text{Tl}$ (**1**) konnte die bisher einzige homoleptische heterobimetallische Organometallverbindung eines schwereren Hauptgruppenmetalls synthetisiert und strukturell aufgeklärt werden, die, wie Gl. (2) verdeutlicht, als Folge einer Disproportionierungsreaktion entsteht [11]. Die ursprünglich anvisierte Thallium(I)-Verbindung FcNTl konnte dagegen bei dieser Reaktion nicht nachgewiesen werden.



Die am rotgelben, kristallinen **1** ausgeführte Kristallstrukturanalyse zeigt, daß **1** ein „gemischter“ thalliumorganischer Chelatkomplex ist, in dem zwei FcN-Reste η^1 -gebunden am Thalliumatom vorliegen und der dritte FcN-Ligand als $(\eta^2\text{-C,N})$ -Chelat am Zentralatom fixiert ist (Abb. 1). Mössbauer-Untersuchungen zeigen einen intervalenten Elektronentransfer auf.

Als weitere Organometallverbindung wurde das aus FcNLi und Triethylzinnchlorid in Form einer gelbbraunen Flüssigkeit erhältliche $(\text{FcN})\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (**2**) beschrieben, ohne daß dessen endgültige Strukturaufklärung gelang. Aus der Kopplungskonstanten $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}_{\text{Et}})$ konnte jedoch der elektronische Einfluß der FcN-Gruppe abgeschätzt werden [12].

Mit Schwefel, Selen und Tellur reagiert FcNLi unter Insertion dieser Chalkogene in die Li-C- σ -Bindung und

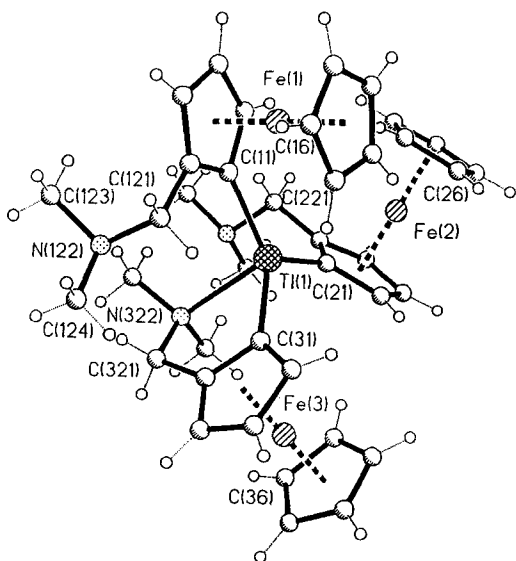


Abb. 1 Molekülstruktur von $(\text{FcN})_3\text{Tl}$ (**1**) im Kristall

Bildung der entsprechenden Lithiumchalkogenide der Formel $\text{Li}[(\text{FcCH}_2\text{NMe}_2)\text{E}]$ [$\text{E} = \text{S}$ (**3**), Se (**4**), Te (**5**)], deren Anionen ihrerseits chelatbildende Eigenschaften aufweisen [13]. Durch Umkristallisieren von **5** aus Dimethoxyethan wurden rotbraune Einkristalle der Zusammensetzung $(\text{DME})\text{Li}(\text{FcCH}_2\text{NMe}_2)\text{Te}$ (**6**) erhalten, die einer Kristallstrukturuntersuchung zugänglich waren (Abb. 2) [13b].

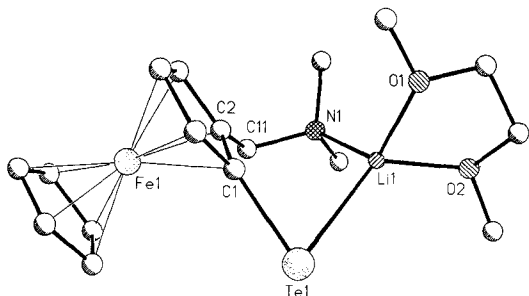
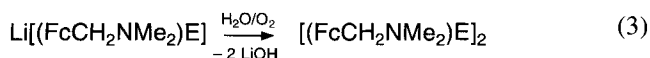


Abb. 2 Molekülstruktur von $(\text{DME})\text{Li}(\text{FcCH}_2\text{NMe}_2)\text{Te}$ (**6**) im Kristall

Die Li-Te-Einheit in **6** wird intramolekular durch Chelatbildung stabilisiert. Der sechsgliedrige Chelatring liegt in einer leicht verzerrten Bootkonformation vor, wobei Te1 , C1 , C2 und C11 annähernd in einer Ebene liegen. Mit $74.2(1)^\circ$ ist der Winkel am Tellur auffallend klein. Oxidation der Lithiumchalkogenolate **3–5** mit Luftsauerstoff führt nach Gleichung (3) zu den entsprechenden Dichalkogeniden [13a]:



$\text{E} = \text{S}$ (**7**), Se (**8**), Te (**9**)

Am Beispiel des Diselenids **8** wurden die neuen Ferrocenderivate auch röntgenographisch charakterisiert.

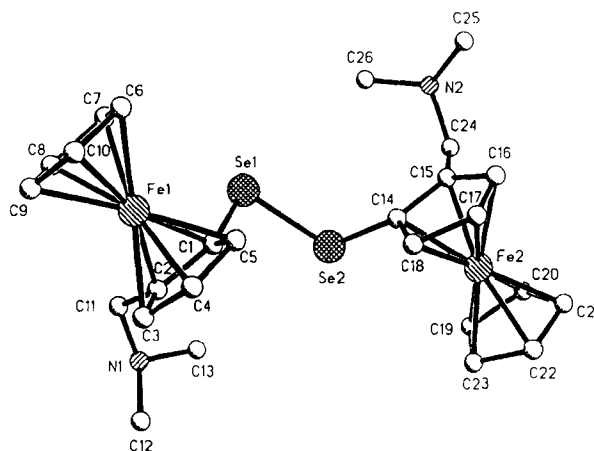
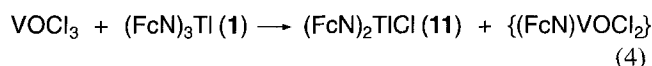


Abb. 3 Molekülstruktur von $[(\text{FcCH}_2\text{NMe}_2)\text{Se}]_2$ (**8**) im Kristall

2.2 Heteroleptische Hauptgruppenelementkomplexe des Typs $(\text{FcN})_{n-m}\text{ML}_m$

Das orangefarbene, kristalline $(\text{FcN})\text{B}(\text{OH})_2$ (**10**), das aus FcNLi und $\text{Tri}(n\text{-butyl})\text{borat}$ erhalten werden kann, ist der erste Vertreter für ein FcN -Derivat eines „Grenzmetalls“. Obwohl keine Kristallstruktur vorliegt, wird eine tetraedrische Koordination des Boratoms angenommen [14].

Als typische Verbindung eines schwereren Metalls der Gruppe 13 ist das $(\text{FcN})_2\text{TlCl}$ (**11**) bekannt, das, wie Gl. (4) veranschaulicht, bei Reaktionen von **1** mit Vanadium(IV)- bzw. Vanadium(V)chloriden, beispielsweise VOCl_3 , gebildet wird.



Beim gelbbraunen, kristallinen **11** handelt es sich um einen thalliumorganischen Chelatkomplex mit zwei $(\eta^2\text{-C,N})$ -gebundenen FcN -Resten (Abb. 4). Mössbauer-spektroskopisch ist ein intervalenter Ladungstransfer nachweisbar [15].

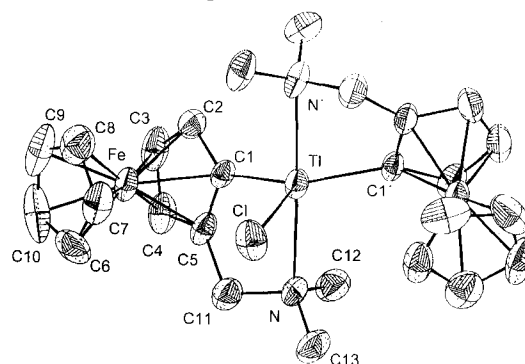
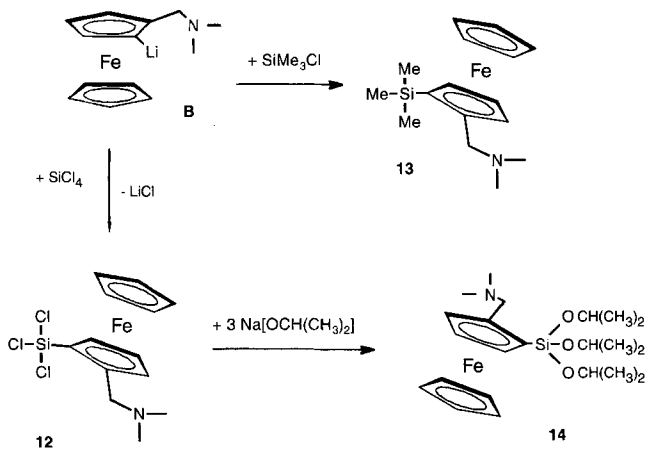
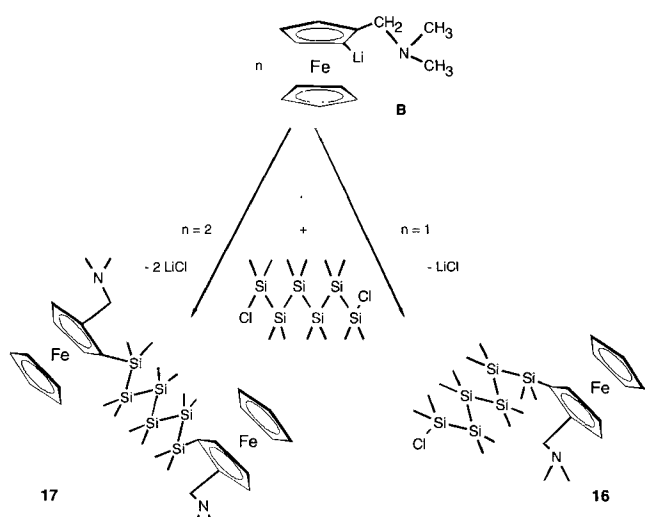


Abb. 4 Molekülstruktur von $(\text{FcN})_2\text{TlCl}$ (**11**) im Kristall

Vom Silicium als einem Vertreter der Gruppe 14 leiten sich dagegen die Verbindungen $(\text{FcN})\text{SiCl}_3$ (**12**), $(\text{FcN})\text{SiMe}_3$ (**13**), $(\text{FcN})\text{Si}(\text{OiC}_3\text{H}_7)_3$ (**14**) und dessen Hydrochlorid $(\text{FcN})\text{Si}(\text{OiC}_3\text{H}_7)_3 \cdot \text{HCl}$ (**15**) sowie die Hexasilane $(\text{FcN})(\text{SiMe}_2)_6\text{Cl}$ (**16**) und $(\text{FcN})(\text{SiMe}_2)_6$ (**17**) ab. Die Bildung von **12**, **13** und **14** wird durch Schema 1 verdeutlicht, während diejenige von **16** bzw. **17** im Reaktionsschema 2 aufgezeigt wird.



Schema 1 Synthese der Silicium-FcN-Verbindungen **12–14**



Schema 2 Reaktionen von FcNLi (**B**) mit 1,6-Dichlor-dodecamethylhexasilan

Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **12** spricht, wie Abb. 5 veranschaulicht, für das Auftreten einer schwachen $\text{Si} \cdots \text{N}$ -Wechselwirkung, da die Bindungslänge $\text{N}(1) - \text{Si}(1)$ mit 268 pm kürzer als die Summe der van der Waals-Radien (360 pm) ist. Dagegen sind in **15** intramolekulare Wechselwirkungen des Typs $[\text{N}(1) - \text{H}(1) \cdots \text{Cl}(1)]$ aufzufinden (Abb. 6) [16]. Im gelben, kristallinen $(\text{FcN})_2\text{SiCl}_2$ (**18**) kann auf Grund der

$\text{Si} - \text{N}$ -Abstände eine $\text{Si} \cdots \text{N}$ -Wechselwirkung ausgeschlossen werden (Abb. 7) [17]. Die Verbindung **18** wurde durch Reaktion von SiCl_4 mit zwei Äquivalenten FcNLi synthetisiert.

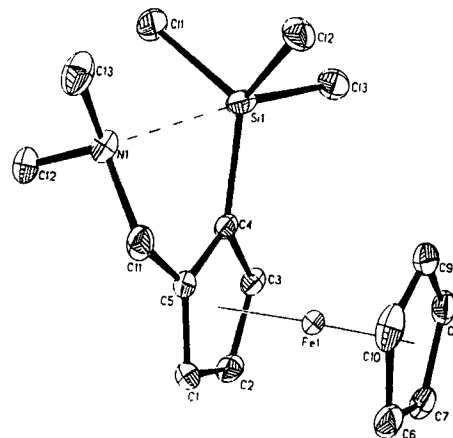


Abb. 5 Molekülstruktur von $(\text{FcN})\text{SiCl}_3$ (**12**) im Kristall

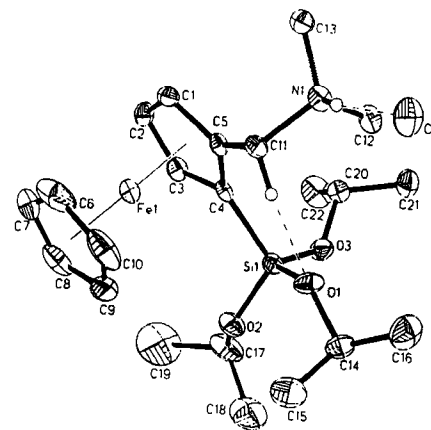


Abb. 6 Molekülstruktur von $(\text{FcN})\text{Si}(\text{OiC}_3\text{H}_7)_3 \cdot \text{HCl}$ (**15**) im Kristall

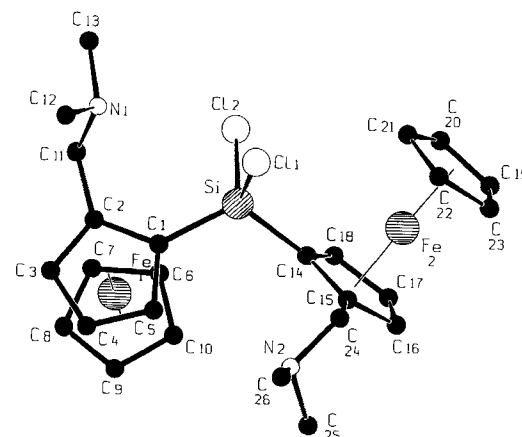


Abb. 7 Molekülstruktur von $(\text{FcN})_2\text{SiCl}_2$ (**18**) im Kristall

3 2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-Derivate von Nebengruppenmetallen

Die Möglichkeit der kinetischen Stabilisierung von Metall-Kohlenstoff- σ -Bindungen durch den FcN-Rest führt zu einer beträchtlichen Anzahl heterobimetallischer Organometallkomplexe von Nebengruppenelementen. Aus ^1H -, ^{13}C -NMR- sowie UV-VIS-spektroskopischen Daten wird bei der Mehrzahl dieser Organometallverbindungen auf das Vorliegen von $\text{M} \leftarrow \text{N}$ -Wechselwirkungen durch die am jeweiligen Metallatom fixierte FcN-Gruppe geschlossen. In einigen Fällen konnten Einkristall-Röntgenkristallstrukturanalysen zur direkten Beweisführung ausgeführt werden.

Generell sind diese heterobimetallischen FcN-Komplexe durch folgende prinzipielle Synthesemethoden erhältlich:

I. Reaktionen wasserfreier Metallhalogenide, Metallacetylacetonato-Komplexe, Metallocenchloride oder Carbonylmetallate mit FcNLi (**B**), wobei der Organylgruppenüberträger **B** aufgrund seiner stark polaren $\text{Li}-\text{C}$ - σ -Bindung allerdings auch reduzierend wirken kann [18] und somit nur in wenigen Fällen die Darstellung von FcN-Derivaten mit Übergangsmetallen in hohen Oxidationsstufen möglich macht.

II. Metallierungsreaktionen von FcNH (**A**) bei dessen Umsetzungen mit Chlorometallaten bzw. Alkylmetallcarbonylen.

Im Gegensatz zu den homoleptischen 2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-Derivaten von Nebengruppenmetallen $(\text{FcN})_n\text{M}$ leitet sich die Mehrzahl der bekannten heterobimetallischen FcN-Komplexe vom heteroleptischen Verbindungstyp $(\text{FcN})_n\text{ML}_{m-n}$ ab, wobei auch Metallocenabkömmlinge hier eingeordnet werden sollen.

3.1 Homoleptische Übergangsmetallkomplexe des Typs $(\text{FcN})_n\text{M}$

Die bisher beschriebenen homoleptischen Heterobimetallkomplexe der Formeln $(\text{FcN})_3\text{V}$ (**19**) [19], $(\text{FcN})_2\text{Cr}$ (**20**) [20], $(\text{FcN})_2\text{Mn}$ (**21**) [21], $(\text{FcN})_3\text{Fe}$ (**22**) [21], $(\text{FcN})_2\text{Co}$ (**23**) [21], $(\text{FcN})_2\text{M}$ ($\text{M} = \text{Zn}$ (**24**), Cd (**25**), Hg (**26**) [22]), $(\text{FcN})_2\text{Pt}$ (**27**) [23] sowie $[\text{FcNM}]_4$ ($\text{M} = \text{Cu}$ (**28**) [24], Ag (**29**) [25]) und $[\text{FcNAu}]_2$ (**30**) [23] wurden ausschließlich durch Reaktionen der jeweiligen wasserfreien Metallhalogenide bzw. ihrer Tetrahydrofuran- oder Phosphan-Komplexe mit FcNLi (**B**) (Methode 3.1.) erhalten. In gleicher Weise entsteht $[(\text{FcCH}_2\text{NMe}_2)\text{Te}]_2\text{Hg}$ (**31**) als quecksilberorganischer Chelatkomplex durch Umsetzung von HgCl_2 mit zwei Äquivalenten **6** [13b].

Während bei **19**–**26** NMR- und UV-VIS-spektroskopische Untersuchungen indirekt auf das Vorliegen eines oder mehrerer chelatgebundener FcN-Liganden am

jeweiligen Metallatom schließen lassen, konnten die Molekülstrukturen von **27**–**30** direkt bestimmt werden. So sind in dem untersuchten Isomer **27**, das in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbca$ mit 8 Molekülen in der Elementarzelle kristallisiert, beide FcN-Gruppen als $(\eta^2-\text{C},\text{N})$ -Chelate in *cis*-Anordnung an das Platinatom gebunden (Abb. 8). Demgegenüber liegen sowohl in **28** (Abb. 9) als auch in **29** (Abb. 10) keine Chelatstrukturen vor. Falls überhaupt, sind nur schwache Wechselwirkungen zwischen den N-Atomen des FcN-Rests und den Cu- bzw. Ag-Atomen kennzeichnend. Im Falle von **30** handelt es sich um eine dimere Organogold(I)-Verbindung, die in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit 4 Molekülen in der Elementarzelle kristallisiert. Dabei koordiniert das N-Atom der FcN-Gruppierung jeweils unter Bildung eines zehngliedrigen Ringsystemes mit einer weiteren FcNAu-Einheit (Abb. 11). Der Au–Au-

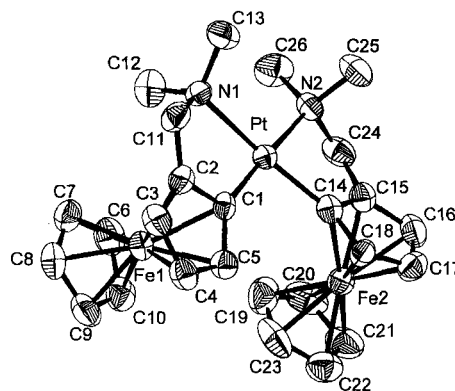


Abb. 8 Molekülstruktur von $(\text{FcN})_2\text{Pt}$ (**27**) im Kristall

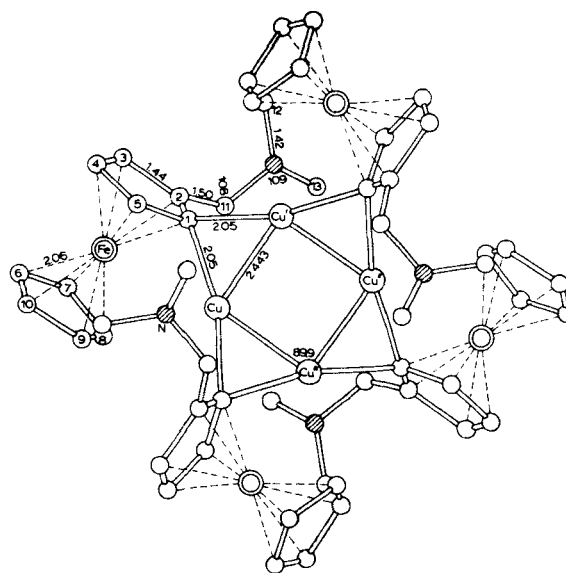


Abb. 9 Molekülstruktur von $[\text{FcNCu}]_4$ (**28**) im Kristall

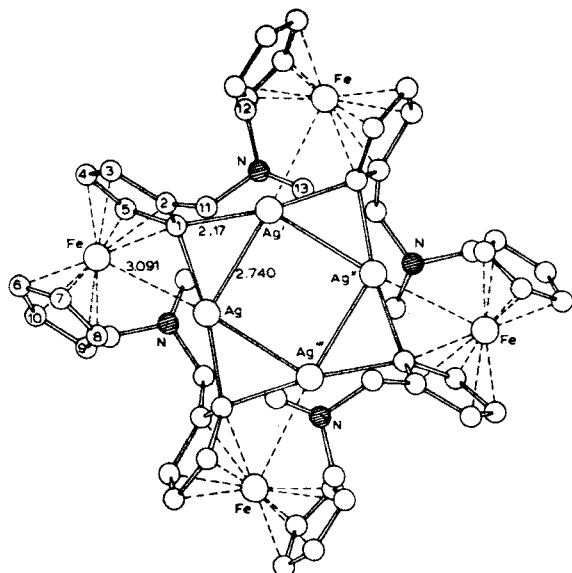


Abb. 10 Molekülstruktur von $[\text{FcNAg}]_4$ (29) im Kristall

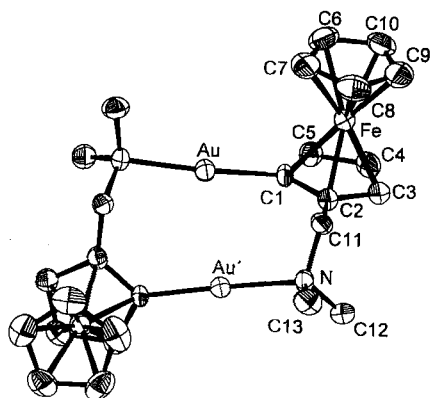


Abb. 11 Molekülstruktur von $[\text{FcNAu}]_2$ (30) im Kristall

Abstand von 312 pm ist für eine bei einwertigen Goldkomplexen zu beobachtende aurophile Wechselwirkung [26] zwischen den d^{10} -konfigurierten Goldatomen typisch.

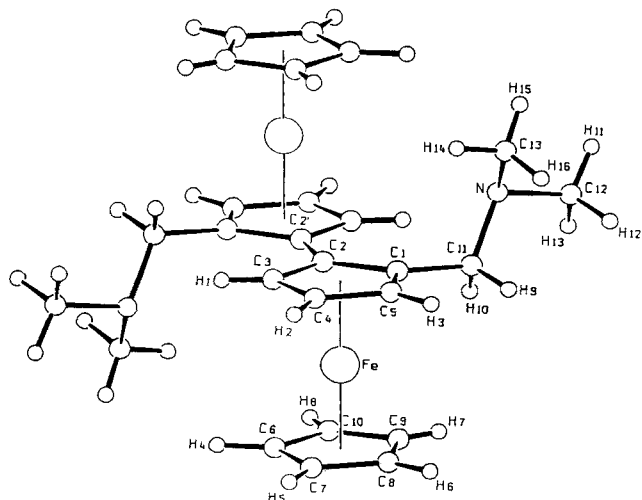
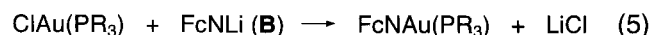


Abb. 12 Molekülstruktur von $(\text{FcN})_2$ (32) im Kristall

Versuche zur Darstellung homoleptischer FcN-Verbindungen des dreiwertigen Goldes und zweiwertigen Nickels bzw. Palladiums, ausgehend von $\text{AuCl}_3(\text{py})$ bzw. $\text{MCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}$) und FcNLi (**B**) (Methode 3.I.), führten nicht zu den gewünschten Heterobimetallkomplexen, sondern unter Ablauf von Redoxprozessen stets zur Bildung von Bis[2-(dimethylaminomethyl)ferrocenyl], $(\text{FcN})_2$ (**32**), dessen Molekülstruktur (Abb. 12) aufgeklärt werden konnte [27].

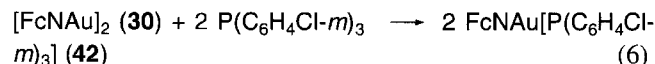
3.1.1 Komplexstabilisierte homoleptische Übergangsmetallkomplexe des Typs $(\text{FcN})_n\text{ML}_m$

Als zusätzliche stabilisierende Donorliganden gegenüber FcN-Metallderivaten können Phosphan- bzw. CO-Moleküle fungieren. So sind durch Umsetzungen von $\text{ClAu}(\text{PR}_3)$ mit FcNLi (**B**) gemäß Gl. (5) phosphan-stabilisierte 2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-Derivate des einwertigen Goldes erhältlich:



$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ (**33**) [28,23], $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-p$ (**34**), $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-m$ (**35**) [23]; $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2-m,p$ (**36**), $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2-m,m$ (**37**), $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-o$ (**38**), $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-m$ (**39**), $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-p$ (**40**), C_2H_5 (**41**) [29]

Im Falle von $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$ erfolgt unter zusätzlicher Eliminierung des $\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Moleküls die Bildung des Dimeren **30** [23], aus dem mit $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}-m)_3$ gemäß Gl. (6) das monomere Phosphanaddukt **42** synthetisierbar ist [29].



Kristallstrukturuntersuchungen an **33** [23] (Abb. 13), **35**, **37** und **42** [29] bestätigen die Abwesenheit von Chelatstrukturen und die ausschließliche σ -Bindung der an das Au-Atom fixierten FcN-Gruppe.

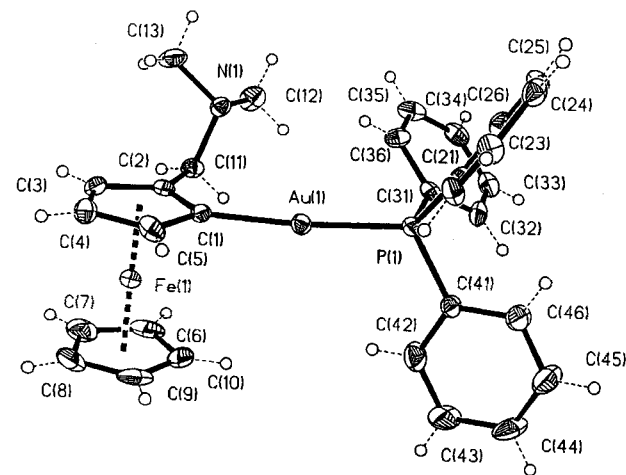
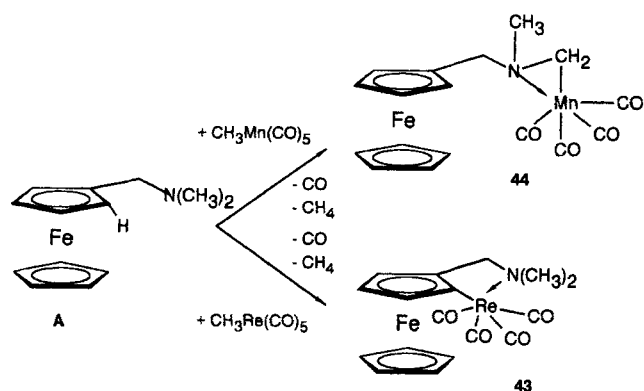


Abb. 13 Molekülstruktur von $\text{FcNAu}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ (**33**) im Kristall

Von besonderem Interesse sind Reaktionen von Dimethylaminomethylferrocen **A** mit Alkylmetallpentacarbonylen des Mangans und Rheniums (Methode 3.II.), die zu unterschiedlichen heterobimetallischen Organometallderivaten führen [20, 30]. So entsteht gemäß Schema 3 bei der Reaktion von **A** mit Pentacarbonyl(methyl)rhenium das [2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl]rheniumtetracarbonyl (**FcN**) $\text{Re}(\text{CO})_4$ (**43**), während bei der Umsetzung mit $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ das [2-(Methylaminomethylenmethyl)ferrocenyl]tetracarbonyl-mangan (**44**) gebildet wird.



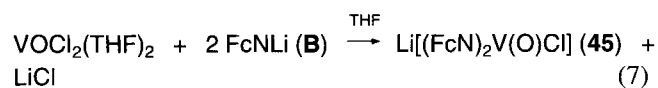
Schema 3 Reaktionen von **FcNH** (**A**) mit $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ und $\text{CH}_3\text{Re}(\text{CO})_5$

3.2 Heteroleptische Übergangsmetallkomplexe der Formel $(\text{FcN})_n\text{ML}_{m-n}$

Heterobimetallkomplexe dieses Typs sind durch Reaktionen wasserfreier Metallchloride, Metallacetylacetonate und Metallocenderivate mit **FcN**Li (**B**) als dem bisher einzigen bekannten Organylgruppenüberträger (Methode 3.I.), in einigen wenigen Fällen aber auch durch Metallierungsreaktionen des **FcNH** (**A**) (Methode 3.II.), darstellbar. Sie zeichnen sich in der Regel durch eine im Vergleich zu den homoleptischen Komplexen höhere thermische Stabilität aus, sind aber oftmals reaktiver gegenüber Luftsauerstoff.

3.2.1 Heteroleptische **FcN**-Derivate des Typs $(\text{FcN})_n\text{MCl}_m$

Die Bildung von Verbindungen des Typs $(\text{FcN})_n\text{MCl}_m$ durch Reaktion der Metallchloride mit **B** ist vorzugsweise bei Metallen der Gruppe 5 des Periodensystems bekannt. So reagiert z.B. $\text{VOCl}_2(\text{THF})_2$ mit **B** gemäß Gl. (7) unter Erhalt der Oxidationsstufe zum anionischen Organovanadium(IV)derivat **45** [19].



Dagegen sind durch Umsetzungen von $\text{VCl}_3(\text{THF})_3$ mit **B** je nach verwendetem Molverhältnis sowohl $(\text{FcN})\text{VCl}_2$ (**46**) [19] als auch $(\text{FcN})_2\text{VCl}$ (**47**) [19, 31, 32] erhältlich, wobei durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse (Abb. 14) an **47** die Chelatbindung der zwei **FcN**-Liganden am Vanadiumatom bewiesen wurde [32].

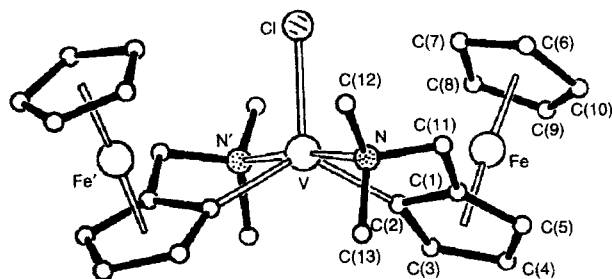
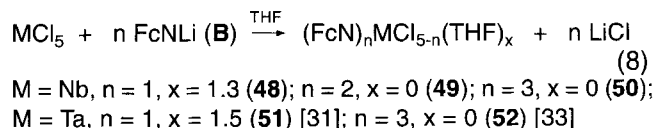


Abb. 14 Molekülstruktur von $(\text{FcN})_2\text{VCl}$ (**47**) im Kristall

Ohne Ablauf von Redoxprozessen verläuft erwartungsgemäß die Umsetzung von MCl_5 ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) mit **B** unter Bildung von Organometallkomplexen der allgemeinen Formel $(\text{FcN})_n\text{MCl}_{5-n}(\text{THF})_x$ [31] gemäß Gl. (8).



Es handelt sich bei **48–52** um kristalline, thermisch stabile, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Verbindungen, von denen sich **50** als pyrophor erweist. Diese Beobachtungen sowie ^1H -NMR- bzw. UV-VIS-Untersuchungen sprechen gegen das Vorliegen von Chelatstrukturen, zumindest im Falle von **49**, **50** und **52**.

Bei Umsetzungen von Wolframoxidtetrachlorid, WOCl_4 , mit **B** erfolgt – ebenfalls ohne Reduktion des sechswertigen Wolframs – die Bildung des diamagnetischen $(\text{FcN})\text{WOCl}_3$ (**53**) mit einer nach den ^1H -NMR- bzw. UV-VIS-spektroskopischen Daten rein σ -gebundenen **FcN**-Gruppe [34].

Mit den Organoplatin(II)-Derivaten $(\text{FcN})\text{PtCl}(\text{L})$ ($\text{L} = \text{PPh}_3$ (**54**) [23], DMSO (**55**) [35]) sind heterobimetallische Vertreter der Nickeltriade bekannt, wobei in **55** nach Ausweis der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse (Abb. 15) die **FcN**-Gruppierung chelatgebunden am Pt-Atom vorliegt [35]. Interessanterweise ist **54** auch durch eine Ummetallierung des Platin(0)-Komplexes $\text{Pt}[\text{PPh}_3]_4$ mit $(\text{FcN})\text{HgCl}$ (**56**) erhältlich, wobei ^1H -, ^{31}P - und ^{195}Pt -NMR-Untersuchungen auch in diesem Falle die chelatgebundene **FcN**-Gruppe belegen [36]. Das als Organylgruppenüberträger für die Synthese von **54** fungierende Quecksilberorganyl **56** ist sowohl durch Um-

setzung von HgCl_2 mit **B** [22, 36], als auch durch Reaktion von $(\text{FcN})\text{B}(\text{OH})_2$ (**10**) mit HgCl_2 [37] darstellbar.

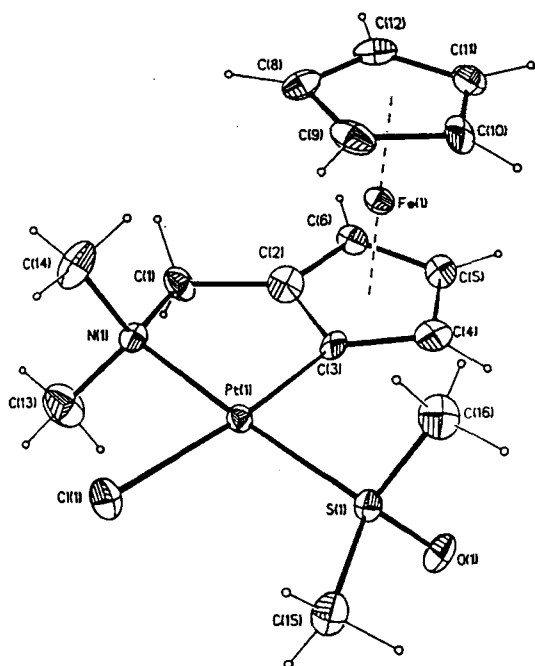
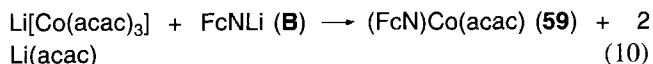
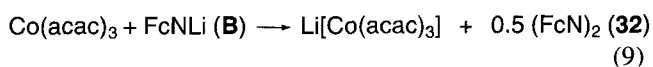


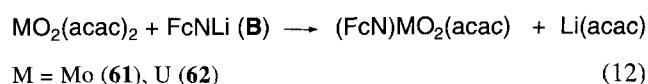
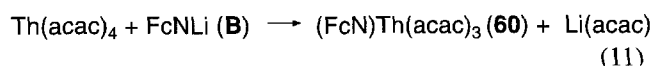
Abb. 15 Molekülstruktur von $(\text{FcN})\text{PtCl}(\text{DMSO})$ (**55**) im Kristall

3.2.2 Heteroleptische FcN-Derivate des Typs $(\text{FcN})_n\text{M}(\text{acac})_m$

Für die Synthese von 2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-Verbindungen mit Metallen in höheren Oxidationsstufen sind Acetylacetonato-Komplexe des vierwertigen Vanadiums, $[\text{VO}(\text{acac})_2]$, dreiwertigen Chroms, $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$ und Cobalts, $[\text{Co}(\text{acac})_3]$, des sechswertigen Molybdäns, $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$, vierwertigen Thoriums, $[\text{Th}(\text{acac})_4]$ bzw. des sechswertigen Urans, $[\text{UO}_2(\text{acac})_2]$, als Ausgangsstoffe geeignet. Als sehr vorteilhaft erweist sich dabei die leichte präparative Zugänglichkeit dieser Komplexe, die monomere Struktur, sowie die gute Löslichkeit in polaren und unpolaren Solventien [38]. Beim entsprechenden partiellen Ligandenaustausch mit dem Organylierungsmittel FcNLi (**B**) sollten am jeweiligen Metallatom verbleibende acac-Liganden durchaus in der Lage sein, entstehende Heterobimetallkomplexe zusätzlich thermisch zu stabilisieren. So reagiert $\text{VO}(\text{acac})_2$ mit **B** zu $(\text{FcN})\text{VO}(\text{acac})$ (**57**) [19], während aus $\text{Cr}(\text{acac})_3$ unabhängig vom Molverhältnis $(\text{FcN})\text{Cr}(\text{acac})_2$ (**58**) [21] entsteht. Komplizierter gestalten sich Umsetzungen von $\text{Co}(\text{acac})_3$ mit **B**. Hier erfolgt zunächst eine Reduktion zu intermediärem $\text{Li}[\text{Co}(\text{acac})_3]$ gemäß Gl. (9) unter gleichzeitiger Bildung von $(\text{FcN})_2$ (**32**). Bei Anwesenheit von überschüssigem **B** wird $\text{Li}[\text{Co}(\text{acac})_3]$ nach Gl. (10) in $(\text{FcN})\text{Co}(\text{acac})$ (**59**) überführt [21].



Unabhängig von der Menge des eingesetzten FcNLi (**B**) erfolgt bei dessen Reaktionen sowohl mit $\text{Th}(\text{acac})_4$ (Gl. 11) als auch mit $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ bzw. $\text{UO}_2(\text{acac})_2$ (Gl. 12) ebenfalls nur die partielle Substitution eines acac-Liganden, wobei die Oxidationsstufen der Übergangsmetalle erhalten bleiben [34].

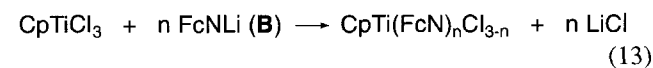


Obwohl von den Derivaten **57–62** keine Einkristall-Röntgenstrukturanalysen vorliegen, scheinen NMR- und UV-VIS-spektroskopische Untersuchungen für das Vorliegen chelatgebundener FcN-Liganden in diesen Heterobimetallkomplexen zu sprechen. Damit sind die Verhältnisse bei der partiellen Substitution dieser Acetylacetonato-Komplexe vergleichbar den Umsetzungen von $\text{Cr}(\text{acac})_3$ bzw. $\text{Co}(\text{acac})_3$ mit Benzylmagnesium- und Benzylaluminiumderivaten, die zu $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cr}(\text{acac})_2$ [39] bzw. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Co}(\text{acac})_2(\text{PPh}_3)_2$ [40] führten.

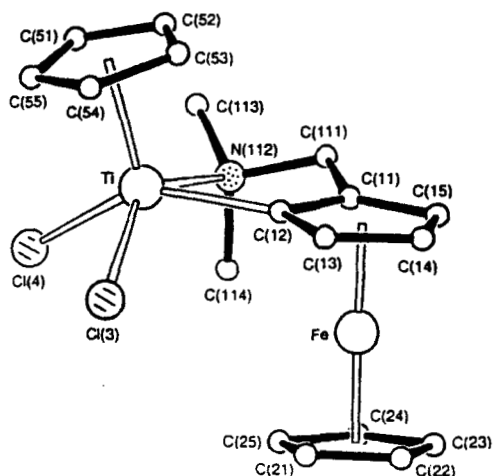
3.2.3 Heteroleptische FcN-Derivate des Metallocentyps $\text{Cp}_n\text{M}(\text{FcN})_m$

Von den Metallocenverbindungen der Formeln CpTiCl_3 , Cp_2MCl_2 ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Hf}$), $\text{Cp}_2\text{Zr}(1\text{-caph})\text{Cl}$ (1-caph = 1-Camphenyl), Cp^*ZrCl_2 und CpTaCl_4 leiten sich ebenso wie von jenen der Typen CpMCl_2 ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Cr}$) oder Cp_2MCl ($\text{M} = \text{Sc}, \text{V}, \text{Cr}$) Heterobimetallkomplexe dieser Übergangsmetalle ab (Methode 3.I.).

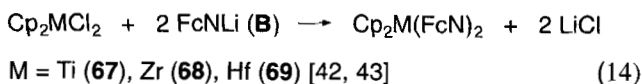
So reagiert Cp_2ScCl mit FcNLi (**B**) zum $\text{Cp}_2\text{Sc}(\text{FcN})$ (**63**), aus dessen $^1\text{H-NMR}$ - und UV-VIS-Spektren auf das Vorliegen der chelatgebundenen FcN-Gruppe geschlossen werden kann [41]. Intensiv untersucht wurden FcN-Derivate mit den Metallen der Gruppe 4. Ausgehend von CpTiCl_3 sind gemäß Gl. (13) durch Reaktion mit **B** alle Cl-Atome stufenweise austauschbar unter Bildung von $\text{CpTi}(\text{FcN})_n\text{Cl}_{3-n}$ [$n = 1$ (**64**), 2 (**65**), 3 (**66**)].



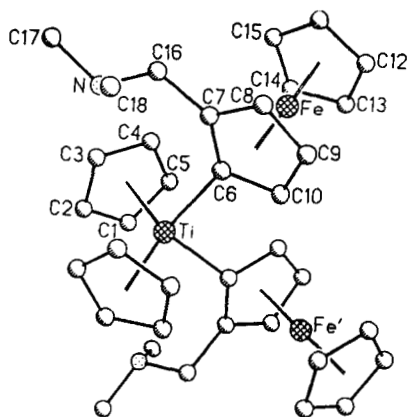
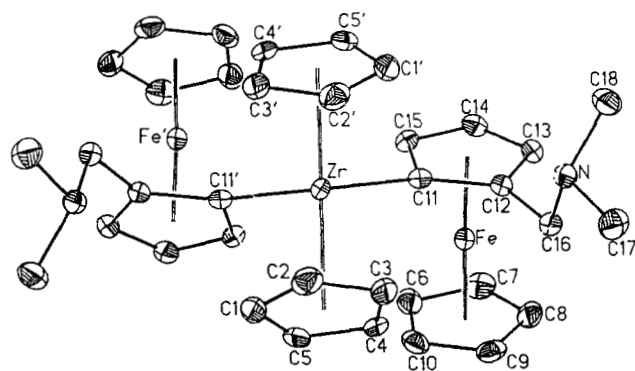
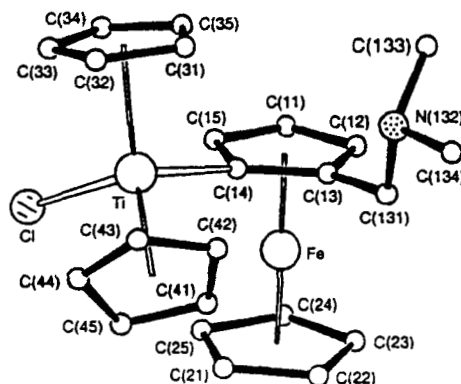
Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse (Abb. 16) von **64** beweist das Vorliegen eines chelatgebundenen FcN-Liganden [32].

Abb. 16 Molekülstruktur von $\text{CpTi}(\text{FcN})\text{Cl}_2$ (**64**) im Kristall

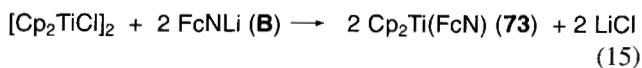
Verbindungen des Typs $\text{Cp}_2\text{M}(\text{FcN})_2$ werden bei Reaktionen von Cp_2MCl_2 mit **B** gemäß Gl. (14) gebildet.



Eine M–C,N-Chelatbildung mit den FcN-Liganden konnte im kristallinen Zustand weder bei **67** (Abb. 17) noch bei **68** (Abb. 18) festgestellt werden [43]. Während Bemühungen zur Synthese von $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{FcN})\text{Cl}$ **69** ergebnislos waren [42], gelang die Darstellung der Verbindung $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{FcN})\text{Cl}$ (**70**), deren Einkristall-Röntgenstrukturanalyse (Abb. 19) einen ausschließlich σ -gebundenen FcN-Rest ausweist und eine $\text{Ti} \leftarrow \text{N}$ -Wechselwirkung ausschließt [32]. Dagegen konnten sowohl $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{FcN})\text{Cl}$ (**71**) als auch die „gemischte“ zirkoniumorganische heterobimetallische Verbindung $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{FcN})\text{R}$ (**72**) ($\text{R} = 1\text{-Camphenyl}$) erhalten und charakterisiert werden [43].

Abb. 17 Molekülstruktur von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{FcN})_2$ (**67**) im KristallAbb. 18 Molekülstruktur von $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{FcN})_2$ (**68**) im KristallAbb. 19 Molekülstruktur von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{FcN})\text{Cl}$ (**70**) im Kristall

Ausgehend von Cp_2TiCl und FcNLi (**B**) erfolgt gemäß Gl. (15) die Synthese der paramagnetischen Organotitan(III)-Verbindung $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{FcN})$ (**73**), wobei nur in Lösung auf eine Chelatbildung geschlossen werden konnte [43].



Andererseits zersetzt sich $\text{CpTi}(\text{FcN})_3$ (**66**) thermisch bei Raumtemperatur unter Eliminierung von FcNH (**A**) zum Organotitan(III)derivat $\text{CpTi}(\text{FcN})\text{R}$ [$\text{R} = \text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_3\text{CH}_2\text{NMeCH}_2\text{-}$] (**74**), in dem durch intramolekulare CH-Aktivierung und Metallierung eines Methylsubstituenten einer tertiären Aminogruppe eines FcN-Liganden, eine 2-(Methylaminomethylenmethyl)ferrocenyl-Einheit entstanden ist. Dieser neuartige Ligand wirkt, wie die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **74** zeigt, als dreizähliger Organylrest (Abb. 20), während die zweite intakte FcN-Gruppierung σ -gebunden am Ti-Atom vorliegt [32]. Offensichtlich sollten damit auch in der Organomanganverbindung **44** gleiche Strukturverhältnisse existieren.

Reaktionen von Cp_2VCl mit FcNLi (**B**) führen zur Bildung von $\text{Cp}_2\text{V}(\text{FcN})$ (**75**) [19,41], während aus CpCrCl_2 bzw. Cp_2CrCl und **B** die Chromorganyle $\text{CpCr}(\text{FcN})_2$ (**76**) bzw. $\text{Cp}_2\text{Cr}(\text{FcN})$ (**77**) entstehen [41].

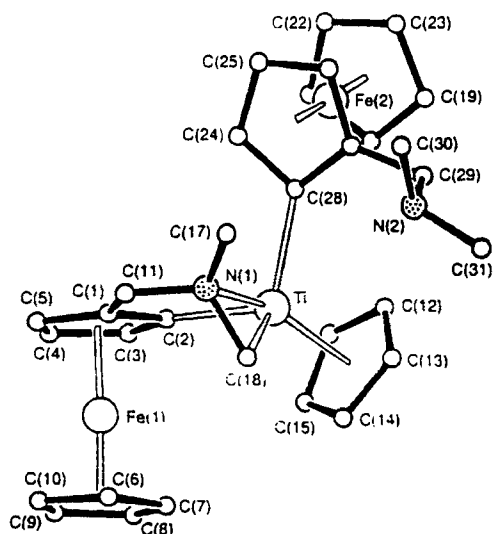
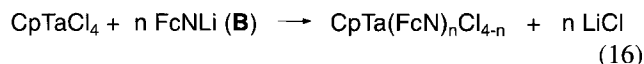


Abb. 20 Molekülstruktur von $\text{CpTi}(\text{FcN})[\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_3\text{CH}_2\text{NMeCH}_2]$ (**74**) im Kristall

Heteroleptische [2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl]tantal-Derivate der Formel $\text{CpTa}(\text{FcN})_n\text{Cl}_{4-n}$ [$n = 1$ (**78**), 3 (**79**)] sind nach Gl. 16 darstellbar [33].



3.2.4 Heteroleptische FcN-Derivate des Typs $(\text{FcN})_n\text{ML}_m$ durch Metallierungsreaktionen

In einigen Fällen gelingt die Metallierung von Dimethylaminomethylferrocen (FcNH , **A**) durch dessen Reaktion mit Chlorometallat-Komplexen (Methode 3.II.). Auf diese Weise sind durch Reaktion von $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ und FcNH (**A**) in Methanol als Solvens die dimeren Organopalladium(II)derivate $[\text{FcNPdX}]_2$ [$X = \text{Cl}$ (**80**), I (**81**), acac (**82**)] sowie davon abgeleitete Komplexe der Zusammensetzung $(\text{FcN})\text{PdCl}(\text{L})$ ($\text{L} = \text{PMe}_3$ (**83**), PPh_3 (**84**), $\text{P}(\text{OMe})_3$ (**85**)) darstellbar, wobei aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren dieser Verbindungen (Aufspaltung der CH_3 -Protonen der NMe_2 -Gruppierung des FcN -Liganden in zwei intensitätsgleiche Dubletts) auf die Chelatbindung der am Pd-Atom fixierten FcN -Gruppe geschlossen wird [44, 45]. Durch eine reine Transmetallierungsreaktion von $(\text{FcN})_2\text{Hg}$ (**26**) mit dem Palladiumkomplex $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ ($\text{dba}: \text{PhCH}=\text{CH}(\text{CO})\text{CH}=\text{CHPh}$, Dibenzylidenacetone) ist außerdem $(\text{FcN})_2\text{Pd}$ (**86**), obwohl zu den homoleptischen Derivaten zählend, als palladiumorganischer bimetallischer Chelatkomplex erhältlich [36].

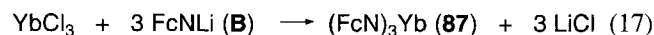
4 2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-Derivate von Lanthanoiden

Eine recht umfangreiche und gut untersuchte Substanz-

klasse bilden Lanthanoidkomplexe mit FcN -Liganden. Wegen ihrer hohen Raumerfüllung eignet sich die 2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-Gruppe gut zur Synthese und Stabilisierung von Seltenerd-Komplexen. Dabei handelt es sich überwiegend um heteroleptische Komplexe mit zusätzlichen Cyclopentadienylliganden oder um "at-Komplexe". Alle bisher beschriebenen Komplexverbindungen dieser Gruppe enthalten die Lanthanoiden in der Oxidationsstufe +3. Verschiedene Versuche zur Synthese von FcN -Komplexen mit Lanthanoiden in den Oxidationsstufen +2 oder +4 scheiterten bisher an unerwünschten Redoxreaktionen. Besonders ausgeprägt ist dieses Verhalten bei Reaktionen von FcNLi mit unterschiedlichen Cer(IV)-Vorstufen, die allesamt unter Reduktion zu Organocer(III)-Komplexen führten.

4.1 Homoleptische Organolanthanoidkomplexe des Typs $(\text{FcN})_n\text{Ln}$

Bislang konnte erst ein Vertreter dieses homoleptischen Komplextyps synthetisiert und charakterisiert werden. Es handelt sich dabei um die Ytterbium(III)-Verbindung $(\text{FcN})_3\text{Yb}$ (**87**), die nach Gl. (17) durch Umsetzung von wasserfreiem Ytterbiumtrichlorid mit drei Äquivalenten FcNLi zugänglich ist [47]:

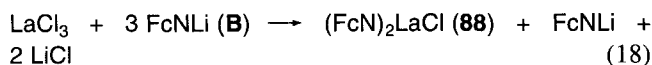


Die Organoytterbiumverbindung **87** wird mit 64% Ausbeute als rotbraunes, kristallines Produkt isoliert. Sie zeigt die typischen physikalischen Eigenschaften aller nachstehend beschriebenen Lanthanoidkomplexe mit FcN -Liganden, d.h. sie ist stark luftempfindlich, aber thermisch sehr stabil. Weitere homoleptische Derivate des Typs $(\text{FcN})_3\text{Ln}$ mit anderen $4f$ -Elementen konnten bisher nicht synthetisiert werden.

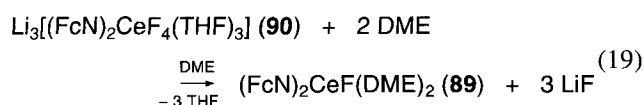
4.2 Heteroleptische Organolanthanoidkomplexe des Typs $(\text{FcN})_2\text{LnX}$ ($X = \text{Halogen}$)

Von besonderem Interesse sind disubstituierte Organolanthanoidkomplexe mit zwei FcN -Liganden, die noch über ein funktionalisierbares Halogenatom verfügen. Sie wären formal vergleichbar den bekannten Lanthanoidmetallocenen des Typs $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{LnCl}(\text{THF})$ [48] und sollten sich ebenso wie diese als Ausgangsmaterialien für Folgereaktionen (z.B. Ersatz des Halogenliganden durch Amido-, Alkoxy- oder Alkylgruppen) eignen. Bisher konnten allerdings nur zwei Vertreter dieses Komplextyps synthetisiert und einwandfrei charakterisiert werden. Es handelt sich dabei um die Verbindungen $(\text{FcN})_2\text{LaCl}$ (**88**) [47] und $(\text{FcN})_2\text{CeF}(\text{DME})_2$ (**89**) [49]. Das Lanthanderivat **88** wurde bei der Umsetzung von wasserfreiem LaCl_3 mit drei Äquivalenten FcNLi erhalten und in Form eines hellbraunen, mikrokristalli-

nes Pulvers isoliert. Bei dieser Reaktion bleibt ein Äquivalent des verwendeten Organylierungsmittels unumgesetzt (Gl. 18) [47].

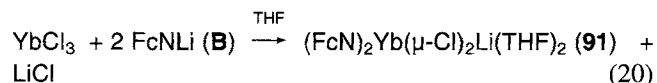


Das Organocerfluorid **89** ist aus dem "at-Komplex" $\text{Li}_3[(\text{FcN})_2\text{CeF}_4(\text{THF})_3]$ (**90**) durch Behandeln mit Dimethoxyethan zugänglich. Dabei wird das komplex gebundene Lithiumfluorid vollständig abgespalten, und es bildet sich der rotbraune, paramagnetische Neutralkomplex **89** in Form des Bis(DME)-Addukts (Gl. 19) [49].



4.3 Anionische "at-Komplexe" der Lanthanoide mit FcN-Liganden

Eine relativ große Gruppe von Organolanthanoidkomplexen stellen die sogenannten "at-Komplexe" dar, die formal aus den oben beschriebenen Neutralkomplexen durch Anlagerung anionischer Liganden gebildet werden. In der ausgeprägten Tendenz zur Bildung von at-Komplexen manifestiert sich das Bestreben der Seltenerdelemente zur Erlangung höherer Koordinationszahlen. Oftmals wird bei der Reaktion entstandenes Lithiumhalogenid angelagert und so fest gebunden, daß eine Abtrennung schwierig oder sogar unmöglich ist. Dies ist beispielsweise der Fall beim strukturell charakterisierten Ytterbiumkomplex $(\text{FcN})_2\text{Yb}(\mu\text{-Cl})_2\text{Li}(\text{THF})_2$ (**91**). Dieser dunkelrote, kristalline Komplex ist gemäß Gl. (20) durch Reaktion von wasserfreiem Ytterbiumtrichlorid mit zwei Äquivalenten FcNLi in THF zugänglich [50].



Kristallines **91** ist äußerst luftempfindlich, aber thermisch sehr stabil. Trotz des koordinierten Lithiumchlorids löst sich die Verbindung gut in Toluol. Bei **91** handelt es sich um das erste strukturell charakterisierte Diorganolanthanoid(III)halogenid mit σ -gebundenen Liganden (Abb. 21). Durch die Anlagerung von Lithiumchlorid erreicht das zentrale Ytterbium die formale Koordinationszahl 6. Mit seinem zentralen viergliedrigen $\text{Yb}(\mu\text{-Cl})_2\text{Li}$ -Ring ist **91** den Metallocen-at-Komplexen des Typs $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ln}(\mu\text{-Cl})_2(\text{L})_2$ ($\text{L} = \text{THF}, \text{Et}_2\text{O}, \frac{1}{2}\text{DME}$) vergleichbar, die von nahezu allen Elementen der Lanthanoidreihe bekannt sind, und wichtige Aus-

gangsmaterialien für katalytisch aktive Organolanthanoidalkyle und -hydride darstellen [48].

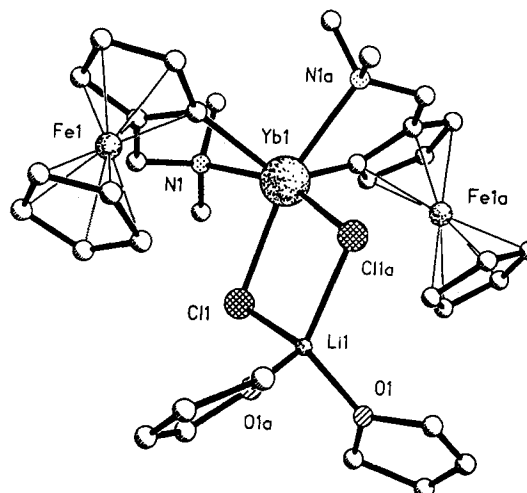


Abb. 21 Molekülstruktur von $(\text{FcN})_2\text{Yb}(\mu\text{-Cl})_2\text{Li}(\text{THF})_2$ (**91**) im Kristall

Auch unter Schutzgasatmosphäre verwittern die klaren, dunkelroten Kristalle von **91** sehr leicht, da neben dem koordinativ gebundenen THF noch zusätzliche THF-Moleküle in die Kristallstruktur eingebaut sind. Abb. 22 zeigt, wie sich die Moleküle von **91** im Kristall stapelförmig anordnen. Zwischen den Stapeln bilden sich Kanäle aus, in die sich Kristall-THF einlagern kann.

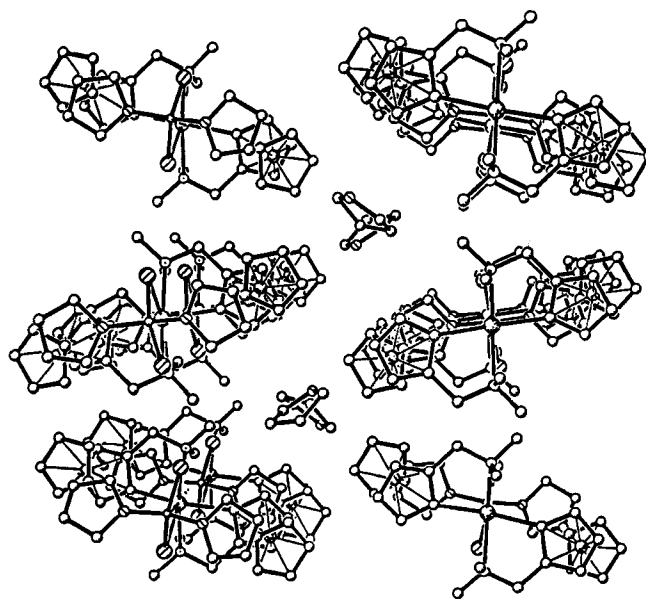
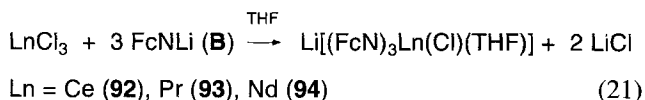


Abb. 22 Kristallstruktur von $(\text{FcN})_2\text{Yb}(\mu\text{-Cl})_2\text{Li}(\text{THF})_2$ (**91**)

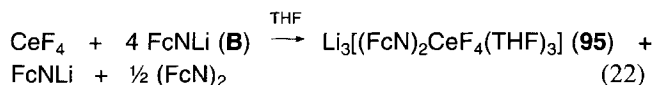
Zur Ausbildung von at-Komplexen kommt es in der Regel auch, wenn wasserfreie Lanthanoidtrichloride mit FcNLi im Molverhältnis 1:3 zur Reaktion gebracht

werden (Gl. 21) [47]. Auch wenn die Produkte bisher nicht strukturell gesichert werden konnten, zeigen die analytischen Daten eindeutig die Anlagerung eines Äquivalents Lithiumchlorid an die homoleptischen Komplexe $(\text{FcN})_3\text{Ln}$.



Die Heterometallkomplexe **92–94** fallen als dunkelbraune, stark luft- und feuchtigkeitsempfindliche, mikrokristalline Feststoffe an. Weder Lithiumchlorid noch THF sind ohne Zersetzung aus dem Komplexverband abtrennbar. Geht man dagegen zum kleineren Ytterbium(3+)-Ion über, so entsteht bei der Reaktion direkt der LiCl-freie, unsolvatisierte Komplex $(\text{FcN})_3\text{Yb}$ (vgl. 4.1.) [47].

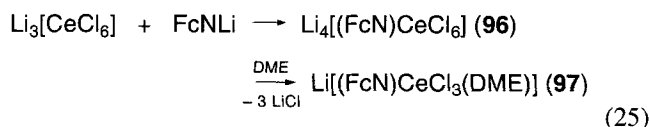
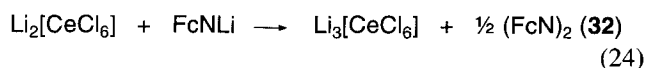
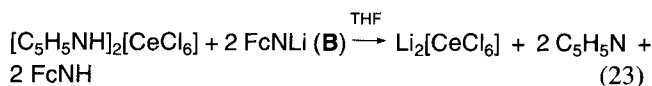
Eine weitere Gruppe von at-Komplexen der Lanthanoide mit FcN-Liganden wurde bei Versuchen zur Synthese von Cer(IV)-Derivaten erhalten [49]. Wie bereits erwähnt, treten bei allen Reaktionen von FcNLi mit anorganischen Cer(IV)-Vorstufen Redoxreaktionen unter Bildung von Reaktionsprodukten mit dreiwertigem Cer auf. Bemerkenswert ist die Reaktion von FcNLi mit Certetrafluorid, das normalerweise aufgrund seiner Schwerlöslichkeit sehr reaktionsträge ist. Mit Hilfe von Ultraschallaktivierung gelingt es dennoch, CeF_4 mit vier Äquivalenten FcNLi in THF zur Reaktion zu bringen (Gl. 22). Dabei bildet sich unter Reduktion des Cers zur dreiwertigen Oxidationsstufe der anionische Fluorokomplex **95**. Als Oxidationsprodukt tritt Bis[2-(dimethylaminomethyl)ferrocenyl], $(\text{FcN})_2$ (**32**), auf, das in Form von orangefelben Kristallen isoliert werden kann.



Drei Äquivalente LiF sind komplexer Bestandteil des at-Komplexes **95** und lassen sich durch Extrahieren mit THF nicht daraus entfernen. Dies gelingt jedoch durch Verwendung von DME als Extraktionsmittel, wobei der LiF-freie Neutralkomplex $(\text{FcN})_2\text{CeF}(\text{DME})_2$ (**89**) entsteht (vgl. 4.2.) [49]. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß mit der Reaktion nach Gl. (22) erstmals die Synthese einer Organocerverbindung ausgehend vom CeF_4 gelungen ist.

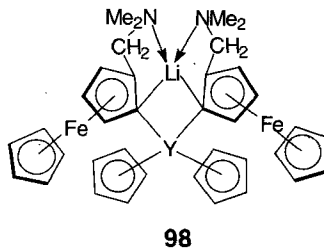
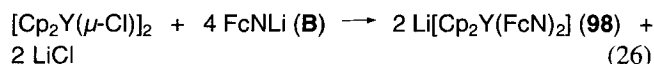
Redoxprozesse bestimmen auch den Verlauf der Reaktion von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}]_2[\text{CeCl}_6]$ mit FcNLi. Dieses Pyridiniumsalz stellt ein gut handhabbares Derivat des äußerst instabilen Certetrachlorids dar. Umsetzungen mit FcNLi liefern je nach Molverhältnis der Reaktanden unterschiedliche Produkte. Mit zwei bzw. drei Äquivalenten FcNLi entstehen zunächst die rein anorganischen

Halogenokomplexe $\text{Li}_2[\text{CeCl}_6]$ (gelb) bzw. $\text{Li}_3[\text{CeCl}_6]$ (braun, paramagnetisch). Die Reaktion mit einem weiteren Äquivalent FcNLi liefert dann den anionischen Organometallkomplex $\text{Li}_4[(\text{FcN})\text{CeCl}_6]$ (**96**) [49]. Hieraus läßt sich ein Teil des komplex gebundenen Lithiumchlorids durch Extraktion mit DME abtrennen, wobei der at-Komplex $\text{Li}[(\text{FcN})\text{CeCl}_3(\text{DME})]$ (**97**) entsteht. Der mehrstufige Reaktionsverlauf wird durch die Gleichungen (23)–(25) veranschaulicht.



Über eine vergleichbare Redoxreaktion wurde auch im Falle der Umsetzung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}]_2[\text{CeCl}_6]$ mit LiC_5Me_5 berichtet. Hierbei entsteht ein Organocer(III)komplex der Zusammensetzung $\text{Li}[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{CeCl}_3(\text{py})_2]$ [51]. FcNLi wirkt auch gegenüber $\text{Ce}(\text{acac})_4$ lediglich als Reaktionsmittel. Bei Reaktionen in unterschiedlichen Molverhältnissen bildete sich stets nur gelbbraunes, paramagnetisches $\text{Li}[\text{Ce}(\text{acac})_4]$ und das Oxidationsprodukt $(\text{FcN})_2$ (**32**) [49].

Ein besonders interessanter at-Komplex des Yttriums mit zusätzlichen Cyclopentadienyl-Liganden wurde nach Gl. (26) durch Umsetzung von dimerem $[\text{Cp}_2\text{Y}(\mu\text{-Cl})_2]$ mit vier Äquivalenten FcNLi erhalten [52]:



Die in Form orangefarbener Kristalle isolierte Verbindung **98** fällt lösungsmittelfrei an, obwohl bei der Herstellung THF als koordinierendes Lösungsmittel verwendet wird. Der Grund hierfür liegt in der ungewöhnlichen Molekülstruktur der Verbindung, die röntgenographisch aufgeklärt werden konnte (Abb. 23) [52]. Demnach ist **98** ein heterotrimetallischer Komplex der Zusammensetzung $\text{Li}[\text{Cp}_2\text{Y}(\text{FcN})_2]$, in dem das zentra-

le Yttriumatom *pseudo*-tetraedrisch von zwei η^5 - und zwei η^1 - σ -Cyclopentadienyl-Liganden koordiniert ist. Durch Koordination der beiden Me_2NCH_2 -Substituenten und zwei Li–C-Wechselwirkungen erhält das Lithium ebenfalls eine tetraedrische Koordinationsgeometrie. Somit liegt hier der seltene Fall vor, daß die FcN-Liganden nicht chelatartig an das Zentralatom gebunden sind. Ungewöhnlich ist die Bindungssituation der verbrückenden Cyclopentadienylringe in **98**: Neben der *pentahapto*-Koordination an Eisen verbrücken sie gleichzeitig zwei verschiedene Metallatome [$\eta^5(\text{Fe})$, μ - $\eta^1(\text{Y})$, μ - $\eta^1(\text{Li})$]. Eine derartige Verbrückung durch Ferrocenylliganden war zuvor nur zwischen zwei gleichartigen Metallatomen bekannt [53].

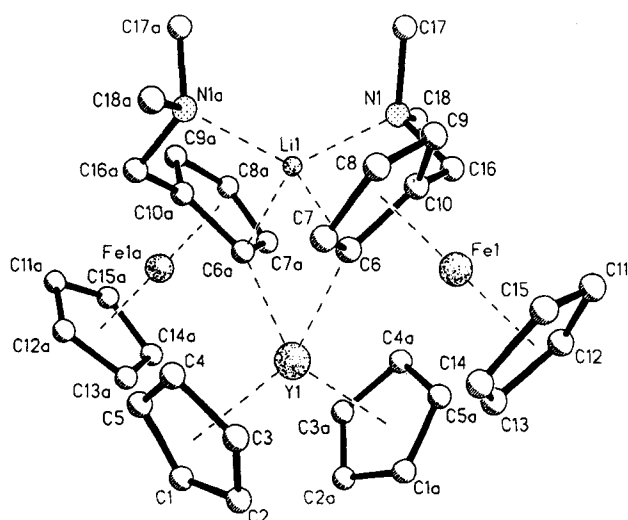
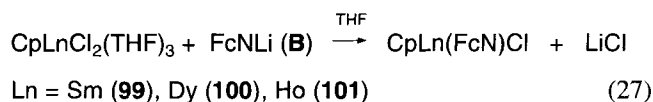


Abb. 23 Molekülstruktur von $\text{Li}[\text{Cp}_2\text{Y}(\text{FcN})_2]$ (**98**) im Kristall

4.4 Heteroleptische FcN-Komplexe der Lanthanoide mit zusätzlichen Cyclopentadienyl-Liganden

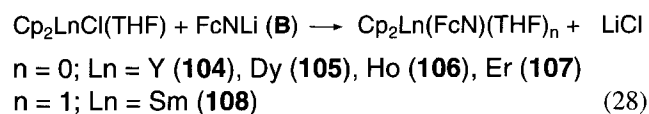
Die größte Gruppe von FcN-Komplexen der Lanthanoide bilden Verbindungen mit zusätzlichen Cyclopentadienyl- oder Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden. Dabei wurden sowohl Mono(cyclopentadienyl)komplexe des Typs $\text{CpLn}(\text{FcN})\text{Cl}$, $\text{CpLn}(\text{FcN})_2$ und $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ln}(\text{FcN})\text{Cl}$ als auch Lanthanoidmetallocene der Zusammensetzung $\text{Cp}_2\text{Ln}(\text{FcN})$ und $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ln}(\text{FcN})$ beschrieben. Allen gemeinsam ist eine ausgeprägtere Kristallinität und bessere Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln im Vergleich zu den cyclopentadienylfreien FcN-Lanthanoidkomplexen.

Durch Substitutionsreaktionen im Molverhältnis 1:1 sind die Mono(cyclopentadienyl)-Komplexe $\text{CpLn}(\text{FcN})\text{Cl}$ nach Gleichung (27) relativ leicht zugänglich [54, 55]:

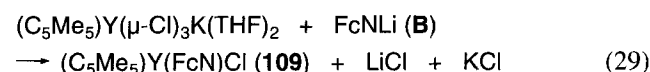


Die rotbraunen Heterobimetallkomplexe **99–101** sind mäßig luft- und feuchtigkeitsempfindlich und thermisch recht stabil. Im Falle von Dysprosium als Zentralatom lassen sich auch beide Chloroliganden gegen FcN-Einheiten austauschen, und man gelangt zu $\text{CpDy}(\text{FcN})_2(\text{THF})_2$ (**102**). Eine vergleichbare Ytterbiumverbindung, hellbraunes $\text{CpYb}(\text{FcN})_2$ (**103**), entstand in unerwarteter Weise bei der Reaktion von $[\text{Cp}_2\text{Y}(\mu\text{-Cl})]_2$ mit überschüssigem FcNLi. Hierbei wird neben Lithiumchlorid auch ein Cyclopentadienylligand als LiCp abgespalten [47].

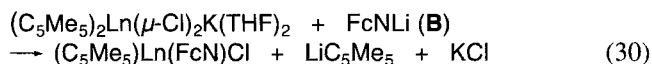
Metalloenderivate der allgemeinen Formel $\text{Cp}_2\text{Ln}(\text{FcN})$ sind durch einfache Metathesereaktionen aus FcNLi und den entsprechenden Metallochenchloriden zugänglich (Gl. 28). Dabei wird die Samariumverbindung als THF-Solvat erhalten, während alle übrigen Derivate unsolvatisiert anfallen [47, 54, 55].



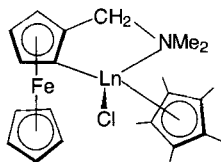
Auch die Metallocene **104–108** bilden rotbraune kristalline Feststoffe. Die Anlagerung eines zusätzlichen THF-Liganden im Falle des Samariumkomplexes läßt sich mit Unterschieden in den Ionenradien der Seltenelemente erklären. Analoge Heterobimetallkomplexe sind auch mit Pentamethylcyclopentadienyl als zusätzlichem Liganden erhältlich. Interessanterweise sind Mono(pentamethylcyclopentadienyl)-FcN-Komplexe der Lanthanoide auf zwei Wegen zugänglich, wobei auch Metallocene mit $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ln}$ -Einheiten als Ausgangsmaterialien geeignet sind. Eine einfache Substitutionsreaktion wurde lediglich im Falle des Yttriums beschrieben (Gl. 29) [55]:



Eine analog durchgeführte Reaktion mit $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ce}(\mu\text{-Cl})_2\text{K}(\text{THF})_2$ ergab unabhängig vom Molverhältnis des eingesetzten FcNLi stets den Mono(pentamethylcyclopentadienyl)-Komplex $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ce}(\text{FcN})\text{Cl}$ (**110**). Die Bildung dieses Produkts wird offenbar durch die Schwerlöslichkeit des bei der Reaktion entstehenden LiC_5Me_5 begünstigt. Die eigentlich erwartete Verbindung $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ce}(\text{FcN})$ konnte dagegen nicht nachgewiesen werden. Im weiteren Verlauf der Untersuchungen zeigte sich, daß sich die Reaktion auch auf andere Lanthanoelemente übertragen läßt (Gl. 30) [49, 55].



Ln = Ce (110), Pr (111), Nd (112), Sm (113)



Die Heterobimetallkomplexe **110–113** zeigen wiederum die charakteristischen physikalischen Eigenschaften vieler Organolanthanoidverbindungen, d.h. sie sind thermisch robust, aber ausgeprägt luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Wie schon häufiger beobachtet, ist die Oxidationsempfindlichkeit bei der Cerverbindung besonders stark ausgeprägt. Die Einwirkung protischer Reagenzien führt erwartungsgemäß zur Abspaltung von Dimethylaminomethylferrocen, das sich auch als Thermolyseprodukt nachweisen läßt. Lediglich im Falle des Samariums läßt sich ein Komplex der Zusammensetzung $(C_5Me_5)_2Sm(FcN)$ (**114**) synthetisieren. Diese Verbindung entsteht, wenn die Reaktion von $(C_5Me_5)_2Sm(\mu-Cl)_2K(THF)_2$ mit $FcNLi$ bei tiefen Temperaturen ($-40^\circ C$) durchgeführt wird [55].

5 Methodik der Strukturaufklärung

Zur Strukturaufklärung homo- und heteroleptischer 2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-Metallkomplexe sind neben der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse vor allem die NMR- und UV-VIS-spektroskopischen Verfahren geeignet, um eine Aussage über die Bindungsart der am Metallatom fixierten FcN -Gruppen zu treffen [21, 23, 32, 36, 42, 45, 47, 49, 54, 55]. ^{57}Fe -mössbauerspektroskopische [19, 23, 29, 46] sowie cyclovoltammetrische Untersuchungen [29, 45] gestatten außerdem Aussagen über den Ablauf intervalenter Ladungsübergänge in einigen FcN -Metallderivaten, da diese potentielle Redoxsysteme darstellen.

6 Anwendungen

Über potentielle Anwendungsmöglichkeiten für 2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-Metallkomplexe ist bislang so gut wie nichts bekannt. Naheliegender wäre beispielsweise die Verwendung geeigneter Komplexe als Einkomponentenvorstufen für bimetallische Materialien. Die in einigen Fällen relativ leicht erfolgende Abspaltung von Dimethylaminomethylferrocen deutet an, daß ein solcher thermischer Abbau bis hin zur reinen Metallphase möglich sein sollte. Über erste Ergebnisse bei der Verwendung von 2-(Dimethylamino-

methyl)ferrocenyl-Metallkomplexen als Katalysatoren für die Olefinpolymerisation wurde kürzlich von Okuda *et al.* berichtet [56]. Die zu diesem Zweck synthetisierte Verbindung $Ti(\eta^5:\eta^1-C_5Me_4SiMe_2NCH_2Ph)$ (FcN)Cl mit einem *ansa*-Cyclopentadienylliganden zeigte allerdings nur geringe Aktivität bei der Ethylenpolymerisation in Gegenwart von MAO.

Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Förderung eigener Arbeiten auf dem Gebiet der Chemie von 2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-Verbindungen ausgewählter Haupt- und Nebengruppenmetalle. Herrn Prof. Dr. Kurt Merzweiler danken wir für die Durchführung von bisher unveröffentlichten Kristallstrukturuntersuchungen.

Literatur

- [1] T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, 168 1039
- [2] S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc. (London)* **1952**, 637
- [3] G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 377
- [4] E. O. Fischer, W. Pfab, *Z. Naturforsch.* **1952**, B, 377
- [5] a) J. Buckingham, *Dictionary of Organometallic Compounds*, Chapman and Hall Ltd., London-New York-Toronto 1984; b) G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 4, Pergamon Press, Oxford-New York-Toronto-Sydney-Paris-Frankfurt 1982, p. 475 ff.
- [6] a) W. R. Cullen, J. D. Woollins, *Coord. Chem. Rev.* **1981**, 39, 1; b) P. N. Gaponik, A. I. Lesnikovich, Y. G. Orlik, *Usp. Khim.* **1983**, 52, 294
- [7] J. K. Lindsay, C. R. Hauser, *J. Org. Chem.* **1955**, 22, 355
- [8] a) D. W. Slocum, B. W. Rockett, C. R. Hauser, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 1241; b) M. D. Rausch, G. A. Moser, C. F. Maede, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 51, 1
- [9] K. Schlögl, M. Fried, *Monatsh. Chem.* **1964**, 95, 558
- [10] I. Omae, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, 83, 137
- [11] K. Jacob, J. Scholz, C. Pietzsch, F. T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 501, 71
- [12] C. Krüger, K.-H. Thiele, M. Dargatz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, 569, 97
- [13] a) H. Gornitzka, S. Besser, R. Herbst-Irmer, U. Kilimann, F. T. Edelmann, K. Jacob, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 437, 299; b) H. Gornitzka, S. Besser, R. Herbst-Irmer, U. Kilimann, F. T. Edelmann, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1252
- [14] G. Marr, R. E. Moore, B. W. Rockett, *J. Chem. Soc. C* **1968**, 24
- [15] K. Jacob, J. Scholz, K. Merzweiler, C. Pietzsch, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 527, 109
- [16] a) A. J. R. Blake, F. R. Mayers, A. G. Osborne, D. R. Rosseinsky, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 2379; b) G. Marr, *J. Organomet. Chem.* **1967**, 9, 147; c) W. Palitzsch, C. Pietzsch, K. Jacob, F. T. Edelmann, T. Gelbrich, V. Lorenz, M. Puttnat, G. Roewer, *J. Organomet. Chem.*, 1998, 554, 139
- [17] K. Jacob, K. Merzweiler, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Fachbereich Chemie, Institut für Anorganische Chemie, unveröffentlichte Ergebnisse
- [18] R. Taube, H. Dreves, D. Steinborn, *Z. Chem.* **1978**, 18, 425
- [19] K. Jacob, C. Pietzsch, *Monatsh. Chem.* **1997**, 128, 337
- [20] H. Baumann, Diplomarbeit, Institut für Anorganische Chemie, Technische Hochschule Merseburg, 1992

- [21] K. Jacob, W. Kretschmer, K.-H. Thiele, I. Pavlik, A. Lycka, J. Holecek, *Z. anorg. allg. Chem.* **1991**, *606*, 133
- [22] C. Krüger, K.-H. Thiele, M. Dargatz, T. Bartik, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *362*, 147
- [23] K. Jacob, F. Voigt, K. Merzweiler, C. Pietzsch, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *545–546*, 421
- [24] A. N. Nesmeyanov, Yu. T. Struchkov, N.N. Sedova, V. G. Andrianov, Yu. V. Volgin, V. A. Sazonova, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *137*, 217
- [25] A. N. Nesmeyanov, N.N. Sedova, Yu. T. Struchkov, V. G. Andrianov, E. N. Stakheeva, V. A. Sazonova, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *153*, 115
- [26] a) H. Schmidbaur, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 691; b) F. Veiros, M. J. Calhorda, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *510*, 71
- [27] K. Jacob, K. Merzweiler, K.-H. Thiele, F. Voigt, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *526*, 191
- [28] a) A. N. Nesmeyanov, B. G. Perevalova, K. I. Grandberg, D. A. Lemenovskii, T. V. Baukova, O. B. Afanassova, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *65*, 131; b) K. I. Grandberg, V. P. Diatschenko, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *474*, 1
- [29] K. Jacob, F. Voigt, K. Merzweiler, Chr. Wagner, P. Zanello, M. Fontani, C. Pietzsch, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *552*, 265
- [30] S. S. Crawford, G. Firestein, H. D. Kaesz, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *91*, C57
- [31] K. Jacob, W. Palitzsch, *Z. anorg. allg. Chem.* **1994**, *620*, 1489
- [32] P. B. Hitchcock, D. L. Hughes, G. J. Leigh, J. R. Sanders, J. S. de Souza, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 1985
- [33] D. Hohme, K. Jacob, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Fachbereich Chemie (Merseburg), Institut für Anorganische Chemie; unveröffentlichte Ergebnisse
- [34] K. Jacob, W. Kretschmer, K.-H. Thiele, I. Pavlik, A. Lycka, J. Holecek, *Z. anorg. allg. Chem.* **1992**, *613*, 88
- [35] P. Ramani, R. Ranatunge-Bandarage, B. H. Robinson, J. Simpson, *Organometallics* **1994**, *13*, 500
- [36] L. I. Troitskaya, V. I. Sokolov, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *328*, 169
- [37] D. W. Slocum, T. R. Engelmann, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *24*, 753
- [38] J. P. Fackler, *Progr. Inorg. Chem.* **1966**, *7*, 361
- [39] K. Jacob, K.-H. Thiele, V. Dimitrov, *Z. anorg. allg. Chem.* **1978**, *447*, 136
- [40] K. Jacob, E. Pietzner, S. Vastag, K.-H. Thiele, *Z. anorg. allg. Chem.* **1977**, *432*, 187
- [41] K.-H. Thiele, H. Baumann, *Z. anorg. allg. Chem.* **1993**, *619*, 1111
- [42] K.-H. Thiele, C. Krüger, T. Bartik, M. Dargatz, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *352*, 115
- [43] K.-H. Thiele, C. Krüger, R. Boese, G. Schmid, T. Bartik, G. Palyi, *Z. anorg. allg. Chem.* **1990**, *590*, 55
- [44] J. C. Gaunt, B. L. Shaw, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *102*, 511
- [45] J. Kotz, E. E. Getty, Li Lin, *Organometallics* **1985**, *4*, 610
- [46] C. Pietzsch, U. Kirsten, K. Jacob, F. T. Edelmann, *Z. phys. Chem. (NF)* **1998**, *205*, 271
- [47] K. Jacob, W. Kretschmer, K.-H. Thiele, H. Gornitzka, F. T. Edelmann, I. Pavlik, A. Lycka, J. Holecek, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *436*, 231
- [48] a) H. Schumann, J. A. Meese-Marktscheffel, L. Esser, *Chem. Rev.* **1995**, *95* 865; b) F. T. Edelmann, in *Comprehensive Organometallic Chemistry II* (Herausg. G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford 1995, Band 2, S. 11; c) M. N. Bochkarev, L. N. Zakharov, G. S. Kalinina, *Organoderivatives of Rare Earth Elements*, Kluwer Academic Press, Dordrecht 1995
- [49] K. Jacob, F. T. Edelmann, C. Pietzsch, *Monatsh. Chem.* **1997**, *128*, 165
- [50] H. Gornitzka, A. Steiner, D. Stalke, U. Kilimann, F. T. Edelmann, K. Jacob, K.-H. Thiele, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *439*, C6
- [51] S. Qui, Z. Peng, *Kexue Tongbao* **1987**, *32*, 28
- [52] K. Jacob, M. Schäfer, A. Steiner, G. M. Sheldrick, F. T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *487*, C18
- [53] a) A. N. Nesmeyanov, Y. T. Struchkov, N. N. Sedova, V. G. Andrianov, Y. V. Volgin, V. A. Sazonova, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *137*, 217; b) A. N. Nesmeyanov, N. N. Sedova, Y. T. Struchkov, V. G. Andrianov, E. N. Stakheeva, V. A. Sazonova, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *153*, 115; c) M. Walczak, K. Walczak, R. Mink, M. D. Rausch, G. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6382; d) I. R. Butler, W. R. Cullen, J. Ni, S. R. Rettig, *Organometallics* **1985**, *4*, 2196
- [54] K. Jacob, W. Kretschmer, I. Pavlik, A. Lycka, V. Hanus, M. Polasek, F. T. Edelmann, *Z. anorg. allg. Chem.* **1992**, *618*, 163
- [55] K. Jacob, I. Pavlik, F. T. Edelmann, *Z. anorg. allg. Chem.* **1993**, *619*, 1957
- [56] T. Eberle, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 237

Korrespondenzanschrift:

Prof. Dr. Frank T. Edelmann
Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg
Chemisches Institut
Universitätsplatz 2, Geb. M
D-39106 Magdeburg
email: frank.edelmann@chemie.uni-magdeburg.de