

*Journal of Organometallic Chemistry*, 352 (1988) 115–124  
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands

## Darstellung und Charakterisierung von [2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-Verbindungen des Titaniums, Zirconiums und Hafniums

**Karl-Heinz Thiele \***, Christian Krüger,

*Technische Hochschule "Carl Schorlemmer" Leuna-Merseburg, Sektion Chemie, Otto-Nuschke-Str.,  
DDR-4200 Merseburg (D.D.R.)*

**Tamás Bartik**

*Universität für die Chemische Industrie Veszprém, Schönherz Z. u. 8, H-8200 Veszprém (VR Ungarn)*

**Manfred Dargatz**

*Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Sektion Chemie, Weinbergweg 12,  
DDR-4020 Halle/S. (D.D.R.)*

(Eingegangen den 18. Februar 1988)

### Abstract

[2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl]lithium reacts with  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MCl}_2$  and  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{TiCl}_2$  to give  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}(\text{FcN})_2$  and  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ti}(\text{FcN})\text{Cl}$  (M = Ti, Zr, Hf; FcN = 2-(dimethylaminomethyl)ferrocenyl). The compounds were identified from their  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR, IR, and mass spectra and by elemental analysis.

### Zusammenfassung

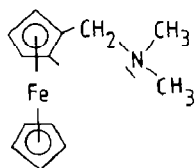
[2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl]lithium reagiert mit  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MCl}_2$  zu Verbindungen des Typs  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}(\text{FcN})_2$  (M = Ti, Zr, Hf; FcN = 2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl). Auf entsprechende Weise wurde  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ti}(\text{FcN})\text{Cl}$  erhalten. Die Verbindungen wurden durch Elementaranalysen sowie durch ihre  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-, IR- und Massenspektren charakterisiert.

### Einleitung

Hydrideliminierungsreaktionen sind bevorzugte Zerfallswege von Organyl-übergangsmetallverbindungen. Werden aber Übergangsmetallatome mit solchen Organylgruppen verknüpft, die in "ringgünstiger" Position Donoratome enthalten, so kann infolge Chelatbildung und der damit verbundenen Blockierung von Metall-

orbitalen ein derartiger Zerfall erschwert oder verhindert werden. Typische Beispiele für derartige Organübergangsmetallehelate sind Komplexe mit [2-(Dimethylaminomethyl)phenyl]- und [3-(Dialkylamino)propyl]-Gruppen [1,2]. Raumerfüllende, das Metallatom abschirmende Organylgruppen bewirken meistens einen weiteren Stabilitätswachstum.

Unter den genannten Gesichtspunkten sind die sperrigen, zur Chelatbildung befähigten [2-(Dimethylaminomethyl)-ferrocenyl]-Reste (FcN) (I) von Interesse, mit denen bimetallische Organübergangsmetallverbindungen erhalten werden können.

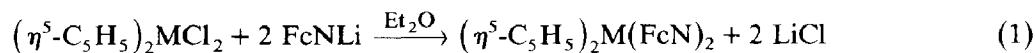


I

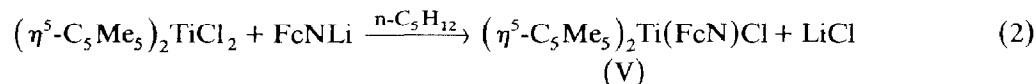
Einige Dimethylaminomethylferrocenyl-Verbindungen von Hauptgruppenelementen und  $d^{10}$ -Metallen [3] sowie des Palladiums [4], Mangans [5] und Rheniums [6] wurden in den letzten Jahren bereits beschrieben. Vergleichbare Verbindungen elektronenarmer Übergangsmetalle, insbesondere des Titaniums, Zirconiums und Hafniums sind dagegen noch nicht bekannt. In der Literatur findet sich lediglich ein Hinweis auf das Massenspektrum des  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{FcN})_2$  [7].

## Ergebnisse und Diskussion

Verbindungen des Typs  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}(\text{FcN})_2$  entstehen bei der Reaktion der betreffenden Metallocendichloride mit [2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-lithium (FcNLi) gemäss Gl. 1.



Versuche zur Darstellung von  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{FcN})\text{Cl}$  durch Umsetzung äquimolarer Mengen der Reaktionspartner verliefen negativ. Es liess sich auch in diesem Fall lediglich III isolieren. Bei entsprechenden Umsetzungen des  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{TiCl}_2$  lässt sich dagegen, offenbar aus sterischen Gründen, auch mit einem Überschuss an FcNLi nur ein Chloratom gegen den Organylrest austauschen (Gl. 2).



II–V sind gut kristallisierende, in Ethern und aromatischen Kohlenwasserstoffen gut lösliche Verbindungen. Während II durch Luftsauerstoff, entsprechend bekannten Cyclopentadienyltitan-ferrocenyl-Verbindungen [8–10] nicht angegriffen wird, werden III–V oxydativ rasch zerstört. Protische Agentien bewirken die Abspaltung von  $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)$ . Die thermische Stabilität ist höher als diejenige vergleichbarer Verbindungen mit anderen Ferrocenylresten. Als flüchtiges Thermolyseprodukt konnte in allen Fällen  $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)$  nachgewiesen werden. Weitere Eigenschaften sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Eigenschaften von  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}(\text{FcN})_2$  (M = Ti (II), Zr (III), Hf (IV)) und  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ti}(\text{FcN})\text{Cl}$  (V)

	II	III	IV	V
Habitus	dunkelgrüne Nadeln	orangerote Nadeln	orangerote Nadeln	grüne Kristalle
$T_{\text{Zers.}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	179	187	153	174
Löslichkeit	Ether, arom. Kohlenwasserstoffe			Ether, n-Pentan
<i>IR:</i> ( $\text{cm}^{-1}$ )				
$(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}$	1004m, 1109s	1003s, 1105s	1007s, 1106s	1010m, 1101m
$(\text{R}^1\text{R}^2\text{C}_5\text{H}_3)\text{Fe}^a$	892w, 935w	892w, 924m	894w, 932w	889vw, 941w
<i>MS:</i> [ $m/e$ ] (rel. Intensität)				
$\text{M}^{1+}$	662 (2.6)		794 (3)	
$\text{M} - \text{NMe}_2^{1+}$		660 (4.7)	750 (0.9)	551 (1.8)
$\text{M} - \text{FcN}^{1+}$	420 (0.8)	462 (6.8)	552 (34.1)	353 (21.5)
$\text{C}_5\text{Me}_5\text{TiCl}^{1+}$				218 (22.9)
$(\text{FcN})_2^{1+}$	484 (7)		484 (5.2)	
$(\text{C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{FcN})^{1+}$	355 (1.1)	397 (4.8)	487 (1.9)	
$(\text{FcN})_2 - \text{NMe}_2^{1+}$	440 (0.5)	440 (1.5)	440 (15.5)	
$(\text{FcN})_2 - 2\text{NMe}_2^{1+}$		396 (2.6)	396 (8.1)	
$(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ti} - \text{H}^{1+}$				317 (8.5)
$(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ti}^{1+}$				318 (3.7)
$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{M}^{1+}$	178 (25.9)	220 (1.5)	310 (15.9)	

<sup>a</sup>  $\text{R}^1 = (\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MFCN}$ ,  $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{TiCl}$ ;  $\text{R}^2 = \text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ .

In den IR-Spektren zeigen in Übereinstimmung mit Literaturangaben [11] Banden bei etwa 1000 und 1100 bzw. 890 und 930  $\text{cm}^{-1}$  jeweils das Vorliegen unsubstituierter und disubstituierter Cyclopentadienylgruppen der Ferrocenylreste an (Tab. 1). Ausserdem treten weitere Banden auf, welche dem Ferrocenylsystem zugeordnet werden können [12]. Eine vollständige Schwingungsanalyse ist wegen der Molekülgrössen und der daraus resultierenden Bandenvielfalt wenig zweckmässig.

In den Massenspektren (Tab. 1) wurden Molekülionenpeaks nur bei II und IV beobachtet. Dieser Befund entspricht Angaben über die Massenspektren von Titanocen-dicymantrenyl [13] sowie Titanocendiferrocenylen mit substituierten Ferrocenylresten [7], in welchen Molekülionenpeaks nicht oder nur mit geringer Intensität auftraten. Das Fragmentierungsverhalten von II–V steht hinsichtlich der Ferrocenylgruppen in guter Übereinstimmung mit demjenigen von Dimethylaminomethylferrocen [14] ( $\text{FcN}^{1+}$  242,  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}^{1+}$  186,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}^{1+}$  121,  $\text{CH}_2\text{NMe}_2^{1+}$  58,  $\text{Fe}^{1+}$  56,  $\text{NMe}_2^{1+}$  44).

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von II–V und ausgewählter Vergleichssubstanzen (Tab. 2 und 3) gestatten Aussagen zur Struktur der Verbindungen.

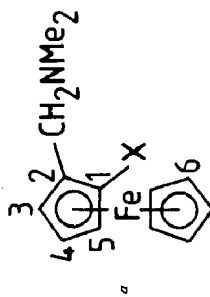
Charakteristisch für alle Spektren ist ein einziges  $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}$ -Protonensignal. Die Aufspaltung der  $(\text{C}_5\text{H}_3)\text{Fe}$ -Signale und die Werte ihrer chemischen Verschiebungen sind in guter Übereinstimmung mit Angaben für andere disubstituierte Ferrocenderivate [3,4,6,15]. Entsprechendes gilt für die Nichtäquivalenz der  $\text{CH}_2\text{N}$ -Protonen, die bereits anderweitig ausführlich diskutiert wurde [3a]. Dementsprechend erscheint jedes dieser Protonen bei II, IV und V als Dublett (AB), wobei die Kopplungskonstanten im Fall von V auffallend gering sind. Im Gegensatz dazu weist das Spektrum von III, ebenso wie das vom [2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl]lithium, für die  $\text{CH}_2\text{N}$ -Protonen nur ein Singulett auf.

Tabelle 2

<sup>1</sup>H-NMR-chemische Verschiebungen der Verbindungen II-V und von Vergleichssubstanzen <sup>a</sup> in ppm ( $\delta$ -Skala; TMS; 25 °C)

X	Lösungsmittel	H(3), H(4), H(5)	H(6) <sup>b</sup>	CH <sub>2</sub> N <sup>c</sup> (J [Hz])	NMe <sub>2</sub> <sup>d</sup>	weitere Signale	Lit.
H	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	4.02s <sup>e</sup> , 4.04s <sup>e</sup>	3.93s	3.14s	2.06s	4.04s <sup>e</sup> H(1)	3a
	CDCl <sub>3</sub>	4.10-4.35m <sup>f</sup>	4.05s	2.68d (12.5) 3.40d (12.5)	1.77s	7.10-7.90m <sup>g</sup> Ph	
SPh	CDCl <sub>3</sub>	4.32t <sup>e</sup> , 4.46m <sup>e</sup> , 4.51m <sup>e</sup>	4.16s	3.40d (13) 3.46d (13)	2.02s	6.98-7.17m <sup>b</sup> Ph	3b
SeMe	CDCl <sub>3</sub>	4.18t <sup>e</sup> , 4.32d <sup>e</sup>	4.10s	3.27d (13)	2.20s	2.12s <sup>f</sup> Me	3b
SePh	CDCl <sub>3</sub>	4.34t <sup>e</sup> , 4.46m <sup>e</sup>	4.16s	3.45s	2.04s	7.00-7.90m <sup>b</sup> Ph	3b
Re(CO) <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	4.12s; 4.08s (8H)		2.61d (13)	1.95s		6
	CHCl <sub>3</sub>	3.93	4.27	3.59d (13)	2.50s		
PdCl <sub>2</sub> FeN	CHCl <sub>3</sub>		4.27	3.27d	2.85		4b
	THF-d <sub>8</sub>	4.12s <sup>c</sup>	4.05s <sup>d</sup>	3.68d	3.00		
II	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	4.14t <sup>e</sup> , 4.38m <sup>e</sup>	4.11s <sup>d</sup>	3.22s	2.07s	6.32s <sup>b</sup> (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )Ti	
	THF-d <sub>8</sub> (-70 bis 25 °C)	4.27s <sup>e</sup> , 4.35s <sup>e</sup>	4.16s <sup>d</sup>	2.56d (11) 3.15d (11)	2.27s	6.44s <sup>b</sup> (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )Ti	
III	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	4.10s <sup>e</sup> , 4.16s <sup>e</sup> , 4.22s <sup>e</sup>	3.91s	2.74d (11) 3.45d (11)	2.06s	6.03m (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )Zr 6.32m <sup>b</sup>	
				3.14s	2.11s <sup>f</sup>		

IV	CDCl <sub>3</sub>	4.13s <sup>e</sup> , 4.18s <sup>e</sup>	4.09s <sup>d</sup> ,	3.26s	2.14s <sup>f</sup>	6.08m (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Zr)	
					2.18s <sup>f</sup>		6.48m <sup>b</sup>
V	THF-d <sub>8</sub> (-70 bis 25° C)	4.18s <sup>e</sup> , 4.24s <sup>e</sup>	4.13s <sup>d</sup>	3.30s	2.26s	6.24m (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Zr)	
					2.34s <sup>f</sup>		6.47m <sup>b</sup>
					2.06s		6.23s <sup>b</sup> (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Hf)
					2.25s <sup>f</sup>		6.35s <sup>b</sup> (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Hf)
V	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	4.25m <sup>c</sup>	4.10s <sup>d</sup>	2.63d (12)	2.07d	1.15s <sup>f</sup> (C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> Ti)	
					3.45d (12)		1.39s <sup>f</sup>
					2.82d (12)		1.66s <sup>f</sup>
					3.63d (12)		1.74s <sup>f</sup>
V	THF-d <sub>8</sub> (-70 bis 25° C)	4.20d <sup>c</sup> , 4.29s <sup>c</sup>	4.14s	2.56d (3)	1.76s <sup>g</sup>	1.79s <sup>f</sup>	
					3.16d (3)		1.79s <sup>f</sup>
					4.04m <sup>c</sup>		



<sup>b</sup> 5H. <sup>c</sup> 2H. <sup>d</sup> 6H. <sup>e</sup> 1H. <sup>f</sup> 3H. <sup>g</sup> 15H.

Tabelle 3

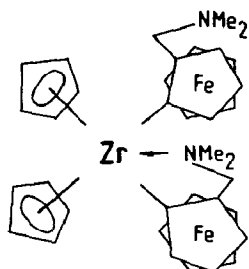
<sup>13</sup>C-NMR-chemische Verschiebungen der Verbindungen II–V und von Vergleichssubstanzen <sup>a</sup> in ppm (TMS; 25 °C)

X	Lösungsmittel	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	CH <sub>2</sub> N	NMe <sub>2</sub>	weitere Signale	Literatur
H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	70.0	83.9	70.0	67.8	67.8	68.6	58.1	44.8		21
SnMe <sub>3</sub>		70.9	90.3	72.0	69.7	74.1	68.3	59.9	44.6	-8.3 Me	3a
SPh	CDCl <sub>3</sub>	76.4	87.6	75.6	71.3	69.0	70.3	56.7	45.0	124.8 Ph 126.2 128.4 140.1	3b
SeMe	CDCl <sub>3</sub>	75.1	87.2	73.9	70.5	68.4	69.8	58.1	45.1	9.6 Me	3b
Li	THF- <i>d</i> <sub>6</sub>	95.5	80.8	70.6	65.7	71.4	67.2	59.8	46.3		
II	THF- <i>d</i> <sub>6</sub>	128.1	89.0	73.1	67.6	73.5	70.8	61.1	44.9	115.0 (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Ti)	
III	CDCl <sub>3</sub>	128.2	90.7	68.7	67.9	70.0	68.4	59.2	44.8	111.1 (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Zr)	
			128.9						45.7	111.3 111.7 111.9 112.0 112.4	
IV	THF- <i>d</i> <sub>6</sub>	128.1	92.2	74.6	65.9	75.4	68.7	61.8	45.0	111.1 (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Hf)	
V	THF- <i>d</i> <sub>6</sub>	136.4	128.7	70.6	68.0	78.7	68.9	59.8	45.0	11.2 (C <sub>3</sub> Me <sub>3</sub> Ti) 11.5 12.0 12.4 <sup>b</sup> 13.1 15.1 121.7 <sup>b</sup> 122.2 126.0 126.5 128.3 129.1	

<sup>a</sup> siehe Tabelle 2, Fussnote *a*. <sup>b</sup> Signal stärkster Intensität.

In II und IV werden die  $(C_5H_5)_M$ - und die  $N(CH_3)_2$ -Gruppen durch jeweils ein  $^1H$ -NMR-Signal repräsentiert. Dagegen treten bei III zwei Signalgruppen gleicher Intensität im  $(C_5H_5)_Zr$ -Bereich sowie drei den  $N(CH_3)_2$ -Protonen zuzuordnende Singulets im Intensitätsverhältnis 1/1/2 auf. Andererseits fanden wir im  $^1H$ -NMR-Spektrum des Zirconocen-diferrocenyls,  $Cp_2Zr[(C_5H_4)Fe(C_5H_5)]_2$ , für die  $(C_5H_5)_Zr$ -Protonen nur ein Singulett bei 6.16 ppm als Hinweis auf äquivalente Cyclopentadienylgruppen.

Das  $^{13}C$ -NMR-Spektrum von III bestätigt das Vorhandensein chemisch nichtäquivalenter Atome in den betreffenden Struktureinheiten. Zusätzlich treten zwei Resonanzen für die am Zr-Atom  $\sigma$ -gebundenen *ipso*-C-Atome auf, was auf ungleichartig gebundene [2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-Gruppen hinweist. Als Ursache für dieses Verhalten kann eine Wechselwirkung von einem der beiden N-Atome mit dem im 16-Elektronensystem von III noch verfügbaren Akzeptororbital des Metallatoms angesehen werden, was zur Ausbildung einer Chelatstruktur gemäss nachstehender Formel führen sollte. Eine derartige Wechselwirkung ist aufgrund von MO-Betrachtungen prinzipiell möglich [16]. Eine Nichtäquivalenz der  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Signale der  $(C_5H_5)_Zr$ -Gruppierungen bei Lösungen ähnlich strukturierter Verbindungen ist bekannt [17].



III

NMR- und röntgenographische Untersuchungen an Zirconocenverbindungen mit  $\sigma$ -gebundenen [2-(Dimethylamino)benzyl]-, [2-(6-Methylpyridyl)methyl]- und [2-(Pyridyl)trimethylsilyl-methyl]-Resten führten zu recht unterschiedlichen Befunden. Eine Chelatbildung wurde entweder nicht [18a], nur im kristallinen Zustand [18b] bzw. sowohl im kristallinen als auch bei tiefer Temperatur in Lösung beobachtet [18c].

Eine Aufspaltung der  $(C_5H_5)_Zr$ -Signale kann nach Untersuchungen an Zirconocenverbindungen, die keine für eine Chelatbildung erforderlichen Donoratome enthalten, auch durch die speziellen sterischen Verhältnisse in den betreffenden Molekülen hervorgerufen werden [19]. Für die diskutierte intramolekulare Zr-N-Wechselwirkung spricht andererseits der Befund, dass III bei Raumtemperatur und unter Normaldruck nicht mit CO reagiert, während eine CO-Insertion für andere  $(C_5H_5)_2ZrR_2$ -Derivate typisch ist.

Das  $(C_5H_5)_2Hf(FcN)_2$  ähnelt hinsichtlich seiner NMR-Daten der entsprechenden Titanverbindung, unterscheidet sich aber in struktureller Hinsicht deutlich von der Zirconiumverbindung. Dieser Sachverhalt war unerwartet trotz einiger bereits

früher mitgeteilter Differenzen in der Strukturchemie von Organozirconium- und Organohafniumverbindungen [20]. Eine Gemeinsamkeit zwischen III und IV besteht lediglich im Auftreten von jeweils zwei C(1)-Signalen in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren.

Sterische Ursachen dürften für die magnetische Nichtäquivalenz der  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Protonen und der  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ -Gruppen in V verantwortlich sein. So bewirkt die Asymmetrie des Moleküls eine Wechselwirkung der Dimethylaminomethylferrocenyl-Gruppe mit einem der beiden raumfüllenden  $\text{C}_5\text{Me}_5$ -Liganden und damit das Auftreten von zweimal 5 Resonanzen ( $\text{C}_5\text{Me}_5$  und  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ) sowie 5 Protonensignalen im  $^{13}\text{C}$ - bzw.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum. Die zweite von einem derartigen sterischen Kontakt ausgeschlossene  $\text{C}_5\text{Me}_5$ -Gruppe ergibt zusätzlich das jeweils intensivitätsstärkste Signal, welches in der Gesamtintensität der Summe der Resonanzen des sterisch beeinflussten  $\text{C}_5\text{Me}_5$ -Restes entspricht. Das Chloratom in V bewirkt trotz Anwesenheit der stark elektronendrückenden  $\text{C}_5\text{Me}_5$ -Gruppen eine Verschiebung des *ipso*-C-Signals um 8.3 ppm nach tieferem Feld im Vergleich zu II.

Die Lage der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signalgruppen der FcN-Reste ist denen der in Tab. 3 angeführten Vergleichssubstanzen ähnlich. Die Zuordnung der C(3)- und C(4) bzw. C(5)-Signale beruht auf einem Vergleich mit verfügbarem Spektrenmaterial [3,21]. Entsprechend Arylmetallverbindungen wurden die bei jeweils dem tiefsten Feld erscheinenden Signale den C(1)- und C(2)-Atomen zugeordnet [3b], wobei das C(1)-Atom die stärkste chemische Verschiebung aufweist. Die  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}$ - und  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ti}$ -Signale liegen im erwarteten Bereich [9,18,22]. Das bei III beobachtete Aufspaltungsmuster kann bisher aber nicht eindeutig interpretiert werden. Für die endgültige Strukturdiskussion der vorgestellten Verbindungen sind daher Röntgenkristallstrukturuntersuchungen erforderlich.

## Experimenteller Teil

Die Darstellung und Handhabung der beschriebenen Verbindungen erfolgte unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in Argonatmosphäre. Die verwendeten Lösungsmittel wurden einer Ketyltrocknung unterworfen bzw. mit Diethylaluminiumbutoxid behandelt und jeweils vor der Verwendung frisch destilliert.

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte mit Geräten der Typen WP 200, HX-90R und AC 80 der Firma Bruker. Die Massenspektren wurden mit einem Spektrometer des Typs JMS (01) SG-2 (JEOL) bei einer Elektronenstossenergie von 75 eV, die IR-Spektren mit solchen der Typen Specord IR 75 und M 80 des VEB Carl Zeiss Jena aufgenommen.

Die Herstellung der Ausgangsstoffe erfolgte gemäss Literaturangaben:  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ ,  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2$ ,  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{HfCl}_2$ ,  $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{TiCl}_2$ , Dimethylaminomethylferrocen, [2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl]lithium [23],  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_5)_2$  [8a].

### Darstellung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{FcN})_2$ (II)

Eine Suspension von 1.42 g (5.70 mmol)  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$  in 100 ml Diethylether wird auf eine Temperatur von  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt und unter Rühren portionsweise mit 2.98 g (11.98 mmol) [2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl]lithium versetzt. Man lässt innerhalb von 3 h auf Raumtemperatur erwärmen und rührt weitere 15 h lang. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in 40 ml Benzol aufgenommen, die entstehende Lösung filtriert und im Vakuum bis zur



Ausscheidung nadelförmiger, dunkelgrüner Kristalle eingeengt. Ausbeute etwa 2.5 g (65%). (Gef.: C, 63.84; H, 6.25; N, 4.27; Fe, –; Ti, 7.32;  $C_{36}H_{42}N_2Fe_2Ti$  ber.: C, 65.25; H, 6.39; N, 4.23; Fe, 16.87; Ti, 7.28%).

IR (KI bzw. Nujol, Polyethylen): 326vw, 352w, 366vw, 412m, 426m, 457w, 488m, 500m, 516m, 566w, 599w, 604w, 623w, 712w, 750w, 808vs, 828vs, 840s, 848m, 892w, 903vw, 917vw, 935w, 956vw, 972vw, 1004m, 1012s, 1037m, 1068w, 1104m, 1109s, 1137m, 1148w, 1168m, 1216w, 1232vw, 1252m, 1284vw, 1304m, 1316vw, 1372vs, 1415m, 1452s, 1468s, 1477w, 2764s, 2812s, 2856m, 2936s, 2964s, 3096m  $cm^{-1}$ .

*Darstellung von  $(\eta^5-C_5H_5)_2M(FcN)_2$  ( $M = Zr$  (III),  $Hf$  (IV))*

Entsprechend der Verfahrensweise bei der Darstellung von II werden 4.82 mmol Zirconocen- bzw. Hafnocendichlorid mit 10.12 mmol [2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl]lithium in 100 ml Diethylether umgesetzt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird der verbleibende Rückstand in 100 ml Toluol aufgenommen. Aus der filtrierten Lösung scheiden sich bei einer Temperatur von  $-20^\circ C$  orangerote, nadelförmige Kristalle aus, welche aus Diethylether umkristallisiert werden können.

III: Ausbeute 1.6 g (47%). (Gef.: C, 59.62; H, 5.88; N, 3.92; Fe –; Zr, 12.69;  $C_{36}H_{42}N_2Fe_2Zr$  ber.: C, 61.27; H, 6.00; N, 3.97; Fe, 15.83; Zr, 12.93%).

IR (KBr, bzw. Nujol, Polyethylen): 330vw, 389vw, 422vw, 460w, 483m, 498m, 512w, 586m, 597m, 635m, 660s, 744m, 788vs, 812vs, 842s, 892w, 904m, 957m, 1003s, 1014vs, 1023m, 1045m, 1105s, 1130m, 1168m, 1216w, 1250m, 1258w, 1262w, 1294m, 1317vw, 1342m, 1683w, 2765s, 2806m, 3086m  $cm^{-1}$ .

IV: Ausbeute 1.6 g (42%). (Gef.: C, 53.76; H, 5.24; N, 3.55; Fe, –; Hf, 22.15;  $C_{36}H_{42}N_2Fe_2Hf$  ber.: C, 54.53; H, 5.34; N, 3.53; Fe, 14.09; Hf, 22.51%).

IR (KBr bzw. Nujol, Polyethylen): 330vw, 421vw, 442w, 484m, 502m, 517w, 553w, 560w, 597w, 614vw, 628vw, 667m, 757m, 786vs, 810vs, 844s, 868vw, 894w, 932w, 966m, 1007s, 1014vs, 1024m, 1048m, 1083m, 1106s, 1139m, 1169s, 1214w, 1253m, 1268w, 1298m, 1312w, 1343m, 1685w, 2714m, 2767s, 2809m, 3085 m  $cm^{-1}$ .

*Darstellung von  $(\eta^5-C_5Me_5)_2Ti(FcN)Cl$  (V)*

Die Gewinnung erfolgt entsprechend der Darstellung von II durch Umsetzung von 1.98 g (5.09 mmol)  $(C_5Me_5)_2TiCl_2$  mit 1.39 g (5.6 mmol) [2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl]lithium in 100 ml n-Pentan. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand erneut in 40 ml n-Pentan aufgenommen. Man filtriert und kühlt die Lösung auf eine Temperatur von  $-20^\circ C$ , wobei sich grüne Kristalle ausscheiden. Ausbeute 1.2 g (40%). (Gef.: C, 64.41; H, 7.55; N, 2.38; Cl, 5.99; Fe, –; Ti, 7.94;  $C_{33}H_{46}NCIFeTi$  ber.: C, 66.52; H, 7.78; N, 2.35; Cl, 5.94; Fe, 9.37; Ti, 8.04%).

IR (KBr bzw. Nujol, Polyethylen): 334w, 370m, 408m, 428sh, 484m, 493vw, 542w, 584m, 613w, 629w, 700w, 789m, 825m, 852w, 889vw, 907vw, 941w, 966w, 1010m, 1021m, 1067m, 1077m, 1101m, 1160m, 1214vw, 1255m, 1300m, 1630m, 2717w, 3085m  $cm^{-1}$ .

## Literatur

- (a) I. Omae, J. Organomet. Chem., Library, 18; (b) F.A. Cotton und G.N. Mott, Organometallics, 1 (1982) 38; (c) H.P. Abicht und K. Issleib, J. Organomet. Chem., 289 (1985) 201.

- 2 (a) A. Shakoov, K. Jacob und K.-H. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 489 (1983) 115; (b) E. Langguth, Nguyen Van Thu, A. Shakoov, K. Jacob und K.-H. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 505 (1983) 127.
- 3 (a) J. Azizian, R.M.G. Roberts und J. Silver, *J. Organomet. Chem.*, 303 (1986) 387 und 397; (b) R.V. Honeychuck, M.O. Okoroafor, Lie-Hang Shen und C.H. Brubaker, Jr., *Organometallics*, 5 (1986) 482; (c) A.N. Nesmeyanov, Yu.T. Struchkov, N.N. Sedova, V.G. Andrianov, Yu.V. Volgin und V.A. Sazonova, *J. Organomet. Chem.*, 137 (1977) 217; (d) A.N. Nesmeyanov, N.N. Sedova, Yu.T. Struchkov, V.G. Andrianov, E.N. Stakheeva und V.A. Sazonova, *J. Organomet. Chem.*, 153 (1978) 115.
- 4 (a) J.C. Gaunt und B.L. Shaw, *J. Organomet. Chem.*, 102 (1975) 511; (b) V.I. Sokolov, L.L. Troitskaya und O.A. Reutov, *J. Organomet. Chem.*, 182 (1979) 537.
- 5 S.S. Crawford, C.B. Knobler und H.D. Kaesz, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 3201.
- 6 S.S. Crawford und H.D. Kaesz, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 3193.
- 7 G. Fu, Y. Xu und Y. Zhang, *Youji Huaxue*, (1982) 438.
- 8 (a) G.A. Razuvaev, G.A. Domrachev, V.V. Sharutin und O.N. Suvorova, *J. Organomet. Chem.*, 141 (1977) 313; (b) L.N. Zakharov, Yu.T. Struchkov, V.V. Sharutin und O.N. Suvorova, *Cryst. Struct. Commun.*, 8 (1979) 439.
- 9 A.G. Osborne und R.H. Whiteley, *J. Organomet. Chem.*, 181 (1979) 425.
- 10 (a) H. Bürger und C. Kluess, *J. Organomet. Chem.*, 56 (1973) 269; (b) U. Thewalt und D. Schomburg, *Z. Naturforsch. B*, 30 (1975) 636.
- 11 M. Rosenblum und W.G. Howells, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 1167.
- 12 M. Tsutsui, M.N. Levy, A. Nakamura, M. Ichikawa und K. Mori, *Introduction to Metal  $\pi$ -Complex Chemistry*, Plenum Press, New York - London, 1970, S. 57.
- 13 R.J. Daroda, G. Wilkinson, M.B. Hursthouse, K.M. Abdul Malik und M. Thornton-Pett, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1980) 2315.
- 14 (a) G. Innorta, F. Seagnolari, A. Modelli, S. Torroni und A. Foffani, *J. Organomet. Chem.*, 241 (1983) 375; (b) D.V. Zagorevskii, N.M. Loim, Yu.S. Nekrasov, V.F. Sizoi und Yu.N. Sukharev, *J. Organomet. Chem.*, 202 (1980) 201.
- 15 G. Marr, *J. Organomet. Chem.*, 9 (1967) 147.
- 16 J.W. Lauher und R. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 1729.
- 17 (a) A.S. Ward, E.A. Mintz und M.R. Ayers, *Organometallics*, 5 (1986) 1585; (b) P. Czisch, *Diss. Ruhr-Univ. Bochum*, 1986.
- 18 (a) J.J. Koh, Ph.H. Rieger, I.L. Wun Shim und W.M. Risen, *Inorg. Chem.*, 24 (1985) 2312; (b) S.M. Beshouri, P.E. Fanwick, I.P. Rothwell und J.C. Huffman, *Organometallics*, 6 (1987) 891; (c) S.I. Bailey, D. Colgan, L.M. Engelhardt, W.-P. Leung, R.I. Papasergio, C.L. Raston und A.H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1986) 603.
- 19 M.F. Lappert, C.L. Raston, B.W. Skelton und A.H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1984) 893.
- 20 (a) R.D. Rogers, R. Vann Bynum und J.L. Atwood, *J. Amer. Chem. Soc.*, 103 (1981) 692; (b) H. Yasuda, K. Yajihara, K. Mashima, K. Nagasuna, K. Lee und A. Nakamura, *Organometallics*, 1 (1982) 388.
- 21 A.A. Koridze, P.V. Petrovskii, A.I. Mokhov und A.I. Lutsenko, *J. Organomet. Chem.*, 138 (1977) 57.
- 22 J.E. Bercaw, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 5087.
- 23 J. Buckingham, *Dictionary of Organometallic Compounds*, Chapman and Hall Ltd., London - New York - Toronto, 1984.