

Ferrocensubstituierte 1,3-bidentate Liganden und ihre heteronuklearen Übergangsmetallchelate

Lothar Beyer*, Rainer Richter und Oliver Seidelmann

Leipzig, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Eingegangen am 16. Juli bzw. 20. September 1999

Herrn Prof. Dr. Egon Uhlig zum 70. Geburtstag gewidmet

Keywords: Chelates, Electrochemistry, NMR spectroscopy, Ferrocene derivatives, X-ray structure analysis

Ferrocene Substituted 1,3-Bidentate Ligands and their Heteronuclear Transition Metal Chelates

Abstract. Synthesis and properties of ferrocene substituted 1,3-bidentate ligands of the types *N*-ferrocenylthioureas and ferrocene substituted 3-mercaptopropenals, 3-amino-thiopropanones and 1,3-diketones are described. The discussion is focussed on the reaction of these potentially chelating mole-

cules with transition metal ions. Acid strengths, complex stabilities, molecular structures, NMR investigations and the electrochemical behaviour of ligands and/or complexes are reported.

1. Ferrocenhaltige *N'*-substituierte *N*-Acylthioharnstoffe und ihre Mehrkernmetallchelate
 - 1.1. Ferrocenhaltige *N'*-substituierte *N*-Acylthioharnstoffe
 - 1.2. Mehrkern-Metallchelate
 - 1.3. Reaktionen an Liganden und Chelaten
2. Derivate der 3-ferrocensubstituierten 3-Chlorpropenale
 - 2.1. Metallchelate der 3-ferrocensubstituierten 3-Mercaptopropenale
 - 2.2. 1-Ferrocensubstituierte 3-Amino-thiopropanone und deren Metallchelate
 - 2.3. Reaktionen an Liganden und Chelaten
3. Ferrocensubstituierte 1,3-Diketonderivate
4. Säuredissoziationskonstanten und Komplexstabilitäten
5. Röntgenkristallstrukturanalysen
6. Magnetresonanzuntersuchungen
7. Elektrochemische Untersuchungen

Die Chemie des Ferrocens hat fast fünfzig Jahre nach dessen Entdeckung nicht an Aktualität verloren [1–3]. Ursache für das breite wissenschaftliche und ökonomische Interesse an Ferrocenverbindungen sind eine Reihe vorteilhafter Eigenschaften des Ferrocengrundkörpers (Schema 1).

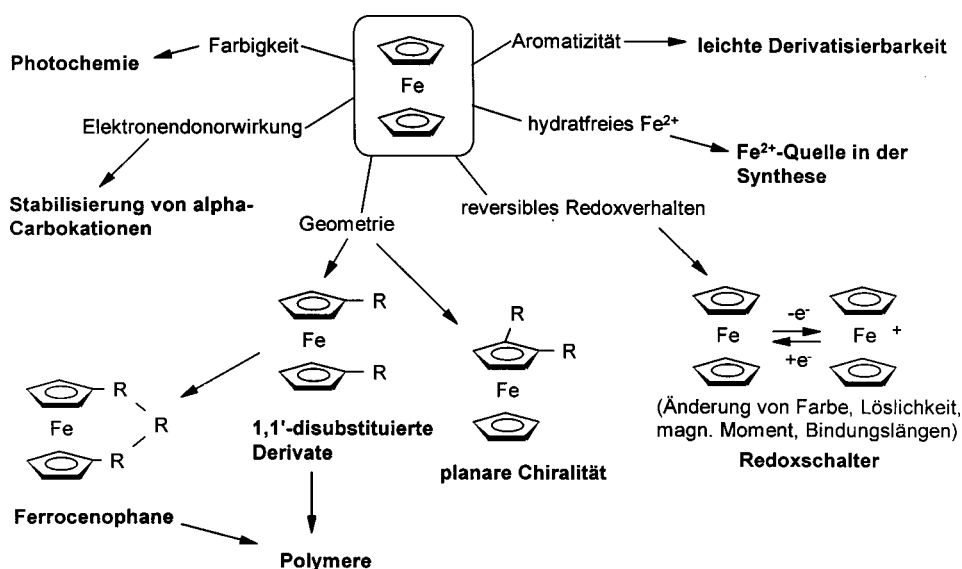
So gestattet die Stabilisierung von α -Ferrocenylalkyl-Carbokationen die Synthese stereochemisch einheitlicher Folgeprodukte [4]. Die hierbei zugrundeliegende Elektronendonoreffekte des Ferrocens findet des weiteren Anwendung bei der aus materialwissenschaftlichem Blickwinkel interessanten Darstellung von Substanzen mit nichtlinearen optischen Eigenschaften [5]

oder von charge-transfer Schichtstrukturen mit teilweise ungewöhnlichen magnetischen und elektrischen Eigenschaften [6]. Die Farbigekeit der Ferrocenderivate führt zu photochemischen Anwendungen sowohl in der Synthese als auch in der Analytik [7].

In der folgenden Übersichtsarbeit werden zusammenfassend unsere Arbeiten zu ferrocensubstituierten 1,3-bidentaten Liganden und ihren heteronuklearen Übergangsmetallkomplexen vorgestellt. Neben der Synthese und strukturellen Charakterisierung steht dabei die Problematik der Chiralität, des Redoxverhaltens und der elektronischen Kommunikation zwischen Übergangsmetallkomplex-Einheit und Ferrocenfragment für die Sensorik von Übergangsmetallionen im Blickpunkt. Dies veranlaßt auch, damit im Zusammenhang stehende Arbeiten anderer Autoren einzubeziehen.

Chiralität

Die Konfiguration des Ferrocens begründet gleich vier mögliche Bauprinzipien seiner Derivate, die bei organischen Ringsystemen nicht beobachtet werden können. Das sind die (offenen) 1,1'-disubstituierten Ferrocenverbindungen, die Ferrocenophane [8], aus diesen beiden Klassen abgeleitete metallorganische Polymere (Kap. 10 in 3, 8n, 8p, 9) und schließlich planar chirale Moleküle. Seit den ersten Arbeiten über jene optisch aktiven Verbindungen [10] hat sich gerade dieses Feld wegen der intensiven Suche nach neuen Katalysatoren für die stereoselektive Katalyse stürmisch entwickelt. Dabei kommt den ferrocenhaltigen Phosphan-Abkömmlingen eine besondere Bedeutung zu (Kapitel 1 – 2 in 3, 11).



Schema 1 Eigenschaften des Ferrocens und deren praktische Nutzung

Cyclometallierte Ferrocenderivate, bei denen ein Metall, vorzugsweise Quecksilber, Platin oder Palladium, direkt an einen Cp-Ring in *ortho*-Stellung zu einem zweiten Substituenten gebunden ist, stellen eine besondere Form der planar chiralen Ferrocenverbindungen dar [12]. Eine Vielzahl dieser Verbindungen katalysiert verschiedene Reaktionen unter oftmals ausgeprägter stereochemischer Diskriminierung eines Produktantimomers [13].

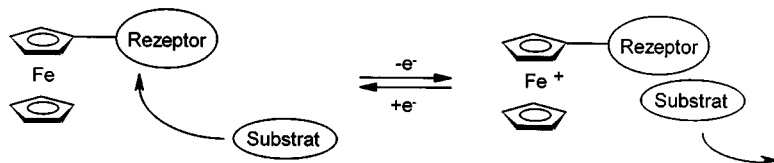
Redoxverhalten von Ferrocenderivaten

Das reversible Redoxverhalten von Ferrocen beruht auf dem im wesentlichen nichtbindenden Charakter seiner Grenzorbitale, was somit den Entzug eines Elektrons

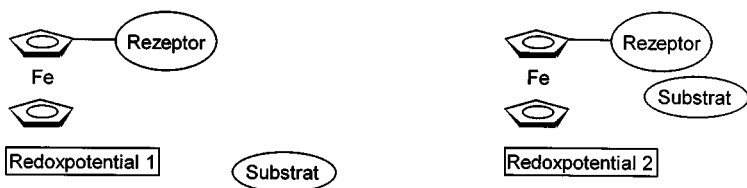
ohne Zerstörung des Moleküls erlaubt. Mit der Oxidation des Ferrocens zum Ferroceniumion gehen drastische Änderungen der UV-VIS-Absorptionsmaxima, der Hydrophilie, der Ladungsdichte und des magnetischen Verhaltens einher. Diese Änderungen und insbesondere der wechselseitige Einfluß der Ladungsdichteveränderung auf die Substituenten R und/oder daran gebundene Substrate, sind Gegenstand der Ferrocenchemie.

Sucht man durch den Oxidationszustand des Ferrocens die Bindungsstärke von an Seitenkettenrezeptoren gebundenen Substraten zu beeinflussen, so führt das zu ferrocenhaltigen Redoxschaltern [8a, 14] (Schema 2). Steht die Detektion der Änderung des Fc/Fc⁺-Redoxpotentials in Abhängigkeit von Bindungszuständen an den Seitenketten im Zentrum des Interesses, so werden

Redoxschalter:



Redoxsensor:



Schema 2 Ferrocen als Redoxschalter bzw. Redoxsensor

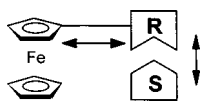
die Redoxsensoren (Schema 2) angesprochen. Dabei können je nach Bauart des Rezeptors kationische [8e, 14b, 14e, 15], neutrale [16] oder anionische [8f, 17] Ionen/Moleküle als Substrat detektiert werden [18].

Der Einfluß des Substrats auf die Ferroceneinheit setzt eine Wechselwirkung zwischen ihnen voraus. Dabei werden elektrostatische Wechselwirkungen über den Raum [8a, 9b] und eine Kommunikation über die rezeptorenbehaftete Seitenkette mit einem konjugiertem π -System [15d, 19] oder ohne dieses [20] diskutiert.

Derartige elektronische Wechselwirkungen führten zu zahlreichen Anwendungen in der Elektroanalytik, zum Beispiel: die Kontrolle von Adsorptionsprozessen ferrocenderivatisierter Moleküle an Oberflächen [21], amperometrische Immunosensoren [22] und modifizierte Kohlepastenelektroden [23].

Elektronische Kommunikation und Kationensensorik

Durch geeignete Wahl der Rezeptorgruppen in den Seitenketten ferrocenhaltiger Redoxsensoren wird die Affinität zu bestimmten Substratgruppen weitgehend determiniert. Unter Berücksichtigung dieses Aspekts ergeben sich für Kationensensoren die in Schema 3 zusammengestellten Kriterien, welche bei der Konzeption solcher Moleküle beachtet werden müssen.



- ⇒ **räumliche Nähe** Rezeptor-Ferrocenbaustein (elektrostatische Wechselwirkung) und/oder
- ⇒ **konjugiertes π -System** zwischen Bindungsstelle und Ferrocen (Wechselwirkung über Bindungen) [19c]
- ⇒ hohe (spezifische) Substrat-Rezeptor-**Affinität**
- ⇒ geeignetes **Ladungs-/Radiusverhältnis** des Kations [15c]
- ⇒ die Substratbindung begleitende (reversible) **chemische Reaktionen** an der Seitenkette

Schema 3 Kriterien für die Molekülkonzeption von ferrocenhaltigen Sensoren

Im Gegensatz zu den gut untersuchten Ferrocen-Sensoren für polarisierende Kationen, insbesondere Protonen und Alkalimetallionen [14f, 15h, 24] tritt für die Detektion von 'weichen' Übergangsmetallionen die elektrostatische Wechselwirkung in den Hintergrund. Soll auch hier eine deutliche Beeinflussung des Fc/Fc⁺-Redoxpotentials erreicht werden, so müssen sich die Rezeptoren (Donoratome) entweder unmittelbar an den Cp-Ringen (α -Position) befinden, oder ein konjugiertes π -System muß die Bindungsinformation zur Ferroceneinheit übertragen.

Literaturbeispiele für die erstgenannte Alternative sind zahlreich, doch beschränken sie sich bis auf wenige Ausnahmen [8i] aus Gründen der Instabilität solcher Liganden oder der limitierten Koordinationsgeometrie auf Phosphan- oder Arsan-Derivate des Ferrocens [11c, 13c, 25]. Ferrocenhaltige Liganden für Übergangsmetallionen, bei welchen das zweitgenannte Baumotiv verwirklicht ist, finden sich nur selten in der Literatur [26] und das, obwohl in vielen Beispielen bei Koordination von Übergangsmetallionen an Rezeptoren gesättigter Cp-Seitenketten keine oder nur äußerst geringe Beeinflussungen des Fc/Fc⁺-Potentials beobachtet werden konnten [14b, 15a, 27].

Werden die obengenannten Strukturkriterien für Ferrocen-Sensoren 'weicher' Metallionen spezifiziert, so ergeben sich die folgenden Konkretisierungen:

- sp²- oder sp-Hybridisierung des α -(Kohlenstoff-) Atoms;
- koordinationsbegleitende Deprotonierung mit einer deutlichen Änderung der elektronischen Verhältnisse in der Seitenkette und Bildung neutraler Komplexe;
- geeignete geometrische Anordnung mindestens zweier Ligatoren für die Chelatisierung des Metallions;
- breite Variationsmöglichkeit der Donoratome;
- Ausbildung konjugierter, die Cp-Ringe einbeziehender, π -Systeme.¹⁾

Diese Forderungen werden von hinreichend aciden, chelatisierenden Liganden erfüllt. Berücksichtigt man die seit langem bekannte, herausragende Position solcher Chelatbildner in der Koordinationschemie und deren eingehende Erforschung [28], so steht die bisher synthetisierte Anzahl entsprechender Ferrocenderivate dazu in krassem Widerspruch [29], insbesondere, da die Darstellung des ersten derartigen Moleküls, des Ferrocenoylacetons, bereits 35 Jahre zurückliegt [30]. Detaillierte elektrochemische Untersuchungen wurden dabei zudem nur in den wenigsten Fällen vorgenommen [29k].

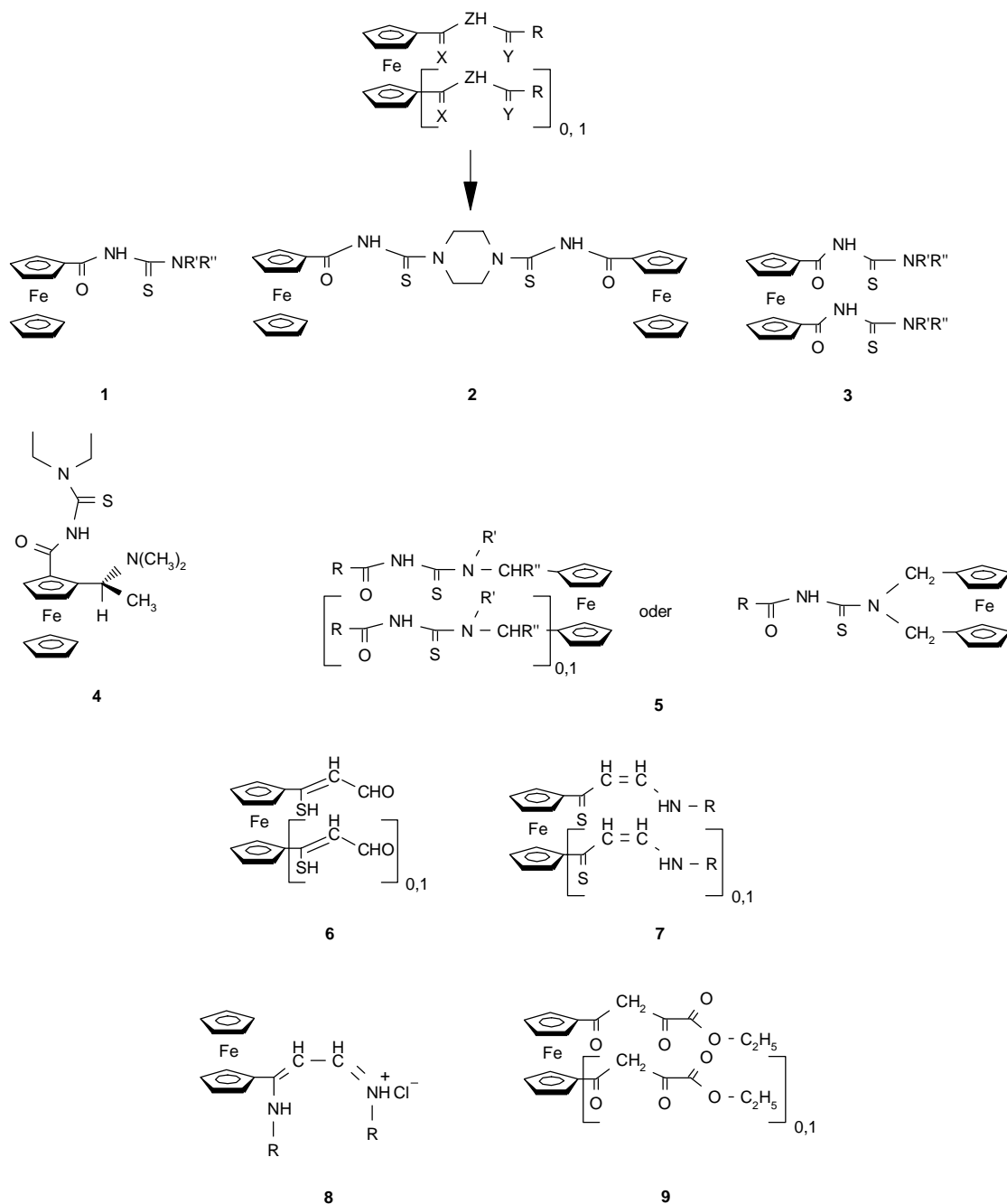
Beschrieben werden demnach im folgenden Verbindungen der Klassen **1–9**, die der in Schema 4 skizzierten Grundstruktur entsprechen. Da in Verbindungsklasse **5** Ferrocen an der Thioamidseite gebunden ist, entspricht diese im allgemeinen nicht der Grundstruktur.

1. Ferrocenhaltige N'-substituierte N-Acylthioharnstoffe und ihre Mehrkernmetallchelate

1.1. Ferrocenhaltige N'-substituierte N-Acylthioharnstoffe

Ferrocenhaltige N'-substituierte N-Acylthioharnstoffe stellen eine Klasse von Verbindungen dar, welche der

¹⁾ Koplanarität von Cp-Ringen und π -System der koordinierenden Cp-Substituenten vorausgesetzt.



Schema 4 Grundstruktur (ZH...NH, CH₂; X, Y.. O, S, NR) und Übersicht zu den ferrocensubstituierten Ligandenklassen 1–9

geforderten Leitstruktur entsprechen (ZH...NH, X...O, Y...S, R...NR'R''). Die Acylthioharnstoff-Einheit ist als ausgezeichneter Komplexbildner für elektronenreiche Übergangsmetall- und d¹⁰-Ionen bekannt [31]. Der Vielfalt von gefundenen Koordinationsweisen [32] steht namentlich bei den N',N'-disubstituierten Verbindungen eine eindeutige Präferenz der *cis-O,S*-Koordinationsweise unter Neutralchelat-Bildung gegenüber.

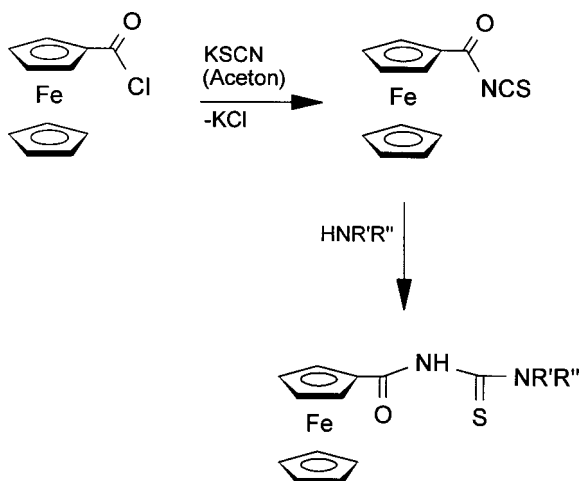
Demnach sollten auch die N',N'-disubstituierten N-Ferrocenoylthioharnstoffe als Chelatbildner agieren, wobei das angestrebte, zum substituierten Cp-Ring konjugierte π -Elektronensystem entstehen würde. Bei dieser

Ligandenklasse sind drei Untertypen denkbar, auf die im folgenden näher eingegangen wird:

- am Ferrocen monosubstituierte Derivate,
- am Ferrocen 1,1'-disubstituierte Derivate,
- planar chirale Moleküle.

Eine vierte mögliche Kombination von Acylthioharnstoffsequenz und Ferrocenbaustein wird vom Untertyp der N'-ferrocensubstituierten N-Acylthioharnstoffe gebildet. Hier kann jedoch zwischen Ferrocen und chelatisierender Einheit kein konjugiertes elektronisches System ausgebildet werden; derartige Verbindungen werden daher nur kurz erörtert.

In Anlehnung an die gängige Darstellungsweise für *N,N'*-disubstituierte *N*-Acylthioharnstoffe [33] wurde bei den monosubstituierten Ferrocenderivaten der in folgender Skizze dargestellte Weg beschriftet [34] (Schema 5):

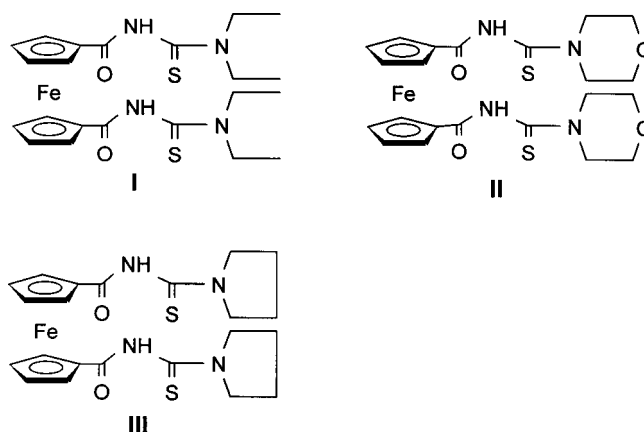


Schema 5 Darstellung von *N,N'*-disubstituierten *N*-Ferrocenoylthioharnstoffen **1**

Mit einer Vielzahl von sekundären Aminen, wie Morpholin, Pyrrolidin und verschiedenen Dialkylaminen werden in guter Ausbeute die gewünschten Verbindungen als an der Luft stabile, zumeist kristalline, orangefarbene Substanzen **1** erhalten. Piperazin gibt entsprechend das verbrückte, potentiell bis-bidentate Derivat **2** (Schema 4).

Die oben skizzierte Synthesvariante kann nur unbefriedigend auf die Darstellung von 1,1'-disubstituierten Ferrocenderivaten übertragen werden. Ein weitaus günstigerer Weg konnte in der Acylierung von asymmetrisch disubstituierten Thioharnstoffen durch 1,1'-Bis(chlorcarbonyl)ferrocen gefunden werden [35a]. Auf diese Weise waren die in Schema 6 gezeigten Verbindungen **3** zugänglich.

Eine in anderem Zusammenhang durchgeführte analoge Acetylierung von Thiobenzamid scheiterte. Die *N*-ferrocenoyl-substituierten Thiobenzamide konnten weder mit Ferrocensäurechloriden nach obigem Muster noch mit Ferrocenylnitril entsprechend [35b] erhalten werden. Statt des erhofften Monothio- β -diketons entstand jeweils in hoher Ausbeute das bereits anderweitig synthetisierte Di(ferrocenoyl)disulfan, $\text{Fc}-\text{C}(\text{O})-\text{SS}-\text{C}(\text{O})-\text{Fc}$ [35c] (Abb. 1) [94] mit einer typischen S-S-Bindungslänge von 2,022 Å, in dem die beiden Molekülhälften senkrecht zueinander stehen ($\tau(\text{C1S1S2C2}) = 92,2^\circ$). Die Funktion des Thiobenzamids als Schwefelüberträger ist auch von ähnlichen Reaktionen bekannt [35d, e].



Schema 6 Dargestellte 1,1'-Bis(dialkylaminothiocarbamido)-*N*-carbonylferrocene **3**

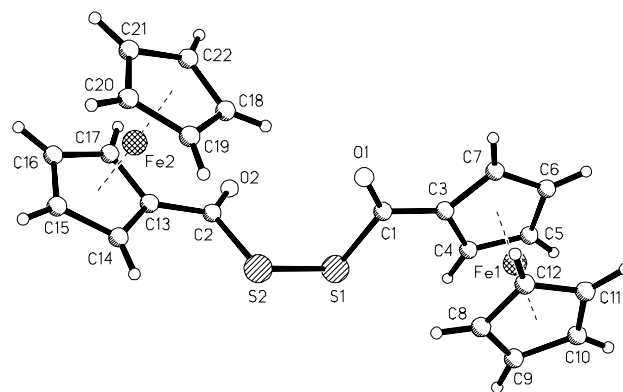


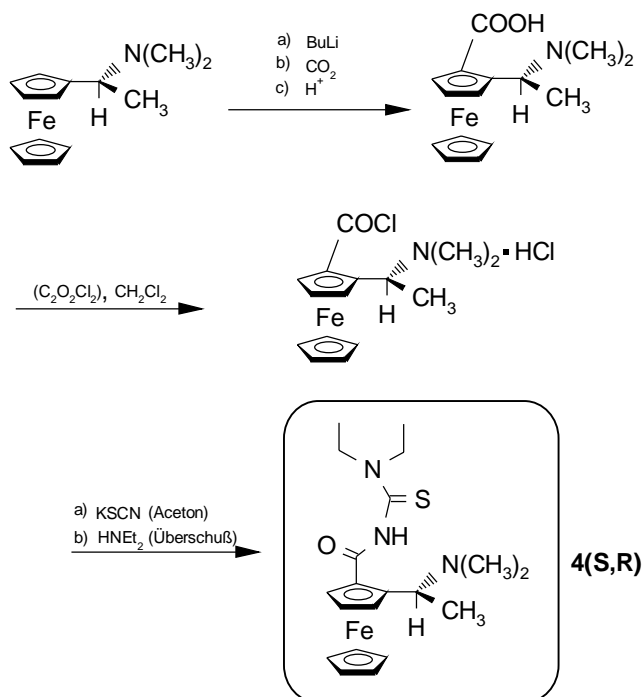
Abb. 1 Molekülstruktur von $\text{Fc}-\text{C}(\text{O})-\text{SS}-\text{C}(\text{O})-\text{Fc}$

Wegen der Bedeutung chiraler ferrocenhaltiger Koordinationsverbindungen, insbesondere bei der stereospezifischen Katalyse [z.B. 11a, 13d], wurden *N,N'*-disubstituierte *N*-Ferrocenoylthioharnstoffe mit definierten Stereozentren synthetisiert. Dazu bietet sich die Einführung chiraler Substituenten in die *N'*-Position [31t] an, bevorzugt jedoch die Schaffung einer planar chiralen Struktur, also eine 1,2-Disubstitution am Cp-Ring.

Als weitere Seitenkette wurde *N,N*-Dimethyl-1-aminoethan genutzt. Das entsprechende Edukt, *N,N*-Dimethyl-1-aminoethylferrocen wird aufgrund einer Reihe von Vorzügen seit der Synthese der ersten planar chiralen Ferrocenderivate immer wieder mit Erfolg für derartige Zielstellungen eingesetzt [10b, 11a, 11f, 36]. Zu den Vorzügen dieser Verbindung gehört deren leichte Zugänglichkeit in enantiomerenreiner Form und die hohe Diastereoselektivität, mit welcher sich Metallierungsreaktionen durchführen lassen [37].

Eine derartige Lithiierung mit anschließender elektrophiler Substitution durch Kohlendioxid [38a] wurde zum Aufbau der hier gewünschten Acylthioharnstoffgruppierung beschriftet. Ausgehend von (*S*)-Dimethyl-

1-aminoethylferrocen bzw. (*R*)-Dimethyl-1-aminoethylferrocen wurden entsprechend Schema 7 die Verbindungen (*S,R*)- und (*R,S*)-*N,N'*-Diethyl-*N*-(2-(*N,N'*-dimethyl-1-aminoethyl)-ferrocenoylthioharnstoff erhalten (Nomenklatur: [10a]) [38b].



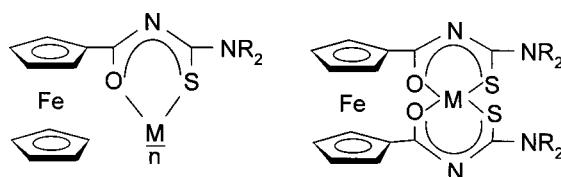
Schema 7 Synthese von (*S,R*)-*N,N'*-Diethyl-*N*-(2-(*N,N'*-dimethyl-1-aminoethyl)ferrocenoylthioharnstoff **4(S,R)**

Die *N'*-ferrocensubstituierten *N*-Acylthioharnstoffe **5** lassen sich auf analogem Weg wie für **1** und **4** durch Addition einer ferrocenhaltigen Aminoverbindung an ein Acylisothiocyanat synthetisieren. Durch Umsatz von Ferrocenylisothiocyanat sind Moleküle mit zwei Ferroceneinheiten erhältlich. Eine Aufstellung der aus ferrocenhaltigen Aminen dargestellten Verbindungen enthält Tabelle 1.

Die Reaktion von 1,1'-(C₂H₅NHCH₂)₂Fc mit Benzoylisothiocyanat führt überraschenderweise zum 2-*N*-Ethylammonium-[3]-1,1'-ferrocenophan-thiocyanat. Der Bildungsmechanismus und die Struktur werden in [39] diskutiert.

1.2. Mehrkern-Metallchelate

Zur Bildung von *S,O*-Übergangsmetallkomplexen der in Kapitel 1.1. aufgeführten ferrocenhaltigen *N*-Acylthioharnstoffe wurden die üblichen Syntheseverfahren angewendet. Es konnten Komplexe mit Ni²⁺-, Cu²⁺-, Mn²⁺-, Co³⁺-, Pt²⁺-, Pd²⁺- und Fe³⁺-Ionen isoliert werden (Schema 8) [34, 73].



Schema 8 Metallchelattypen von *N,N'*-disubstituierten *N*-Ferrocenoylthioharnstoffen

Die Umsetzung mit Pt²⁺-Ionen führt zu keinen einheitlichen Produkten, was eine chromatographische Trennung erfordert [31o–q].

Die 'mixed-valence' Komplexe mit chelatisiertem Eisen(III) sind wegen der Oxidationsempfindlichkeit des Ferrocenrestes mit Fe³⁺-Ionen in protischen Lösungsmitteln nicht zugänglich [40]. Der Ligandenaustausch mit Eisen(III)acetylacetonat verläuft dagegen mit mäßiger Ausbeute.

Mit Silberperchlorat wurde eine Koordinationsverbindung der Zusammensetzung [Ag₂(HL)L₂] isoliert (HL = Fc–CO–NH–CS–NEt₂) (vgl. [41]).

Die Synthese von Zink(II)-Chelaten gelingt in Substanz nicht [42a, b].

Alle dargestellten Liganden mit zwei Acylthioharnstoffsequenzen bilden mit Ni²⁺- und Cu²⁺-Ionen Komplexverbindungen, die bevorzugt als polymere Festkörper anfallen (s.a. [42c]). Verständlich wird dies für Verbindungen des Typs **3** durch die Betrachtung der geometrischen Verhältnisse (Kapitel 5). Ein Ausweichen der Seitenketten unter Vermeidung der räumlichen Nähe beider Carbonylsauerstoffatome und damit die Bildung polymerer Chelate ist die Konsequenz. Derartige Polymere wurden mit Ni^{II} auch bei den Komplexverbindungen der 1,1'-disubstituierten Ferrocenderivate mit zwei Acetylacetonfunktionen erhalten [43].

Einzig mit Cu^{II}, von welchem zahlreiche Beispiele tetraedrisch verzerrter Koordination bekannt sind, ergaben die Liganden **3** unter Anwendung des Verdünnungsprinzips, neben dem polymeren Produkt, auch monomere Chelate [81]. Die hier tatsächlich tetraedrische Koordination, welche durch die EPR-Hyperfeinstrukturkopplungskonstante bewiesen werden konnte, mindert den sterischen und elektrostatisch-repulsiven Zwang.

1.3. Reaktionen an Liganden und Chelaten

Während die Ferroceneinheit der Ferrocenoylthioharnstoffe in aprotischen Lösungsmitteln elektrochemisch eindeutig und zumeist (quasi)reversibel oxidiert werden kann (Abschnitt 7), führt die Oxidation mit Ag^I [29e], Fe^{III} [40], I₂ [45], Ce^{IV} [46] zu einer Vielzahl von nicht identifizierten Zersetzungsprodukten. Allein die Umsetzung von NO[BF₄] [25a] mit Liganden des Typs **1** in trockenem Methylenchlorid ergab die erwarteten

Tab. 1 *N*'-ferrocensubstituierte *N*-Benzoyl- und *N*-Ferrocenoylthioharnstoffe 5

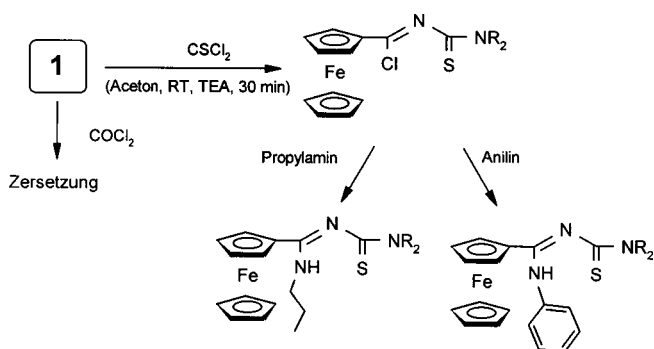
Nr.	<i>N</i> -Acylthiocarbamidfragment	Aminfragment
I		
II		
III		
IV		
V		
VI		
VII		

Kationen. Diese sind nur in protischen Lösungsmitteln löslich, wobei jedoch Zersetzung erfolgt.

Ähnlich wie die ferrocenfreien Acylthioharnstoffe [47] sind auch die Ferrocenoylthioharnstoffe im Säuren hydrolytisch spaltbar, allerdings bereits unter wesentlich milderen Bedingungen. So tritt bei Raumtemperatur eine vollständige Spaltung in Ferrocencarbonsäure und asymmetrisch substituierten Thioharnstoff durch Einwirkung eines 1:3-Gemisches von 1 molarer Salzsäure und Ethanol ein.

Im Gegensatz zu den Feststoffen sind Lösungen von Ferrocenoylthioharnstoffen und deren Übergangsmetallchelaten lichtempfindlich. Dabei erfolgt die Zersetzung der organometallischen Fragmente unter Freisetzung von Fe^{II}, welches als Phenanthrolinkomplex nachgewiesen werden kann. Diese Beobachtungen bestätigen die bekannte Lichtempfindlichkeit von Ferrocenmolekülen mit Carbonylfunktion [7a, b].

Eine Übertragung der in [44] angegebenen Reaktion von Nickel(II)chelaten mit Thionylchlorid auf die analogen *N*-Ferrocenoylthioharnstoffe führte nicht zu den gewünschten Imidoylchloriden. Weitere Versuche an Li-



Schema 9 *N*'-Substituierte *N*-(Dialkylaminothiocarbonylo)ferrocenecarbamidine

ganden des Typs **1** und deren Komplexen wurden deshalb in Anlehnung an [48a, b] mit den nicht oxidierenden Chlorüberträgern Phosgen und Thiophosgen durchgeführt. Mit Thiophosgen in trockenem Aceton kann das entsprechende *N*-(Dialkylaminothiocarbonyl)ferrocencarbimidoylchlorid als Zielprodukt in guter Ausbeute erhalten werden [49a], die Folgereaktion mit primären Aminen führt glatt zu den *N'*-substituierten *N*-(Dialkylaminothiocarbonyl)ferrocencarbamidinen (Schema 9).

Derartige Amidine sind wiederum ausgezeichnete Komplexbildner für Übergangsmetallionen [49b–d] und entsprechen ebenfalls dem in Schema 4 dargestellten Strukturtyp.

2. Derivate der 3-ferrocensubstituierten 3-Chlorpropenale

2.1. Metallchelate der 3-ferrocensubstituierten 3-Mercaptopropenale

Die zur Gruppe der β -Chlorvinylaldehyde [50] gehörenden 3-ferrocensubstituierten 3-Chlorpropenale sind seit längerem bekannt [54]. Diese werden vorzugsweise in einer Bodendorf-Reaktion zur Synthese der Ethinylferrocene genutzt [54b, 55]. Auch wurden Iminiumsalze des 3-ferrocensubstituierten 3-Aminopropenals als Edukte zu Pyrimidinsynthesen beschrieben [56].

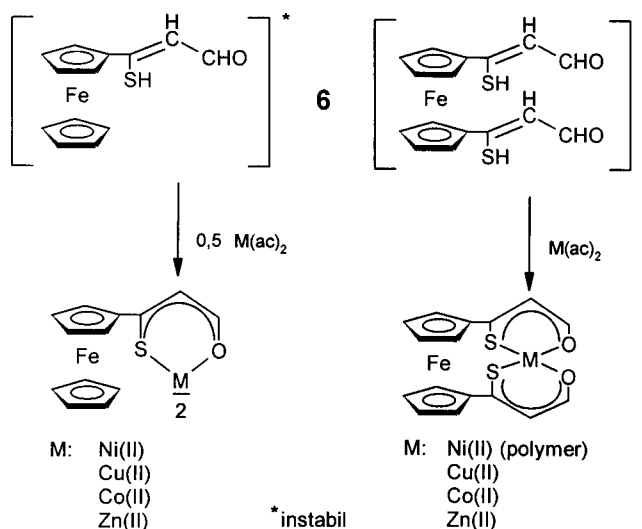
Ausgehend von den chlorformylierten Acetylferrocenen ist die Synthese von ferrocenhaltigen Chelatliganden und abgeleiteter Komplexe möglich (s.a. [51–53]). Diese entsprechen unter Berücksichtigung tautomerer Formen dem in Abbildung 4 dargestellten Strukturtyp mit $ZH \cdots CH_2$ und stellen damit Abwandlungen des am längsten bekannten Liganden dieser Art, des Ferrocenoylacetons, dar.

Die Reaktion mit nucleophilem, hydratisiertem Natriumsulfid [57, 58] führt beim Umsatz von 3-Ferrocenyl-3-chlorpropenal bzw. 1,1'-Bis(3-chlorpropenal-3-yl)ferrocen zu den gewünschten 3-Ferrocenyl-3-mercaptopropenalen **6** [59] mit $ZH \cdots CH_2$, $X \cdots S$, $Y \cdots O$. Die 3-Mercaptopropenale **6** sind in Lösung stabil, zersetzen sich jedoch bei Luftzutritt, unter anderem zum Disulfan [60].

Deshalb wird die Reaktionslösung direkt mit Ni^{2+} -, Cu^{2+} -, Co^{2+} - und Zn^{2+} -Ionen zu den entsprechenden Neutralchelaten umgesetzt (Schema 10).

Die so erhaltenen Metallchelate sind sowohl in Lösung als auch in fester Form luftstabil. Sie stellen echte Depotformen der entsprechenden freien 3-Mercaptopropenale dar, da das Metallion durch Behandlung mit verdünnter Salzsäure entfernbare ist bzw. mit diesen Chelaten ähnliche Reaktionen durchführbar sind wie mit den protonierten Liganden (siehe Kapitel 2.2.).

Im Vergleich mit den ferrocenhaltigen *N',N'*-disubstituierten *N*-Acylthioharnstoffen sind hier zunächst drei Aspekte auffällig: • die Bildung der dort nicht zugäng-



Schema 10 3-Ferrocensubstituierte 3-Mercaptopropenale **6** und deren Chelate

lichen Zinkchelate, • die Darstellungsmöglichkeit von Cobalt(II)-Verbindungen auch unter aeroben Bedingungen und • die Bildung mehrerer monomerer Komplexe des bisbidentaten Liganden.

2.2. 1-Ferrocensubstituierte 3-Amino-thiopropenone und deren Metallchelate

Durch Umsatz mit primären Aminen sind aus Monothio- β -dicarbonylverbindungen je nach Edukt und Reaktionsbedingungen entweder die entsprechenden Azomethine [57] oder schwefelfreie Produkte erhältlich [61]. Erstere bilden in der erwarteten Weise mit Übergangsmetallionen unter *S,N*-Koordination Neutralchelate [60, 62]. Entsprechend ferrocensubstituierte Verbindungen stellen eine weitere Variante der angestrebten Grundstruktur (Schema 4, $ZH \cdots CH_2$, $X \cdots S$, $Y \cdots NR$) dar.

Unter Verwendung der in 2.1. erörterten 3-ferrocensubstituierten 3-Mercaptopropenale konnten potentiell bidentate und bisbidentate Liganden **7** erhalten werden [59] (Tabelle 2).

Diese Verbindungen geben erwartungsgemäß mit einer Reihe von Übergangsmetallionen (Ni^{2+} , Co^{2+} , Pd^{2+} , Fe^{3+}) sowie Zn^{2+} -Ionen die gewünschten Neutralchelate (Tabelle 2, [59], [73]). Neben dem direkten Umsatz der Azomethine mit dem entsprechenden Metallsalz ist generell auch die Reaktion an den koordinierten Liganden **6** durchführbar. Bei den so entstehenden Koordinationsverbindungen der Azomethine ist die Verdrängung des Metallions durch Protonen unter Bildung der freien Schiffschen Basen möglich.

Cu^{2+} -Ionen wirken bei diesem Ligandentyp als Oxidationsmittel (siehe auch 2.3. und 8.). Generell ist die Tendenz, polymere Komplexverbindungen zu bilden, weitaus geringer als bei den ferrocensubstituierten *N*-Acylthioharnstoffen. Ursachen dafür werden in [73] diskutiert.

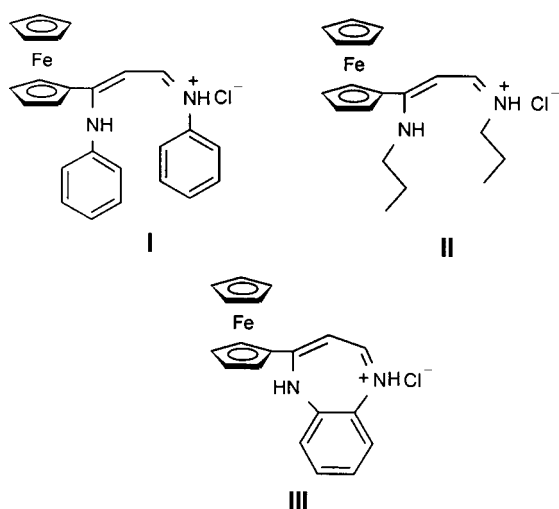
Tab. 2 1-Ferrocensubstituierte 3-Amino-thiopropenone 7

Nr.	Verbindung	MS-Fragmente ^{a)}	chelate. Metallionen
I		347 (M ⁺); 313 (M ⁺ -(H ₂ S)); 194 (PhNCHCH-CCp ⁺)	Ni ²⁺ , Co ²⁺ , Zn ²⁺ , Pd ²⁺ , Fe ³⁺
II		318 (M ⁺ -(CH)); 285 (M ⁺ -(CH-SH), 60)	—
III		378 (M ⁺); 310 (M ⁺ -(pyrrH ₂))	Ni ²⁺
IV		440 (M ⁺); 396 (M ⁺ -(C ₃ H ₈)); 248 (FcCpH-C(S)-CHCH-NH-C ₃ H ₇ ⁺)	Ni ²⁺
V		508 (M ⁺); 474 (M ⁺ -(H ₂ S)); 93 (PhNH ₂ ⁺)	Zn ²⁺
VI		568 (M ⁺); 503 (M ⁺ -(Cp)); 315 (Fc-C(S)-CHCH-NH ₂ C ₂ H ₄ NH ₂ ⁺)	Zn ²⁺
VII		564 (M ⁺ -(S ₃)); 510 (M ⁺ -(NH-C ₂ H ₄ S ₂))	—
VIII		616 (M ⁺); 362 (Fc-C(S)- CHCH-NHPhNH ⁺)	Zn ²⁺ (2:2)
IX		616 (M ⁺); 384 (M ⁺ -(Fc-C(S))); 372 (M ⁺ -(Fc-C(S)-CH))	Zn ²⁺ (1:1)
X		706 (M ⁺); 452 (M ⁺ -(FcC(S)- CHCH ₂) ⁺)	Zn ²⁺ (2:2)

^{a)} Zu weiteren analytischen Daten, siehe [59, 73].

2.3. Reaktionen an Liganden und Chelaten

Neben der bereits erwähnten Umsetzung von koordinierten Liganden des Typs **6** mit Aminen zu den Komplexen von **7** ist die Reaktion von 3-Ferrocenyl-3-chlorpropenal mit Aminen von Interesse. Während die direkte Umsetzung von β -Chlorvinylaldehyden mit primären Aminen oftmals nicht eindeutig verläuft [63, 64], wurde von Reaktionen an Nickel(II)-Zentren berichtet, welche hier den Zugang zu einer weiteren Verbindungs-klasse mit $ZH \cdots CH_2$, $X \cdots NR$, $Y \cdots NR$ (Schema 4), also den 3-aminosubstituierten Azomethinen **8**, eröffnen [65].



Schema 11 Dargestellte Derivate von 3-Ferrocenyl-3-chlorpropenal mit primären Aminen, **8**

Die Reaktion von 3-Ferrocenyl-3-chlorpropenal mit Anilin, Propylamin bzw. *o*-Phenylendiamin – ohne Zusatz von Metallionen – ergab die in Schema 11 dargestellten Verbindungen, welche sich bis auf die Ausnahme der Anilinverbindung [66], u.a. wegen der ungünstigen Lage der Säure-Base-Gleichgewichte, als ungeeignet für die Koordination von Übergangsmetallionen erwiesen [66].

Dagegen ergibt die Umsetzung mit *o*-Phenylendiamin bei gleichzeitigem Zusatz von Ni^{2+} -Ionen im Sinne einer Templatreaktion {6,17-Diferrocenyl-dibenzo-

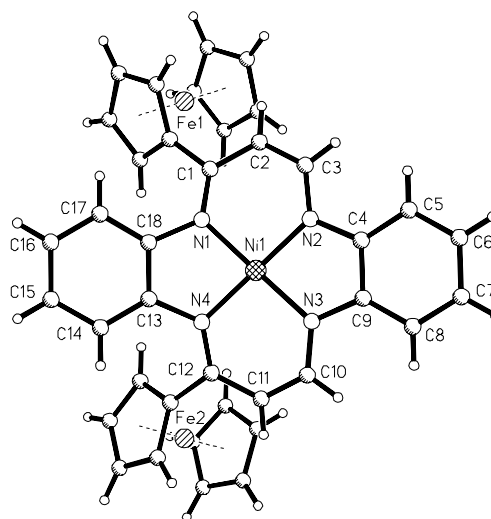


Abb. 3 Molekülstruktur von {6,17-Diferrocenyl-dibenzo[*b,i*]5,9,14,18-tetraaza[14]annulen}-nickel(II)

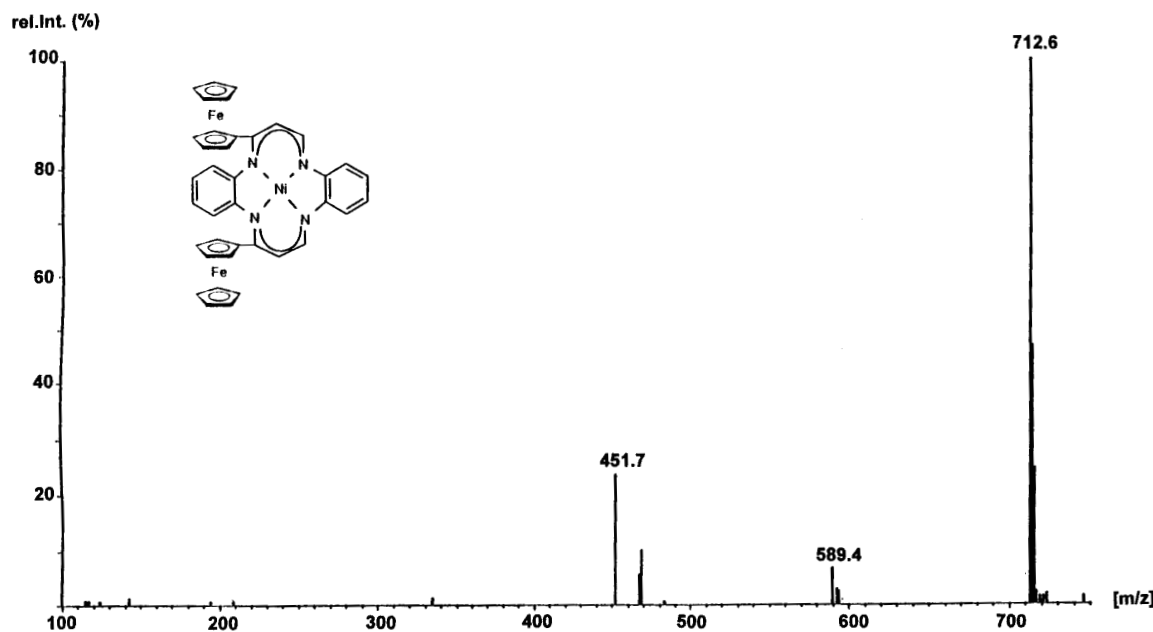


Abb. 2 FAB-MS von {6,17-Diferrocenyl-dibenzo[*b,i*]5,9,14,18-tetraaza[14]annulen}-nickel(II)

[*b,i*]5,9,14,18-tetraaza[14]annulen}-nickel(II) [66]. Diese Verbindung stellt eine insbesondere unter elektrochemischen Gesichtspunkten interessante Ergänzung bekannter Tetraaza[14]annulene dar [65, 67]. Das FAB-Massenspektrum der Verbindung ist in Abb. 2 abgebildet.

Hervorgehoben seien die hohe relative Intensität des Molpeaks (*m/e* 712) und die wenigen Fragmentationpeaks. Eine Ansicht der Molekülstruktur im Kristall gestattet Abb. 3 [94].

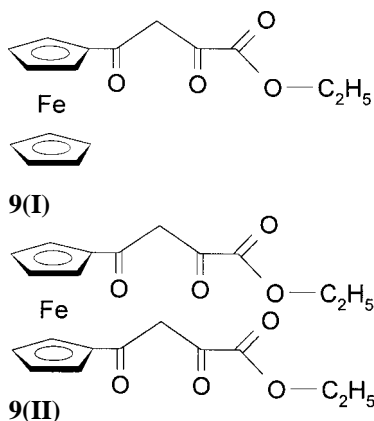
In beiden symmetrieunabhängigen Molekülen der Kristallstruktur ist die Koordination am Nickelatom nahezu planar (Koordinationswinkel 1,7° und 2,8°). Die Ferrocenylgruppen sind *cis*-ständig und zeigen teilweise Fehlordnung.

Durch Reaktion des Anilinderivats **7 (I)** mit elementarem Iod konnte als Oxidationsprodukt das 5-Ferrocenyl-2-phenyl-isothiazoliumkation identifiziert werden [68a]. Die Röntgenkristallstrukturanalyse zeigt, daß die positive Ladung praktisch ausschließlich im Isothiazoliumring lokalisiert ist. Die Anionenstruktur ist ungewöhnlich komplex und besteht aus alternierend angeordneten Iod-Molekülen, Triiodid- und Pentaiodid-Ionen. Der Einfluß von Größe, Polarisierbarkeit und Art der Kationen auf Iod/Iodid-Gitterstrukturen wird in [68b] untersucht.

3. Ferrocensubstituierte 1,3-Diketonderivate

Die Synthese klassischer ferrocensubstituierter 1,3-Diketone, wie Ferrocenylaceton, und deren Säurestärke und Komplexbildung mit Übergangsmetallionen einschließlich ihres elektrochemischen Verhaltens wurden bereits in den 60iger Jahren von L. Wolf und Mitarbeitern in Leipzig untersucht [30a].

Im Rahmen dieser Übersicht beziehen wir uns auf die folgenden zwei ferrocensubstituierten 1,3-Diketone, die Ferrocen- und Ethylester-Substituenten enthalten, deren Metallchelate [69a] und abgeleitete Derivate mit primären aromatischen Aminen [69b].



Die Verbindungen **9 (I)** und **9 (II)** werden durch Reaktion von Acetylferrocen bzw. 1,1'-Diacetylferrocen mit Oxalsäurediethylester in Gegenwart von Kalium-*tert*-butylat in Toluol hergestellt [69c,d] und reagieren mit den Acetaten beispielsweise von Cu^{II}, Ni^{II} und Zn^{II} problemlos zu den entsprechenden Neutralchelaten [69a]. Stabilitätskonstanten sind in Abschnitt 4 aufgeführt.

Bemerkenswert ist die *cis*-Anordnung der koordinierten Liganden am Cu-Atom im nahezu quadratisch-planaren Bis(1-ethoxycarbonyl-3-ferrocenyl-propan-1,3-dionato)kupfer(II) [69a] (Abb. 4), welche nicht durch Wechselwirkungen im Kristallgitter verursacht wird. Eine Durchsicht der Literatur ergab, daß bisher offensichtlich nur *trans*-konfigurierte Kupfer(II)komplexe von 1,3-Diketonaten beschrieben wurden (s.a. [69a]).

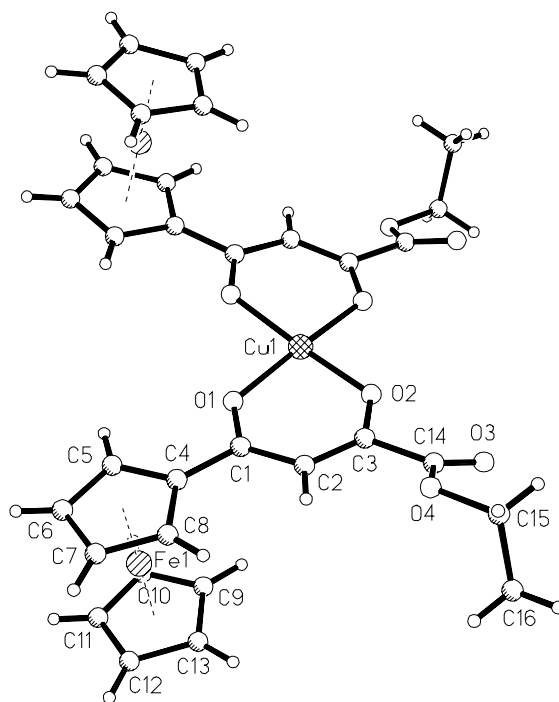
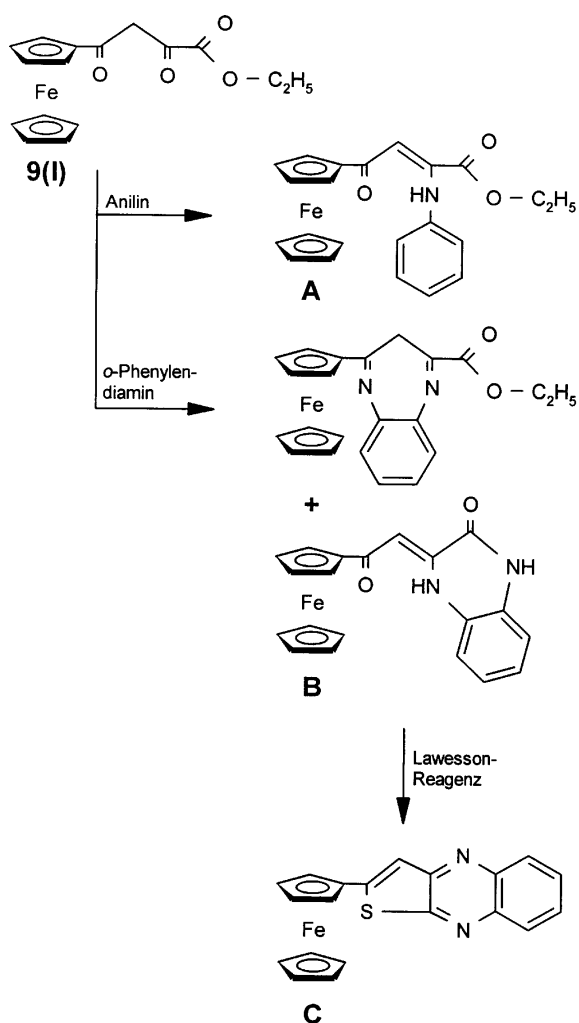


Abb. 4 Molekülstruktur von Bis(1-ethoxycarbonyl-3-ferrocenyl-propan-1,3-dionato)kupfer(II)

Die Umsetzung von 2,4-Dioxo-4-ferrocenyl-butan-säureethylester **9 (I)** mit Anilin bzw. *o*-Phenylendiamin führt zu den in Schema 12 aufgeführten, röntgenkristallstrukturanalytisch charakterisierten Verbindungen [69b], wobei sich das Chinoxalinderivat **B** weiter mit 2,4-Bis(4-methoxyphenyl)-1,3-dithia-2,4-diphosphetan-2,4-disulfid (Lawessons Reagens) zum 2-Ferrocenyl-thieno[2,3-*b*]chinoxalin **C** derivatisieren läßt.

Obwohl die Ethylestergruppierung in **9 (I)** bei der Umsetzung mit primären Aminen offenbar weniger reaktiv als die Carbonylfunktion des β -Diketons ist, besteht die Chance, sie im koordinierten Liganden zur



Schema 12 Umsetzung von 2,4-Dioxo-4-ferrocenyl-butan-säureethylester **9 (I)** mit aromatischen Aminen

Reaktion zu zwingen und auf diese Weise -CO-NH-Strukturelemente in der Seitenkette aufzubauen.

4. Säuredissoziationskonstanten und Komplexstabilitäten

Grundlegende Voraussetzung für die Bildung von Neutralchelaten ist eine hinreichende Acidität der Ligandmoleküle (s.a. [70]). Um die Daten der untersuchten Moleküle interpretieren zu können, wurden experimentelle Bedingungen gewählt, wie sie von Dietze und Uhlemann bei der Bestimmung entsprechender Konstanten für strukturell ähnliche Liganden angewendet wurden [31f, 71]. In Tabelle 3 sind die Bereiche der in Dioxan/Wasser (Vol.-%: 75:25) ermittelten Säuredissoziationskonstanten und Komplexstabilitäten den erörterten Substanzklassen zugeordnet. Zum Vergleich wurden einige verwandte Moleküle mit in die Übersicht aufgenommen.

Beim Vergleich von **1** mit den entsprechenden Benzoylthioharnstoff-Derivaten [31f] ist für die ferrocensubstituierten Acylthioharnstoffe eine um ca. 1 pK_s-Einheit geringere Acidität festzustellen. Entsprechende Komplexstabilitätskonstanten dieser ferrocenhaltigen Verbindungen sind um den Faktor 10..100 größer. In Analogie zu ausführlichen Interpretationen von Substituenteneinflüssen auf die Säuredissoziationskonstanten [31f] widerspiegelt dies eine Elektronendonatorwirkung des Ferrocenrestes. Die Variation der Substituenten am Thioamid-Stickstoff führt nur zu geringen Unterschieden in der Säuredissoziationskonstante. Hier – wie auch bei allen bisher untersuchten *N,N'*-disubstituierten *N*-Acylthioharnstoffen – wird ein Trend der β₂-Abnahme in der Reihe Cu^{II} > Ni^{II} > Co^{II} gefunden. Die Komplex-

Tab. 3 pK_s-Werte und Bruttostabilitätskonstanten ausgewählter Verbindungen

Substanz-(klasse)	pK _s ^{a)}	lgβ ₂ Ni ^{II} -K.	lgβ ₂ Cu ^{II} -K.	lgβ ₂ Co ^{II} -K.	lgβ ₂ Zn ^{II} -K. ^{b)}
1	11,2–12,1	15,8–16,3	22,1–23,9	14,4	–
3	10,3–11,0 12,2–12,6	11,7–13,0 ^{c)}	23,0 ^{c)}	11,8 ^{c)}	–
7 (I)	13,2	15,5	oxidative Zersetzung	19,0	19,4
8 (I) (-HCl)	7,26 13,9	18,4	22,9	–	–
8 (II) (-HCl)	12,6	keine Komplexbildung	keine Komplexbildung	–	–
9 (I)	9,3	14,7	18,0	12,4	11,9
9 (II)	8,3 9,2	12,0	15,3	11,6	10,9
Fc-CO-CH ₂ -CO-CH ₃	11,8	14,9	20,4	14,1	–
Ph-CO-NH-CS-pyrrol. [31f]	11,4	13,7	>23	11,3	13,9
p-Ph(-CO-NH-CS-NEt ₂) ₂ [72]	9,56 10,8	12,5	–	–	–
Ph-CO-CH ₂ -CO-Ph [52]	13,8	20,2	25,0	–	19,6

^{a)} Das Ionenprodukt von H₂O ist im verwendeten Lösungsmittelgemisch größer als das des reinen Wassers, daher sind pK_s-Werte von 13 – 14 noch meßbar. ^{b)} Die hier bei der Titration erhaltenen Zn^{II}-Komplexe der Acylthioharnstoffderivate können nicht in Substanz gefaßt werden. ^{c)} Wenige Minuten nach dem Titrationsexperiment wird Polymerisation beobachtet.

stabilitätskonstanten der Cu^{II}-Chelate weisen dabei eine Größenordnung auf, welche im Grenzbereich des mit dieser Methode gerade noch Meßbaren liegt.

Die beiden Säuredissoziationskonstanten der *bis*-bidentaten Ferrocenoylthioharnstoffe **3** schließen jene der analog substituierten bidentaten Liganden **1** ein.

Die 3-Amino-thiopropenone **7** sind weniger sauer als die Ferrocenoylthioharnstoffe. Neben der hier geänderten Atomsequenz ist die Ursache dafür in der das Proton stabilisierenden intramolekularen Wasserstoffbrücken-Bindung zu suchen. Die beobachtete hohe Stabilität der Zinkkomplexe und die oxidative Zersetzung durch Cu²⁺-Ionen werden durch experimentelle Befunde bestätigt. Die Meßwerte für **8**, insbesondere jene für **8 (II)** verdeutlichen die Problematik der Chelatbildung bei diesen Verbindungen. Wie die Liganden **1** sind auch die Verbindungen **9** weniger acid als entsprechend phenylsubstituierte Moleküle [69a].

Insgesamt sind die gewonnenen Gleichgewichtskonstanten der ferrocensubstituierten Chelatbildner mit denen ferrocenfreier Liganden vergleichbar. Analog zu

anderen elektronenreichen Substituenten vermindert der Ferrocenrest die Acidität der zur Chelatbildung befähigten Atomgruppe und erhöht damit die Komplexstabilitäten. Eine Untersuchung des Komplexierungsverhaltens gegenüber Fe³⁺-Ionen gelingt, wegen der oxidativen Zersetzung des Ferrocenfragments insbesondere im verwendeten protischen Medium, in keinem Fall.

5. Röntgenkristallstrukturanalysen

An einer Reihe ferrocensubstituierter *N*-Acylthioharnstoffe (*N,N'*-diethylsubstituierte *N*-Ferrocenoylthioharnstoffe **3(I)** [81], **4(S,R)** [38b] sowie *N'*-ferrocensubstituierte *N*-Benzoylthioharnstoffe **5(V)** [39], **5(VI)**) wurden RKSA-Untersuchungen durchgeführt. Neben allgemeinen Aussagen zu Bau und Anordnung der Moleküle sollten insbesondere im Vergleich mit Strukturdaten entsprechender Chelate Hinweise auf eine mögliche Kommunikation zwischen Ferrocenfragment und Chelatsequenz (Koplanarität, π -System) erhalten werden. In Abb. 5 sind die Molekülstrukturen der vier potentiellen Liganden dargestellt [94].

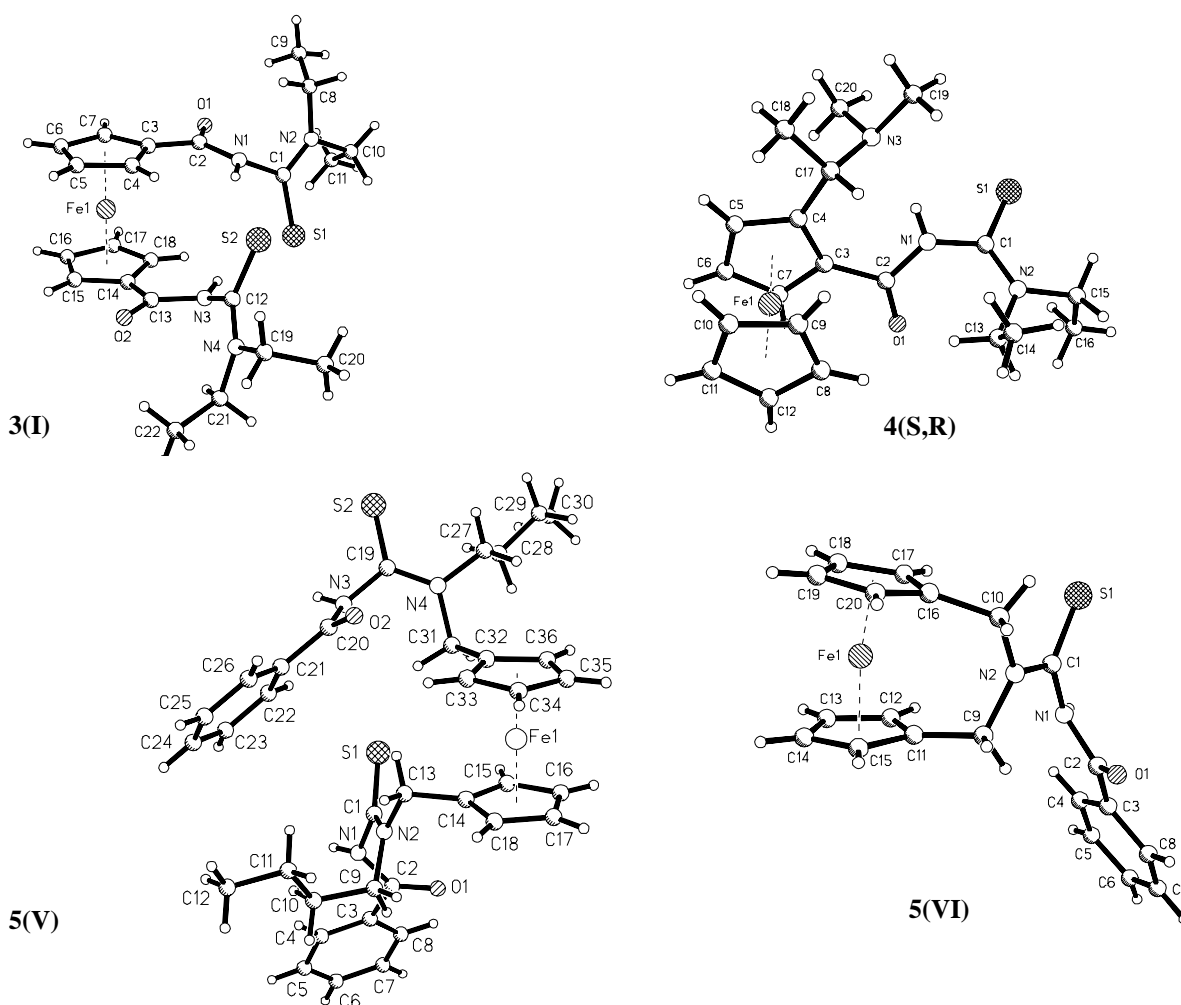


Abb. 5 Molekülstrukturen ausgewählter Liganden

Während der Wert der Strukturuntersuchung von **4(S,R)** insbesondere in der Bestätigung der angenommenen Chiralitätsverhältnisse beider Stereozentren liegt, vermitteln die Molekülstrukturen der *bis*-bidentaten Ferrocenderivate **3(I)** und **5(V)** ein klares Bild von den räumlichen Verhältnissen zwischen beiden Seitenketten, was in Hinblick auf die bereits erwähnte mögliche Bildung von Komplexpolymeren von Bedeutung ist.

Die auffälligsten Merkmale aller Liganden sind einerseits das Vorliegen der Keto-/Thioketo-, also der NH-tautomeren Form, und andererseits die *E,Z'*-Konfiguration der beiden Donoratome, welche damit entgegengesetzt zueinander angeordnet sind. Eine intramolekulare Wasserstoffbrücken-Bindung existiert nur im Molekül von **4(S,R)** zwischen dem von beiden Carbonylkohlenstoffatomen eingeschlossenen Stickstoff N1 und dem in der zentral chiralen Seitenkette befindlichen tertiären Stickstoffatom N3 ($\text{NH}\cdots\text{N} = 2,75 \text{ \AA}$), während es in **3(I)** intramolekulare und in **5(V)** und **5(VI)** intermolekulare $\text{NH}\cdots\text{S}$ -Kontakte gibt, die jedoch für Wasserstoffbrücken zu lang sind. Wichtige strukturelle Daten sind in Tabelle 4 zusammengestellt (gesamte Datensätze in [73]). Zum Vergleich wurden Angaben zum *N',N'*-Dimethyl-*N*-benzoylthioharnstoff **DMBT** [74] aufgenommen.

In den untersuchten Liganden **3(I)** und **4(S,R)** sind die substituierten Cp-Ringe nahezu koplanar mit den Ebenen, die jeweils von den Atomen O–C_O–N aufgespannt werden. Wie bei *N*-Benzoylthioharnstoffen deuten auch hier die beobachteten Bindungslängen auf eine partielle Delokalisierung der Valenzelektronen über das

Strukturfragment N–C(S)–N–C(O) hin. Das Ferrocenophanderivat **5(VI)** weist allerdings einige Besonderheiten auf. Seine C_S–N_A-Bindung zeigt einen geringeren Doppelbindungscharakter als üblicherweise beobachtet wird. Zudem sind die anderen beiden C–N-Bindungen mit 1,40 Å gleich lang, während bei den anderen Liganden ein deutlicher Unterschied beobachtet wird. Offenbar gestattet der relativ kurze Fe–N₂-Abstand (3,241 Å) eine elektrostatische Wechselwirkung zwischen dem positiv geladenen Eisenion und dem freien Elektronenpaar [8a], welche dessen Beteiligung an der C_S–S-Bindung mindert. Trotz der hier nicht möglichen Ausbildung eines konjugierten π -Elektronensystems zwischen Ferrocen und Chelatsystem wäre auf diese Weise eine 'Kommunikation' zwischen beiden Strukturfragmenten denkbar.

Während die *N*-ferrocenoylsubstituierten Liganden, wie **3(I)** und **4(S,R)**, die Bildung eines solchen π -Systems zumindest gestatten, sollten elektronische und auch sterische Einflüsse der Ferroceneinheit in **5(V)** auf die potentiellen Bindungsplätze vernachlässigbar sein. Im Gegensatz dazu ist eine derartige Beeinflussung durch das Ferrocenfragment in **3(I)** offensichtlich. Die bereits in Kapitel 1.2. erörterte elektrostatische Abstoßung der beiden Sauerstoffatome und die bei einer Metallionen-Koordination unter Monomerenbildung auftretenden sterischen Zwänge werden anhand der Molekülstruktur deutlich. Aufgrund der räumlichen Nähe von komplexiertem Metallion und Eisenion des Ferrocens sollten hier die größten Ferrocen/Ferrocenium-Redoxpotentialverschiebungen auftreten.

Tab. 4 Wichtige Strukturdaten ausgewählter Liganden

Parameter	DMBT ^{a)}	3(I) ^{b)}	4(S,R)	5(V) ^{b)}	5(VI)
Bindungslängen (Å)					
C–C _O	1,489(5)	1,480(4) 1,469(4)	1,492(4)	1,492(6) 1,480(6)	1,454(14)
C _O –O	1,222(4)	1,219(4)	1,218(4)	1,223(5)	1,237(11)
	1,210(5)	1,219(4)		1,218(5)	
C _S –S	1,681(4)	1,665(3)	1,661(3)	1,671(4)	1,679(10)
	1,674(4)	1,673(4)		1,680(4)	
C _O –N	1,380(5)	1,364(4)	1,374(4)	1,367(5)	1,398(12)
	1,393(5)	1,371(4)		1,378(6)	
C _S –N	1,406(5)	1,427(4)	1,402(4)	1,421(5)	1,399(12)
	1,405(5)	1,424(4)		1,401(5)	
C _S –N _A	1,315(5)	1,325(4)	1,318(4)	1,319(5)	1,347(10)
	1,314(5)	1,312(4)		1,329(5)	
Bindungs- und Torsionswinkel (°)					
C _O –N–C _S	121,4(3)	119,9(3) 119,8(3)	123,9(3)	122,3(3) 123,5(4)	125,0(8)
O–C _O –N–C _S	4,4(5) 0,3(5)	22,7(5) 20,5(5)	8,6(5)	7,1(7) 0,1(6)	5,2(15)
C _O –N–C _S –S	117,8(4) 123,7(4)	104,6(3) 104,2(3)	118,1(3)	103,6(4) –118,3(4)	119,0(9)

^{a)} Die Struktur enthält zwei symmetrieunabhängige Moleküle. ^{b)} Bei *bis*-bidentaten Liganden gibt der obere Wert die Größe des Parameters für die Acylthioharnstoffeinheit an, der die niedrigeren Atomnummern zugeordnet sind.

Röntgenkristallstrukturanalysen wurden auch von Übergangsmetallchelaten dreier verschieden N',N' -disubstituierter N -Ferrocenoylthioharnstoffe (Typ **1**) durchgeführt: Bis(N,N -diethyl- N' -ferrocenoylthioureato)nickel(II) (**1- et_2 -Ni^{II}**); Bis[N -(morpholinthiocarbonyl)-ferrocensäureamidato]nickel(II) (**1-morph-Ni^{II}**) [94]; Tris[N,N -di(n -butyl)- N' -ferrocenoylthioureato]cobalt(III) (**1- n -but $_2$ -Co^{III}**) [94]) (Abb. 6).

Alle drei Chelate sind Neutralchelate mit quadratisch-planarer bzw. verzerrt oktaedrischer S,O -Koordination, wobei die Liganden S,S -*cis* bzw. *facial* angeordnet sind. Wichtige Strukturparameter sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Zum Vergleich sind die Daten des Bis(N',N' -diethyl- N -benzoyl-thioureato)nickel(II) **DEBT $_2$ Ni** aufgeführt [75].

Die strukturellen Änderungen, welche beim Übergang von N -Ferrocenoylthioharnstoffen zu den Neutralchelaten beobachtet werden können, gleichen denen, die

aus entsprechenden Untersuchungen der N -Benzoylthioharnstoffe bekannt sind (z.B. [31n, 75]), wie z.B. ein weitgehender Bindungsausgleich durch π -Elektronendelokalisierung innerhalb der Chelatringe.

Die Abweichungen von der *Koplanarität* der Chelatring-Ebenen mit denen der substituierten Cp-Ringe sind jedoch im Vergleich zu jenen anderer Aromaten (Benzoyl/Cu^{II} [76], Naphtoyl/Pt^{II} [32c], Terephtaloyl/Ni^{II} [77]) klein und überschreiten 10° nicht, während sonst Werte von 20 – 25° beobachtet werden.

Betrachtet man in diesem Zusammenhang zusätzlich die Strukturdaten von N' -monosubstituierten N -Ferrocenoylthioharnstoffen, die aufgrund ihrer intramolekularen Wasserstoffbrücken-Bindung in gewisser Weise mit den Metallchelaten der N',N' -disubstituierten Molekülen vergleichbar sind, so findet man auch dort ausgeprägte *Koplanarität*; der Winkel übersteigt in keinem Fall 4° [78].

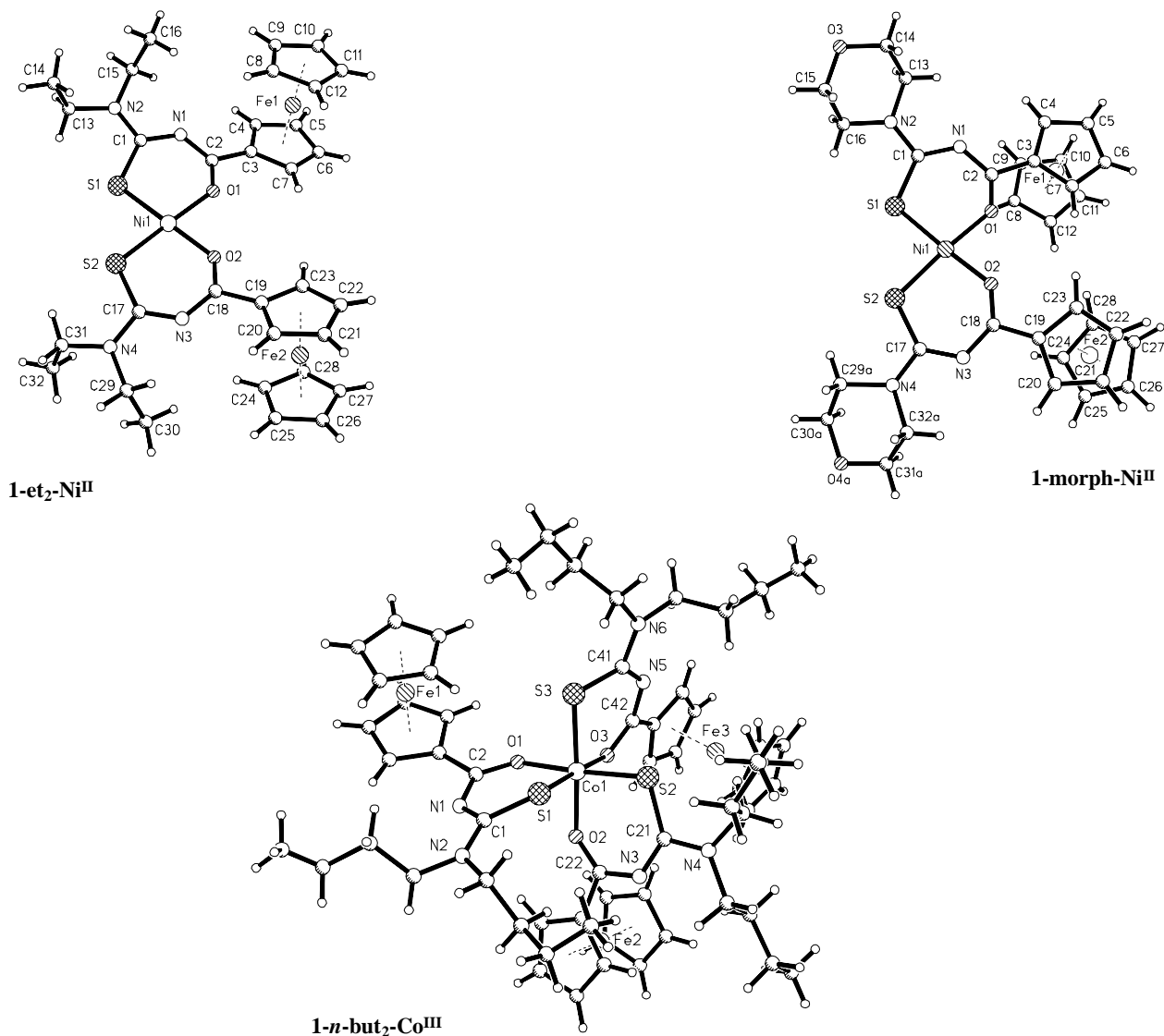


Abb. 6 Molekülstrukturen ausgewählter Chelate

Tab. 5 Wichtige Strukturdaten ausgewählter Chelate

Parameter	DEBT ₂ Ni ^{a)}	1-et ₂ -Ni ^{II a)}	1-morph-Ni ^{II a)}	1-n-but ₂ -Co ^{III a)}
Bindungslängen (Å)				
C–C _O	1,496(7)	1,470(4)	1,467(6)	1,471(5)
	1,496(6)	1,472(4)	1,477(6)	1,484(5)
C _O –O	1,252(4)	1,267(3)	1,266(5)	1,257(4)
	1,265(4)	1,269(3)	1,260(5)	1,259(4)
				1,267(4)
C _S –S	1,731(4)	1,734(3)	1,739(5)	1,744(4)
	1,732(4)	1,737(3)	1,736(5)	1,729(4)
C _O –N	1,327(6)	1,331(4)	1,324(5)	1,339(4)
	1,324(5)	1,329(4)	1,324(6)	1,325(5)
				1,328(5)
C _S –N	1,339(6)	1,330(4)	1,337(5)	1,307(5)
	1,335(6)	1,330(4)	1,335(6)	1,325(5)
C _S –N _A	1,332(7)	1,343(4)	1,342(5)	1,321(5)
	1,345(5)	1,348(4)	1,336(6)	1,346(5)
				1,345(5)
				1,352(5)
Bindungswinkel (°)				
C _O –N–C _S	122,8(3)	123,9(3)	123,5(4)	124,7(3)
	123,6(3)	123,8(3)	122,7(4)	125,2(3)
				124,7(3)

^{a)} Die Reihenfolge der aufgeführten Werte korrespondiert mit der Atomnumerierung.

Diese Koplanarität ist Voraussetzung für eine Wechselwirkung der π -Systeme von Cp-Ring und Carbonylgruppe (bzw. Chelatring). Da alle bisher durchgeführten Strukturanalysen an *N'*-monosubstituierten *N*-Ferrocenoylthioharnstoffen und an Chelaten der analogen *N',N'*-disubstituierten Verbindungen diese Koplanarität zeigen, kann zumindest davon ausgegangen werden, daß im Festkörper eine derartige Kommunikation stattfindet. Strukturuntersuchungen an β -Diketonen geben dagegen zumeist *keine* Hinweise auf eine mögliche Konjugation der π -Systeme von Phenylring und Diketonfragment [79]. Beziehungen zwischen Koplanarität von Cp-Ebenen mit Phenylringen und einer daraus möglicherweise resultierenden elektronischen Wechselwirkung wurden kürzlich ausführlich diskutiert [80].

Ob diese π -Wechselwirkung Ursache für die Koplanarität ist oder die durch sterische Verhältnisse im Kristall erzwungene – eher zufällig koplanare – Anordnung der Ferroceneinheiten diese π -Kommunikation erst ermöglicht, kann hier nicht geklärt werden. Allerdings liegt die erste Annahme aufgrund der selbst bei beengten räumlichen Verhältnissen (z.B. **1-n-but₂-Co^{III}**) zu beobachtenden Konjugation ermöglichenden Geometrie näher.

Die Röntgenkristallstruktur von **7(I)**-Ni^{II} beweist auch für diesen Ligandentyp eine Neutralchelatform mit stark tetraedrisch verzerrter quadratisch-planarer *cis*-Koordinations an den β -ständigen Donoratomen *S* und *N*, jedoch ist hier die Abweichung von der Koplanarität

zwischen Ferrocenbaustein und Chelatring deutlich größer (16,8° und 13,0°) [59].

6. Magnetresonanz-Untersuchungen

EPR-spektroskopisch wurden die Cu^{II}-Systeme der Ligandenklassen **1**, **3** und **6** untersucht. Während die Vermessung der entsprechenden Chelate von **1** und **6** die für eine planare Koordination typischen Daten ergab ($g_0 = 2,08$, $A_0^{\text{Cu}} = -77 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) [81], deutet die größere Hyperfeinstrukturkopplungskonstante der Verbindungen **3** ($A_0^{\text{Cu}} = -35 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) auf eine tetraedrisch verzerrte Koordination hin [82]. Einflüsse der Substituenten an den Liganden auf die elektronische Umgebung des Kupferions sind erwartungsgemäß gering.

Die ¹H- und ¹³C-NMR-Daten der betrachteten Ligandenklassen weisen für die Ferroceneinheiten das typische Muster auf, welches generell bei elektronenziehenden Substituenten gefunden wird [54c]. Die Seitenketten-Signale entsprechen weitgehend denen, die mit analogen ferrocenfreien Verbindungen erhalten werden. So liegen **1–3** auch in Lösung nahezu ausschließlich in der NH-tautomeren Form vor, die Rotation um die SC–NR₂-Bindung ist gehindert. Die Substanzen **6** und **7** bilden in Lösung intramolekulare Wasserstoffbrücken aus, was das Auftreten der *cis*-Form bedingt. Die 3-Amino-thio-propenone **7** liegen in CDCl₃ überwiegend in der Enaminothioketon-Form vor.

Von Interesse sind Art und Richtung der Änderung charakteristischer NMR-Signale bei Koordination eines Übergangsmetallions am Liganden. Eine Interpretation der Lage eines Resonanzsignals als Maß für die dort vorliegende Elektronendichte ist pauschal nicht zulässig. Dessenungeachtet lassen sich bei Betrachtung einer Vielzahl ähnlicher Substanzen aus den Lageänderungen der Peaks zumindest tendenziell Aussagen über Änderungen der Bindungs- und Abschirmungsverhältnisse der ihnen zugrundeliegenden Atome machen. Insbesondere bei Aromaten wird eine gute Korrelation zwischen ^{13}C -NMR-Signal und Ladungsdichte gefunden [83]. Während die NMR-Daten der Seitenkettenatome vorwiegend zur Interpretation von Koordinationsorten und -geometrien herangezogen werden [27b, 27e], dienen insbesondere die ^{13}C -NMR-Signale der aromatischen Cp-Ringe als Argumentationsgrundlage für weitergehende, die Ladungsdichte betreffende Betrachtungen [84].

Durch Auswertung der für **1**, **6** und **7** erhaltenen Daten ergeben sich die folgenden Feststellungen:

- Anhand der durch die Ferrocengruppe beeinflussten NMR-Signale der Acylthioharnstoffe **1** kann deutlich die erfolgte Komplexbildung detektiert werden. So werden sowohl die ^1H - als auch die ^{13}C - α -Cp-Signale durch die Chelatbildung tieffeldverschoben, während die β -Cp-Resonanzen bei höherem Feld erfolgen. Das quarternäre Cp^q-Kohlenstoffatom zeigt mit seiner Tieffeldverschiebung von ca. 7 ppm ebenfalls deutlich eine Änderung der elektronischen Verhältnisse im Molekül an. Häufig wird beim Übergang von Elektronendonator- zu Elektronenakzeptor-Substituenten für die drei ^{13}C -NMR-Signale des substituierten Cp-Rings ein einheitlicher Trend, nämlich eine Tieffeldverschiebung, gefunden [84c]. Die hier beobachtete gegenläufige Änderung der α - und der β -Cp-Resonanzen erlaubt somit zunächst keine generelle Aussage darüber, ob die Komplexbildung an der Seitenkette den Elektronenzug in Richtung der Ferroceneinheit erhöht oder erniedrigt. Berücksichtigt man aber die deutliche Entschirmung des Cp^q und die gegenüber der β -Cp- ^{13}C -Hochfeldverschiebung stets ausgeprägtere Tieffeldverschiebung des α -Cp-Signals, so liegt eine Interpretation, die von einer Elektronendichtereduzierung im Ferrocenylrest ausgeht, näher.
- Der Abstand von Carbonyl- und Thiocarbonyl- ^{13}C -Signalen verringert sich durch Komplexbildung von **1**, wie dies aufgrund des sich bildenden Chelatrings bei Acylthioharnstoffen stets zu beobachten ist [85].
- Die NMR-Signale von Ligandentyp **6** und **7** der mit den Donoratomen verbundenen Kohlenstoffatome sind, verglichen mit den Carbonylresonanzen der Ferrocenylthioharnstoffe, gegenüber der Komplexbildung weitaus sensitiver, wobei auch zwischen *verschiedenen* Metallionen deutlicher unterschieden werden kann. So weisen z. B. die Zinkchelate von **6** und **7** ausgeprägt

stärker entschirmte Thiocarbonyl-, Carbonyl- bzw. Enamin-Kohlenstoffsignale auf als entsprechende Nickel- oder Palladiumkomplexe. Eine derart erhöhte Metallselektivität der β -Mercaptoaldehyde wurde bereits in früheren Arbeiten beobachtet [53b].

- Die Änderungen der dem Ferrocenrest zugeordneten Signale – speziell der des ^{13}C -Spektrums – zeigen für die Chelate von **7** eindeutig eine Elektronendichte-Erhöhung gegenüber dem freien Liganden an. Dies läßt sich besonders deutlich an der Hochfeldverschiebung des quarternären ^{13}C -Signals ablesen. Dadurch und durch die ausgeprägte Zunahme der Thiocarbonylkohlenstoff-Abschirmung ($\alpha_{7(\text{Chelat})} - \alpha_7 = -49$ ppm!) kann hier die Komplexbildung am besten detektiert werden.

Als Zusammenfassung dieses qualitativ vorgenommenen NMR-shift-Vergleichs kann festgehalten werden, daß die Fc-NMR-Signale von der Chelatbildung unterschiedlich, aber signifikant beeinflusst werden, eine elektronische Kommunikation zu diesem Molekülfragment also stattfinden muß [86]. Dabei ist die Unterscheidbarkeit verschiedener Metallionenarten, insbesondere bei **1**, gering.

In Kapitel 5 wurde aus der weitgehenden Koplanarität zwischen Cp- und Chelatringen im Kristall die Möglichkeit der Ausbildung eines konjugierten π -Systems zwischen diesen beiden Molekülfragmenten erörtert. Eine derartige Bevorzugung der koplanaren Struktur sollte zu einer gehinderten Rotation des Ferrocenylrestes um die Fc-C-Bindung – auch in Lösung – führen und sich somit ebenfalls in NMR-Spektren manifestieren.

Tatsächlich konnte für eine Reihe von Chelaten eine NMR-spektroskopische Inäquivalenz zumindest der Cp- α - ^1H - und ^{13}C -Signale gefunden werden (Co^{III}-Chelate verschieden *N',N'*-disubstituierter Liganden **1**, Pd^{II} und Zn^{II}-Chelate von **7**). Da alle NMR-Signale der Cp-Seitenketten jeweils nur einfach auftreten, können *cis/trans*- oder *fac/mer*-Isomeren ausgeschlossen werden.

Als Ursache der Signalaufspaltung an sich isochroner Atome kommt daher nur die mit der Chelatebene bevorzugt koplanare Anordnung des substituierten Cp-Rings in Betracht. Temperaturabhängige NMR-Experimente in Toluol-*d*₈ führten bis zu einer Temperatur von 90 °C wohl zu einer Signalannäherung, aber nicht zur Koaleszens.

Dies zeigt, daß der Betrag der Rotationsbarriere um die Fc-C-Bindung relativ hoch ist. Während bei den Co^{III}-Chelaten durchaus eine sterische Rotationshinderung vorstellbar ist, sollte diese in den anderen beiden Chelaten nicht auftreten. Als Ursache der bevorzugt mit den Chelatringen koplanaren Cp-Anordnung muß daher von einer Konjugation des π -Elektronensystems ausgegangen werden. Von den für eine NMR-Untersuchung zugänglichen Komplexen zeigen allein die Nickel- und Platin-Chelate bei Raumtemperatur in keinem Fall eine

derartige Inäquivalenz der α -Cp-Protonen.

Ferrocensubstituierte Anionensensoren rücken zunehmend in das Blickfeld wissenschaftlichen Interesses. Eine – zumeist über Wasserstoffbrückenbindungen erfolgende – Wechselwirkung zwischen Anion und ‘Sensor’ wird dabei NMR-spektroskopisch nachgewiesen [17a, 17c, 87]. Obwohl die hier untersuchten Ferrocenverbindungen mit ihrem aciden Proton eine Bindung zu Anionen denkbar erscheinen lassen, konnten derartige signifikante Wechselwirkungen mit den Tetrabutylammoniumsalzen von H_2PO_4^- , HSO_4^- und Cl^- weder in DMSO-d_6 noch in CDCl_3 nachgewiesen werden. Entsprechende Versuche von Beer mit den zu **1** strukturverwandten N' -monosubstituierten N -Ferrocenoylthioharnstoffen in DMSO-d_6 und CDCl_3 verliefen ebenfalls enttäuschend [17b].

7. Elektrochemische Untersuchungen

Das Redoxverhalten des Ferrocenbausteins stellt einen wesentlichen Grund für die Synthese zahlreicher ferrocensubstituierter Moleküle dar. Vor dem hier betrachteten Hintergrund ferrocenhaltiger Liganden als Kationensensoren kommt dabei dem Fc/Fc^+ -Redoxpotential in Abhängigkeit vom Komplexierungszustand eine besondere Bedeutung zu.

Die Ferrocenoylthioharnstoffe **1–3** sollten, wie Untersuchungen an entsprechenden Benzoylanaloga zeigten [88], innerhalb eines Spannungsbereichs von 0–1,1 V (vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{sat}}$, CH_2Cl_2 , exakte Meßbedingungen siehe [35a]) lediglich den Redoxprozeß Fc/Fc^+ aufweisen. Tatsächlich ist das Redoxverhalten dieser Ligandenklasse jedoch komplexer [35a]. Trotz dieser Komplexität gelingt es, das Redoxpotential Fc/Fc^+ zu bestimmen. Es liegt bei **1** etwa 250 mV, bei **3** etwa 460 mV anodisch gegenüber dem unsubstituierten Ferrocen verschoben, was den Elektronenzug der Seitenkette deutlich reflektiert. Ähnliche Potentialverschiebungen wurden für verwandte Verbindungen wie Ferrocenoylacetone, Acetylferrocen oder Ferrocencarbonsäuremethylester gefunden [Kapitel 7 in 3, 89b].

Der Zusammenhang zwischen Lage des Redoxpotentials und Elektronendichte am Eisenion im Ferrocen ist Gegenstand systematischer Untersuchungen gewesen (z.B. [89]), oftmals dient das Redoxpotential sogar zur Eichung der Elektronendichteindikation anderer analytischer Größen, wie ^{13}C -NMR-Signale [84b].

Ferroceneinheiten in N' -ferrocensubstituierten N -Acylthioharnstoffen **5** lassen sich erwartungsgemäß leichter, also bei geringeren Potentialen, oxidieren [73]. Die Redoxpotentiale der Liganden **6** ähneln denen der Ferrocenoylthioharnstoffe **1** bzw. **3**, die der Azomethine **7** liegen dagegen nur um etwa 40 mV gegenüber dem des unsubstituierten Ferrocens anodisch verschoben.

Von Interesse für die nachzuweisenden angestrebten

Wechselwirkungen zwischen Ferroceneinheit und koordinierten Metallionen ist das Redoxverhalten der Chelate – besonders im Vergleich zu den nichtkoordinierten Liganden. Auf die zwei dabei denkbaren Wechselwirkungsmechanismen – elektrostatische über den Raum und elektronische über ein (π -) Bindungssystem – wurde bereits in der Einführung eingegangen [14d]. Die elektrostatische Beeinflussung ist dabei mit einem Coulomb-Modell relativ einfach zu behandeln. Die Bindung an ein Kation führt in Abhängigkeit vom Abstand zum Ferrocen zu einer mehr oder minder ausgeprägten Erschwerung der Oxidation Fc/Fc^+ [8a, 8b, 8d, 14f, 15b, 90]. Die mathematische Behandlung und Vorhersage einer Redoxpotentialänderung gestaltet sich relativ einfach [27f, 91].

Schwieriger ist eine theoretische Untermauerung der durch Bindungen vermittelten quantitativen, aber auch qualitativen Beeinflussung, zumal diese stets von der elektrostatischen begleitet wird. Die Messung der Änderung des Potentials Ferrocen/Ferrocenium stellt nur eine Möglichkeit dar, eine Wechselwirkung Ferrocenbaustein-Seitenkette bzw. CpFeCp-R-M zu detektieren. Bei Vergleich der elektrochemisch gewonnenen Daten mit denen anderer Methoden (UV-VIS, ESCA, Mößbauer, NMR, EPR... [19a]) ist stets der *thermodynamische* Charakter der Größe ΔE_p zu berücksichtigen, die auch durch äußere Faktoren, wie z.B. die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, beeinflusst wird [80a].

Die Weiterleitung der durch die Substratbindung geänderten elektronischen Verhältnisse im chelatisierenden Molekülfragment zum Zentralatom des Ferrocens erfordert eine effektive Überlappung der Orbitale des Eisenions mit denen der Seitenkette. Calabrese zeigte, daß diese wechselseitige Durchdringung selbst bei einem im Substituenten vorhandenen konjugierten π -Sy-

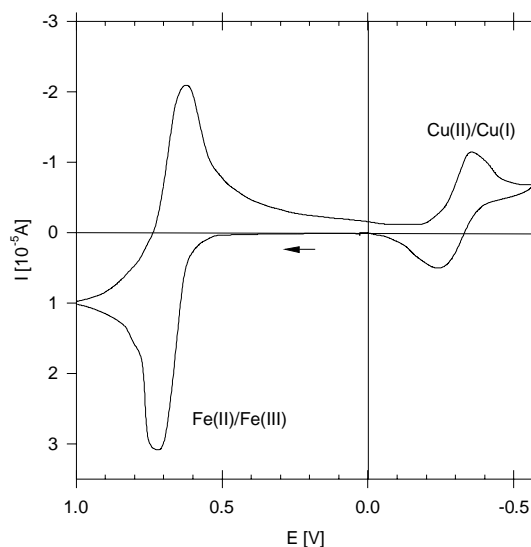


Abb. 7 Cyclovoltammogramm des Cu^{II} -Chelates eines N',N' -disubstituierten N -Ferrocenoylthioharnstoffs **1**

stem wegen der 'out of plane'-Lage des Eisenions nicht sehr effektiv ist [92]. Dessenungeachtet führen zahlreiche Bindungsvorgänge von Metallionen an eine derart zur Konjugation befähigte Seitenkette – auch bei nur geringer Coulombwechselwirkung – zu deutlichen Änderungen des Redoxpotentials, ebenfalls zumeist in anodischer Richtung [15d, 19b, 29f, 93]. Abb. 7 zeigt ein typisches Cyclovoltammogramm eines Cu^{II} -Chelats des Ligandentyps **1**.

Neben dem freilich nur hier zu beobachtenden $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ -Redoxprozeß kann für alle Komplexe dieses Ligandentyps ein quasi-reversibler Redoxprozeß Fc/Fc^+ , welcher je nach der Zahl der koordinierten Liganden einem Zwei- oder Dreielektronenschritt entspricht, beobachtet werden (Daten in [35a, 73]).

Bemerkenswert dabei ist:

- Aus dem Auftreten nur *eines* Fc/Fc^+ -Prozesses kann geschlußfolgert werden, daß die Ferroceneinheiten untereinander *nicht* wechselwirken. Zwischen zwei Ferrocenresten tritt eine solche gegenseitige Beeinflussung hauptsächlich bei Molekülen mit einer kurzen Brücke auf [19c]. Für den obigen Chelaten ähnelnde Verbindungen wird eine Ferrocen-Ferrocen-Wechselwirkung nur selten beobachtet [z.B. 29e].
- Das Ferrocen/Ferrocenium-Redoxpotential ist gegenüber dem unkoordinierten Liganden nicht wie erwartet *anodisch*, sondern *kathodisch* – um etwa 100 mV – verschoben.
- Diese kathodische Verschiebung ist moderat vom koordinierten Metallion abhängig.

Die kathodische Verschiebung des Redoxpotentials bedeutet, daß die nichtkoordinierende Seitenkette ein größeres Elektronenakzeptorvermögen besitzt als die an ein elektrophiles Kation gebundene.

Dieses zunächst nicht logisch erscheinende Verhalten wird aber verständlich, wenn man die mit der Komplexbildung einhergehende *Deprotonierung* berücksichtigt. Das eintretende Metallion muß, formal betrachtet, die Elektrophilie und das elektrostatische Feld des austretenden Protons ersetzen – und dies gelingt nur unvollkommen, so daß im Endeffekt das Ferrocen-Eisenion im Chelat von einer höheren Elektronendichte umgeben wird als im Liganden. Einen solchen Effekt fand 1992 erstmals De Santis an einem ebenfalls deprotonierbaren Liganden [14c]. Dort war das Ausmaß der Verschiebung in Ermangelung eines konjugierten π -Systems mit 42 mV aber gering. Interessant ist in diesem Zusammenhang das Verhalten des Ferrocenoylacetons. Dessen Elektrochemie bei Zugabe von Metallionen wurde bereits 1971 untersucht [30b]. Diese Experimente erfolgten aber unter der Fragestellung einer Oxidation der Ferroceneinheit durch die zugefügten Metallionen. Die – eigenen Messungen zufolge – auch dort auftretende kathodische Verschiebung des Redoxpotentials des Fc/Fc^+ -Prozesses wurde nicht erwähnt.

Eine gegenüber dem freien Liganden im Komplex erleichterte Oxidation bedeutet, daß die Komplexstabilitätskonstante des oxidierten Komplexes größer ist als die des Neutralkomplexes. Zu diesem Ergebnis gelangt man bei mathematischer Behandlung der voneinander abhängigen Säure/Base- und Redoxgleichgewichte [15d]. In wäßrigen Medien stellen derartige ferrocenhaltige Ligandensysteme demzufolge pH-sensitive Redoxschalter dar [15e]. Bei den hier in Methylenchlorid untersuchten Verbindungen verbietet sich eine Berechnung von K_{ox} auf der Grundlage von in Dioxan/Wasser gemessenen K_{red} -Werten (Kapitel 4).

Aus der meßbaren, aber geringen Metallionen-Selektivität kann nur schwerlich ein allgemeiner Trend abgeleitet werden. Der Betrag der Potentialverschiebung $E_{1/2(\text{Chelat})} - E_{1/2(\text{Ligand})}$ korreliert etwa mit der Reihenfolge $\text{Mn}^{\text{II}}/\text{Pd}^{\text{II}} - \text{Pt}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{II}} - \text{Cu}^{\text{II}} - \text{Co}^{\text{III}}$. Eine (elektrostatische) Ursache dieser Reihenfolge könnte das Ladungs/Radius-Verhältnis sein. Je kleiner dieses ist, umso negative Verschiebungen sollten zu beobachten sein. Dieser Denkansatz ist jedoch nur für die Reihenfolge $\text{Mn}^{\text{II}} - \text{Ni}^{\text{II}} - \text{Cu}^{\text{II}}$ zutreffend. Insbesondere kann auf diese Weise nicht die große Potentialänderung durch das 'harte' Co^{III} -Zentralion erklärt werden.

Deshalb sollten auch bindungsvermittelte Elektronendichteänderungen berücksichtigt werden. Die kathodische Verschiebung kann ihre Ursache in einem mehr oder weniger starken π -Donoreffekt des Carbonylsauerstoffs haben. Mn^{2+} ist von den untersuchten Metallionen der beste π -Akzeptor und Co^{3+} der schlechteste. Somit wird das Ferroceniumion durch das die π -Elektronendichte abziehende Mn^{2+} -Ion mehr stabilisiert als durch Co^{3+} .

Insgesamt zeigen die Chelate der N',N' -disubstituierten N -Ferrocenoylthioharnstoffe **1** mit ihrem elektrochemischen Verhalten, daß die Bindungsinformation relativ effektiv auf die Ferroceneinheit übertragen wird, was sich in kathodischen Verschiebungen des Redoxpotentials Fc/Fc^+ von 50..190 mV manifestiert. Eine ungefähr doppelt so starke Änderung der Redoxspannung erfahren die 1,1'-disubstituierten Ferrocenderivate **3** bei der Komplexbildung.

Die gegenüber den Liganden leichter mögliche Oxidation deutet auf eine Verminderung der Elektronenakzeptanz der chelatisierten Seitenkette hin. Dies steht zwar im Widerspruch zu den mittels NMR- (Kapitel 6), Mößbauer- [73] und UV/VIS- [73] Analysen getroffenen Feststellungen, doch ist dabei der erwähnte thermodynamische Charakter der Redoxpotentiale zu berücksichtigen. Im Gegensatz zu den anderen genannten Analysemethoden wird bei der Cyclovoltammetrie das Resultat des komplexen Zusammenhangs von elektrochemischen und chemischen Gleichgewichten abgebildet.

Die Redoxpotentiale von N' -substituierten Ferrocen-

fragmenten der Klasse **5** zeigen praktisch keine Abhängigkeit vom Koordinationszustand. Selbst das Ferrocenophanderivat **5(VI)**, dessen Röntgenkristallstrukturanalyse eine gewisse Wechselwirkung zwischen Eisenion und freiem Elektronenpaar des benachbarten Stickstoffatoms nahelegt, weist nur eine geringe und zudem *anodische* Verschiebung des Redoxpotentials von etwa 2 mV auf. Offensichtlich ist neben dem Abstandskriterium insbesondere dem – hier nicht möglichen – konjugierten π -Elektronensystem eine entscheidende Bedeutung als ‘Kommunikationspfad’ beizumessen [19c].

Die Chelate der Liganden **6** zeigen demgegenüber, verglichen mit den Liganden, wieder eine deutliche kathodische Verschiebung des Potentials – analog zu denen der Klassen **1–3** [73].

Anders ist die Elektrochemie bei den Azomethinen **7** der betrachteten Mercaptopropenale. Diese Verbindungen zeigen neben einem nahezu irreversiblen Oxidationspeak I bei 0,6 V einen quasi-reversiblen Redoxprozeß II bei etwa 0,8..0,9 V (Ag/AgCl_{sat}). Die entsprechenden Chelate unterscheiden sich von diesen Verbindungen in ihren Cyclovoltammogrammen nur wenig.

Bei der Interpretation des Redoxverhaltens ist die Oxidationsempfindlichkeit der Enaminothioketon-Struktur zu berücksichtigen. Bereits mit Iod als mildem chemischem Oxidationsmittel werden sowohl Liganden als auch Chelate zu Isothiazoliumkationen oxidiert (Kapitel 2.3.). Diese Tatsache und die nahezu identischen Cyclovoltammogramme von komplexierten und nicht-chelatisierten Verbindungen lassen den Schluß zu, daß im Zuge des Oxidationsschrittes I auch elektrochemisch

die Isothiazoliumstruktur – bei Chelaten unter Eliminierung des Metallions – gebildet wird, und der quasi-reversible Prozeß II das Redoxpaar Fc/Fc⁺ repräsentiert. Das der Ferroceneinheit benachbarte Kation bewirkt eine starke Entschirmung des Eisenions, so daß dieses erst bei vergleichsweise stark positiven Potentialen oxidiert wird [73].

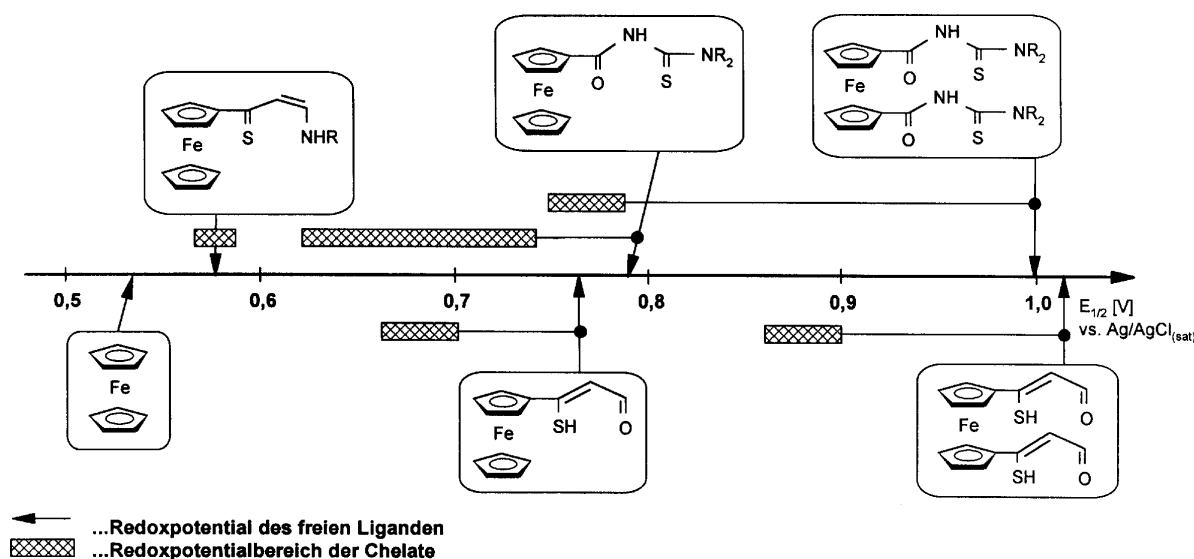
Die Verbindungen **8** eignen sich ebensowenig wie die Moleküle **7** für die elektrochemische Detektion von Übergangsmetallionen. Aufgrund ihrer oxidationsempfindlichen Aminogruppierungen [15d, 19b] zeigen sie ein kompliziertes Redoxverhalten, welches ohne Hinzuziehung weiterer Analysemethoden nicht befriedigend gedeutet werden kann.

Schema 13 zeigt die für die einzelnen Ligandenklassen gefundenen Redoxpotentiale und deren Änderungen bei Koordination.

Zusammenfassung und Ausblick

Die in den Mittelpunkt der Aufmerksamkeit gerückte elektronische Kommunikation zwischen Ferroceneinheit und Ligand- bzw. Übergangsmetallchelatesequenz zeigt neben den an sich schon interessanten Sachverhalten ihrer Reflexion in physikalisch-chemischen Kenngrößen, daß es möglich ist, diese gezielt durch strukturelle und elektronische Einflüsse zu modifizieren.

In diesem Zusammenhang können DFT-Rechnungen an ferrocenhaltigen Modelltypen, die im Arbeitskreis von J. Reinhold [95] durchgeführt werden, aufschluß-



Schema 13 Beeinflussung der Fc/Fc⁺-Redoxpotentiale ferrocenhaltiger Ligandensysteme durch Struktur und Komplexierungszustand

reich sein. Andererseits ergibt sich durch eine Reihe von neuerschlossenen Synthonen, wie z.B. den *N*-(Dialkylaminothiocarbonyl)-ferrocencarbimidoylchloriden, ein breites Feld für die Darstellung weiterer ferrocenhaltiger Chelatliganden und deren Metallkomplexen, die unter den eingangs erwähnten Anwendungsaspekten Bedeutung erlangen können. Hingewiesen sei auch auf den einfachen Zugang zu ferrocenhaltigen Tetraazamacrocyclen durch Anwendung des Prinzips der Reaktionen koordinierter Liganden. Schließlich bietet der aufgezeigte Weg zu ferrocenhaltigen heterozyklischen Kationen eine ausgezeichnete Möglichkeit, diese mit geeigneten anionischen Komplexeinheiten zu kombinieren.

Die Autoren danken Frau Dipl. Chem. Petra Prokop und den Herren Dr. F. Dietze und Dr. Lutz Quas für ihre Beiträge, die in den zitierten Originalarbeiten zu den Kapiteln 3 und 4 ausgewiesen sind. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft gilt der Dank für die Bereitstellung von Personal- und Sachmitteln im Projekt Be 1436/7.

Literatur

- [1] T. J. Kealey, P. L. Pauson, *Nature*, **1951**, *168*, 1039
- [2] S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* **1952**, 632
- [3] Herausg., A. Togni, T. Hayashi, *Ferrocenes*; VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (Germany) **1995**
- [4] a) W. E. Watts; *J. Organomet. Chem. Libr.* **1979**, *7*, 399; b) G. Gokel, P. Hoffmann, H. Klusacek, D. Marquarding, E. Ruch, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 77, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1970**, *9*, 64
- [5] a) K.-Y. Kay, Y. G. Baeck; *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 581; b) R. Herrmann, B. Pedersen, G. Wagner, Posterpräsentation; GDCh-Tagung, Wien **1997**; c) Y. P. Tian, C. Y. Duan, X. Z. You, T. C. W. Mak, Q. Luo, J. Y. Zhou, *Trans. Met. Chem.* **1998**, *23*, 17; d) G. Doisneau, G. Balavoine, T. Fillebeen-Khan, J.-C. Clinet, J. Delaire, I. Ledoux, R. Loucif, G. Puccetti, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *421*, 299
- [6] a) A. Togni, M. Hobi, G. Rihs, G. Rist, A. Albinati, P. Zanello, D. Zech, H. Keller, *Organometallics* **1994**, *13*, 1224; b) J. S. Miller, J. C. Calabrese, H. Rommelmann, S. R. Chittipeddi, J. H. Zhang, W. M. Reiff, A. J. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 769
- [7] a) J. Davis, D. Huw, Vaughan, M. F. Cardosi, *Electroanalysis* **1997**, *9*, 650; b) E. K. Heaney, S. R. Logan, *Inorg. Chim. Acta* **1977**, *22*, L3; c) K. Uosaki, T. Kondo, X.-Q. Zhang, M. Yanagida, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8367; d) Z. K. Si, W. Jiang, J. T. Hu, G. Q. Shi, *Anal. Lett.* **1997**, *30*, 1407 e) D.-J. Che, G. Li, B.-S. Du, Z. Zhang, Y. Hong Li, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *261*, 121
- [8] a) H. Plenio, J. Yang, R. Diodone, J. Heinze, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4098; b) C. D. Hall, N. W. Sharpe, I. P. Danks, Y. P. Sang, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 419; c) I. R. Butler, S. J. McDonald, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, *Polyhedron* **1995**, *14*, 529; d) T. Saji, *Chem. Lett.* **1986**, 275; e) H. Plenio, R. Diodone, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3964; f) P. D. Beer, Z. Chen, M. G. B. Drew, A. O. M. Johnson, D. K. Smith, P. Spencer, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *246*, 143; g) R. A. Bartsch, P. Kus, R. A. Holwerda, B. P. Czech, X. Kou, K. Dalley, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *522*, 9; h) M. Herberhold, A. Hofmann, W. Milius, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *555*, 187; i) M. Herberhold, M. Hübner, B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch.* **1993**, *48b*, 940; j) P. Zanello, G. Opromolla, M. Casarin, M. Herberhold, P. Leitner, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *443*, 199; k) G. Utri, K.-E. Schwarzhan, *Monatsh. Chem.* **1997**, *128*, 529; l) K. Schlögl, M. Peterlik, H. Seiler, *Monatsh. Chem.* **1962**, *93*, 1309; m) S. L. Ingham, N. J. Long, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1847, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 1752; n) J. K. Pudelski, D. P. Gates, R. Rulkens, A. J. Lough, I. Manners, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1633, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1506; o) M. Herberhold, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1985, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1837; p) H. Braunschweig, R. Dirk, M. Müller, P. Nguyen, R. Resendes, D. P. Gates, I. Manners, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2433
- [9] a) I. Manners, *Chem. in Britain* **1996**, *32*, 46; b) R. Rulkens, A. J. Lough, I. Manners, S. R. Lovelace, C. Grant, W. E. Geiger, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12683; c) O. Nuyken, T. Pöhlmann, M. Herberhold, *Macromol. Rev.* **1992**, *A29*, 211
- [10] a) K. Schlögl, *Top. Stereochem.* **1967**, *1*, 39; b) D. Marquarding, H. Klusacek, G. Gokel, P. Hoffmann, I. Ugi, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5389
- [11] a) A. Togni, L. M. Venanzi, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 517, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 497; b) J. M. Brown, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, *25*; c) T. Hayashi, *Pure & Appl. Chem.* **1988**, *60*, 7; d) T. Hayashi, T. Mise, A. Fukushima, M. Kagotani, N. Nagashima, Y. Hamada, A. Matsumoto, S. Kawakami, M. Konishi, K. Yamamoto, M. Kumada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 1138; e) R. Fernández-Galán, F. A. Jalón, B. R. Manzano, J. Rodríguez-de la Fuente, M. Vrahami, B. Jedlicka, W. Weissensteiner, G. Jögl, *Organometallics* **1997**, *16*, 3758; f) J.-F. Marcoux, S. Wagaw, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1568; g) N. J. Goodwin, W. Henderson, B. K. Nicholson, J. Fawcett, D. R. Russell, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 1785
- [12] a) Y. J. Wu, X. L. Cui, Y. H. Liu, H. Z. Yuan, X. A. Mao, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *543*, 63; b) A. D. Ryabov, G. M. Kazankov, I. M. Panyashkina, O. V. Grozovsky, O. G. Dyachenko, V. A. Polyakov, L. G. Kuz'mina, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 4385; c) P. R. R. Ranatunge-Bandarage, N. W. Duffy, S. M. Johnston, B. H. Robinson, J. Simpson, *Organometallics* **1994**, *13*, 511
- [13] a) M. Watanabe, S. Araki, Y. Butsugan, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 2218; b) A. Chesney, M. R. Bryce, R. W. J. Chubb, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, *Tetrahedron Asymmetry* **1997**, *8*, 2337; c) A. Togni, U. Burckhardt, V. Gramlich, P. S. Pregosin, R. Salzmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1031; d) R. L. Halterman, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 965
- [14] a) A. M. Allgeier, C. A. Mirkin, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 936; b) M. J. L. Tendero, A. Benito, R. Martinez-Manez, J. Soto, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 4121; c) G. De Santis, L. Fabbri, M. Licchelli, P. Pallavicini, A. Perotti, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 3283; d) P. D. Beer, *Chem. Soc. Rev.* **1989**, *18*, 409; e) G. De Santis, L. Fabbri, M. Licchelli, P. Pallavicini, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *225*, 239; f) G. De Santis, L. Fabbri, A. M. Manotti Lanfredi, P. Pallavicini, F. Ugozzoli, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *267*, 177; g) A. Benito, J. M. Lloris, R. Martinez-Manez, J. Soto, *Polyhedron* **1998**, *17*, 491
- [15] a) P. D. Beer, J. E. Nation, S. L. Brown, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *377*, C23; b) P. D. Beer, J. E. Nation, S. L. W. McWhinnie, M. E. Harman, M. B. Hursthouse, M. I. Ogden, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 2485; c) P. D. Beer, H. Sikanyika, *Polyhedron* **1990**, *9*, 1091; d) M. P. Andrews, C. Blackburn, J. F. McAleer, V. D. Patel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1122; e) M. J. L. Tendero, A. Benito, R. Martinez-Manez, J. Soto, J. Payà, A. J. Edwards, P. R. Raithby, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 342; f) P. D. Beer, K. Y. Wild, *Polyhedron* **1996**, *15*, 775; g) M. J. L. Tendero, A. Benito, J. Cano, J. M. Lloris, R. Martinez-Manez, J. Soto, A. J. Edwards, P. R. Raithby, M. A. Rennie, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1643; h) H. Plenio, D. Burth, R. Vogler, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1405
- [16] a) C. Li, J. C. Medina, G. E. M. Maguire, E. Abel, J. L. Atwood, G. W. Gokel, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1609; b) J. D. Carr, L. Lambert, D. E. Hibbs, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, J. H. R. Tucker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1997**, 1649
- [17] a) P. D. Beer, A. R. Graydon, A. O. M. Johnson, D. K. Smith, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2112; b) P. D. Beer, M. G. B. Drew, D. K. Smith, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *545*, 259; c) P. A. Gale, Z. Chen, M. G. B. Drew, J. A. Heath, P. D. Beer, *Polyhedron* **1998**, *17*, 405
- [18] R. E. Böhlen, *Dissertation, Universität Osnabrück* **1998**
- [19] a) S. Barlow, D. O'Hare, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 637; b) P. D. Beer, C. Blackburn, J. F. McAleer und H. Sikanyika, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 378; c) G. Ferguson, C. Glidewell, G. Opromolla, C. M. Zakaria, P. Zanello, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *517*, 183
- [20] a) H.-Z. Yu, Y.-Q. Wang, S.-M. Cai, Z.-F. Liu, *Phys. Chem.* **1997**, *101*, 257; b) K. Weber, L. Hockett, S. Creager, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 8286
- [21] a) T. Ihara, M. Nakayama, M. Murata, K. Nakano, M. Maeda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1997**, 1609; b) M. Niwa, M. Matsui, K. Koide, N. Higashi, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 2191; c) T. Kondo, M. Takechi, Y. Sato und K. Uosaki, *J. Elektroanal. Chem.* **1995**, *381*, 203

- [22] R. Blonder, S. Levi, G. Tao, I. Ben-Dov, I. Willner, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10467
- [23] Q. Chi, W. Göpel, T. Ruzgas, L. Gorton, P. Heiduschka, *Electroanalysis* **1997**, *9*, 357
- [24] P. D. Beer, A. D. Keefe, H. Sikanyika, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 3289
- [25] a) B. Corain, B. Longato, G. Favero, D. Ajo, G. Pilloni, U. Russo, F. R. Kreissl, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *157*, 259; b) M. Sawamura, H. Nagata, H. Sakamoto, Y. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2586; c) A. Albinati, J. Herrmann, P.S. Pregosin, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *264*, 33; d) J.J. Bishop, A. Davison, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 832
- [26] a) P. Molina, A. Arques, A. García, M. C. Ramírez de Arellano, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 7613; b) P. D. Beer, O. Kocian, R. J. Mortimer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 3283
- [27] a) P. P. Singh, D. Sing, N. B. Singh, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *61*, 4417; b) N. Sachsinger, C. D. Hall, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *531*, 61; c) E. Herdtweck, F. Jäkle, G. Opromolla, M. Spiegler, M. Wagner, P. Zanello, *Organometallics* **1996**, *15*, 5524; d) P. D. Beer, M. G. B. Drew, R. Jagessar, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 881; e) P. D. Beer, D. K. Smith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 417; f) A. Benito, R. Martínez-Máñez, J. Sato, M. J. L. Tendero, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1997**, *93*, 2175
- [28] Herausg. F. P. Dwyer, D. D. Mellor, *Chelating Agents and Metal Chelates*, Academic Press, New York, London 1964
- [29] a) R. D. Bereman, D. P. Nelewajek, *Inorg. Nucl. Chem.* **1981**, *43*, 519; b) C. Bolzati, L. Uccelli, A. Duatti, M. Venturini, C. Morin, S. Chéradame, F. Refosco, F. Ossola, F. Tisato, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3582; c) S. B. Wilkes, I. R. Butler, A. E. Underhill, A. Kobayashi, H. Kobayashi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 53; d) S. Yaocheng, S. Quingbao, W. Xiaoli, M. Yongxiang, *Tetrahedron Letters* **1994**, 2101; e) Z. Yu, Y. Zhou, W. Yang, Y. Tian, C.-Y. Duan, R. Liu, X. You, *Chem. Lett.* **1996**, 957; f) W.-D. Fleischmann, H. P. Fritz, *Z. Naturforsch.* **1973**, *28b*, 383; g) P. Braunstein, L. Douce, F. Balegroune, D. Grandjean, D. Bayeul, Y. Dusausoy, P. Zanello, *New J. Chem.* **1992**, *16* **1992**, 925; h) P. Braunstein, D. G. Kelly, A. Tiripicchio, F. Uguzzoli, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4845; i) E. J. Olszewski, D. F. Martin, *J. Organomet. Chem.* **1966**, *5*, 203; j) R. Saumweber; Dissertation, Universität München **1995**; k) J. Buchweitz, R. Gompper, K. Polborn, C. Robl, M.-T. Sailer, W. Weigand, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 23
- [30] a) L. Wolf, H. Hennig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1965**, *341*, 1; b) O. Gürtler, H. Hennig, *J. Electroanal. Chem.* **1971**, *30*, 253
- [31] a) S. N. Banerjee, A. C. Sukthankar, *J. Ind. Chem. Soc.* **1962**, *39*, 197; b) A. Livingstone; *Q. Rev.* **1965**, *19*, 4; c) L. Beyer, E. Hoyer, H. Hennig, R. Kirmse, H. Hartmann, J. Liebscher, *J. prakt. Chem.* **1975**, *317*, 829; d) L. Beyer, E. Hoyer, H. Hartmann, *Z. Chem.* **1981**, *21*, 81; e) D. Rehorek, R. Kirmse, P. Thomas, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, *389*, 199; f) P. Mühl, K. Gloe, F. Dietze, E. Hoyer, L. Beyer, *Z. Chem.* **1986**, *26*, 81; g) P. Mühl, K. Gloe, *Mitt. Chem. Ges. DDR* **1980**, *27*, 153; h) J. V. Salyn, E. K. Zumadilov, V. I. Nefedov, R. Scheibe, G. Leonhardt, L. Beyer, E. Hoyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *432*, 275; i) L. Beyer, R. Scheibe, S. Behrendt, P. Scheibler, *Z. Chem.* **1978**, *18*, 74; j) K.-H. König, M. Schuster, G. Schneeweis, B. Steinbrech, *Z. Anal. Chem.* **1983**, *319*, 66; k) K.-H. König, M. Schuster, B. Steinbrech, G. Schneeweis, R. Schlodder, *Z. Anal. Chem.* **1985**, *321*, 457; l) P. Vest, M. Schuster, K.-H. König, *Z. Anal. Chem.* **1989**, *335*, 759; m) K.-H. König, H.-J. Pletsch, M. Schuster, *Z. Anal. Chem.* **1986**, *325*, 621; n) A. Irving, K. R. Koch, M. Maetoetoe, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *193*; o) K. R. Koch, C. Sacht, T. Grimmbacher, S. Bourne, S. Afr. *J. Chem.* **1995**, *48*, 71; p) K. R. Koch, C. Sacht, S. Bourne, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *232*, 109; q) K. R. Koch, T. Grimmbacher, C. Sacht, *Polyhedron* **1998**, *17*, 267; r) K. R. Koch, S. Bourne, *J. Mol. Struct.* **1998**, *441*, 11; s) A. Mohamadou, I. Dechamps-Olivier, J.-P. Barbier, *Polyhedron* **1994**, *13*, 3277; t) F. Leßmann, L. Beyer, R. Richter, R. Meusinger, *Z. Naturforsch.* **1998**, *53b*, 981
- [32] a) S. N. Banerjee, A. C. Sukthankar, *J. Ind. Chem. Soc.* **1962**, *39*, 197; b) J. Cernak, J. Chomic, P. Kutschy, D. Svrčinova, M. Dzurilla, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *181*, 85; c) K. R. Koch, J. du Troit, M. R. Caira, C. Sacht, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 785; d) S. Bourne, K. R. Koch, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 2071; e) G. Kemp, A. Roodt, W. Purcell, K. R. Koch, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 4481; f) W. Bensch, M. Schuster, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *611*, 99; g) R. Richter, J. Sieler, L. Beyer, O. Lindqvist, L. Andersen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, *522*, 171
- [33] a) A. Miquel, *Ann. Chim. Phys.* **1877**, *11*, 299; b) A. E. Dixon, *J. Chem. Soc.* **1885**, *67*, 1044
- [34] a) O. Seidelmann, L. Beyer, R. Richter, *Z. Naturforsch.* **1995**, *50b*, 1679; b) D. J. Che, X. L. Yao, G. Li, Y. H. Li, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 1853
- [35] a) O. Seidelmann, L. Beyer, *Polyhedron* **1998**, *17*, 1601; b) L. Beyer, F. Dietze, P. Scheibler, R. Szargan, E. Hoyer, Y. V. Salyn, V. I. Nefedov, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *434*, 16; c) T. Katada, M. Nishida, S. Kato, M. Mizuta, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *129*, 189; d) J. Goerdeler, H. Horstmann, *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 663; e) L. Musajo, V. Amoroso, *Gazz. Chim. Ital.* **1937**, *67*, 301
- [36] a) L. F. Battelle, R. Bau, G. W. Gokel, R. T. Oyakawa, I. Ugi, *Angew. Chem.* **1972**, *164*, *Angew. Chem. Int. Ed.*; b) C. B. Colbert, J. Lewis, N. J. Long, P. R. Raithby, D. A. Bloor, G. H. Cross, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *531*, 183; c) L. Schwink, P. Knochel, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 950; d) T. K. Hollis, L. E. Overman, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 8837
- [37] a) W. Gokel, I. K. Ugi, *J. Chem. Edu.* **1972**, *49*, 294; b) D. Marquarding, H. Burghardm I. Ugi, R. Urban, H. Klusacek, *J. Chem. Res. (S)* **1977**, 82; c) L. F. Battelle, R. Bau, G. W. Gokel, R. T. Oyakawa, I. Ugi, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 164, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1972**, *11*, 138; d) L. F. Battelle, R. Bau, G. W. Gokel, R. T. Oyakawa, I. K. Ugi, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 482
- [38] a) W. R. Cullen, E. B. Wickenheiser, *Can. J. Chem.* **1990**, *68*, 705; b) L. Beyer, R. Richter, O. Seidelmann, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *561*, 199
- [39] R. Richter, O. Seidelmann, L. Beyer, H. Plenio, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *525*, 199
- [40] L. Wolf, H. Franz, H. Hennig, *Z. Chem.* **1961**, *1*, 220
- [41] R. Richter, F. Dietze, S. Schmidt, E. Hoyer, W. Poll, D. Mootz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 135
- [42] a) H. Bukowsky, Dissertation, Pädagogische Hochschule Potsdam **1980**; b) L. Beyer, S. Behrendt, E. Kleinpeter, R. Borsdorf, E. Hoyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *437*, 282; c) L. Quas, Dissertation, Universität Leipzig **1999**
- [43] H. H. Wei, D. M. Horng, *Trans. Met. Chem.* **1981**, *6*, 319
- [44] a) L. Beyer, R. Widera, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 1881; b) L. Beyer, J. Hartung, R. Widera, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 403
- [45] a) M.-H. Delville, F. Robert, P. Gouzerh, J. Linares, K. Boukheddaden, F. Varret, D. Astruc, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *451*, C10; b) T.-Y. Dong, S.-H. Lee, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *487*, 77
- [46] A. C. Benniston, V. Gouille, A. Harriman, J.-M. Lehn, B. Marczinke, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 7798
- [47] a) H. Hartmann, I. Reuter, *J. prakt. Chem.* **1973**, *315*, 144; b) W. I. Congdon, J. T. Edward, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 6099
- [48] a) U. Schröder, Dissertation, Universität Leipzig 1999; b) G. Weber, J. Hartung, L. Beyer, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 3475
- [49] a) O. Seidelmann, L. Beyer, F. Leßmann, R. Richter, *Inorg. Chem. Commun.* **1998**, *1*, 472; b) J. Hartung, G. Weber, L. Beyer, R. Szargan, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, *523*, 153; c) E. Guillon, I. Déchamps-Olivier, A. Mohamadou, J.-P. Barbier, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *268*, 13; d) F. Leßmann; Dissertation, Universität Leipzig **1999**
- [50] a) Z. Arnold, F. Sorm, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1958**, *23*, 452; b) A. Holy, Z. Arnold, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1965**, *30*, 53; c) W. Ziegenbein, W. Franke, *Angew. Chem.* **1959**, *71*, 573; d) K. Bodendorf, R. Mayer, *Chem. Ber.* **1965**, *98*, 3554; e) J. Liebscher, H. Hartmann, *Synthesis* **1979**, 241; f) B. Schulze, K. Rosenbaum, J. Hilbig, L. Weber, *J. prakt. Chem.* **1992**, *334*, 25; g) B. Schulze, U. Obst, G. Zahn, B. Friedrich, *J. prakt. Chem.* **1995**, *337*, 175; h) M. Weißenfels, M. Pulst, D. Greif, R. Hofmann, A. Laurent, P. Mison, *Z. Chem.* **1988**, *28*, 247; i) A. Laurent, I. LeDrean, A. Selmi, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 3071; j) D. Greif, U. Eilitz, M. Pulst, D. Riedel, M. Wecks, *J. Fluorine Chem. zur Veröffentlichung eingereicht*
- [51] M. Weißenfels, M. Pulst, *Tetrahedron Lett.* **1968**, *26*, 3045
- [52] E. Uhlemann, H. Müller, P. Thomas, *Z. Chem.* **1971**, *11*, 401
- [53] a) L. Beyer, J. Peschel, *Z. Chem.* **1968**, *8*, 426; b) E. Uhlemann, G. Hinsche, H. Braunschweig, M. Weissenfels, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1970**, *377*, 321
- [54] a) K. Schlögl, W. Steyrer, *Monatsh. Chem.* **1965**, *96*, 1520; b) M. Rosenblum, N. Brawn, J. Papenmeier, M. Applebaum, *J. Organomet. Chem.* **1966**, *6*, 173; c) M. D. Rausch, A. Siegel, *J. Organomet. Chem.* **1969**, *17*, 117
- [55] K. Schlögl; H. Soukup, *Tetrahedron Lett.* **1967**, *13*, 1181
- [56] R. Wagner, Dissertation, TU München **1972**
- [57] M. Weissenfels, M. Pulst, *J. prakt. Chem.* **1973**, *315*, 873

- [58] M. Weißenfels, M. Pulst, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 26, 3045
- [59] O. Seidelmann, L. Beyer, R. Richter, T. Herr, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 271, 40
- [60] L. Beyer, M. Pulst, H. R. Paul, E. Hoyer, *J. prakt. Chem.* **1975**, 317, 265
- [61] H. Behringer, A. Grimm, *Liebigs Ann. Chem.* **1965**, 682, 188
- [62] M. Pulst, L. Beyer, M. Weissenfels, *J. prakt. Chem.* **1982**, 324, 292
- [63] M. Julia, C. R. heb. Seances Acad. Sci. **1952**, 234, 2615
- [64] J. M. F. Gagan, D. Lloyd, *J. Chem. Soc. (London) C* **1970**, 2488
- [65] K. Rustemeier, E. Breitmaier, *Chem. Ztg.* **1979**, 103, 154
- [66] a) O. Seidelmann, L. Beyer, R. Richter, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 572, 73; b) O. Seidelmann, L. Beyer, R. Richter, DD-Patent 19854256.9 (25.11.1998)
- [67] a) E. M. Opozda, E. Sledziewska, *Polyhedron* **1996**, 15, 2291; b) H. Hiller, P. Dimroth, H. Pfitzner, *Ann.* **1968**, 717, 137; c) P. Mountford, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 105; d) F. A. Cotton, J. Czuchajowska, *Polyhedron* **1990**, 9, 2553; e) J. Eilmes, M. Basato, G. Valle, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, 290, 14
- [68] a) R. Richter, O. Seidelmann, L. Beyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 511; b) K.-F. Tebbe, R. Loukili, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 820
- [69] a) P. Prokop, L. Quas, R. Richter, F. Dietze, L. Beyer, *Z. Anorg. Allg. Chem. im Druck*; b) P. Prokop, R. Richter, L. Beyer, *Z. Naturforsch.* **1999**, 54b, 849; c) R. Wagner, Dissertation, Universität Leipzig **1965**
- [70] A. E. Martell, R. J. Motekaitis, *Determination and Use of Stability Constants*, 2nd edition, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1992
- [71] a) E. Uhlemann, F. Dietze, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, 393, 215; b) E. Uhlemann, F. Dietze, *J. prakt. Chem.* **1973**, 315, 31
- [72] B. Schröder, Dissertation, Universität Leipzig (vorauss. 2000)
- [73] O. Seidelmann, Dissertation, Universität Leipzig 1998
- [74] R. Richter, Dissertation B, Universität Leipzig 1987
- [75] P. Knuutila, H. Knuutila, H. Hennig, L. Beyer, *Acta Chem. Scand.* **1982**, A 36, 541
- [76] R. Richter, L. Beyer, J. Kaiser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, 461, 67
- [77] R. Richter, J. Sieler, R. Köhler, E. Hoyer, L. Beyer, L. K. Hansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, 578, 191
- [78] a) J.-T. Wang, Y.-F. Yuan, Y.-M. Xu, Y.-W. Zhang, R.-J. Wang, H. G. Wang, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 481, 211; b) Y. F. Yuan, S.-M. Ye, L.-Y. Zhang, B. Wang, Y.-M. Xu, J.-T. Wang, H.-G. Wang, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, 256, 313
- [79] V. Bertolasi, P. Gilli, V. Ferretti, G. Gilli, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4917
- [80] a) C. Patoux, C. Coudret, J.-P. Launay, C. Joachim, A. Gourdon, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5037; b) A. Houlton, N. Jasim, R. M. G. Roberts, J. Silver, D. Cunningham, P. McArdle, T. Higgins, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 2235
- [81] O. Seidelmann, L. Beyer, G. Zdobinsky, R. Kirmse, F. Dietze, R. Richter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 692
- [82] R. Kirmse, R. Stach, *ESR-Spektroskopie, Anwendungen in der Chemie*; Akademie - Verlag, Berlin 1985
- [83] G. L. Nelson, G. C. Levy, J. D. Cargioli, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 3089
- [84] a) A. Houlton, J. R. Miller, R. M. G. Roberts, J. Silver, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 467; b) A. G. Nagy, S. Toma, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 282, 267; c) A. Houlton, R. M. G. Roberts, J. Silver, P. T. Bishop, M. Herberhold, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 364, 381
- [85] a) J. Imrich, T. Busova, P. Kristian, J. Dzara, *Chem. Papers* **1994**, 48, 42; b) A. Mohamadou, I. Dechamps-Olivier, J.-P. Barbier, *Polyhedron* **1994**, 13, 1363
- [86] M. Sato, H. Anano, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 555, 167
- [87] P. D. Beer, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 71
- [88] a) A. Mohamadou, I. Dechamps-Olivier, J.-P. Barbier, *Polyhedron* **1994**, 13, 3277; b) E. Guillon, A. Mohamadou, I. Déchamps-Olivier, J.-P. Barbier, *Polyhedron* **1996**, 15, 947; c) M. Guttmann, Dissertation, Universität Leipzig **1997**; d) J. Hartung, K. Rosenbaum, L. Beyer, J. Losada, V. Fernandez, *J. prakt. Chem.* **1991**, 333, 537
- [89] a) W. F. Little, C. N. Reilley, J. D. Johnson, A. P. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 1382; b) H. Hennig und O. Gürtler, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 11, 307
- [90] N. Sachsinger, C. D. Hall, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 535, 135
- [91] D. P. Graddon, *Coord. Chem. Rev.* **1969**, 4, 1
- [92] J. C. Calabrese, L.-T. Cheng, J. C. Green, S. R. Marder, W. Tam, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7227
- [93] A. Chesney, M. R. Bryce, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, L. M. Goldenberg, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1998**, 677
- [94] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK, unter Angabe der folgenden Hinterlegungsnummern angefordert werden: Di(ferrocenoyl)disulfan : CCDC-132647; {6,17-Diferrocenyl-dibenzo[b,i]5,9,14,18-tetraaza[14]annulen}-nickel(II): CCDC-132972; **5(VI)**: CCDC-132648; **1-morph-Ni^{III}**: CCDC-132649; **1ⁿbut₂-Co^{III}**: CCDC-132650
- [95] J. Reinhold, A. Barthel, Publikation in Vorbereitung

Korrespondenzanschrift:
Prof. Dr. Lothar Beyer
Universität Leipzig
Fakultät für Chemie und Mineralogie
Institut für Anorganische Chemie
Talstr. 35
D-04103 Leipzig
Fax: Internat. code(0)341/9736199
e-Mail: beyinorg@organik.chemie.uni-leipzig.de