

# Synthese und Struktur des heterobimetallischen thalliumorganischen Chelatkomplexes Tris[2-(dimethylaminomethyl)ferrocenyl]thallium<sup>☆</sup>

Klaus Jacob<sup>a,\*</sup>, Joachim Scholz<sup>a</sup>, Claus Pietzsch<sup>b</sup>, Frank T. Edlmann<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Institut für Anorganische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Geusaer Straße, D-06217 Merseburg, Deutschland

<sup>b</sup> Institut für Angewandte Physik der Technischen Universität Bergakademie Freiberg, Bernhard-von-Cotta-Straße 4, D-09596 Freiberg / Sa., Deutschland

<sup>c</sup> Chemisches Institut der Otto-von-Guericke-Universität, Universitätsplatz 2, D-39106 Magdeburg, Deutschland

Eingegangen den 5 April 1995

## Abstract

[2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl]lithium (FcN)Li (**I**) reacts with anhydrous thallium(I) chloride under conditions of a disproportionation to give the compound tris[2-(dimethylaminomethyl)ferrocenyl]thallium (**II**). An intensive characterization of **II** was carried out by IR, <sup>1</sup>H-NMR, UV–VIS, Mößbauer and mass spectroscopies. The X-ray analysis proves that the heterobimetallic organothallium compound **II** is a mixed chelate complex, in which only one FcN group is chelated to the thallium atom.

## Zusammenfassung

[2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl]lithium (**I**) reagiert mit wasserfreiem Thallium(I)-chlorid unter Ablauf einer Disproportionsreaktion zu Tris[2-(dimethylaminomethyl)ferrocenyl]thallium (FcN)<sub>3</sub>Tl (**II**). Eine eingehende Charakterisierung von **II** erfolgte durch IR-, Massen-, <sup>1</sup>H-NMR-, UV–VIS- und Mößbauer-Spektroskopie. Die Röntgenkristallstrukturanalyse beweist eindeutig, daß die heterobimetallische Organothallium(III)-Verbindung **II** ein gemischter thalliumorganischer Chelatkomplex ist, in dem nur eine FcN-Gruppe chelatartig am Thalliumatom gebunden ist.

**Keywords:** Thallium; Electron transfer; Heterobimetallisch; Crystal structure; Mössbauer spectroscopy; Orthometallation

## 1. Einleitung

Organothallium-Derivate sind — mit Ausnahme von Cyclopentadienylthallium(I)-Verbindungen [1] — nahezu ausschließlich vom dreiwertigen Thallium bekannt. So existieren z.B. homoleptische Organothallium-Derivate der Formel R<sub>3</sub>Tl (R = CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), die durch Reaktionen leicht zugänglicher Thallium(I)-halogenide mit Lithiumorganyle unter Ablauf von Disproportionsreaktionen intermediär zunächst gebildeter Thal-

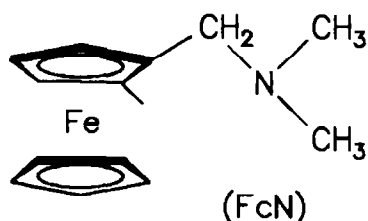
lium(I)-organyle erhältlich sind [2]. Als typische heteroleptische Chelatkomplexe dieses Metalles wurden bisher das Bis[2-(dimethylaminomethylphenyl)]thalliumchlorid [3] sowie das Bis[3-(dimethylaminopropyl)]thalliumchlorid [4] beschrieben.

Ausgehend von dem Befund, daß Cyclopentadienylthallium C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Tl gegenüber einigen Lanthanoid-Metallen als Transmetallierungsmittel unter Bildung der Organolanthanoid-Derivate (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Ln (Ln = Nd, Sm) bzw. (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Yb zu wirken vermag [5], interessierten wir uns für die Frage, ob das analoge heterobimetallische 2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-thallium (FcN)Tl darstellbar ist, das nun seinerseits entweder als Transmetallierungsreagenz oder als wenig reduktiv wirkendes Organylierungsmittel gegenüber Übergangsmetallhalogeniden zur Synthese heterobimetallischer 2-

<sup>☆</sup> Prof. Dr. H. Schumann zum 60. Geburtstag gewidmet.

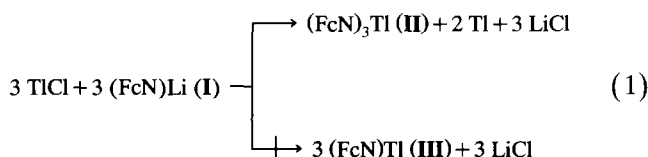
\* Corresponding author.

(Dimethyl-aminomethyl)ferrocenyl-Verbindungen ausgewählter Übergangselemente genutzt werden könnte.



## 2. Ergebnisse und Diskussion

Bei der Einwirkung von [2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-Lithium, (FcN)Li (I), auf wasserfreies Thallium(I)-chlorid in Toluol als Lösungsmittel entsteht gemäß Gl. (1) unter Abscheidung von schwammigem Thallium-Metall eine gelbrote Reaktionslösung, aus der sich nach geeigneter Aufarbeitung das Tris[2-(dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-Thallium (FcN)<sub>3</sub>Tl (II), jedoch nicht die heterobimetallische Organothallium(I)-Verbindung (FcN)Tl (III) isolieren läßt. Offensichtlich unterliegt intermediär gebildetes III einer Disproportionierungsreaktion, in deren Verlauf II neben äquivalenten Anteilen an Thallium entsteht.



Die heterobimetallische Organothallium-Verbindung (II) bildet mäßig luft- und feuchtigkeitsempfindliche, gelbrote, würfelförmige Kristalle, die sich in aromatischen Kohlenwasserstoffen und in Ethern relativ gut, in aliphatischen Kohlenwasserstoffen dagegen mäßig lösen. II zersetzt sich thermisch bei einer Temperatur von 142°C, wobei Dimethylaminomethylferrocen (FcNH), Ferrocen (Fc) und Dimethylamin nachweisbar sind. Die geringe Luftempfindlichkeit von II, sowie deren Lichtbeständigkeit, verbunden mit der relativ hohen Zersetzungstemperatur von 142°C, lassen das Vorliegen von Chelatstrukturen unter Ausbildung von Tl-N-Wechselwirkungen als wahrscheinlich erscheinen.

In den IR-Spektren zeigen in Übereinstimmung mit Literaturangaben [6] Banden bei 1005 ( $\delta$  C–H) und 1106 ( $\nu$  C–C) bzw. bei 895 ( $\gamma$  C–H) und 925 ( $\nu$  C–C)  $\text{cm}^{-1}$  jeweils das Vorhandensein unsubstituierter und disubstituierter Cyclopentadienylringe der Ferrocenylgruppen an. Darüber hinaus sollen Banden bei 545 und 490  $\text{cm}^{-1}$  in Übereinstimmung mit Literaturangaben [7,8] den Tl-C-Valenzschwingungen zugeordnet werden, während weitere auftretende Banden dem Ferrocenylsystem zugeschrieben werden können [9]. Eine

Tabelle 1

Molekül- und Fragmentionenpeaks von (FcN)<sub>3</sub>Tl (II) und des (Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-Liganden (FcN, 242  $m/z$ )

Ion	Massenzahl [ $m/z$ ]	Rel. Intensität (%)	Zuordnung
$\text{M}^{\uparrow+}$	930	4.5	$(\text{FcN})_3\text{Tl}^{\uparrow+}$
M-242 $^{\uparrow+}$	688	100.0	$(\text{FcN})_2\text{Tl}^{\uparrow+}$
M-484 $^{\uparrow+}$	446	1.9	$(\text{FcN})\text{Tl}^{\uparrow+}$
M-726 $^{\uparrow+}$	205	3.6	$^{205}\text{Tl}^{\uparrow+}$
	203	1.3	$^{203}\text{Tl}^{\uparrow+}$
	242	10.6	$\text{FcN}^{\uparrow+}$
	243	35.1	$\text{FcNH}^{\uparrow+}$
	199	48.1	$\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{CH}_2^{\uparrow+}$
	121	12.3	$\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}^{\uparrow+}$
	56	4.5	$\text{Fe}^{\uparrow+}$
	44	3.2	$\text{NMe}_2^{\uparrow+}$

vollständige Schwingungsanalyse ist jedoch wegen der Molekülgröße und der daraus resultierenden Bandenvielfalt wenig zweckmäßig.

Im Massenspektrum von II ist — wie Tabelle 1 ausweist — der Molekülionenpeak beobachtbar. Die weiteren thalliumhaltigen Fragmentpeaks belegen eine stufenweise Abspaltung der einzelnen FcN-Gruppen in II. Die Existenz beider stabiler Thalliumisotope ( $^{205}\text{Tl}$ :  $^{203}\text{Tl} = 70 : 30$ ) ist nach Eliminierung aller FcN-Liganden ebenfalls zu verzeichnen. Das Fragmentierungsverhalten der abgespaltenen FcN-Reste steht in guter Übereinstimmung mit demjenigen von Dimethylaminomethylferrocen (FcNH) [10].

Eine erste Aussage, ob in II chelatartig am Thalliumatom gebundene FcN-Gruppen vorliegen, wurde von Mößbauerspektroskopischen Untersuchungen erhofft, da in diesem Falle eine intervalente Ladungsübertragung, hervorgerufen durch eine N-Tl-Fe-Wechselwirkung, nachweisbar sein sollte. Die im Temperaturbereich von 100 bis 293 K aufgenommenen  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauerspektren von II bestätigen, daß unter den gewählten Meßbedingungen<sup>1</sup> zumindest eine FcN-Gruppe chelatartig am Tl-Atom fixiert sein muß. Sowohl Abb. 1 als auch Tabelle 2 verdeutlichen, daß alle diesbezüglichen Spektren jeweils aus einem Dublett ( $D_1$ ), das aufgrund seiner Parameter dem Eisenatom des Ferrocens entspricht, einem zweiten Dublett ( $D_2$ ) geringerer Aufspaltung, welches in Übereinstimmung mit Literaturangaben [12] anteilmäßig dem Ferricinium-Kation zuzuordnen ist

<sup>1</sup> Die Spektren wurden unter Annahme von Lorentz-Profilen angefitet. Fitparameter: Isomerieverschiebung ( $\delta$ ) rel.  $\alpha$ -Fe, Quadrupolaufspaltung ( $\epsilon$ ), Linienbreite ( $\Gamma$ ) und Linienintensität (I). Die angegebenen Intensitäten ergeben sich aus den Flächen unter den Teilkurven der angefiteten Spektren. Bei Annahme gleicher Debye-Waller-Faktoren [11] innerhalb einer Substanz entspricht der Flächenanteil des Teilspektrums an der Gesamtfläche dem prozentualen Mengenanteil der Teilphase der untersuchten Verbindung.

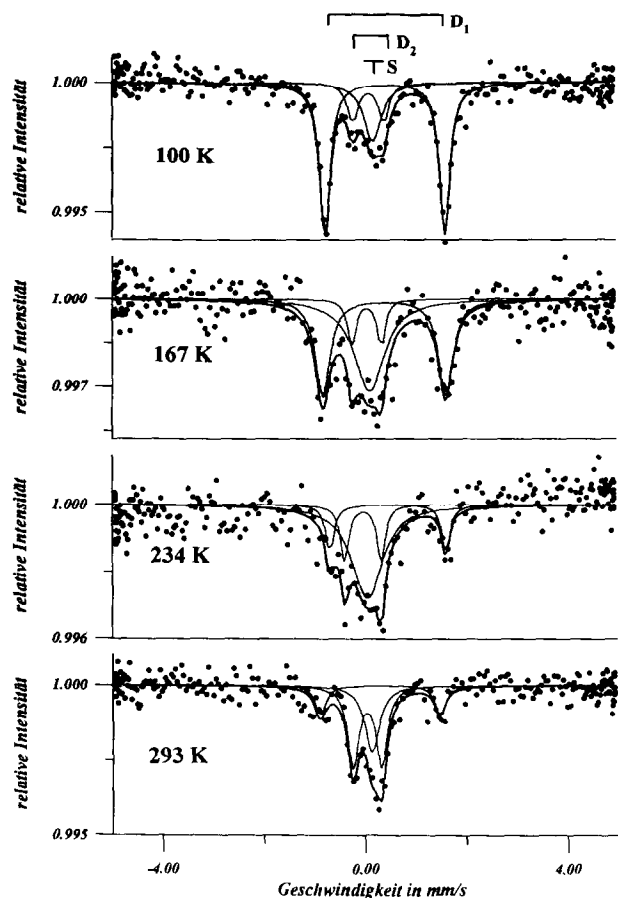


Abb. 1. Relative Intensitäten temperaturabhängiger Mößbauer-Spektren von  $(\text{FcN})_3\text{TI}$  (II).

sowie einem breiten Singulett (S) bestehen. Letzteres ist Ausdruck des temperaturabhängigen Ladungsaustausches, der mit einem partiellen Oxydationsstufenwechsel  $\text{Fe}^{\text{II}} \rightleftharpoons \text{Fe}^{\text{III}}$  der FcN-Einheit verbunden ist und mit höherer Frequenz abläuft als es der Lebensdauer des angeregten Kernzustandes des  $^{57}\text{Fe}$ -Atoms ( $1.4 \times 10^{-7}$  s) entspricht, wobei, wie Abb. 1. weiter aufzeigt, mit ansteigender Meßtemperatur in den Mößbauerspektren von II eine Abnahme der Ferrocenkomponente bei gleichzeitiger Zunahme des Ferriciniumanteiles (Ladungsübergang  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ ) feststellbar ist. Die zugehörigen ausgewerteten Parameter verdeutlicht Tabelle 2.

Ursache dieser beobachteten temperaturabhängigen Intensitätsveränderungen ist die thermisch bedingte Besetzung des CT-Zustandes beim Ferrocen/Ferricinium-Redoxvorgang, die dem Boltzmann'schen Verteilungssatz folgt und durch eine in Abb. 2 aufgezeigte temperaturabhängige logarithmische Darstellung des Umwandlungsgrades bestätigt wird. Dabei kann aus der Steigung der in Abb. 2 vorgestellten Geraden für die beschriebene Redoxreaktion an II die Schwellenenergie und daraus eine Aktivierungsenergie in der Größenordnung  $E_A \approx 2$

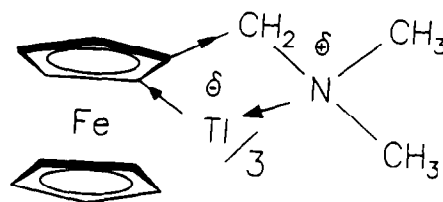
$\times 10^{-21}$  J abgeschätzt werden, die größenordnungsmäßig mit Werten für Bindungsdissoziationsenergien relativ schwacher TI-C- $\sigma$ -Bindungen in Alkyl- und Aryl-derivaten der Formel  $\text{R}_3\text{TI}$  korreliert [13,14]. Parallel hierzu konnte außerdem die Geschwindigkeitskonstante für den thermisch aktivierten Elektronentransfer nach der Formel

$$k_{th} = \frac{kT}{h} \exp[E_A/4RT]$$

mit  $k_{th} = 6 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$  für II bestimmt werden, die mit jener von  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ -Biferrocenen ( $k_{th} = 1 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ ) nahezu identisch ist [15].

Bei der im Falle von II diskutierten partiellen Redoxreaktion ist für den temperaturabhängigen Übergangszustand nur eine breite Linie im Mößbauer-spektrum zu erwarten, denn in jenen Fällen, in denen die Elektronenaustauschreaktionen pro Zeiteinheit größer sind als die Lebensdauer der angeregten Zustände, "sieht" der Mößbauerkerne nur einen Zustand und damit der Beobachter ein Singulett. Der ermittelte partielle Übergang  $\text{Fe}^{\text{II}}$  im Ferrocen-Rest zu  $\text{Fe}^{\text{III}}$  im anteiligen Ferricinium-Kation resultiert aus dem Elektronensog durch die verringerte negative Partialladung am N-Atom von zumindest einer chelatartig am Thalliumatom fixierten FcN-Gruppe.

Die aus diesem Ladungstransfer resultierende erhöhte negative Partialladung am Thalliumatom bewirkt nun ihrerseits eine Ladungsübertragung zum Ferricinium-Kation, wobei als Ausdruck dieses Befundes für das Eisenatom des FcN-Liganden eine Elektronenkonfiguration  $3d^5 4s^{0.23}$  aus den Isomerieverschiebungswerten der Mößbauerspektren (Tabelle 2) von II resultiert. Diese Besetzung des 4s-Niveaus des Eisenatoms im Ferricinium-Kationen-Anteil ist somit die Folge von  $\text{TI} \leftarrow \text{N}$ -Wechselwirkungen, einem daraus folgenden intervalenten Ladungstransfer und ein wertvoller Hinweis auf das Vorliegen von Chelatstrukturen in II gemäß nachstehender Formel.



Diese Aussage wird weiterhin gestützt durch UV-VIS-spektroskopische Messungen. Wie bereits an anderer Stelle ausgeführt [16], liegt die Bande des  $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_{1g}$ -Überganges im UV-VIS-Spektrum des Ferrocens bei einer Wellenzahl von  $22800 \text{ cm}^{-1}$ . Diese wird bei Einführung von Substituenten mit +I-Effekt, wie z.B. der  $\text{CH}_2\text{NMe}_2$ -Gruppe, in Richtung höherer

Tabelle 2

<sup>57</sup>Fe-Mößbauerpektren des (FcN)<sub>3</sub>Tl (II) als Funktion der Temperatur <sup>a</sup>

T (K)	Mößbauer-Parameter	D <sub>1</sub> (Ferrocen)	D <sub>2</sub> ("Ferricinium")	S (Fe <sup>II</sup> /Fe <sup>III</sup> )
100	$\Gamma$ (mm s <sup>-1</sup> )	0.25(1)	0.26	0.42(13)
	$\delta$ (mm s <sup>-1</sup> )	0.550(3)	0.21(3)	0.30(4)
	$\epsilon$ (mm s <sup>-1</sup> )	2.36(1)	0.61(5)	–
	I (%)	63(2)	17(6)	21(7)
	UG = 38(7)%			
167	$\Gamma$ (mm s <sup>-1</sup> )	0.35(3)	0.20(1)	0.72(0)
	$\delta$ (mm s <sup>-1</sup> )	0.528(2)	0.168(9)	0.22(2)
	$\epsilon$ (mm s <sup>-1</sup> )	2.43(3)	0.58(4)	–
	I (%)	44(3)	12(2)	44(4)
	UG = 56(3)%			
234	$\Gamma$ (mm s <sup>-1</sup> )	0.21(7)	0.20(0)	0.73(12)
	$\delta$ (mm s <sup>-1</sup> )	0.59(2)	0.09(2)	0.17(3)
	$\epsilon$ (mm s <sup>-1</sup> )	2.29(4)	0.71(4)	–
	I (%)	18(5)	20(5)	62(11)
	UG = 82(8)%			
293	$\Gamma$ (mm s <sup>-1</sup> )	0.26(8)	0.25(3)	0.34(13)
	$\delta$ (mm s <sup>-1</sup> )	0.42(3)	0.16(1)	0.25(5)
	$\epsilon$ (mm s <sup>-1</sup> )	2.35(3)	0.56(2)	–
	I (%)	19(5)	52(10)	29(11)
	UG = 81(11)%			

<sup>a</sup> D = Dublett, S = Singulett,  $\Gamma$  = Linienbreite,  $\delta$  = Isomerieverschiebung rel.  $\alpha_{\text{Fe}}$ ,  $\epsilon$  = Quadrupolaufspaltung, I = Intensität, UG = Umwandlungsgrad (Ferrocen–Ferricinium Fe<sup>II</sup>/Fe<sup>III</sup>).

Wellenzahlen verschoben und ist im Dimethylamino-methylferrocen (FcNH) bei einer solchen von 22 840 cm<sup>-1</sup> aufzufinden. Liegt nun in FcN-Metallverbindungen eine M ← N-Wechselwirkung vor, so erfolgt durch die dabei sinkende negative Partialladung am N-Atom eine Bandenverschiebung dieses Überganges nach niedrigeren Wellenzahlen. Im Falle von II kann diese Bande bei  $\tilde{\nu} = 22\,250\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden, was als

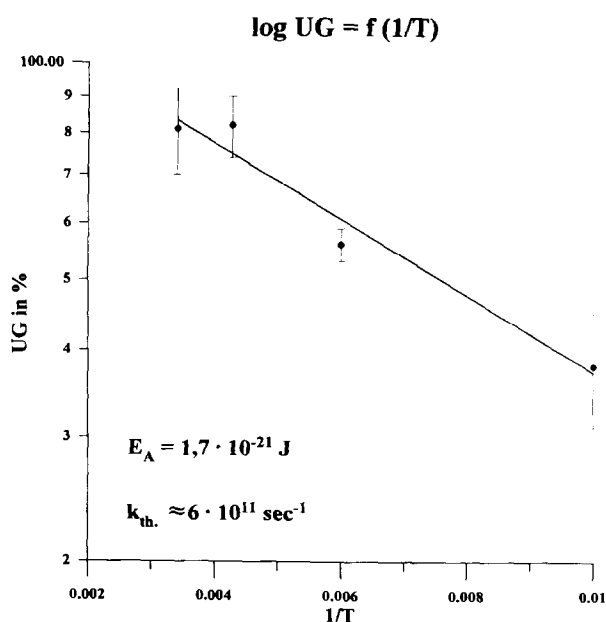


Abb. 2. Arrhenius-Darstellung des temperaturabhängigen Umwandlungsgrades von (FcN)<sub>3</sub>Tl (II).

weiteres Indiz für das Vorliegen von Chelatstrukturen in II zu werten ist.

Zur vollständigen Charakterisierung von II wurde eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Nachstehende Abb. 3 zeigt die Molekülstruktur von (FcN)<sub>3</sub>Tl. Bemerkenswertestes Ergebnis der Strukturuntersuchung ist das Vorliegen unterschiedlich koordinierter FcN-Einheiten. Nur ein FcN-Ligand ist chelatartig an das Zentralatom koordiniert. Die beiden anderen Organylreste sind dagegen über jeweils eine  $\sigma$ -Bindung an das Thalliumatom gebunden. Offenbar

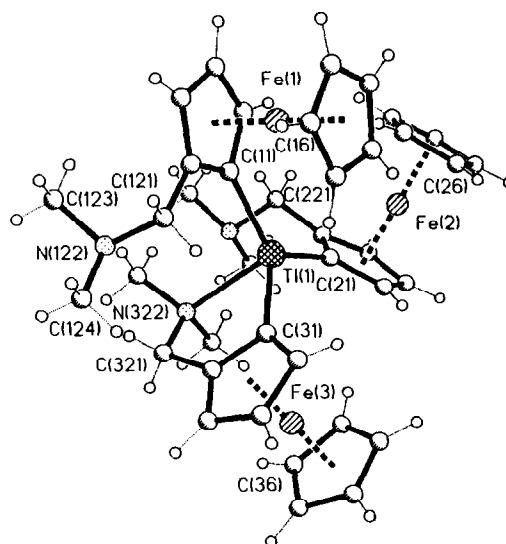


Abb. 3. Molekülstruktur von (FcN)<sub>3</sub>Tl (II).

aus sterischen Gründen beteiligen sich hier die Dimethylaminogruppen nicht an der Koordination. Damit liegt die erste strukturell charakterisierte Verbindung vor, in der beide Koordinationsmöglichkeiten des 2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-Liganden verwirklicht sind. Die resultierende Koordinationsgeometrie am Thallium ist stark verzerrt tetraedrisch. Eine sehr ähnliche Struktur wurde bereits für die Verbindung (2-Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)TlCl<sub>2</sub> vorgeschlagen, die den vergleichbaren (2-Dimethylaminomethyl)-phenyl-4-Chelatliganden enthält [3]. Wie die zugehörige Tabelle 3 verdeutlicht, ist die Tl-C-Bindung mit 220.2(5) ppm zum chelatisierenden FcN-Liganden geringfügig länger als die beiden Thallium-Kohlenstoff-Bindungen der nur  $\sigma$ -gebundenen FcN-Gruppen (217.6(6) bzw. 218.1(6) pm). Der Thallium-Stickstoff-Abstand zur chelatartig gebundenen Dimethylamino-Gruppe beträgt 252.3(5) pm. Die Tl-C-Bindungslängen liegen zwischen 217.6(6) und 220.2(5) und sind damit gut vergleichbar mit Tl-C-Bindungen in Dimethylthallium-Derivaten, die zusätzlich Stickstoff-Liganden enthalten [17].

Die Ergebnisse der <sup>1</sup>H-NMR-Untersuchungen bestätigen, daß die im Festkörper vorliegende Struktur von (FcN)<sub>3</sub>Tl (**II**) auch in der Lösung erhalten bleibt. So zeigt das bei Raumtemperatur in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> aufgenommene <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum je einen Signalsatz für die als (C,N- $\eta^2$ )-Chelat gebundene FcN-Gruppe sowie einen Signalsatz mit doppelter Intensität für zwei weitere, nur durch je eine Tl-C- $\sigma$ -Bindung an das Zentralatom fixierte FcN-Liganden [18]. Charakteristisch für die Chelatbildung durch eine der FcN-Gruppen ist dabei die Aufspaltung des zugehörigen N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Signals in zwei intensitätsgleiche Resonanzen bei  $\delta = 2.25$  und 2.12 ppm. Demgegenüber erscheint das entsprechende Protonensignal der beiden anderen FcN-Reste als Singulett bei  $\delta = 2.08$  ppm (12 Hz). Die magnetische Nicht-

äquivalenz der Protonen der CH<sub>2</sub>N-Gruppierung dieser chelatartig ( $\eta^2$ ) am Thalliumatom fixierten FcN-Gruppe [ $\delta = 3.50$  (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 11 Hz); 3.03 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 11 Hz)] ist demgegenüber nicht auf die Chelatstruktur zurückzuführen, sondern liegt in einer den 1,2-(X,Y)-disubstituierten Ferrocenen innewohnenden Asymmetrie begründet [19]. Ein vergleichbares Signalbild wird deshalb auch für die CH<sub>2</sub>N-Protonen der  $\eta^1$ -gebundenen FcN-Reste registriert [ $\delta = 3.68$  (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 13 Hz); 2.79 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 13 Hz)]. Die differenzierte Bindungsweise der drei FcN-Gruppen in (**II**) äußert sich außerdem in zwei Resonanzen der (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Fe-Einheit im 2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-Liganden bei jeweils  $\delta = 4.26$  (10H) bzw.  $\delta = 4.27$  (5H), wobei dieses Signalbild auch bei einer höheren Meßtemperatur ( $T = 70^\circ\text{C}$ ) unverändert bleibt. Offensichtlich reicht diese Meßtemperatursteigerung noch nicht aus, damit im Rahmen eines temperaturabhängigen Gleichgewichtes drei äquivalent gebundene FcN-Gruppen in (**II**) vorliegen. Alle bisherigen Untersuchungen ergaben keine verwertbaren Hinweise auf das Vorliegen von Konformationsisomeren infolge einer axialen Chiralität in **II**.

### 3. Experimenteller Teil

Die untersuchte Verbindung ist luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Alle Operationen wurden deshalb unter hochreinem Argon als Schutzgas sowie unter Verwendung ketylierter Lösungsmittel ausgeführt. Die Synthese von 2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-Lithium erfolgte durch Lithiierung des Dimethylaminomethylferrocens (Strem Chemicals GmbH) mit n-Butyllithium [20]. Wasserfreies Thallium(I)-chlorid stand als

Tabelle 3  
Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) für (FcN)<sub>3</sub>Tl (**II**)

Tl(1)–C(31)	220.2(5)	Fe(3)–C(31)	208.7(6)
Tl(1)–C(11)	217.6(6)	N(122)–C(123)	145.5(10)
Tl(1)–C(21)	218.1(6)	C(121)–N(122)	146.6(9)
Tl(1)–N(322)	252.3(5)	N(122)–C(124)	146.4(9)
Fe(1)–C(16)	204.1(7)	N(222)–C(223)	145.4(9)
Fe(2)–C(26)	203.4(8)	N(222)–C(224)	145.4(9)
Fe(2)–C(21)	208.2(5)	N(322)–C(323)	146.0(8)
Fe(3)–C(36)	205.3(6)	N(322)–C(324)	147.7(8)
C(11)–Tl(1)–C(21)	125.9(2)	C(123)–N(122)–C(124)	110.0(6)
C(11)–Tl(1)–C(31)	114.0(2)	Fe(2)–C(21)–Tl(1)	130.2(3)
C(21)–Tl(1)–C(31)	118.5(2)	C(22)–C(21)–Tl(1)	130.9(4)
C(11)–Tl(1)–N(322)	105.7(2)	C(35)–C(31)–Tl(1)	139.2(4)
C(21)–Tl(1)–N(322)	98.4(2)	C(32)–C(31)–Tl(1)	113.6(4)
C(31)–Tl(1)–N(322)	76.6(2)	Fe(3)–C(31)–Tl(1)	132.3(3)
C(15)–C(11)–Tl(1)	126.1(5)	C(31)–C(32)–C(321)	124.7(5)
C(12)–C(11)–Tl(1)	127.3(4)	C(323)–N(322)–Tl(1)	107.1(4)
Fe(1)–C(11)–Tl(1)	118.3(3)	C(324)–N(322)–Tl(1)	113.2(4)
C(123)–N(122)–C(121)	111.5(6)	C(321)–N(322)–Tl(1)	106.2(3)

weiteres kommerzielles Produkt der Firma Fluka Chemie AG zur Verfügung.

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem Gerät des Typs 16F PC FT-IR der Firma Perkin-Elmer in Kapillarküvetten aus Kaliumbromid, diejenige der Mößbauerspektren mit einem Mößbauer-Spektrometer der Firma Wissel (Transmissionsgeometrie, Geschwindigkeitskalibrierung mittels  $\alpha$ -Eisen, Strahlenquelle:  $^{57}\text{Co}$  in Rh; 1.8 GBq). Zur Aufnahme der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren diente ein Spektrometer des Typs Gemini XL-300 der Firma Varian. Die UV-VIS-Spektren wurden an einem Gerät des Typs UV-3101 PC der Firma Shimadzu gemessen, wobei Pentanlösungen im Konzentrationsbereich  $10^{-3}$  bis  $10^{-5}$  Mol.  $\text{l}^{-1}$  in Quarzküvetten von 1 cm Durchmesser vermessen wurden. Das Massenspektrum wurde an einem Gerät des Typs AMD 402 (Sector-Field-Mass-Spektrometer) der Firma AMD Intectra GmbH bei einer Scan-Zeit von 10 Sekunden (Elektronenstoßionisation, 70 eV,  $T$  190°C) aufgenommen.

### 3.1. Einkristall-Röntgenkristallstrukturanalyse von II [21]

Stoe-Siemens-AED Vierkreisdiffraktometer, graphit-monochromatisierte  $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71.073$  pm). Meßbereich:  $2\theta = 7\text{--}45^\circ$ , Meßtemperatur  $-120^\circ\text{C}$ , Absorptionskorrektur, Strukturlösung mit SHELXTL PLUS (PC-Version). Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert.

II:  $\text{C}_{39}\text{H}_{48}\text{Fe}_3\text{N}_3\text{Ti}$  (929.92), Kristallgröße:  $0.6 \times 0.5 \times 0.5$  mm<sup>3</sup>, monoklin, Raumgruppe  $\text{P}2_1/n$ ; Gitterkonstanten:  $a = 903.9(1)$ ,  $b = 2250.2(2)$ ,  $c = 1786.6(3)$  pm,  $\beta = 95.17(1)^\circ$ ;  $V = 3.619(1)$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $d_{\text{ber}} = 1.708$  g cm<sup>-3</sup>; linearer Absorptionskoeffizient:  $\mu = 5.649$  mm<sup>-1</sup>;  $F(000) = 1848$ ; 7549 gemessene Reflexe, davon 6356 unabhängig und 6348 beobachtet mit  $F > 3\sigma(F)$ ; 421 verfeinerte Parameter;  $R$  (alle Daten) = 0.0489,  $wR = 0.1118$  ( $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0002F^2$ ); Restelektronendichte max. 2049, min.  $-1820$  [e nm<sup>-3</sup>].

### 3.2. Darstellung von Tris[2-(dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-Thallium (II)

Zu einer Suspension von 3.00 g (12.51 mmol) Thallium(I)-chlorid in 150 ml Toluol werden unter Rühren bei Raumtemperatur 3.13 g (12.57 mmol) 2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-Lithium (I) hinzugefügt. Nach 4 Stunden Reaktionszeit färbt sich die Lösung braungelb, wobei sich neben feinteiligem Lithiumchlorid allmählich schwammiges Thalliummetall abscheidet. Zur Vervollständigung dieser Reaktion rührt man noch 70 Stunden bei Raumtemperatur, läßt danach absitzen und filtriert. Anschließend wird das Lösungsmittel vom klaren, braungelben Filtrat im Ölpumpenvakuum abgesaugt, der braungelbe feste Rückstand mit 50 ml n-Pen-

tan versetzt, zerkleinert und mit diesem Kohlenwasserstoff extrahiert. Aus dem Pentanextrakt scheidet sich II in Form gelbroter, würfelförmiger Kriställchen ab, die filtriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet werden. Ausb. 2.30 g (59%). Schmp. 142°C.

Elementaranalyse:  $\text{C}_{39}\text{H}_{48}\text{N}_3\text{Fe}_3\text{Ti}$  (929.92) gef. (ber.) C 50.56 (50.33), H 5.43 (5.16), N 4.60 (4.52), Fe (18.02), Ti 20.85 (21.98)%.

IR (Nujol, KBr): 410m, 470m, 490w, 545m, 594m, 665s, 693m, 790vs, 801s, 850m, 895w, 925w, 960vw, 1005m, 1015s, 1030m, 1082w, 1106m, 1117w, 1141w, 1168m, 1215vw, 1260m, 1380m, 2770s, 2810s, 3072m, 3097m, cm<sup>-1</sup>.

$^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\delta$ -Skala,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 22°C): 4.55–3.95 (m, 9H;  $\text{C}_5\text{H}_3$ ); 4.27 (s, 5H;  $\text{C}_5\text{H}_5$ ); 4.26 (s, 10H;  $\text{C}_5\text{H}_5$ ); 3.68 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 13$  Hz, 2H;  $\text{CH}_2\text{N}$ ); 3.50 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 11$  Hz, 1H;  $\text{CH}_2\text{N}$ ); 3.03 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 11$  Hz, 1H;  $\text{CH}_2\text{N}$ ); 2.79 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 13$  Hz, 2H;  $\text{CH}_2\text{N}$ ); 2.25 (s, 3H;  $\text{NMe}_2$ ); 2.12 (s, 3H;  $\text{NMe}_2$ ); 2.08 (s, 12H;  $\text{NMe}_2$ ).

### Dank

Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die materielle Förderung dieser Arbeiten.

### Literatur und Bemerkungen

- [1] P. Jutzi, *Adv. Organomet. Chem.*, 26 (1986) 252.
- [2] H. Furukawa, in G. Wilkinson, F. Gordon A. Stone und E.W. Abel (eds.) *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon, Oxford, 1982, Vol. 1, p. 725.
- [3] A.F.J. van der Ploeg, G. van Koten und K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.*, 222 (1981) 155.
- [4] K.-H. Thiele und Th. Herbrich, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, in Vorbereitung.
- [5] G.B. Deacon, A.J. Koplick und T.D. Tuong, *Polyhedron*, 1 (1982) 423.
- [6] M. Rosenblum und W.G. Howells, *J. Am. Chem. Soc.*, 84 (1962) 1167.
- [7] G.B. Deacon und J.H.S. Green, *Spectrochim. Acta*, A24 (1968) 885.
- [8] B. Walther, A. Zschunke, B. Adler, A. Kolbe und S. Bauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 427 (1976) 137.
- [9] M. Tsutsui, M.N. Levy, A. Nakamura, M. Ischikawa und K. Mori, *Introduction to Metal  $\pi$ -Complex Chemistry*, Plenum, New York, 1970, p. 57.
- [10] G. Innorta, F. Scagnolari, A. Modelli, S. Torroni und A. Fofani, *J. Organomet. Chem.*, 241 (1983) 375.
- [11] V.K. Goldanskii und R.H. Herber, *Chemical Application of Mößbauer Spektroskopie*, Academic Press New York, 1968, p. 29.
- [12] V.K. Goldanskii und R. Herber, *Chemical Application of Mößbauer Spektroskopie*, Academic Press, New York, 1968, p. 295.
- [13] Ch. Elschenbroich und A. Salzer, *Organometallicchemie*, Teubner, Stuttgart, 1986, S. 99/100.
- [14] M.E. O'Neill und K. Wade, in G. Wilkinson, F. Gordon A. Stone und E.W. Abel (eds.) *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon, Oxford, 1982, Vol. 1, p. 1.

- [15] D.D. Cowan, C. Le Vanda, J. Park und F. Kaufman, *Acc. Chem. Res.*, 6 (1973) 1.
- [16] K. Jacob, W. Kretschmer, K.-H. Thiele, I. Pavlik, A. Lycka und J. Holecek, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 613 (1992) 88.
- [17] A.J. Canty, K. Mills, B.W. Skelton und A.H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1986) 939.
- [18] K.-H. Thiele, Ch. Krüger, T. Bartik und M. Dargatz, *J. Organomet. Chem.*, 352 (1988) 115.
- [19] J. Azizian, R.M.G. Roberts und J. Silver, *J. Organomet. Chem.*, 303 (1986) 397.
- [20] M.D. Rausch, G.A. Moser und C.F. Maede, *J. Organomet. Chem.*, 51 (1973) 1.
- [21] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58683, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.