

ZUR FRAGE DER INSTABILITÄT VON STICKSTOFF-HOMOLOGEN DES FERROCENS

F. SEEL UND V. SPERBER

Institut für Anorganische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken (Deutschland)

(Eingegangen den 24. Juni 1968)

SUMMARY

Attempts to synthesise derivatives of ferrocene, in which more than one methine group is substituted by a nitrogen atom (or CH_3N^+ group), proved that the non-existence of such compounds is due both to the decreasing affinity of the nitrogen containing ring to the iron atom and to the marked tendency of nitrogen to function as a monodentate ligand only. The mass spectrum of azaferrocene points also at the lowering of the ability of nitrogen substituted rings to act as polydentate ligands.

ZUSAMMENFASSUNG

Versuche, Derivate des Ferrocens herzustellen, in welchen mehr als eine CH-Gruppe der Polymethinringe durch Stickstoffatome (oder die Gruppe CH_3N^+) ersetzt sind, ergaben, dass die Nichtexistenz solcher Verbindungen einerseits auf der Verringerung der Affinität der Polymethinringe zum Eisenatom und andererseits auf dem Bestreben des Stickstoffs als alleiniger einzähniger Ligand zu wirken, beruht. Auch das Massenspektrum des Azaferrocens deutet auf die verminderte Fähigkeit stickstoffsubstituierter Polymethinringe als mehrzählige Liganden zu wirken.

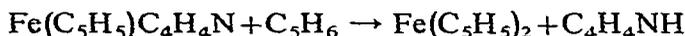
1. EINLEITUNG

Im Hinblick darauf, dass sich im allgemeinen jedem Stoff mit einer Methin-Gruppe eine Verbindung zuordnen lässt, die an deren Stelle ein Stickstoffatom enthält, ist es überraschend, dass bisher nur *ein* "Aza"-homologes der zahlreichen Metallkomplexe cyclischer Polymethine—das Cyclopentadienylpyrrolyseisen, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}-\text{C}_4\text{H}_4\text{N}$ —bekanntgeworden ist^{1,2}. Die nachfolgenden Untersuchungen sind durchgeführt worden, um die Frage der Beständigkeit solcher Verbindungen zu klären, und damit ein Problem zu lösen, das auch im Zusammenhang mit der Tatsache interessant ist, dass Eisenkomplexe von Heterocyclen von grösster Bedeutung für die Lebensprozesse von Organismen sind.

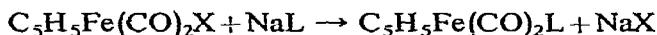
2. VERSUCHE ZUR DARSTELLUNG VON AZAHOMOLOGEN DES FERROCENS

Zunächst kann man vermuten, dass die Eingliederung von Stickstoffatomen

die *Affinität* der Polymethinringe zu Übergangsmetallatomen stark herabsetzt. Tatsächlich ergab ein Versuch, dass sich das Azahomologe des Ferrocens bei Einwirkung von Cyclopentadien in den stickstoff-freien Komplex umwandelt:



(In die Affinität dieser Reaktionen gehen allerdings auch die Unterschiede der Bindungsenergien einer CH- und einer NH-Bindung ein.) Auch scheiterten Versuche, die Azaferrocen-Synthese von Pauson¹ auf Heterocyclen mit mehr als einem Stickstoffatom, wie Pyrazol, Imidazol und Triazol zu übertragen. Es entstanden dabei nur die Vorstufen (vgl. hierzu auch Ref. 3) der erwarteten Synthesen, nämlich die Cyclopentadienyldicarbonylisen-Derivate der Heterocyclen



(X = Cl, Br, J; L = Pyrazol-, Imidazol- oder Triazol-Rest)

Es ist aber auch denkbar, dass die Stickstoffsubstitution Polymethinringe daran hindert, als vielzählige Liganden zu wirken, weil das Bestreben des Stickstoffatoms als *alleiniger einzähliger* Ligand die Koordinationssphäre zu besetzen, so dominierend ist, dass die Metallkohlenstoffbindungen beim Syntheseversuch nicht ausgebildet werden können. So ist schon lange bekannt⁴, dass das Pyrrolyl-anion mit dem Hexammineisen(II)-kation zum anionischen Komplex $[\text{Fe}(\text{NC}_4\text{H}_4)_4]^{2-}$ reagiert, während das Cyclopentadienyl-anion als fünfzähliger Ligand Ferrocen ergibt. Nun konnte auch gezeigt werden, dass sich die fünfgliedrigen Heterocyclen mit zwei und mehr Stickstoffatomen im Ring mit Ferrocen zu koordinationspolymeren Eisen(II)-derivaten umsetzen, welche *keine* Azahomologen des "Sandwich"-Komplexes sind⁵. So bilden sich mit Imidazol und Pyrazol Verbindungen des Typs $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3)_{4/2}]_n$.

Auch die Tatsache, dass durch Blockierung der freien Koordinationsstelle am Stickstoff keine beständigeren Komplexe entstehen, spricht dafür, dass die offensichtlich vorhandene Möglichkeit des Ausweichens in eine stabilere Verbindung nicht die einzige Ursache ist, welche die Azapolymethin-Komplexe instabil macht. So ergab sich, dass die sicher einander nahestehenden, orangefarbenen Verbindungen $[\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_4\text{H}_4\text{NCH}_3]\text{J}$, Cyclopentadienylpyrrolylisen-*N*-methojodid und $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NCH}_3)_2]\text{J}_2$, Dipyrrolylisen-*N,N'*-bis(methojodid) noch wesentlich instabiler und luftempfindlicher sind als Azaferrocen. Beide Verbindungen konnten auf analogen Wegen aus Cyclopentadienyldicarbonylisen-jodid und Tetracarbonylisen-dijodid und *N*-Methylpyrrol hergestellt werden. Die erstere erwies sich als identisch mit dem Produkt aus Azaferrocen und Methyljodid¹. Interessant ist in diesem Zusammenhang, dass aus $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$ und Pyrrol eine intensiv grüne Additionsverbindung des Eisen(II)-jodids, $(\text{C}_4\text{H}_4\text{NH})_2\text{FeJ}_2$, erhalten werden konnte, die aber nicht das Jodwasserstoffderivat des symmetrischen Diazaferrocens ist.

3. MASSENSPEKTRUM DES AZAFERROCENS

Dass die Eingliederung von Stickstoffatomen in Polymethinringe deren Fähigkeit, als vielzählige Liganden zu wirken, in drastischer Weise herabsetzt, ergab sich schliesslich aus dem Massenspektrum des Azaferrocens (vgl. Tabelle 1), welches deutlich zeigt, dass die beiden fünfzähligen Liganden eine sehr unterschiedliche Haftfestigkeit besitzen.

TABELLE 1

70 eV-MASSENSPEKTREN VON FERROCEN UND AZAFERROCEN

Es sind nur die Teilchen angegeben, welche hauptsächlich zu den angeführten m/e Verhältnissen gehören.

Ferrocen			Azaferrocen		
m/e	Ion	Rel. Häufigkeit	m/e	Ion	Rel. Häufigkeit
188	$\text{FeC}_{10}\text{H}_{10}^+$	0.7	189	$\text{FeNC}_9\text{H}_9^+$	0.5
187	$\text{FeC}_{10}\text{H}_{10}^+$	13.6	188	$\text{FeNC}_9\text{H}_9^+$	12.3
186	$\text{FeC}_{10}\text{H}_{10}^+$	100.0	187	$\text{FeNC}_9\text{H}_9^+$	100.0
185	$\text{FeC}_{10}\text{H}_{10}^+$	1.5	186	$\text{FeC}_{10}\text{H}_{10}^+$, $\text{FeNC}_9\text{H}_9^+$	5.7
184	$\text{FeC}_{10}\text{H}_{10}^+$, $\text{FeC}_{10}\text{H}_8^+$	10.8	185	$\text{FeNC}_9\text{H}_9^+$, $\text{FeNC}_9\text{H}_7^+$	8.8
			161	FeC_8H_8^+ ($\text{FeNC}_7\text{H}_7^+$)	8.8
			160	FeC_8H_8^+	14.1
			159	FeC_8H_7^+	2.7
			158	FeC_8H_6^+	4.7
			148	FeC_7H_7^+	0.9
			147	FeC_7H_7^+	2.3
			146	FeC_7H_6^+	1.4
			135	FeC_6H_6^+	2.0
			134	FeC_6H_6^+	15.5
			133	FeC_6H_5^+	1.7
			132	FeC_6H_4^+	4.1
			131	FeC_6H_3^+	5.6
			130	FeC_6H_2^+	2.9
130	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}^+$	2.6	122	FeC_5H_5^+ , $\text{FeNC}_4\text{H}_4^+$	10.9
129	$\text{C}_{10}\text{H}_9^+$	3.2	121	FeC_5H_5^+	93.5
122	FeC_5H_5^+	3.5	119	FeC_5H_5^+	6.2
121	FeC_5H_5^+	45.4	96	FeC_3H_4^+	4.5
119	FeC_5H_5^+	2.6	95	FeC_3H_3^+	12.7
95	FeC_3H_3^+	5.2	94	FeC_3H_2^+	7.7
94	FeC_3H_2^+	3.4	93.5	$\text{FeNC}_9\text{H}_9^+$	3.3
93	$\text{FeC}_{10}\text{H}_{10}^+$, FeC_3H^+	6.3	93	FeC_3H^+	2.7
81	FeC_2H^+	4.5	81	FeC_2H^+	9.4
57	Fe^+	1.2	57	Fe^+	0.8
56	Fe^+	49.5	56	Fe^+	30.8
54	Fe^+	3.2	54	Fe^+	2.0

Die Isotopie des Eisens führt dazu, dass in den Massenspektren von Ferrocen und Azaferrocen ein und dasselbe Komplexion mit mehreren Massen unterschiedlicher Häufigkeit auftritt. Unter Berücksichtigung der Häufigkeit der Isotope 54, 56 und 57 des Eisens sowie 12 und 13 des Kohlenstoffs ergeben sich für die Ionen $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_4\text{N}^+$, FeC_5H_5^+ und $\text{FeC}_4\text{H}_4\text{N}^+$ die in Tabelle 2 zusammengestellten Häufigkeitsverhältnisse. Aus den Experimentalergebnissen ersieht man insbesondere, dass der Dampf des als Azaferrocen angesehenen Stoffes tatsächlich aus den Molekülen dieser Verbindung bestand; denn bei wesentlichen Gehalten an Ferrocen hätte das Häufigkeitsverhältnis der Ionen mit den Massen 187 und 188 nicht dem für $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_4\text{N}^+$ geforderten entsprechen können. So ist die Überhöhung des Signals der Masse 186—welche dem häufigsten Molekül des Ferrocens zukommt—wohl eher auf eine Synthese des Ferrocens im Massenspektrographen

(vgl. hierzu Ref. 6) zurückzuführen, als auf eine "Verunreinigung" der Ausgangssubstanz. Vergleicht man die Häufigkeit der Fragmente mit den Massen 119 bis 123 mit den Häufigkeiten der für FeC_5H_5^+ und $\text{FeC}_4\text{H}_4\text{N}^+$ berechneten, so sieht man, dass Azaferrocen ganz offensichtlich vorwiegend den stickstoffhaltigen Ring abspaltet. Allein die leichte Überhöhung des Signals der Masse 122 und das schwache Signal

TABELLE 2

MASSENVERTEILUNG DER TEILCHEN

 $\text{FeC}_{10}\text{H}_{10}$, $\text{FeC}_9\text{H}_9\text{N}$, FeC_5H_5 UND $\text{FeC}_4\text{H}_4\text{N}$

	Massenzahl					
	184	185	186	187	188	189
$\text{FeC}_{10}\text{H}_{10}$	5.3	0.6	82.0	11.2	0.7	
$\text{FeC}_9\text{H}_9\text{N}$		5.3	0.5	82.9	10.4	0.6
Massenspektrum des Azaferrocens		7.3	4.7	82.9 ^a	10.2	0.4

	Massenzahl					
	119	120	121	122	123	124
FeC_5H_5	5.6	0.3	86.7	6.9	0.1	
$\text{FeC}_4\text{H}_4\text{N}$		5.6	0.3	87.6	6.0	0.1
Massenspektrum des Azaferrocens	5.3		86.7 ^a	9.4		

^a Bezugswert.

der Masse 123 weisen darauf, dass einige Prozente des Fragments $\text{FeC}_4\text{H}_4\text{N}^+$ gebildet werden. Darauf, dass der heterocyclische Ring schwächer als der isocyclische gebunden ist, deuten auch die Fragmente der Massenbereiche 130 bis 135 und 158 bis 162, welche im Massenspektrum des Ferrocens nicht vorkommen und sich durch Abspaltung von CN (161), HCN (160) und C_2H_2 (161) aus dem Pyrrolylring erklären lassen (vgl. Tabelle 1). Acetylen wird offensichtlich bevorzugt aus dem Fragment FeC_5H_5^+ abgespalten, das sich sowohl aus Azaferrocen als auch aus Ferrocen bilden kann. Das Fragment FeC_8H_9^+ hat als Gegenstück das Teilchen FeC_3H_4^+ . Das Bruchstück FeC_7H_7^+ (147), das bei vielen substituierten Ferrocenen auftritt, könnte auch im vorliegenden Fall auf die Ausbildung des C_7H_7 -Ringes zurückzuführen sein (vgl. Ref. 7).

Fragt man sich nach der Ursache der geringeren Haftfestigkeit der Stickstoff enthaltenden Heteroringe an Übergangsmetallatomen, so wird man vielleicht zunächst geneigt sein, hierfür "Resonanzeffekte" verantwortlich zu machen. Eine ganz einfache Erklärung hierfür besteht aber darin, an die Tatsache zu denken, dass vom Stickstoff ausgehende Atombindungen (infolge der erschwerten sp^3 -Hybridisierung) ganz allgemein schwächer sind als vom Kohlenstoff betätigte.

4. EXPERIMENTELLES

Die Cyclopentadienyldicarbonylisen-halogenide konnten mit Pyrrolyl-, Imidazolyl-, Pyrazolyl-, sowie Triazolylkalium in Mengen von einigen Millimolen in etwa 50 ml flüssigen Ammoniaks in einer Glas-Apparatur bequem im völlig ab-

geschlossenen System quantitativ in stöchiometrischen Mengen umgesetzt werden, welche bereits früher für Umsetzungen in flüssigem Schwefeldioxyd diente⁸. Im Teil I dieser Apparatur wurden aus Kalium (das in eine Ampulle eingeschmolzen war) und den Stickstoffverbindungen zunächst Lösungen ihrer Kaliumsalze in fl. Ammoniak hergestellt. Hierauf wurden diese auf das im Teil II befindliche Carbonylhalogenid gedrückt. (Es ergab sich, dass bei Einsatz des Chlorids die besten Ausbeuten zu erzielen sind; offensichtlich hängt dies damit zusammen, dass Kaliumchlorid in fl. Ammoniak schwerer löslich als Kaliumbromid bzw. -jodid ist.) Nach etwa 3 bis 4 Stdn. wurden die erhaltenen Suspensionen, ohne das abgeschiedene Alkalimetallhalogenid abzufiltrieren, eingedampft. Das Produkt der Umsetzung mit Pyrrolylkalium konnte durch einstündiges Erwärmen in etwa 25 ml Toluol auf 100° in ein Substanzgemisch (s.u.) umgewandelt werden, das vorwiegend Azaferrocen enthielt. (Die Abspaltung von Kohlenoxidgas ist hierbei deutlich zu beobachten.) Im Falle der Umsetzungen mit den Heterocyclen mit 2 und 3 Stickstoffatomen gelang eine entsprechende Umwandlung nicht. Jedoch liessen sich über III in Teil IV der Apparatur mittels Chloroform bzw. Methylenchlorid die Imidazolyl-, Pyrazolyl- und Triazolyl-Derivate des Cyclopentadienyldicarbonyleisen-Restes extrahieren. Auch der nach der Zersetzung des Primärproduktes der Pyrrol-Umsetzung nach Abkondensieren des Toluols verbliebene Rückstand wurde mit den genannten Lösungsmitteln nach IV extrahiert.

Die nach dem Abdampfen des Lösungsmittels verbliebenen Rückstände wurden dünnschichtchromatographisch aufgearbeitet. Die Schichtdicke der nach Stahl mit Kieselgel G der Fa. Merck beschichteten Platten im Format 20 × 20 cm betrug 500 μ . Das Rohprodukt (500 mg) wurde in 1.5 ml CHCl_3 über die ganze Breite von 3 Trägerplatten aufgetragen. Als Laufmittel diente eine Mischung aus 70% Benzol und 30% Methanol, und es wurde bei Kammersättigung gearbeitet. Sehr eindrucksvoll war die dünnschichtchromatographische Trennung des Azaferrocen enthaltenden Rohproduktes (das vorher zweckmässigerweise im Vakuum sublimiert wird). Ferrocen wanderte am schnellsten, darauf folgte ein rotvioletter Streifen, der aus eingesetztem $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{FeJ}$ bestand, und schliesslich in erheblichem Abstand das am langsamsten wandernde Azaferrocen. (Das Hauptprodukt ist so stark abgesetzt, dass auch grössere Mengen, die zu einer Verbreiterung der Front führen, ohne Schwierigkeiten gereinigt werden können.) Schliesslich wurden die einzelnen Kieselgelfronten mechanisch von den Trägerplatten entfernt und rasch mit 10 bis 20 ml Chloroform oder Dichlormethan pro Ansatz extrahiert. Die erhaltenen, nicht sehr beständigen Lösungen wurden durch Abkondensieren des Lösungsmittels im Vakuum eingedampft. Azaferrocen konnte aus dem festen Rückstand im Hochvakuum bei Heizbadtemperaturen von höchstens 50° absublimiert werden. Die Ausbeuten betragen bis zu 35% bezogen auf die eingesetzte Eisenverbindung. Die Cyclopentadienyldicarbonyleisen-Derivate von Imidazol, Pyrazol und Triazol konnten auch nach dünnschichtchromatographischer Reinigung und Hochvakuumkurzwegdestillation nur als zersetzliche Öle erhalten werden.

Frühere Angaben bezüglich des Schmelzpunktes von Azaferrocen (115°)², seines IR- und Protonenresonanzspektrums und damit die Identität und die Reinheit der Substanz konnten bestätigt werden. Azaferrocen ist nicht so luftbeständig wie Ferrocen. Selbst beim Aufbewahren unter Stickstoff, besonders bei Lichteinwirkung, zersetzt es sich bereits bei Raumtemperatur zu braunen nicht sublimierbaren Pro-

dukten, von denen noch unverändertes Azaferrocen frei von Ferrocen durch Vakuumsublimation abgetrennt werden kann. Der Komplex löst sich in organischen Lösungsmitteln gut und infolge seines offensichtlichen Basecharakters auch in wässrigen Lösungen starker Säuren. An der Luft trüben sich alle Lösungen bald unter Abscheidung brauner Zersetzungsprodukte.

Zur Umsetzung mit *N*-Methylpyrrol wurden jeweils 1.5 mMol $C_5H_5Fe(CO)J$ und $Fe(CO)_4J_2$ in Ampullen mit Abbrechspitzen und Einfüllrohren mit Normalschliffen und Abschmelzkapillaren eingefüllt. Nach dem Einkondensieren von 3 ml *N*-Methylpyrrol wurden die abgeschmolzenen Ampullen 24 Std. auf 110° erwärmt. Es entstanden braungelbe Lösungen, aus welchen sich beim Abkühlen hellbraune Kristalle abschieden. Nach dem Abpumpen des entbundener Kohlenoxids und Abkondensieren des überschüssigen *N*-Methylpyrrols wurden die Rückstände mit

TABELLE 3

ANALYSENERGEBNISSE

Verbindung	Fe (%)		C (%)		H (%)		N (%)	
	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
$C_5H_5FeC_4H_4N$	29.8	29.6	57.8	57.8	4.82	4.85	7.5	7.5
$C_5H_5Fe(CO)_2C_3H_3N_2$	22.8	22.6	49.2	48.6	3.28	3.75	11.45	11.2
$C_5H_5Fe(CO)_2C_3H_3N_2^a$	22.8	22.6	49.2	49.7	3.28	4.00	11.45	12.1
$C_5H_5Fe(CO)_2C_2H_2N_3^b$	22.7	22.4	44.0	43.3	2.85	2.86	17.1	17.2
$C_5H_5FeC_4H_4NCH_3J$	16.9	16.6	36.5	37.0	3.65	3.70	4.25	4.3
$Fe(C_4H_4NCH_3J)_2$	11.8	11.7	25.4	25.0	2.96	3.20	5.9	6.1
$FeJ_2 \cdot 2 C_4H_4NH$	12.6	12.5	21.6	21.5	2.25	2.49	6.3	6.4

^a Pyrazolyl-Derivat. ^b Imidazolyl-Derivat.

Methanol extrahiert. Die Extrakte waren goldbraun und hinterliessen nach dem Abdampfen des Lösungsmittels gleichfarbige, äusserst luftempfindliche Substanzen.

Die Massenspektren wurden mittels eines Spektrometers des Typs UF der Fa. VARIAN-MAT, Bremen aufgenommen. Probe und Einlasssystem mussten auf 40° erwärmt werden, um den Direkteinlass zu ermöglichen.

Analysenergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

DANK

Der Stiftung Volkswagenwerk danken wir für die Bereitstellung von Mitteln zur Beschaffung des Massenspektrometers, dem Verband der Chemischen Industrie (Fonds der Chemie) für Sachbeihilfen.

LITERATUR

- 1 P. L. PAUSON, K. K. JOSHI, A. R. QAZI UND W. H. STUBBS, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1964) 471.
- 2 R. B. KING UND M. B. BISNETTE, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 796.
- 3 P. L. PAUSON UND A. R. QAZI, *J. Organometal. Chem.*, 7 (1967) 321.
- 4 O. SCHMITZ-DUMONT UND ST. PATERAS, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 224 (1935) 63.
- 5 F. SEEL UND V. SPERBER, *Angew. Chem.*, 80 (1967) 38 (Vorläufige Mitteilung).
- 6 E. SCHUMACHER UND R. TAUBENEST, *Helv. Chim. Acta*, 47 (1964) 1525.
- 7 D. T. ROBERTS, JR., W. F. LITTLE UND M. M. BURSEY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 973.
- 8 F. SEEL UND TH. GÖSSL, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 263 (1950) 259.