

2,5''-Bis(*N,N*-Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-Bildung und Struktur

K. Jacob ^a, K. Merzweiler ^b, K.-H. Thiele ^{a,*}, F. Voigt ^a

^a Institut für Anorganische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Geusaer Straße, D-06217 Merseburg, Germany

^b Institut für Anorganische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Kurt-Mothes-Str. 2, D-06099 Halle, Germany

Eingegangen 23 Mai 1996

Abstract

Reactions of [α -(*N,N*-dimethylaminomethyl)ferrocenyl]lithium (**1**) with AuCl₃(py), *trans*-(Ph₃P)₂PdCl₂ and (Ph₃P)₂NiCl₂ produce 2,5''-bis(*N,N*-dimethylaminomethyl)ferrocenyl (**2a**). The other isomers (**2b**, **2c**) were not found. **2a** was characterized by its MS, ¹H-, ¹³C-NMR spectra and X-ray analysis.

Zusammenfassung

Reaktionen von [α -(*N,N*-Dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-Lithium (**1**) mit AuCl₃(py), *trans*-(Ph₃P)₂PdCl₂ und (Ph₃P)₂NiCl₂ führen zur Bildung von 2,5''-Bis(*N,N*-dimethylaminomethyl)ferrocenyl (**2a**). Die anderen Isomeren (**2b**, **2c**) wurden nicht aufgefunden. **2a** wurde durch sein Massen-, ¹H-, ¹³C-NMR-Spektrum sowie durch die Röntgenkristallstrukturanalyse eindeutig charakterisiert.

Keywords: Ferrocene; Amine; Metallocenes; X-ray diffraction

1. Einleitung

Dimethylaminomethylferrocenyl-Verbindungen von Übergangsmetallen mit Lanthanoiden haben in den letzten Jahren ein erhebliches Interesse gefunden, da mit der raumerfüllenden und zur koordinativen M \leftarrow N-Wechselwirkung befähigten Dimethylaminomethylferrocenyl-Gruppe (FcN) aus sterischen und koordinationschemischen Gründen stabile Metallorganyle erhalten werden können. Die Synthese erfolgt im allgemeinen durch Umsetzung von Metallhalogeniden mit Dimethylaminomethylferrocenyllithium (**1**), das selbst eine Chelatstruktur aufweist [1] und das leicht durch Lithierung von Dimethylaminomethylferrocen (FcNH) erhalten werden kann [2]. Typische Beispiele für entsprechende Organometallverbindungen mit zumindest anteiliger Ausbildung von Chelatringen sind (FcN)₂Tl, [3], (FcN)₂M (M = Zn, Cd [4]; Mn [5]), (FcN)₂Fe [5] und (FcN)₂Y(μ -Cl)₂Li(THF)₂ [6]. In den

Verbindungen Cp₂M(FcN)₂ (M = Ti, Zr) [7] und Li[Cp₂Y(FcN)₂] [8] konnte dagegen keine M \leftarrow N-Wechselwirkung nachgewiesen werden. Beim thermischen Zerfall einiger (FcN)_nM-Verbindungen beobachteten wir die Bildung von Bis(dimethylaminomethyl)ferrocenyl **2** (FcN)₂. Diese Verbindung wurde auch gefunden als Reaktionsprodukt bei Umsetzungen von α -Dimethylaminomethylferrocenylborsäure mit Kupferacetat [9], von [(FcN)Cu]₄ und [(FcN)Ag]₄ mit Kupfer(II)-chlorid [10], sowie bei der Einwirkung von **1** auf Ce(acac)₃ [11]. Eine nähere Betrachtung einiger dieser Reaktionen zeigte, daß **2** bei Verknüpfung der beiden Molekülhälften in α -Stellung zu den CH₂NMe₂-Gruppen in den Isomeren **2a–2c** gebildet wird (Abb. 1). Chromatographisch konnten **2a** und das Racemat aus **2b** und **2c** getrennt werden. Mittels (–)-Dibenzoyl-(*R*)-Weinsäure gelang dessen Trennung und die Isolierung der reinen Enantiomeren. Eine entsprechende Trennung gelang bei **2a** nicht; offensichtlich liegt bei diesem die meso-Form der Verbindung vor [12]. Das ¹H-NMR-Spektrum von **2a** unterscheidet sich deutlich von demjenigen der Enantiomeren (**2b**

* Corresponding author.

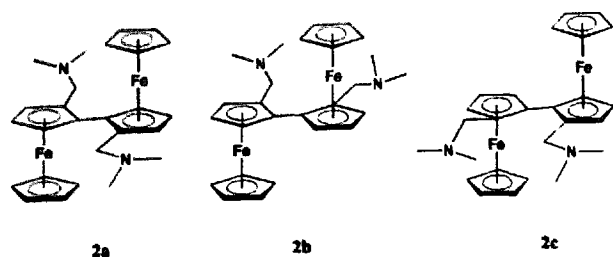
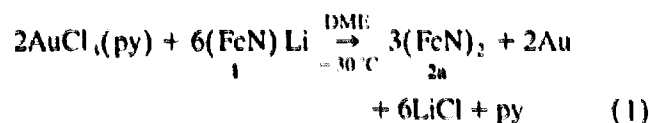


Abb. 1. Isomere des Bis[α -(dimethylaminomethyl)ferrocenyls] (**2a**–**2c**).

und **2c**), was eine Identifizierung der bei Reaktionen von FcN-Verbindungen entstehenden Formen von **2** ermöglicht.

2. Ergebnisse und Diskussion

Bei Versuchen zur Darstellung von Dimethylaminomethylferrocenyl-Verbindungen des Nickels, Palladiums und Golds konnte selbst bei tiefer Temperatur keine der gesuchten Verbindungen erhalten werden. In allen Fällen erfolgten Redoxreaktionen, die zur Bildung von $(\text{FcN})_2$ führten. So findet bei Zusatz von **1** zu $\text{AuCl}_3(\text{py})$ selbst bei tiefer Temperatur eine sofortige Ausscheidung von Gold statt. Das gemäß Gleichung (1) gebildete $(\text{FcN})_2$ entstand mit nahezu quantitativer Ausbeute und erwies sich nach Ausweis des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums ausschließlich als die meso-Form der Verbindung (**2a**). Ähnlich verliefen Umsetzungen von $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ und $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$. Aus den dunklen Reaktionsprodukten (Metallabscheidung!) ließ sich neben Metall(O)-Komplexen des Typs $\text{M}(\text{PPh}_3)_n$ wechselnder Zusammensetzung ausschließlich **2a** isolieren. Für eine anteilige Bildung von **2b** und **2c** gibt es keine Hinweise.



Durch Abkühlung einer Lösung von **2a** in Diethylether auf eine Temperatur von -20°C konnten orangefarbene, quaderförmige, zur Kristallstrukturbestimmung geeignete Einkristalle erhalten werden. Die kristallographischen Daten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung sind in Tabelle 1, ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Tabelle 2 aufgeführt. Tabelle 3 enthält die Atomkoordinaten und isotropen Temperaturfaktoren. Die Molekülstruktur von **2a** veranschaulicht Abb. 2.

Im Molekül von **2a** sind die beiden substituierten Cyclopentadienylgruppen in planarer Anordnung über die Atome C(2) und C(2') miteinander verknüpft. Die beiden CH_2NMe_2 -Gruppen sind in der energetisch

Tabelle 1

Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von **2a**^a

Summenformel	$\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{Fe}_2\text{N}_2$
Molmasse (g mol^{-1})	484,2
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Meßtemperatur	R.T.
Gitterkonstanten (pm)	$a = 821,72(8)$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 1802,1(2)$ $\beta = 96,35^\circ$ $c = 784,20(6)$ $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen (nm^3)	2,577
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	2
Röntgenographische Dichte $d_{\text{ber.}}$ (g cm^{-3})	1,393
Meßbereich 2θ	$4,52$ – $55,92^\circ$
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ (mm^{-1})	1,272
Gemessene Reflexe	2498
Unabhängige Reflexe	2360
Unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	2000
Zahl der verfeinerten Parameter	200
$R[F_o > 4\sigma(F_o)]$	0,029
wR_2 (alle Daten)	0,079
verwendete Rechenprogramme	[13–15]

^a Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-59247, der Autoren- und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

begünstigten trans-Stellung angeordnet. Auffallenderweise sind die Cyclopentadienylringe der Ferrocenyleinheiten nicht völlig planar zueinander angeordnet. Der jeweils nichtsubstituierte Ring ist, wie die Abstände Fe–C(6) bis Fe–C(10) ausweisen, deutlich aus der planaren Stellung herausgedreht. Dieser Effekt findet sich auch beim einfachen Diferrocenyl mit vergleichbaren Fe–C-Abständen von 207, 207, 204, 204 und 202 pm [16,17]. Eine Fe \leftarrow N-Wechselwirkung als Ur-

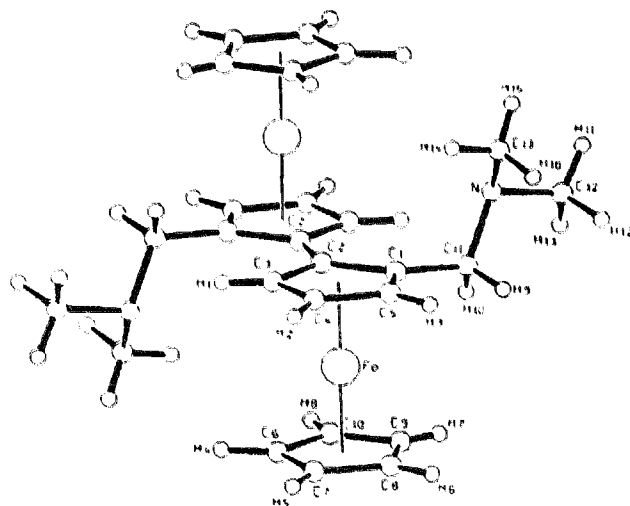


Abb. 2. Molekülstruktur von 2,5'-Bis(dimethylaminomethyl)diferrocenyl (**2a**).

Tabelle 2
Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von **2a**

Bindungslänge \AA			
Fe–C(1)	203,4(2)	C(1)–C(2)	145,1(3)
Fe–C(2)	206,4(2)	C(1)–C(5)	142,8(3)
Fe–C(3)	203,9(2)	C(1)–C(11)	150,9(3)
Fe–C(4)	203,7(2)	C(2)–C(3)	143,8(3)
Fe–C(5)	203,8(2)	C(2)–C(2')	147,2(4)
Fe–C(6)	204,6(3)	C(3)–C(4)	141,1(3)
Fe–C(7)	205,3(2)	C(4)–C(5)	141,5(3)
Fe–C(8)	204,6(2)	N–C(11)	146,3(3)
Fe–C(9)	201,8(3)	N–C(12)	145,9(3)
Fe–C(10)	201,7(3)	N–C(13)	146,0(4)
Bindungswinkel			
C(1)–C(2)–C(2')	127,8(2)	C(4)–C(5)–C(1)	108,8(2)
C(1)–Fe–C(5)	41,1(1)	C(5)–C(1)–C(2)	107,6(2)
C(2)–C(1)–C(11)	129,4(2)	C(5)–C(1)–C(11)	122,9(2)
C(3)–C(2)–C(1)	106,3(2)	C(12)–N–C(11)	109,5(2)
C(3)–C(2)–C(2')	125,9(2)	C(12)–N–C(13)	109,6(2)
C(3)–C(4)–C(5)	108,0(2)	C(13)–N–C(11)	111,8(2)
C(4)–C(3)–C(2)	109,2(2)	N–C(11)–C(1)	114,8(2)

sache für die Molekülverzerrung ist aufgrund der Fe–N-Abstände (< 4 pm) auszuschließen.

3. Experimenteller Teil

Die Durchführung aller Operationen erfolgte in ausgeheizten Glasgefäßen unter Argon als Schutzgas. Die verwendeten Lösungsmittel wurden auf bekannte Weise getrocknet und durch Erhitzen mit Benzophenon-Natrium von letzten Sauerstoff- und Feuchtigkeitsspuren befreit.

Dimethylaminomethylferrocenyllithium (**1**) wurde entsprechend Literaturangaben [2] aus Dimethylaminomethylferrocen mittels *n*-Butyllithium präpariert. Die Darstellung von $\text{AuCl}_3(\text{py})$ erfolgte auf bekannte Weise [18]. Im Fall von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2]$ und

$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2]$ gelangten Handelsprodukte zum Einsatz. Die NMR-Spektren wurden mittels eines Spektrometers vom Typ Gemini 300 der Fa. Varian bei einer Temperatur von 25°C in CDCl_3 aufgenommen. Zur Aufnahme des MS-Spektrums wurde ein Gerät vom Typ AMD 402 der Fa. Intectra GmbH verwendet. Die Röntgenkristallstrukturuntersuchung wurde an einen Stoe STADI IV-Diffraktometer unter Verwendung graphitmonochromatisierter $\text{Mo K}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 71,073$ pm) ausgeführt, wobei alle Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert und die Lagen der Wasserstoffatome berechnet wurden (Tabelle 1).

3.1. Darstellung von 2,5''-Bis(*N,N*-dimethylaminomethyl)ferrocen **2a**

(a) 434 mg (1,14 mmol) $\text{AuCl}_3(\text{py})$ werden in 60 ml Dimethoxyethan gelöst und unter Rühren bei einer Temperatur von -30°C mit 595 mg (2,39 mmol) festem $(\text{FcN})\text{Li}$ (**1**) versetzt, wobei sofort eine Goldabscheidung auftrat. Man rührt das Gemisch 4 Stunden bei dieser Temperatur, erwärmt dann langsam auf Zimmertemperatur, filtriert, engt das Filtrat im Vakuum bis zur Trockene ein und versetzt den Rückstand mit 50 ml Diethylether. Nach erneuter Filtration wird auf -20°C abgekühlt, wobei sich **2a** als orangefarbenes Kristallisat ausscheidet. Ausbeute: 520 mg (95%).

(b) 929 mg (1,42 mmol) $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{PPh}_3$ werden in 80 ml Diethylether suspendiert und unter Rühren bei einer Temperatur von -30°C mit 710 mg (2,85 mmol) $(\text{FcN})\text{Li}$ (**1**) versetzt. Man erwärmt die Reaktionsmischung innerhalb von 6 Stunden auf Zimmertemperatur, filtriert, engt das Filtrat im Vakuum bis zur Trockene ein, überführt den Rückstand auf eine Fritte, wäscht zunächst mit 10 ml *n*-Pentan und extrahiert anschließend

Tabelle 3
Atomkoordinaten ($\times 10^3$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter von **2a** ($\text{pm}^2 \times 10^{-3}$)

Atom	x	y	z	U_{eq}
Fe	7280(1)	9012(1)	299(1)	38(1)
N	2589(2)	8922(1)	3032(3)	52(1)
C(1)	5405(2)	9176(1)	-1585(3)	37(1)
C(2)	5607(2)	9829(1)	-501(2)	32(1)
C(3)	7260(2)	10080(1)	-567(3)	38(1)
C(4)	8041(3)	9612(1)	-1667(3)	43(1)
C(5)	6905(3)	9062(1)	-2311(3)	44(1)
C(6)	8435(5)	8997(2)	2748(4)	77(1)
C(7)	9291(3)	8559(2)	1708(4)	65(1)
C(8)	8268(4)	7996(2)	957(5)	74(1)
C(9)	6735(4)	8091(2)	1584(7)	101(2)
C(10)	6852(5)	8709(3)	2685(5)	94(1)
C(11)	3975(3)	3649(1)	-1870(3)	46(1)
C(12)	1301(4)	8361(3)	-4212(5)	71(1)
C(13)	3068(5)	9106(3)	-4720(4)	84(1)

mit 20 ml siedendem Diethylether. Die sich aus dem Extrakt abscheidende Substanz wird abgetrennt und erneut mit 50 ml Diethylether versetzt. Nach Filtration wird die Lösung auf -20°C abgekühlt, wobei sich **2a** ausscheidet. Ausbeute 311 mg (45%). Nach Einengen der verbleibenden Lösung auf etwa die Hälfte ihres Volumens kann eine zweite Fraktion an **2a**, verunreinigt durch $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4]$, erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ 2,21 (s, 12 H); 3,24 (d; 1H, $^2J = 13$ Hz); 3,78 (d; 1H, $^2J = 13$ Hz); 3,93 (s, 5 H); 4,11 (s, 1H); 4,23 (s, 1H); 4,74 (s, 1H) ppm.
 $^{13}\text{C-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ 45,50 (CH_3), 58,98 (CH_2); 66,35, 71,02, 82,50, 83,41 (C_5H_3); 69,92 (C_5H_5) ppm. MS (EI, 70 eV): 484 (100) [$\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{Fe}_2^{+}$], 439 (42) [$\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{NFe}_2^{+}$], 394 (26) [$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{Fe}_2^{+}$], 186 (5) [$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Fe}^{+}$], 121 (6) [$\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}^{+}$] m/z (100,0).

Dank

Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds für die Chemische Industrie für die finanzielle Förderung dieser Arbeit.

Literaturverzeichnis

[1] J.R. Butler, W.R. Cullen, J. Reglinski und S.J. Rettig, *J. Organomet. Chem.*, 249 (1983) 183.

- [2] M.D. Rausch, G.A. Moser und C.F. Maede, *J. Organomet. Chem.*, 51 (1973) 1.
 [3] K. Jacob, J. Scholz, C. Pietzsch und F.T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.*, 362 (1989) 147.
 [4] Chr. Krüger, K.-H. Thiele, M. Dargatz und T. Bartik, *J. Organomet. Chem.*, 362 (1989) 147.
 [5] K. Jacob, W. Kretschmer, K.-H. Thiele, I. Pavlik, A. Lyčka und J. Holeček, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 606 (1991) 133.
 [6] H. Gornitzka, A. Steiner, D. Stalke, M. Kilimann, F.T. Edelmann, K. Jacob und K.-H. Thiele, *J. Organomet. Chem.*, 439 (1992) C6.
 [7] K.-H. Thiele, Chr. Krüger, T. Bartik und M. Dargatz, *J. Organomet. Chem.*, 352 (1988) 115.
 [8] K. Jacob, M. Schäfer, A. Steiner, G.M. Sheldrick und F. T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.*, 487 (1995) C18.
 [9] (a) G. Marr, R.E. Moore und B.W. Rockett, *Tetrahedron Lett.*, 21 (1968) 2517. (b) G. Marr, R.E. Moore und B.W. Rockett, *Tetrahedron*, 23 (1969) 3477.
 [10] S.K. Moiseev und N.N. Melwshonkova, *Koord. Khim.*, 14 (4) (1988) 444.
 [11] K. Jacob, W. Kretschmer, K.-H. Thiele, H. Gornitzka, F.T. Edelmann, I. Pavlik, A. Lyčka und J. Holeček, *J. Organomet. Chem.*, 436 (1992) 231.
 [12] K. Schlögel und M. Walser, *Monatsh. Chem.*, 100 (1969) 1515.
 [13] G. Sheldrick, SHELXS-86, SHELXL-93, *Programs for Crystal Structure Determination*, Göttingen, 1986, 1993.
 [14] X-STEP, Stoe & Cie GmbH, 1995.
 [15] E. Keller, SCHARAL, *A FORTRAN Program for the Representation of Molecular and Crystallographic Models*, Freiburg 1992.
 [16] Z.L. Kaluskii, R.L. Aroyan und Yu.T. Struchkov, *Zh. Struct. Khim.*, 3 (1962) 599; 5 (1964) 443.
 [17] A.C. MacDonald und J. Trotter, *Acta Crystallogr.*, 17 (1964) 872.
 [18] *Houben-Weyl, Metallorganische Verbindungen*, Band XIII: 1, Georg Thieme, Stuttgart, 1970, S. 791.