

Bis[2-(dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-thalliumchlorid — ein heterobimetallischer Chelatkomplex¹

Klaus Jacob^{a,*}, Joachim Scholz^a, Kurt Merzweiler^a, Claus Pietzsch^b

^a Institut für Anorganische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Fachbereich Chemie, Halle D-06099, Germany

^b Institut für Angewandte Physik der Technischen Universität Bergakademie Freiberg, Fachbereich Physik, Bernhard-von-Cotta-Straße 4, Freiberg / Sa. D-09596, Germany

Eingegangen 24 April 1996; in revidierter Form den 4 Juni 1996

Abstract

Tris[2-(dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-thallium (FcN)₃Tl (I) reacts with the vanadium(IV)/(V) chlorides VCl₄(THF)₂, Cp₂VCl₂, CpVOCl₂, VOCl₃ with substitution of, in each case, a chlorine atom by an FcN-ligand to form bis[2-(dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-thallium chloride (FcN)₂TlCl (II) and thermally unstable (not isolable) FcN-derivatives of four/five-valent vanadium. A detailed characterization of II has been carried out by IR, mass, ¹H NMR, UV-vis and Mössbauer spectroscopies. X-ray crystal structure analysis and low temperature ¹H NMR spectroscopy prove the chelate-structure of II.

Zusammenfassung

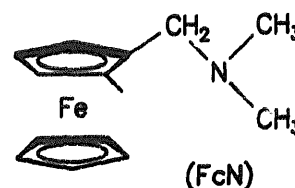
Tris[2-(dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-Thallium (FcN)₃Tl (I) reagiert mit den Vanadium(IV)-bzw.-(V)-chloriden VCl₄(THF)₂, Cp₂VCl₂, CpVOCl₂, VOCl₃ unter Substitution von jeweils einem Chloratom gegen einen FcN-Liganden unter Bildung von Bis[2-(dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-Thalliumchlorid (FcN)₂TlCl (II) und thermisch instabilen, nicht isolierbaren FcN-Derivaten des vier- bzw. fünfwertigen Vanadiums. Eine eingehende Charakterisierung von II erfolgte durch IR-, Massen-, ¹H-NMR-, UV-VIS- und Mössbauer-Spektroskopie. Röntgenkristallstrukturanalyse und Tieftemperatur-¹H-NMR-Spektroskopie beweisen die Chelatstruktur von II.

Keywords: Thallium; Vanadium; Heterobimetallics; Ferrocene; Mössbauer spectroscopy; Crystal structure

1. Einleitung

Monometallische thalliumorganische Chelatkomplexe leiten sich ausnahmslos vom dreiwertigen Thallium ab. So wurden bisher sowohl mit dem homoleptischen Tris[3-(*N,N*-dimethylaminopropyl)]-Thallium [1] als auch mit den heteroleptischen Derivaten Bis[3-(*N,N*-dimethylaminopropyl)]-Thalliumchlorid [1] bzw. Bis[2-(dimethylaminomethylphenyl)]-Thalliumchlorid [2] typische Vertreter dieser Verbindungsklasse beschrieben. Mit der Synthese und Strukturaufklärung des homoleptischen Tris[2-(dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-Thallium (FcN)₃Tl (I) konnte erstmals ein gemischter heterobimetallischer thalliumorganischer

Chelatkomplex vorgestellt werden, in dem nur eine FcN-Gruppe chelatartig am Thalliumatom fixiert ist [3]. Damit könnte I, in Gegensatz zum [2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-Lithium, als weniger stark reduktiv wirkendes Organylierungsmittel zur Darstellung heterobimetallischer 2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-Übergangsmetallderivate, beispielsweise des vier- oder fünfwertigen Vanadiums, geeignet sein.

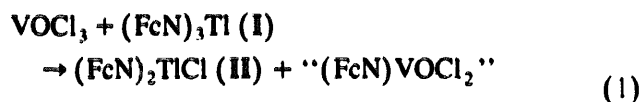


* Corresponding author.

¹ Herrn Professor Dr. R. Taube zum 65. Geburtstag gewidmet.

2. Ergebnisse und Diskussion

Bei der Einwirkung von Tris[2-(dimethylamino-methyl)ferrocenyl]-Thallium $(\text{FcN})_3\text{Tl}$ (I) auf $\text{VCl}_4 \cdot (\text{THF})_2$, Cp_2VCl_2 , CpVOCl_2 bzw. VOCl_3 ist die Substitution von jeweils nur einem Chloratom der Vanadiumkomponenten gegen eine η^1 -gebundene FcN-Gruppe in I zu beobachten. Wie gemäß Eq. (1) am Beispiel der Reaktion von VOCl_3 mit I dargelegt, bilden sich bei derartigen Umsetzungen sowohl in Toluol als auch in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel, khakifarbene Reaktionslösungen, aus denen sich nach geeigneter Aufarbeitung das Bis[2-(dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-Thalliumchlorid (II) isolieren läßt. Demgegenüber zerfallen die gleichzeitig entstehenden FcN-Derivate des vier- und fünfwertigen Vanadiums aufgrund ihrer Thermolabilität zu mehr oder minder definierten Reduktionsprodukten unter Abspaltung von Bis(dimethylaminomethylferrocen), das massenspektroskopisch $((\text{FcN})_2^+ 484 m/z)$ identifiziert wurde.



Die heteroleptische, heterobimetallische neuartige Organothallium-Verbindung II bildet mäßig luft- und feuchtigkeitsempfindliche gelbbraune Kristalle, die sich in aromatischen Kohlenwasserstoffen und Tetrahydrofuran recht gut, in aliphatischen Kohlenwasserstoffen, wie z.B. *n*-Pentan, dagegen nur mäßig lösen. II zersetzt sich thermisch bei einer Temperatur von 170 °C nach vorheriger Dunkelfärbung ab 156 °C, wobei Dimethylaminomethylferrocen (FcNH), Ferrocen (FcH) und Dimethylamin als Thermolyseprodukte nachweisbar sind.

In den IR-Spektren zeigen in Übereinstimmung mit Literaturangaben [4] Banden bei 1006 ($\sigma\text{C-H}$) und 1102 ($\nu\text{C-C}$) bzw. 880 ($\gamma\text{C-H}$) und 920 cm^{-1} ($\nu\text{C-C}$) jeweils das Vorhandensein unsubstituierter und disstituierter Cyclopentadienylringe der Ferrocenylgruppen an. Darüber hinaus sollen beobachtete Banden bei 525 und 495 cm^{-1} Tl-C-Valenzschwingungen [5,6] zugeordnet werden, während weitere auftretende Banden dem Ferrocenylsystem zuzuschreiben sind [7].

Im Massenspektrum von II ist — wie Tabelle 1 ausweist — der Molekülionenpeak beobachtbar. Weitere thalliumhaltige Fragmentpeaks belegen sowohl eine stufenweise Abspaltung der einzelnen FcN-Gruppen, als auch des Chloratoms in II sowie die Eliminierung eines $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}$ -Fragmentes aus einem FcN-Liganden. Die Anwesenheit beider stabiler Thalliumisotope (^{205}Tl : ^{203}Tl = 70:30) ist nach Abspaltung aller Liganden ebenfalls zu verzeichnen. Das Fragmentierungsverhalten der abgespaltenen FcN-Reste steht in guter Übereinstimmung mit demjenigen von Dimethylaminomethylferrocen (FcNH) [8].

Erste Hinweise auf das Vorliegen von Chelatstrukturen in II erbrachten UV-VIS-spektroskopische Messungen. Wie bereits an anderer Stelle ausgeführt [9], liegt die Bande des $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{E}_{1g}$ -Überganges im UV-VIS-Spektrum des Ferrocens (FcH) bei einer Wellenzahl von 22800 cm^{-1} . Diese wird bei Einführung von Substituenten mit Donorcharakter, beispielsweise der CH_2NMe_2 -Gruppe, in Richtung höherer Wellenzahlen verschoben und ist im Dimethylaminomethylferrocen (FcNH) bei einer solchen von 22840 cm^{-1} aufzufinden. Kommt es zur Ausbildung von M \leftarrow N-Wechselwirkungen, so erfolgt durch die dabei sinkende negative Partialladung am N-Atom eine Bandenverschiebung dieses Überganges nach niedrigeren Wellenzahlen. Im Falle von II ist diese Bande bei $\tilde{\nu} = 21690 \text{ cm}^{-1}$ (*n*-Pentan) zu beobachten. Dieser Befund kann — in

Tabelle 1
Molekül- und Fragmentionenpeaks von $(\text{FcN})_2\text{TlCl}$ (II) und des (Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-Liganden (FcN, 242 m/z)

Ion	Massenzahl (m/z)	Rel. Intensität (%)	Zuordnung
M^+	724	10	$(\text{FcN})_2\text{TlCl}^+$
$\text{M} - 242^+$	482	90	$(\text{FcN})\text{TlCl}^+$
$\text{M} - 35^+$	689	12	$(\text{FcN})_2\text{Tl}^+$
$\text{M} - 277^+$	447	15	$(\text{FcN})\text{Tl}^+$
$\text{M} - (\text{Cl}, \text{C}_5\text{H}_5, \text{Fe})^+$			
$\text{M} - 156^+$	568	80	$(\text{FcN})\text{TKC}_5\text{H}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2^+$
$\text{M} - (\text{Cl}, \text{C}_5\text{H}_5, \text{Fe}, \text{NMe}_2)^+$			
$\text{M} - 200^+$	524	70	$(\text{FcN})\text{TKC}_5\text{H}_3\text{CH}_2^+$
$\text{M} - 519^+$	205	3.6	$^{205}\text{Tl}^+$
	203	1.3	$^{203}\text{Tl}^+$
	242	60	FcN^+
	199	50	$\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{CH}_2^+$
	121	20	$\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}^+$
	56	7	Fe^+
	44	10	NMe_2^+

Übereinstimmung mit diesbezüglichen Beobachtungen an der Verbindung $(\text{FcN})_3\text{Tl}$ (I) ($\bar{\nu} = 22\,250\text{ cm}^{-1}$ [3]) — als wichtiges Indiz für das Vorliegen von Chelatstrukturen in $(\text{FcN})_2\text{TlCl}$ (II) gewertet werden.

Die Mössbauer-Spektren von II, die bei Temperaturen von 100 und 295 K aufgenommen werden konnten, bestätigen einen intervalenten Ladungstransfer und damit auch das Vorliegen von $\text{Tl} \leftarrow \text{N}$ -Wechselwirkungen in dieser Verbindung. Wie Abb. 1 veranschaulicht, sind beide Mössbauer-Spektren in ihrem Aufbau identisch. Sie zeigen ein Dublett (D1), das aufgrund seiner Spektrenparameter einem formal zweiwertigen Eisenatom im Ferrocengerüst der FcN-Liganden zuzuordnen ist [10] sowie ein Dublett (D2) mit geringerer Aufspaltung. Letzteres ist in Übereinstimmung mit Literaturangaben [11] einem Ferricinium-Ion und damit einem Anteil an dreiwertigem Eisen zuzuschreiben. Die zu beobachtende breite Einzelinie (S) ist das Resultat eines temperaturabhängigen, partiellen intervalenten Ladungsaustausches ($\text{Fe}^{\text{II}} \leftrightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$), der in seiner Frequenz in der Größenordnung der Lebensdauer des angeregten Zustandes des ^{57}Fe -Atomes liegt. In diesem Fall können beide Ladungszustände des Eisenatoms vom Mössbauer-Kern nicht getrennt wahrgenommen werden.

Das Auftreten des Ferricinium-Dubletts (D2) sowie

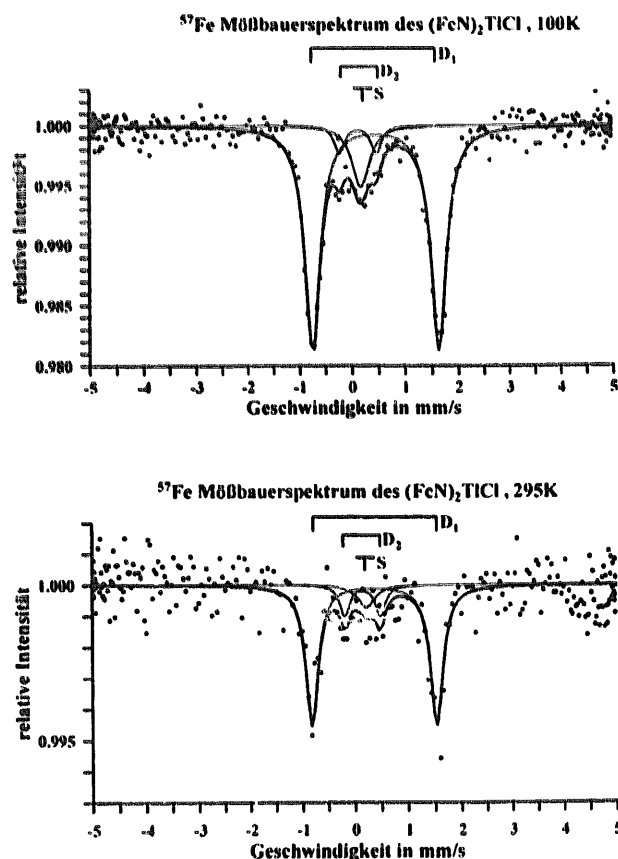
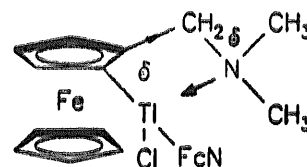


Fig. 1. Relative Intensitäten des ^{57}Fe -Mössbauerspektrums von $(\text{FcN})_2\text{TlCl}$ (II) bei Temperaturen von 100 K und 295 K.

des charge-transfer-Singulets (S) und damit die partielle Oxidation des Ferrocen-Eisen-Atomes, kann durch den temperaturabhängigen Umwandlungsgrad $\text{UG} (I_{\text{D2}} + I_{\text{S}})$ der Verbindung $(\text{FcN})_2\text{TlCl}$ (II) beschrieben werden (s. Tabelle 2). Ursache für diesen partiellen Oxidationsprozess ist eine Chelatbildung zwischen dem FcN-Liganden und dem Heteroatom Thallium. Die damit verbundene $\text{Tl} \leftarrow \text{N}$ -Wechselwirkung führt zur Verringerung negativer Partialladung am N-Atom der CH_2NMe_2 -Gruppe des 2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-Restes und so zu einem Elektronensog am C_5H_3 -Ring des FcN-Systems. Die daraus resultierende Verringerung der Elektronendichte wird durch den Ladungsübergang $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$ im Ferrocengerüst kompensiert. Infolge der damit verbundenen Erhöhung der Ladungsdichte am Tl-Atom kommt es zur partiellen Ladungsrückübertragung auf das Eisenatom des jeweiligen Ferrocengerüsts im FcN-Liganden. Dies führt — wie Tabelle 2 ebenfalls aufzeigt — zu einer anteiligen Besetzung des 4s-Orbitals des Ferrocen-Eisen-Atomes. Diese kann aus den Isomerieverschiebungswerten der Ferriciniumkomponente D2 im Mössbauerspektrum von II nach einer modifizierten Walker-Wertheim-Jaccarino-Rechnung [12] ermittelt werden.

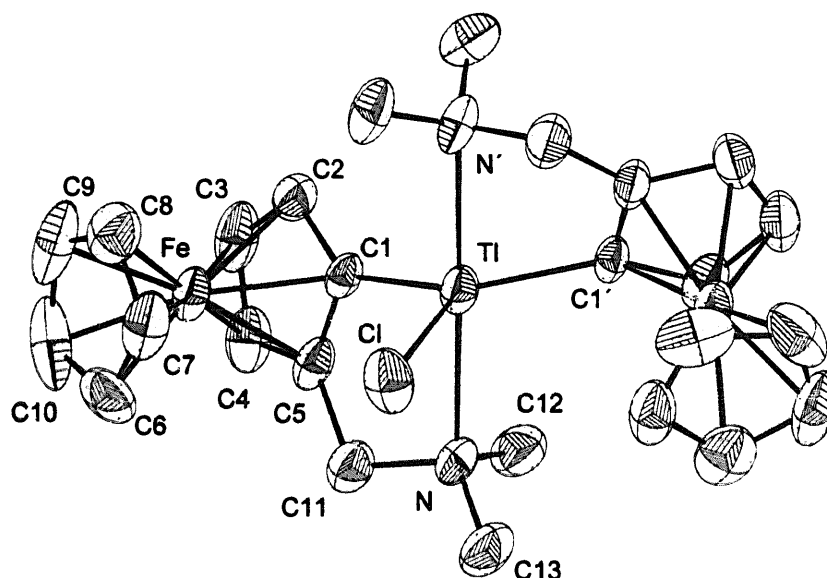
Die beobachtete partielle Besetzung des 4s-Orbitals des Eisen-Atomes im Ferricinium-Kationen-Anteil ist somit eine Folge von $\text{Tl} \leftarrow \text{N}$ -Wechselwirkungen, dem daraus resultierenden intervalenten Ladungstransfer und ein weiteres wichtiges Indiz für das Vorliegen von Chelatstrukturen in II gemäß nachstehender Formel.



Zur weiteren Aufklärung der vermuteten Chelatstruktur wurde eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ausgeführt. Nachstehende Abb. 2 zeigt die Molekülstruktur von monomerem $(\text{FcN})_2\text{TlCl}$ (II).

Bemerkenswertestes Ergebnis derselben ist das Vorliegen zweier chelatgebundener 2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-Gruppen an der TlCl -Einheit, verbunden mit der Koordinationszahl 5 des Thalliumatoms. Das Molekül besitzt eine kristallographische C_2 -Achse, die durch die Atome Tl und Cl verläuft.

Ausgehend vom 'gemischtem' thalliumorganischen Chelatkomplex $(\text{FcN})_3\text{Tl}$, der aus sterischen Gründen nur über einen $(\text{C,N-}\eta^2)$ -Chelat fixierten FcN-Rest verfügt [3], erfolgt bei der Bildung von II, wahrscheinlich unter dem elektronischen Einfluß des Cl-Liganden

Fig. 2. Molekülstruktur von $(\text{FcN})_2\text{TiCl}$ (II) im Kristall.

am Ti-Atom, die Chelatbildung mit einer zweiten, vorher im $(\text{FcN})_2\text{Ti}$ σ -gebundenen, FcN-Gruppe. Die Atomkoordinaten und die resultierenden Bindungslängen bzw. -winkel von II sind in Tabelle 3 und 4 zusammengefasst.

So betragen die Bindungslängen der Ti–C-Bindun-

gen in II je 212.1(8) pm, die der Ti–N-Bindungen 266.0(9) pm und jene der Ti–Cl-Bindung 258.1(3) pm. Der zugehörige Bindungswinkel C–Ti–N erreicht den Wert von 75.1(3)°. Ein Vergleich dieser Bindungsabstände und -winkel mit denen der chelatgebundenen

Tabelle 2

Mößbauer-Parameter der ^{57}Fe Mößbauer-Spektren von $(\text{FcN})_2\text{TiCl}$ (II) bei 100 bzw. 295 K

Temperatur/ K	D1					D2					S		
	UG/ %	δ / mm s^{-1}	ϵ / mm s^{-1}	Γ / mm s^{-1}	I/ %	δ / mm s^{-1}	4s/ %	ϵ / mm s^{-1}	Γ / mm s^{-1}	I/ %	δ / mm s^{-1}	Γ / mm s^{-1}	I/ %
100	20	0.549(3)	2.380(9)	0.35(1)	80(0)	0.21(5)	37	0.68(9)	0.23(6)	6(1)	0.33(3)	0.45(6)	14(1)
295	25	0.47(1)	2.35(2)	0.29(3)	75(2)	41(2)	18	0.67(9)	0.20(5)	11(3)	0.38(7)	0.39(13)	13(0)

D = Dublett, S = Singulett, Γ = Linienbreite, δ = Isomerieverschiebung (rel. α -Fe), ϵ = Quadrupolaufspaltung, I = Intensität, UG = Umwandlungsgrad (Ferrocen/Ferricinium $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$).

Tabelle 3

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$)

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Ti	5000	7625(1)	2500	39(1)
Fe	3350(1)	7384(1)	816(1)	43(1)
Cl	5000	5484(2)	2500	60(1)
N	5331(4)	7560(7)	-17(9)	48(2)
C(1)	4175(4)	8151(7)	1468(9)	34(2)
C(2)	3626(5)	8810(8)	1739(10)	47(3)
C(3)	3315(5)	9054(8)	542(13)	59(3)
C(4)	3675(5)	8548(8)	-484(11)	53(3)
C(5)	4179(4)	8000(8)	75(10)	42(2)
C(6)	3212(7)	5834(9)	70(12)	72(4)
C(7)	3323(5)	5775(8)	1427(13)	64(3)
C(8)	2858(6)	6369(9)	2077(13)	67(4)
C(9)	2447(5)	6805(10)	1153(18)	85(5)
C(10)	2664(7)	6474(12)	-99(15)	84(5)
C(11)	4704(5)	7299(9)	-601(11)	53(3)
C(12)	5560(5)	8659(9)	-390(11)	60(3)
C(13)	5800(5)	6696(9)	-361(11)	63(3)

U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

FcN-Gruppe im $(\text{FcN})_3\text{Tl}$ (I) [3] offenbart nur geringe Differenzen. So ist der Tl–C-Abstand in II geringfügig kürzer ($(\text{FcN})_3\text{Tl}$ 220.2(5) pm), die Tl–N-Bindung in II dagegen etwas länger ($(\text{FcN})_3\text{Tl}$ 252.3(5) pm) und der Bindungswinkel nur unwesentlich kleiner ($(\text{FcN})_3\text{Tl}$ C–Tl–N 76.6(2)°). Die aufgefundenen Tl–N-Bindungslängen von 266.0(9) pm im $(\text{FcN})_2\text{TlCl}$ (II) korrelieren gut mit entsprechenden Tl–N-Bindungsabständen in Dimethylthallium(III)-Derivaten, die das Bis(pyridin-2-yl)methan als chelatisierendes Donormolekül (Tl–N 265.8(9) bzw. 266.6(9) pm) enthalten [13] und befinden sich auch in Übereinstimmung mit jenen im Bis[3-(*N,N*-dimethylaminopropyl)]-Thalliumchlorid (Tl–N 270(0) bzw. Tl–C 212(6) pm) [14].

In den bei Raumtemperatur aufgenommenen NMR-Spektren von II spiegelt sich die chelatartige Bindungsweise der beiden FcN-Liganden zunächst nicht wider [15]. Das ¹H-NMR-Spektrum (CD_2Cl_2) zeigt lediglich einen Signalsatz, der zwei FcN-Gruppen, die durch Tl–C- σ -Bindungen an das Zentralatom gebunden sind, entspricht. Sowohl das Signal der *NMe*₂-Gruppen als auch das der *NCH*₂-Protonen erscheinen jeweils als Singulett bei $\delta = 2.42$ (12H) und $\delta = 3.03$ (4H) ppm neben den erwarteten Signalen des Fc-Systems bei $\delta = 4.32$ (s, 10H; C₅H₅) und $\delta = 4.48$ –4.05 (m, 6H; C₅H₃) ppm. Demnach findet noch unter diesen Meßbedingungen ein rascher dynamischer η^1 -FcN \leftrightarrow η^2 -FcN-Austauschvorgang statt.

Unterhalb einer Meßtemperatur von -65°C jedoch spaltet dagegen das *NMe*₂-Signal in zwei intensitäts-gleiche Singulets bei $\delta = 2.66$ und 2.16 ppm auf. Das Signal der *NCH*₂-Protonen ist sehr stark verbreitert. Offensichtlich entspricht das ¹H-NMR-Spektrum nunmehr den Verhältnissen im Festkörper und demonstriert die mit der η^2 -FcN-Koordination verbundenen unterschiedlichen Umgebungen der *CH*₃-Protonen der beiden FcN-Gruppen. In Übereinstimmung mit Literaturangaben [16] läßt sich für die Aktivierungsbarriere des beobachteten η^1 -FcN \leftrightarrow η^2 -FcN-Austauschvorganges bei -65°C ein Wert von 42 kJ mol⁻¹ abschätzen.

3. Experimenteller Teil

Die untersuchten Verbindungen sind 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 Lithierung des Dimethylaminomethylferrocens (Strem Chemicals GmbH) mit *n*-Butyllithium [17]. Die weiteren Ausgangsstoffe $\text{VCl}_4(\text{THF})_2$, Cp_2VCl_2 , VOCl_3 [18], CpVOCl_2 [19] und $(\text{FcN})_3\text{Tl}$ [3] wurden analog den Literaturangaben präpariert.

Tabelle 4
Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) in II (Standardabweichungen in Klammern)

<i>Bindungslängen</i>			
Tl–N	266.0(9)	Fe–C(1)	207.1(8)
Tl–Cl	258.1(3)	Fe–C(2)	204(1)
Tl–C(1)	212.1(8)	Fe–C(3)	203(1)
C(1)–C(2)	143(1)	Fe–C(4)	204(1)
C(1)–C(5)	143(1)	Fe–C(5)	203.6(9)
C(2)–C(3)	141(2)	Fe–C(6)	204(1)
C(3)–C(4)	141(1)	Fe–C(7)	204(1)
C(4)–C(5)	140(1)	Fe–C(8)	205(1)
C(5)–C(11)	155(1)	Fe–C(9)	205(1)
C(6)–C(10)	139(2)	Fe–C(10)	203(1)
C(6)–C(7)	141(2)	N–C(11)	148(1)
C(7)–C(8)	138(2)	N–C(12)	146(1)
C(8)–C(9)	138(2)	N–C(13)	148(1)
C(9)–C(10)	141(2)		
<i>Bindungswinkel</i>			
C(1)–Tl–C(1')	145.2(5)	C(2)–C(1)–C(5)	105.6(8)
C(1)–Tl–Cl	107.4(2)	C(3)–C(2)–C(1)	108.7(9)
C(1')–Tl–N	106.0(3)	C(4)–C(3)–C(2)	108.5(8)
C(1)–Tl–N	75.1(3)	C(5)–C(4)–C(3)	107.4(9)
Cl–Tl–N	88.3(2)	C(4)–C(5)–C(1)	109.8(9)
N–Tl–N'	176.6(4)	C(4)–C(5)–C(11)	129.2(9)
C(12)–N–C(13)	111.0(8)	C(1)–C(5)–C(11)	121.0(8)
C(12)–N–C(11)	112.4(9)	C(10)–C(6)–C(7)	107(1)
C(13)–N–C(11)	110.3(8)	C(8)–C(7)–C(6)	109(1)
C(12)–N–Tl	108.1(6)	C(7)–C(8)–C(9)	108(1)
C(13)–N–Tl	115.1(7)	C(6)–C(10)–C(9)	108(1)
C(11)–N–Tl	99.4(6)	N–C(11)–C(5)	109.6(8)

Tabelle 5
Daten zur Kristallstrukturanalyse von $(\text{FcN})_2\text{TlCl}$ (II)

Verbindung	$\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{ClN}_2\text{Fe}_2\text{Tl}$
Molekulargewicht (g mol^{-1})	724.06
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbcn</i> (Nr. 60)
Meßtemperatur	R.T.
Gitterkonstanten	
<i>a</i> (pm)	2096.1(3)
<i>b</i> (pm)	1205.5(3)
<i>c</i> (pm)	1019.8(2)
Zellvolumen <i>V</i> (nm^3)	2.577
Zahl der Formeleinheiten <i>Z</i>	4
Röntgenographische Dichte	
<i>d</i> _{ber.} (g cm^{-3})	1.867
Meßbereich 2θ (°)	4–50
$\mu(\text{Mo K}\alpha)$ (mm^{-1})	7.47
Gemessene Reflexe	5183
Unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	1315
Zahl verfeinerter Parameter	150
$R[F_o > 4\sigma(F_o)]$	0.042
wR_2 (alle Daten)	0.107
Verwendete Rechenprogramme	[20–22]

Die Aufnahme der IR-, Mössbauer-, $^1\text{H-NMR}$ -, UV-VIS- und Massenspektren von II wurde analog [3] durchgeführt.

3.1. Einkristall-Röntgenkristallstrukturanalyse von $(\text{FcN})_2\text{TlCl}$ (II)

Stoe STADI IV-Diffraktometer, graphitmonochromatisierte $\text{Mo K}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm), Meßbereich $4 < 2\theta < 50^\circ$; alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden berechnet.

Weitere Daten zur Kristallstrukturanalyse werden durch Tabelle 5 ausgewiesen².

3.2. Darstellung von Bis[2-(dimethylaminomethylferrocenyl)]-Thalliumchlorid (II)

Zu Lösungen bzw. Suspensionen von je 1.5 g (4.45 mmol) $\text{VCl}_4(\text{THF})_2$, 1.5 g Cp_2VCl_2 (5.95 mmol), 1.5 g CpVOCl_2 (7.39 mmol) in 200 mL Tetrahydrofuran bzw. von 1 g (0.55 mL, 5.77 mmol) VOCl_3 in 100 mL Toluol, werden bei einer Reaktionstemperatur von -78°C unter Rühren die jeweils berechneten Mengen $(\text{FcN})_3\text{Tl}$ (I) im Molverhältnis 1:1 (4.14 g, 4.45 mmol; 5.54 g, 5.95 mmol; 6.88 g, 7.39 mmol, 5.37 g, 5.77 mmol) langsam hinzugefügt. Anschließend läßt man auf

Raumtemperatur erwärmen und rührt die khakifarbenen Reaktionslösungen weitere acht Stunden lang. Danach wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abgesaugt. Man versetzt die jeweiligen Rückstände mit 150 mL *n*-Pentan, überführt die zerkleinerten Feststoffe auf eine Umlauffritte und extrahiert mit diesem Kohlenwasserstoff. Die sich allmählich aus den gelben Extrakten abscheidenden gelben Kriställchen werden filtriert, im Ölpumpenvakuum getrocknet und stellen die gewünschte Verbindung dar.

Ausbeuten. $\text{VCl}_4(\text{THF})_2$: I = 2.81 g (87%); Cp_2VCl_2 : I = 3.63 g (84%); CpVOCl_2 : I = 4.26 g (80%); VOCl_3 : I = 3.4 g (82%). Schmp. 170°C .

Elementaranalyse. $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{ClFe}_2\text{N}_2\text{Tl}$ (724.06); gef. (ber.): C, 42.76 (43.13); H, 4.31 (4.42); N, 3.53 (3.87); Cl, 4.89 (4.90); Fe, 15.10 (15.44); Tl, – (28.25)%.

IR (Nujol, KBr cm^{-1}): 445 m, 495 m, 525 sh, 594 m, 626 w, 660 w, 742 w, 812 vs, 840 vs, 879 sh, 920 w, 955 w, 1006 s, 1015 vs, 1034 s, 1102 s, 1120 sh, 1141 m, 1168 m, 1222 w, 1255 m, 1305 vw, 1316 w, 1341 m, 1427 m, 2714 sh, 2763 s, 2805 s, 3085 m.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, δ -Skala (ppm), CD_2Cl_2 , 20°C): $\delta = 4.48\text{--}4.05$ (m, 6H; C_5H_3), 4.32 (s, 10H; C_5H_5), 3.03 (s, 4H; NCH_2), 2.42 (s, 12H; NMe_2).

Dank

Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeiten. Dank gehört auch Frl. Naka Davidovic (University of Zagreb, Faculty of National Sciences, Department of General and Inorganic Chemistry) für ihre engagierte Mitarbeit im Rah-

²Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-59241, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

men des IAESTE-Praktikantenprogrammes (Deutscher Akademischer Austauschdienst Bonn).

Literaturverzeichnis

- [1] K.-H. Thiele und Th. Herbrich, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **621** (1995) 2025.
- [2] A.F.J. van der Ploeg, G. van Koten und K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.*, **222** (1981) 155.
- [3] K. Jacob, J. Scholz, C. Pietzsch und F. T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.*, **501** (1995) 71.
- [4] M. Rosenblum und W.G. Howells, *J. Am. Chem. Soc.*, **84** (1962) 1167.
- [5] G.B. Deacon und J.H.S. Green, *Spectrochim. Acta Part A*, **24** (1968) 885.
- [6] B. Walther, A. Zschunke, B. Adler, A. Kolbe und S. Bauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **427** (1976) 137.
- [7] M. Tsutsui, M.N. Levy, A. Nakamura, M. Ischikawa und K. Mori, *Introduction to Metal π -Complex Chemistry*, Plenum, New York, 1970, S. 57.
- [8] G. Innorta, F. Scagnolari, A. Modelli, S. Torroni und A. Fofani, *J. Organomet. Chem.*, **241** (1983) 375.
- [9] K. Jacob, W. Kretschmer, K.-H. Thiele, I. Pavlik, A. Lycka und J. Holecek, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **606** (1991) 133.
- [10] A. Vertes, L. Korecz und K. Burger, *Mössbauer Spectroscopy*, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1979, S. 187.
- [11] V.K. Goldanskii und R.H. Herber, *Chemical Application of Mössbauer Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1968, S. 295.
- [12] A. Vertes, L. Korecz und K. Burger, *Mössbauer Spectroscopy*, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1979, S. 54.
- [13] A.J. Canty, K. Mills, B.W. Skelton und A.H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1986) 939.
- [14] Th. Herbrich, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Fachbereich Chemie, persönliche Mitteilung.
- [15] K.-H. Thiele, Chr. Krüger, T. Bartik und M. Dargatz, *J. Organomet. Chem.*, **352** (1988) 115.
- [16] H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme, Stuttgart, 1983, S. 229.
- [17] M.D. Rausch, G.A. Moser und C.F. Maede, *J. Organomet. Chem.*, **51** (1973) 1.
- [18] B. Heyn, B. Hipler, G. Kreisel, H. Schreer und D. Walter, *Anorganische Synthesechemie*, Springer, Berlin, 2. Aufl., 1990.
- [19] H.J. de Lief de Meijer, M.J. Janssen und G.J.M. van der Kerk, *Studies in the Organic Chemistry of Vanadium*, Institut for Organic Chemistry T. N. O., Utrecht, 1963, S. 136.
- [20] G. Sheldrick, SHELXS-86, SHELXL-93, *Programs for Crystal Structure Determination*, Göttingen, 1986, 1993.
- [21] X-STEP, Stoe and Cie GmbH, 1995.
- [22] E. Keller, SCHAKAL, *A FORTRAN Program for the Representation of Molecular and Crystallographic Models*, Freiburg, 1992.