

Heterobimetallische [(2-Dimethylaminomethyl)-ferrocenyl](pentamethylcyclopentadienyl)-Komplexe der Lanthanoide: Synthesen und Mößbauer-Untersuchungen

K. Jacob¹, F. T. Edelman^{2,*} und C. Pietzsch³

¹ Institut für Anorganische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, D-06217 Merseburg, Deutschland

² Chemisches Institut der Otto-von-Guericke-Universität, D-39106 Magdeburg, Deutschland

³ Institut für Angewandte Physik der Technischen Universität Bergakademie Freiberg, D-09596 Freiberg, Deutschland

Heterobimetallic [(2-Dimethylaminomethyl)ferrocenyl](pentamethylcyclopentadienyl) Complexes of the Lanthanides: Syntheses and Mößbauer Studies

Summary. Reactions of 2-(dimethylaminomethyl)ferrocenyl-lithium ($(FcN)Li$, **1**) with various cerium(IV) precursors lead to the formation of heterobimetallic organocerium(III) complexes. The compounds $Li_3[(FcN)_2CeF_4(THF)_3]$ (**2**), $(FcN)_2CeF(DME)_2$ (**3**), $Li_4[(FcN)CeCl_6]$ (**4**), and $Li[(FcN)CeCl_3(DME)]$ (**5**) have been isolated by redox reactions. Similar treatment of $(C_5Me_5)_2Ce(\mu-Cl)_2K(THF)_2$ with one equivalent of **1** affords the neutral species $(C_5Me_5)Ce(FcN)Cl$ (**6**) via displacement of one C_5Me_5 ligand. Complexes of the type $(C_5Me_5)Ln(FcN)Cl$ have also been isolated for $Ln = Pr$ (**7**), Nd (**8**), and Sm (**9**). These and related heterobimetallic lanthanide FcN complexes have been studied by Mößbauer spectroscopy.

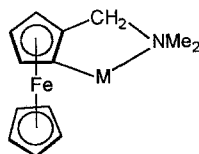
Keywords. Organolanthanides; Heterobimetallic complexes; Ferrocene; Mößbauer spectroscopy.

Einleitung

In seinen metallorganischen Verbindungen liegt das Cer fast ausschließlich in der formalen Oxidationsstufe +3 vor [1–3]. Stabile Organometallverbindungen des vierwertigen Cers wurden dagegen nur in ganz wenigen Fällen beschrieben. Wohldefinierte Beispiele sind die *Tris*(cyclopentadienyl)cer(IV)-alkoxide $(C_5H_5)_3Ce(O^iPr)$ [4] und $(C_5H_5)_3Ce(O^iBu)$ [5] sowie das sogenannte Cerocen, $(C_8H_8)_2Ce$ (*Bis*([8]annulen)cer(IV)) [6]. In jüngster Zeit konnten 1, 1', 4, 4'-*Tetrakis*(trimethylsilyl)cerocen und 1, 1', 3, 3', 6, 6'-*Hexakis*(trimethylsilyl)cerocen synthetisiert und strukturell charakterisiert werden [7]. Eigene frühere Versuche zur Synthese von σ -Organocer(IV)-Derivaten mit eliminationsstabilen Organyl-

resten führten infolge von Redoxprozessen zu anorganischen oder metallorganischen Cer(III)-Verbindungen [8].

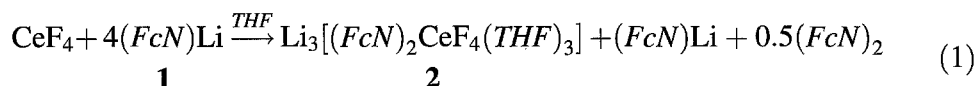
In einer Reihe von Arbeiten konnten wir zeigen, daß sich der chelatisierende 2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-Ligand hervorragend zur Synthese heterobimetallischer Chelatkomplexe der *f*-Elemente eignet [9–12]. Die besondere stabilisierende Wirkung dieses Liganden beruht sowohl auf seiner hohen Raumerfüllung als auch auf der Möglichkeit zur Ausbildung von $N \rightarrow M$ -Wechselwirkungen:



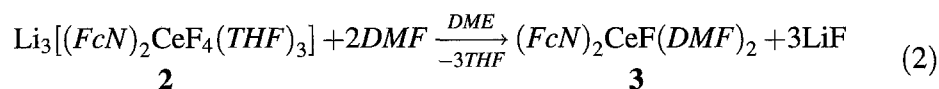
In der vorliegenden Arbeit berichten wir zunächst über Reaktionen von 2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-lithium ((*FcN*)Li, **1**) mit verschiedenen Cer(III)- und Cer(IV)-Vorstufen. Ein weiterer Gegenstand dieser Arbeit ist die Synthese von heterobimetallischen Organolanthanoidkomplexen des Typs (C₅Me₅)Ln(*FcN*)Cl sowie Mößbauer-Untersuchungen an diesen und verwandten Systemen.

Ergebnisse und Diskussion

Das zunächst eingesetzte Cer(IV)-tetrafluorid ist aufgrund seiner Unlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln sehr reaktionsträge [13]. Die Reaktion von CeF₄ mit vier Äquivalenten **1** wurde daher mit Hilfe von Ultraschall aktiviert. Dabei zeigt sich, daß das Cer(IV)-tetrafluorid trotz seiner geringen Reaktivität stets reduziert wird. Es entsteht ein paramagnetischer Organocer(III)-Komplex der Zusammensetzung Li₃[(*FcN*)₂CeF₄(*THF*)₃] (**2**) neben unumgesetztem Lithium-Reagenz (Gl.1). Als Oxidationsprodukt kann Bis[2-(dimethylaminomethyl)ferrocen] ((*FcN*)₂) in Form von orangefelben Kristallen isoliert werden. Hinweise auf eine mögliche Bildung eines Cer(IV)-Komplexes des Typs (*FcN*)_nCeF_{4-n} (*n* = 1–4) ergaben sich bei dieser Reaktion nicht. Dennoch ist bemerkenswert, daß mit dieser Reaktion erstmals die Synthese einer metallorganischen Cerverbindung ausgehend von Certetrafluorid gelungen ist.

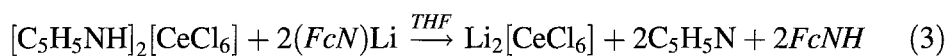


Drei Äquivalente LiF sind komplexer Bestandteil von **2** und lassen sich durch Extraktion mit *THF* nicht daraus entfernen. Mit Hilfe von Dimethoxyethan (*DME*) als Extraktionsmittel gelingt allerdings die Darstellung von LiF-freiem (*FcN*)₂CeF(*DME*)₂ (**3**), das in Form von rotbraunen, paramagnetischen Kristallen isoliert werden kann (Gl. 2).



Im Gegensatz zum reaktionsträgen CeF₄ ist CeCl₄ instabil und konnte bisher nicht in reiner Form isoliert werden [14]. Als stabiles Derivat des Cer(IV)-tetrachlorids wurde daher das leicht zugängliche Pyridiniumsalz [C₅H₅NH]₂[CeCl₆] mit **1** zur

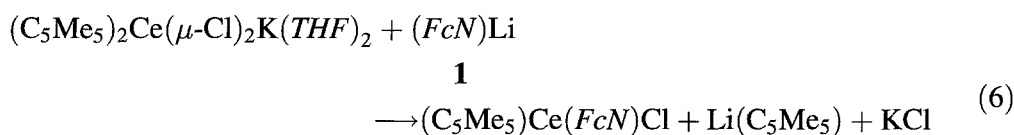
Reaktion gebracht. Der Ausgang dieser Reaktionen hängt stark vom Molverhältnis der Reaktanden ab. Generall laufen auch hier in der Regel Redoxreaktionen ab, so daß sich auf diesem Wege ebenfalls keine Organocer(IV)-Komplexe isolieren lassen. $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}]_2[\text{CeCl}_6]$ reagiert mit zwei bzw. drei Äquivalenten $(\text{FcN})\text{Li}$ zu den rein anorganischen Halogenokomplexen $\text{Li}_2[\text{CeCl}_6]$ (gelb) bzw. $\text{Li}_3[\text{CeCl}_6]$ (braun, paramagnetisch). Erst mit einem weiteren Äquivalent **1** erfolgt die Bildung der metallorganischen Spezies $\text{Li}_4[(\text{FcN})\text{CeCl}_6]$ (**4**). Durch nachfolgende Extraktion mit *DME* erhält man daraus unter Abspaltung von LiCl den Cer(III)-Komplex $\text{Li}[(\text{FcN})\text{CeCl}_3(\text{DME})]$ (**5**). Der mehrstufige Reaktionsverlauf läßt sich somit folgendermaßen formulieren (Gl. 3–5, FcNH = Dimethylaminomethylferrocen):

**4****5**

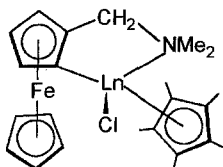
Eine vergleichbare Redoxreaktion findet auch bei der Umsetzung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}]_2[\text{CeCl}_6]$ mit $\text{Li}(\text{C}_5\text{Me}_5)$ statt, die zu einem Organocer(III)-Komplex der Zusammensetzung $\text{Li}[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{CeCl}_3(\text{py})_2]$ führt [15].

Ein weiteres gut zugängliches Ausgangsmaterial mit vierwertigem Cer ist das Acetylacetonat $\text{Ce}(\text{acac})_4$ [16]. Auch dieses eignet sich jedoch nicht zur Darstellung metallorganischer Cer(IV)-Komplexe mit dem *FcN*-Liganden. Ausgehend von Cer(IV)-acetylacetonat erhält man bei Umsetzungen mit **1** in verschiedenen Molverhältnissen stets nur gelbbraunes, paramagnetisches $\text{Li}[\text{Ce}(\text{acac})_4]$ ($\mu_{\text{eff.}} = 1.86$ B.M.) neben dem Oxidationsprodukt $(\text{FcN})_2$. Insgesamt zeigen die hier beschriebenen Versuche, daß metallorganische (2-Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-cer(IV)-Komplexe offenbar nicht aus $(\text{FcN})\text{Li}$ und anorganischen Cer(IV)-Vorstufen zugänglich sind. Es überwiegen Redoxreaktionen, da der *FcN*-Ligand in Gegenwart von Ce^{4+} -Ionen leicht zum dimeren $(\text{FcN})_2$ oxidiert wird. Diese Beobachtungen decken sich mit Arbeiten verschiedener anderer Autoren, die gezeigt haben, daß auch Cyclopentadienylcer(IV)-Komplexe nicht durch Umsetzungen von Cyclopentadienylreagenzien mit anorganischen Cer(IV)-Vorstufen dargestellt werden können [3].

Weiterhin wurden Reaktionen des Organocer(III)-Komplexes $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ce}(\mu\text{-Cl})_2\text{K}(\text{THF})_2$ [17] mit **1** durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß unabhängig vom Molverhältnis der Ausgangsverbindungen stets ein *Mono*(pentamethylcyclopentadienyl)-Komplex der Zusammensetzung $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ce}(\text{FcN})\text{Cl}$ (**6**) entsteht. Die Bildung dieses Produkts wird durch die Schwerlöslichkeit des dabei entstehenden $\text{Li}(\text{C}_5\text{Me}_5)$ begünstigt. Die zunächst erwartete Verbindung $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ce}(\text{FcN})$ konnte nicht nachgewiesen werden.

**6**

Im weiteren Verlauf der Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß sich diese Reaktion auch auf andere Elemente der Lanthanoidreihe übertragen läßt. Auch die Lanthanoidmetallocene $(C_5Me_5)_2Ln(\mu-Cl)_2K(THF)_2$ ($Ln = Pr, Nd, Sm$) [18–22] reagieren mit **1** glatt unter Abspaltung von schwerlöslichem $Li(C_5Me_5)$ und Bildung der Komplexe $(C_5Me_5)Ln(FcN)Cl$ (**7–9**, $Ln = Pr, Nd, Sm$).



Alle hier beschriebenen heterobimetalischen Lanthanoid(III)-Komplexe sind thermisch stabil, aber luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Wie schon häufiger beobachtet, ist die Oxidationsempfindlichkeit bei den Komplexen des Cers besonders ausgeprägt. Das Pentamethylcyclopentadienylderivat **6** ist bei Luftzutritt pyrophor. Alle Produkte sind gut löslich in *THF* und *DME*; eine mäßige Löslichkeit in Cyclohexan, Benzol oder Toluol ist nur bei den Neutralverbindungen **3** und **6–9** zu verzeichnen. Bei Einwirkung protischer Reagenzien erfolgt erwartungsgemäß die Abspaltung von Dimethylaminomethylferrocen (*FcNH*), das auch als Thermolyseprodukt nachweisbar ist.

In Übereinstimmung mit den IR-Spektren anderer disubstituierter Ferrocenverbindungen [23–25] zeigen Banden bei *ca.* 1100 (ν C–C) und 1000 (δ C–H) cm^{-1} sowie bei 930 (ν C–C) bzw. 890 cm^{-1} (γ C–H) die Anwesenheit unsubstituierter und disubstituierter Cyclopentadienylgruppen an. Banden zwischen 480 und 510 cm^{-1} , die bei Luftzutritt rasch verschwinden, lassen sich den *Ln*-C-Valenzschwingungen zuordnen. Die hier beschriebenen Komplexe sind nicht unzersetzt sublimierbar. In den EI-Massenspektren läßt sich daher der Molekülpeak ebenso wie bei den meisten (2-Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-Übergangsmetallkomplexen [24] nicht oder nur mit sehr geringer Intensität beobachten. Wie bereits an anderer Stelle ausführlich diskutiert [26], liegt die Bande des $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_{1g}$ -Übergangs im UV/Vis-Spektrum des Ferrocens bei einer Wellenzahl von 22800 cm^{-1} und wird bei Einführung von Substituenten mit Donorcharakter, wie z. B. der CH_2NMe_2 -Gruppe, in Richtung höherer Wellenzahlen verschoben. Kommt es aber in (2-Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-Metallverbindungen zur Ausbildung einer *M* ← *N*-Wechselwirkung, so führt diese infolge der sinkenden negativen Partialladung am N-Atom zu einer Verschiebung dieser Bande zu niedrigeren Wellenzahlen. Dieser Effekt, der auch bei den hier untersuchten Lanthanoid-Derivaten beobachtet wird, dient als Hinweis darauf, daß die *FcN*-Liganden chelatartig an das Metall koordiniert sind. Die in C_6D_6 löslichen Neutralkomplexe **3** sowie **6–9** ließen sich auch 1H NMR-spektroskopisch charakterisieren.

Abschließend läßt sich zu den präparativen Untersuchungen feststellen, daß sich der chelatisierende 2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-Ligand nicht zur Stabilisierung von Organocer(IV)-Komplexen eignet. Im Falle des dreiwertigen Cers läßt sich jedoch eine Reihe neutraler und anionischer Organometallverbindungen mit dem *FcN*-Liganden isolieren und charakterisieren. Bemerkenswert ist dabei die Bildung eines Organolanthanoidfluorids direkt aus Certetrafluorid. Von besonderem Interesse ist auch die erfolgreiche Synthese von *Mono*(pentamethylcyclopentadienyl)-Komplexen des Typs $(C_5Me_5)Ln(FcN)Cl$, die sich als Ausgangsmaterialien für Substitutionsreaktionen eignen sollten.

Mößbauer-Untersuchungen

Das Eisenatom in der (*FcN*)-Gruppe der hier beschriebenen Verbindungen erlaubt Mößbauer-spektroskopische Untersuchungen an diesen Substanzen. Zum Vergleich wurden auch Messungen an den bereits beschriebenen Cyclopentadienylkomplexen $CpLn(FcN)Cl$ (**10**, **11**: $Ln = Sm, Dy$) [11, 27] und $Cp_2Ln(FcN)$ (**12**, **13**: $Ln = Ho, Er$) [9, 27] durchgeführt. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Das in Abb. 1 gezeigte ^{57}Fe -Mößbauerspektrum des $(C_5Me_5)Nd(FcN)Cl$ (**4**) ist für alle untersuchten Verbindungen typisch.

Alle gemessenen Summenspektren lassen sich bei einer guten Anpassung ($\chi^2 \sim 1.000$) in drei Teilspektren auflösen. Ein Dublett (D1), das aufgrund seiner Parameter dem Eisenatom im Ferrocengerüst des *FcN*-Liganden zuzuordnen ist, sowie einem zweiten Dublett (D2) geringer Aufspaltung. Dieses ist in Übereinstimmung mit Literaturangaben [28] einem Ferricenium-Ion und damit einem Anteil an formal dreiwertigem Eisen zuzuordnen. Weiterhin tritt eine breite Einzellinie (S) auf, die das Resultat eines temperaturabhängigen partiellen intervalenten Ladungsaustausches (Elektronentransfer) Fe^{II}/Fe^{III} ist, der in seiner Frequenz in der Größenordnung des angeregten Zustandes des ^{57}Fe -Kernes der Mößbauerquelle liegt [29]. Ferner kann festgestellt werden, daß die Flächenanteile der Teilspektren und damit auch die Anteile der Einzelkomponenten der jeweils vermessenen Verbindung mit den entsprechenden als Heteroatom fungierenden Lanthanoidatomen variieren. Wie aus Abb. 2 zu erkennen ist, steht die aus den Mößbauerspektren unter Verwendung von *Walker-Wertheim-Jaccarino*-Diagrammen [30] bestimmte Besetzung des 4*s*-Niveaus des Eisens in der Ferriceniumkomponente der strukturell gleichen Verbindungen **6**–**11** in einem linearen Zusammenhang mit dem Umwandlungsgrad (D2 + S) der untersuchten Verbindungen.

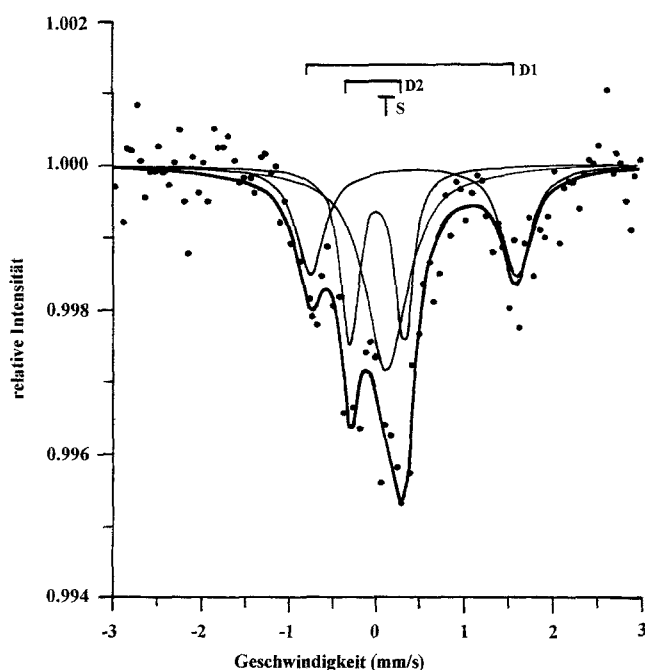


Abb. 1. 100 K ^{57}Fe Mößbauer-spektrum von $(C_5Me_5)Nd(FcN)Cl$ (**4**)

Tabelle 1. 100 K Mößbauer-Parameter der untersuchten (Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-Komplexe

	UG		D2				S							
	DI	(%)	δ (mm · s ⁻¹)	ε (mm · s ⁻¹)	Γ (mm · s ⁻¹)	I (%)	δ (mm · s ⁻¹)	ε (mm · s ⁻¹)	Γ (mm · s ⁻¹)	I (%)	δ (mm · s ⁻¹)	ε (mm · s ⁻¹)	Γ (mm · s ⁻¹)	I (%)
(FcN) ₂ CeF(DME) ₂ (3)	37	0.542(3)	2.38(1)	2.38(1)	0.258(9)	63(2)	0.17(4)	37(2)	0.57(5)	0.31(2)	14(8)	0.33(3)	0.54(2)	23(11)
Cp*Ce(FcN)Cl(6)	71	0.55(1)	2.36(2)	2.36(2)	0.25(2)	29(3)	0.19(8)	42(1)	0.58(2)	0.23(0)	40(2)	0.23(2)	0.25(0)	31(2)
Cp*Pr(FcN)Cl(7)	36	0.555(5)	2.38(1)	2.38(1)	0.30(1)	64(2)	0.35(1)	22(1)	0.95(3)	0.25(0)	12(2)	0.35(2)	0.45(0)	24(1)
Cp*Nd(FcN)Cl(8)	71	0.56(3)	2.36(5)	2.36(5)	0.37(5)	29(3)	0.15(1)	40(1)	0.63(2)	0.23(3)	29(5)	0.26(3)	0.59(7)	42(7)
Cp*Sm(FcN)Cl(9)	87	0.56(4)	2.35(7)	2.35(7)	0.25(0)	13(4)	0.02(2)	53(1)	0.29(3)	0.22(3)	32(3)	0.46(2)	0.42(4)	55(4)
CpSm(FcN)Cl(10)	70	0.538(6)	2.37(2)	2.37(2)	0.22(2)	29(2)	0.16(2)	40(1)	0.45(3)	0.41(4)	41(3)	0.53(7)	0.79(16)	29(2)
CpDy(FcN)Cl(11)	70	0.55(4)	2.37(8)	2.37(8)	0.35(7)	31(5)	0.23(2)	33(2)	0.62(4)	0.36(4)	53(4)	0.32(2)	0.25(3)	17(3)
Cp ₂ Ho(FcN)(12)	35	0.550(2)	2.381(6)	2.381(6)	0.265(7)	64(1)	0.15(2)	40(1)	0.62(4)	0.20(0)	5(1)	0.32(2)	0.75(4)	30(1)
Cp ₂ Er(FcN)(13)	61	0.545(4)	2.340(8)	2.340(8)	0.24(1)	39(2)	0.39(3)	18(5)	1.08(5)	0.26(0)	6(1)	0.31(1)	0.84(5)	55(3)

UG: Umwandlungsgrad (D2 + S); δ : Isomerieverschiebung (rel. α Fe); ε : Quadrupolaufspaltung; Γ : Linienbreite; I: Intensität; $4s$ = Besetzung des 4s-Orbitals mit Elektronen

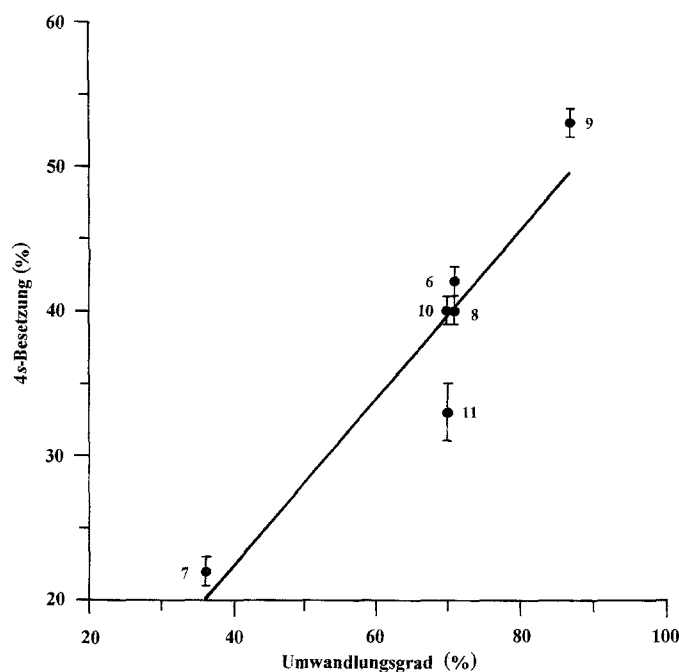


Abb. 2. Korrelationsgerade 4s-Besetzung/Umwandlungsgrad ausgewählter (2-Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-Komplexe ($R = 0.8793478$)

Der Mößbauer-spektroskopisch bestimmte intervalente Ladungsübergang $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ sowie die resultierende unterschiedliche Besetzung der 4s-Orbitale des Fe^{III} -Anteils in den untersuchten Verbindungen haben ihre Ursache in einer Chelatbindung zwischen dem *FcN*-Liganden und dem jeweiligen *Ln*-Atom, da infolge von $\text{Ln} \leftarrow \text{N}$ -Wechselwirkungen die negative Partialladung am N-Atom der CH_2NMe_2 -Gruppe des (Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-Restes vermindert wird, was zu einem Elektronensog am C_5H_3 -Ring der (*FcN*)-Gruppierung führt. Diese Verringerung der Elektronendichte wird durch den Ladungsübergang $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$ im Ferrocen-Gerüst kompensiert. Der aus dem beschriebenen Ladungstransfer resultierende Elektronendichte-Überschuß am *Ln*-Atom in den untersuchten Verbindungen führt nun seinerseits zur Ladungsrückübertragung auf das Fe^{III} im Ferriceniumsystem, was sich in einer unterschiedlichen Besetzung der 4s-Niveaus des Eisens äußert. Die für die untersuchten Verbindungen gefundene lineare Korrelation verbessert sich noch deutlich (Korrelationskoeffizient 97.4%), wenn man nur die strukturell noch näher verwandten (C_5Me_5)-Komplexe **6–9** betrachtet. Ein Vergleich der Verbindungen **12** und **13** bzw. **3** ist wegen der Kleinheit des Ensembles nicht sinnvoll.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter sorgfältigem Luftausschluß (Schutzgas: N_2) in ausgeheizten *Schlenk*-Apparaturen durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden sorgfältig getrocknet und vor Gebrauch frisch von Natrium/Benzophenon destilliert. IR-Spektren: Perkin-Elmer Spektrometer 16F PC FT-IR; ^1H -NMR-Spektren: Varian Gemini XL-300; UV/Vis-Spektren: Shimadzu UV-3101 PC; Massenspektren: Gerät AMD 402 der Firma AMD Intectra. Die Ermittlung der effektiven magnetischen Momente erfolgte nach der Zylindermethode von *Gouy*. Die Aufnahme der Mößbauer-Spektren erfolgte mit einem Spektrometer der Firma Wissel in Transmissionsgeometrie (Meßtem-

peratur: 100 K). Als γ -Strahlenquelle diente ein ^{57}Co -Präparat in Rh-Matrix mit einer Quellstärke von 0.9 GBq. Die Geschwindigkeitskalibrierung erfolgte mittels α -Eisen. Die Teilspektren wurden unter Annahme von Lorentz-Profilen angefitet. Fitparameter waren: Isomerieverschiebung (δ) rel. zu α -Fe, Quadrupolaufspaltung (ε), Linienbreite (Γ) und Linienintensität (I). Die angegebenen Intensitäten ergeben sich aus den Flächen unter den Teilkurven der angefiteten Spektren. Bei Annahme gleicher Debye-Waller-Faktoren [31] der Einzelkomponenten einer Substanz entspricht der Flächenanteil eines Teilspektrums an der Gesamtfläche der Hüllkurve dem prozentualen Mengenanteil der Einzelkomponente der untersuchten Verbindung.

Die Ausgangsverbindungen 2-(Dimethylaminomethyl)ferrocen [32], (*FcN*)Li (**1**, [33]), CeF_4 [34], $\text{Ce}(\text{acac})_4$ [16], $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}]_2[\text{CeCl}_6]$ [35] und $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ln}(\mu\text{-Cl})_2\text{K}(\text{THF})_2$ [17–22] wurden nach Literaturvorschriften hergestellt. Die Ultraschallaktivierung des CeF_4 (Gl. 1) erfolgte mit einem Gerät des Typs Sonorex RK 103 H der Firma Bandelin.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Verbindungen 2–6

Zu einer Suspension von 4.5 g (18 mmol) **1** in 150 ml *THF* gibt man unter Rühren bei ca. -50°C die berechneten Mengen an CeF_4 bzw. $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}]_2[\text{CeCl}_6]$ als Feststoff hinzu und läßt den Ansatz langsam auf Raumtemperatur kommen. Im Falle von CeF_4 wird die Reaktionsmischung im Ultraschallbad aktiviert (4×30 min). Nach 12 h Rühren wird vom Ungelösten abfiltriert, das Filtrat zur Trockne eingeeengt und der braungelbe Rückstand zur Entfernung von $(\text{FcN})_2$ mit *n*-Pentan bis zu dessen farblosem Ablauf extrahiert. Nach Lösen des Rohprodukts in wenig *THF* und Überschichten mit *n*-Pentan fallen **2**, **4** und **6** als mikrokristalline Substanzen aus, die abfiltriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet werden. Die Komplexe **3** und **5** werden in nahezu quantitativer Ausbeute durch Extraktion von **2** bzw. **4** mit *DME* und anschließendes Eindampfen zur Trockne erhalten.

Trilithium[[(2-dimethylaminomethyl)ferrocenyl]tetrafluoro-tris(tetrahydrofuran)cerat(III)], $\text{Li}_3[(\text{FcN})_2\text{CeF}_4(\text{THF})_3]$ (**2**)

Ausb.: 2.10 g (50%); braunes Kristallpulver; magnetisches Moment $\mu_{\text{eff.}}$: 1.85 B.M.; IR (KBr): 1102 (m, *FcN*, $\nu(\text{C}-\text{C})$), 1005 (m, *FcN*, $\delta(\text{C}-\text{H})$), 935 (w, *FcN*, $\nu(\text{C}-\text{C})$), 892 (m, *FcN*, $\gamma(\text{C}-\text{H})$), 485 (w, $\nu(\text{Ce}-\text{C})$) cm^{-1} ; $\text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{CeF}_4\text{Fe}_2\text{Li}_3\text{N}_2\text{O}_3$ (936.60); ber.: C 48.69, H 5.98, Ce 14.96, F 8.11, Fe 11.93, Li 2.22, N 2.99; gef.: C 49.21, H 5.85, Ce 14.05, F 7.86, Fe 12.23, Li 1.83, N 3.15.

Bis(dimethoxyethan)[(2-dimethylaminomethyl)ferrocenyl]fluorocer(III), $(\text{FcN})_2\text{CeF}(\text{DME})_2$ (**3**)

Ausb.: 1.60 (38%); rotbraune Kristalle; magnetisches Moment $\mu_{\text{eff.}}$: 1.87 B.M.; IR (KBr): 1105 (m, *FcN*, $\nu(\text{C}-\text{C})$), 1005 (w, *FcN*, $\delta(\text{C}-\text{H})$), 926 (w, *FcN*, $\nu(\text{C}-\text{C})$), 890 (m, *FcN*, $\gamma(\text{C}-\text{H})$), 490 (m, $\nu(\text{Ce}-\text{C})$) cm^{-1} ; UV/Vis (THF, 25°C): $\lambda_{\text{max}} = 227$ ($^1\text{A}_{1\text{g}} \rightarrow ^1\text{E}_{1\text{g}}$), 298 nm; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6 , 20°C): $\delta = 4.03$ (m br, 3H, C_5H_3), 3.92 (s, 5H, C_5H_5), 3.43 (m, 8H, CH_2O), 3.25 (s, 12H, OCH_3), 3.12 (s, 2H, CH_2N), 2.21, 2.10 (s, je 3H, NCH_3) ppm; MS: m/z (%) = 638 (3) $[(\text{FcN})\text{CeF}(\text{CHNMe}_2)\cdot 2\text{DME}^+]$, 595 (9) $[(\text{FcN})\text{Ce}(\text{N})\text{F}\cdot 2\text{DME}^+]$, 396 (6) $[(\text{FcN})\text{CeN}^+]$, 243 (100) $[\text{FcNH}^+]$, 242 (85) $[\text{FcN}^+]$, 199 (71) $[\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{CH}_2^+]$, 121 (54) $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}^+]$; $\text{C}_{34}\text{H}_{52}\text{CeFFe}_2\text{N}_2\text{O}_4$ (822.81); ber.: C 49.58, H 6.32, Ce 17.03, F 2.31, Fe 13.57, N 3.40; gef.: C 50.06, H 5.95, Ce 16.86, F 2.52, Fe 12.76, N 3.28.

Tetralithium[hexachloro[(2-dimethylaminomethyl)ferrocenyl]cerat(III)], $\text{Li}_4[(\text{FcN})\text{CeCl}_6]$ (**4**)

Ausb.: 1.81 g (67%); hellbraunes Kristallpulver; magnetisches Moment $\mu_{\text{eff.}}$: 1.96 B.M.; IR (KBr): 1105 (m, *FcN*, $\nu(\text{C}-\text{C})$), 1002 (m, *FcN*, $\delta(\text{C}-\text{H})$), 940 (w, *FcN*, $\nu(\text{C}-\text{C})$), 889 (m, *FcN*, $\gamma(\text{C}-\text{H})$),

485 (w, $\nu(\text{Ce}-\text{C})$) cm^{-1} ; $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{CeCl}_6\text{FeLi}_4\text{N}$ (622.43); ber.: C 25.06, H 2.57, Ce 22.51, Cl 24.17, Fe 8.97, Li 4.46, N 2.25; gef.: C 24.39, H 2.38, Ce 34.30, Cl 24.58, Fe 8.37, Li 4.18, N 2.48.

Lithium[trichloro(dimethoxyethan){(2-dimethylaminomethyl)ferrocenyl}cerat(III)],
Li[(FcN)CeCl₃(DME)] (5)

Ausb.: 0.9 g (53%) ausgehend von 1.81 g **4**; braunes Kristallpulver; magnetisches Moment $\mu_{\text{eff.}}$: 1.92 B.M.; IR (KBr): 1106 (m, *FcN*, $\nu(\text{C}-\text{C})$), 1005 (m, *FcN*, $\delta(\text{C}-\text{H})$), 930 (w, *FcN*, $\nu(\text{C}-\text{C})$), 890 (m, *FcN*, $\gamma(\text{C}-\text{H})$), 490 (w, $\nu(\text{Ce}-\text{C})$) cm^{-1} ; $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{CeCl}_3\text{FeLiNO}_2$ (585.26); ber.: C 34.85, H 4.44, Ce 23.94, Cl 18.17, Fe 9.54, Li 1.19, N 2.39; gef.: C 34.30, H 4.36, Ce 24.21, Cl 18.30, Fe 9.18, Li 1.06, N 2.19.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Verbindungen 6–9

Lösungen von je 4.0 mmol $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ln}(\mu\text{-Cl})_2\text{K}(\text{THF})_n$ ($\text{Ln} = \text{Ce}$, $n = 2$; $\text{Ln} = \text{Pr}$, $n = 0$; $\text{Ln} = \text{Nd}$, $n = 2.8$; $\text{Ln} = \text{Sm}$, $n = 1.5$) in 150 ml *THF* werden unter Rühren bei -50°C mit der berechneten Menge $(\text{FcN})\text{Li}$ versetzt. Man läßt langsam auf Raumtemperatur kommen, wobei bei ca. 0°C die Reaktion unter Farbänderung nach gelbbraun und Bildung eines voluminösen Niederschlags (LiC_5Me_5) einsetzt. Man läßt weitere 6 h bei Raumtemperatur rühren und erhitzt die Reaktionslösungen noch 3 h unter Rückfluß. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird filtriert und das klare, gelbbraune Filtrat zur Trockne eingengt. Zur Entfernung löslicher Nebenprodukte wird der Rückstand 8 h mit 70 ml Pentan extrahiert und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Chloro[2-(dimethylaminomethyl)ferrocenyl](pentamethylcyclopentadienyl)cer(III),
(C₅Me₅)Ce(FcN)Cl (6)

Ausb.: 1.28 g (58%); rotbraune Kristalle; $\mu_{\text{eff.}}$: 2.05 B.M.; IR (KBr): 3090 (m), 2810(m), 2717 (w), 1645 (m), 1305 (m), 1255 (m), 1165 (m), 1103 (m, *FcN*, $\nu(\text{C}-\text{C})$), 1087 (m), 1067 (m), 1005 (m, *FcN*, $\delta(\text{C}-\text{H})$), 966 (w), 935 (w, *FcN*, $\nu(\text{C}-\text{C})$), 907 (w), 890 (w, *FcN*, $\gamma(\text{C}-\text{H})$), 825 (m), 789 (m), 700 (w), 668 (w, $\nu(\text{Ce}-\text{N})$), 613 (w), 584 (m), 510 (w, $\nu(\text{Ce}-\text{C})$), 484 (m), 408 (m), 382 (m, $\nu(\text{Ce}-\text{Cl})$), 288 (w) cm^{-1} ; UV/Vis (*THF*, 25°C): $\lambda_{\text{max}} = 214(^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{E}_{1g})$, $\log \varepsilon = 1.88$), 301 nm; MS: $m/z(\%) = 417(10)[(\text{FcN})\text{CeCl}^+]$, 310 (20) $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{CeCl}^+]$, 243 (100) $[\text{FcNH}^+]$, 174 (11) $[\text{CeCl}^+]$; $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{CeClFeN}$ (552.52); ber.: C 49.96, H 5.61, Ce 25.36, Cl 6.42, Fe 10.11, N 2.53; gef.: C 49.23, H 5.39, Ce 24.23, Cl 6.50, Fe 10.69, N 2.31.

Chloro[2-(dimethylaminomethyl)ferrocenyl](pentamethylcyclopentadienyl)praseodym(III),
(C₅Me₅)Pr(FcN)Cl (7)

Ausb.: 1.22 g (55%); hellbraune Kristalle; $\mu_{\text{eff.}}$: 3.39 B.M.; IR (KBr): 3085 (m), 2810 (m), 2760 (m), 2720(m), 1645 (m), 1344(m), 1300 (w), 1265 (w), 1252 (m), 1158 (m), 1105 (m, *FcN*, $\nu(\text{C}-\text{C})$), 1078 (m), 1060 (m), 1021 (w), 1007 (m, *FcN*, $\delta(\text{C}-\text{H})$), 965 (w), 925 (w, *FcN*, $\nu(\text{C}-\text{C})$), 885 (w, *FcN*, $\gamma(\text{C}-\text{H})$), 852 (w), 820 (m), 790 (m), 700 (w), 660 (m, $\nu(\text{Pr}-\text{N})$), 630 (w), 615 (w), 586 (m), 500 (w, $\nu(\text{Pr}-\text{C})$), 484 (m), 410 (m), 382 (m, $\nu(\text{Pr}-\text{Cl})$), 232 (w) cm^{-1} ; UV/Vis (*THF*, 25°C): $\lambda_{\text{max}} = 220(^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{E}_{1g})$, $\log \varepsilon = 1.94$), 276, 287 nm; MS: $m/z(\%) = 418(12)[(\text{FcN})\text{PrCl}^+]$, 311 (15) $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{PrCl}^+]$, 243 (100) $[\text{FcNH}^+]$, 176 (9) $[\text{PrCl}^+]$; $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{ClFeNPr}$ (553.21); ber.: C 49.89, H 5.60, Cl 6.41, Fe 10.10, N 2.53, Pr 25.47; gef.: C 49.31, H 5.32, Cl 6.58, Fe 10.83, N 2.41, Pr 24.96.

Chloro[2-(dimethylaminomethyl)ferrocenyl](pentamethylcyclopentadienyl)neodym(III),
(C₅Me₅)Nd(FcN)Cl (8)

Ausb.: 1.47 g (66%); beigefarbene Kristalle; $\mu_{\text{eff.}}$: 3.25 B.M.; IR (KBr): 3085 (m), 2810 (m), 2730 (w), 1640 (m), 1300 (m), 1270 (w), 1250 (m), 1160 (m), 1075 (m), 1060 (m), 1025 (m), 1003 (m, *FcN*, $\delta(\text{C-H})$), 970 (m), 940 (w, *FcN*, $\nu(\text{C-C})$), 890 (w, *FcN*, $\gamma(\text{C-H})$), 857 (w), 820 (m), 790 (m), 710 (w), 668 (m, $\nu(\text{Nd-N})$), 629 (w), 585 (m), 495 (m, $\nu(\text{Nd-C})$), 485 (m), 405 (m), 382 (m, $\nu(\text{Nd-Cl})$), 288 (w), 230 (w) cm^{-1} ; UV/Vis (*THF*, 25°C): $\lambda_{\text{max}} = 219(^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{E}_{1g}, \log \varepsilon = 1.93)$, 283 nm; MS: $m/z(\%) = 421(12) [(FcN)NdCl^+]$, 314 (17) $[(C_5Me_5)NdCl^+]$, 243 (100) $[FcNH^+]$, 178 (8) $[NdCl^+]$; C₂₃H₃₁ClFeNNd (556.53); ber.: C 49.59, H 5.57, Cl 6.37, Fe 10.04, N 2.52; gef.: C 49.28, H 5.41, Cl 6.26, Fe 10.53, N 2.77.

Chloro[2-(dimethylaminomethyl)ferrocenyl](pentamethylcyclopentadienyl)samarium(III),
(C₅Me₅)Sm(FcN)Cl (9)

Ausb.: 1.28 g (57%); gelbe Kristalle; $\mu_{\text{eff.}}$: 1.58 B.M.; IR (KBr): 3085 (m), 2808 (m), 2740 (w), 1635 (m), 1305 (m), 1253 (m), 1215 (w), 1165 (m), 1106 (m, *FcN*, $\nu(\text{C-C})$), 1077 (w), 1067 (m), 1025 (w), 1008 (m, *FcN*, $\delta(\text{C-H})$), 965 (m), 930 (w, *FcN*, $\nu(\text{C-C})$), 907 (w), 898 (w, *FcN*, $\gamma(\text{C-H})$), 820 (w), 785 (m), 705 (w), 630 (w), 615 (w), 598 (m, $\nu(\text{Sm-N})$), 542 (w), 498 (m, $\nu(\text{Sm-C})$), 484 (w), 408 (m), 380 (m), $\nu(\text{Sm-Cl})$, 287 (w), 232 (w) cm^{-1} ; UV/Vis (*THF*, 25°C): $\lambda_{\text{max}} = 213(^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{E}_{1g}, \log \varepsilon = 1.87)$ 279 nm; MS: $m/z(\%) = 562(15)[M^+]$, 427 (6) $[(FcN)SmCl^+]$, 320 (18) $[(C_5Me_5)SmCl^+]$, 243 (100) $[FcNH^+]$, 185 (11) $[mCl^+]$; C₂₃H₃₁ClFeNSm (562.85); ber.: C 49.05, H 5.51, Cl 6.30, Fe 9.93, N 2.49; gef.: C 48.76, H 5.32, Cl 6.08, Fe 9.39, N 2.21.

Dank

Für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie*. Für seine Hilfe bei der Probenpräparation für die Mößbauer-Untersuchungen danken wir Herrn Dipl.-Chem. *W. Palitzsch* vom Institut für Anorganische Chemie der TU Bergakademie Freiberg.

Literatur

- [1] Schaverien CJ (1994) *Adv Organomet Chem* **36**: 283
- [2] Köhn RD, Kociok-Köhn G, Schumann H (1994) In: King RB (ed) *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*. Wiley, New York
- [3] Edelmann FT (1995) In: Abel EW, Stone FGA, Wilkinson G (eds) *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, vol 4. Pergamon, p 11
- [4] Gulino A, Casarin M, Conticello VP, Gaudiello JG, Mauermann H, Fragalà I, Marks TJ (1988) *Organometallics* **7**: 2360
- [5] Evans WJ, Deming TJ, Ziller JW (1989) *Organometallics* **8**: 1581
- [6] Streitwieser Jr A, Kinsley SA, Rigsbee JT, Fragalà I, Ciliberto E, Rösch N (1989) *J Am Chem Soc* **107**: 7786
- [7] Kilimann U, Herbst-Irmer R, Stalke D, Edelmann FT (1994) *Angew Chem* **106**: 1684; *Angew Chem Int Ed Engl* **33**: 1618
- [8] Jacob K, Thiele K-H (1986) *Z anorg allg Chem* **543**: 192
- [9] Jacob K, Kretschmer W, Thiele K-H, Gornitzka H, Edelmann FT, Pavlik I, Lyčka A, Holeček J (1992) *J Organomet Chem* **436**: 231
- [10] Gornitzka H, Steiner A, Stalke D, Kilimann U, Edelmann FT, Jacob K, Thiele K-H (1992) *J Organomet Chem* **439**: C6
- [11] Jacob K, Pavlik I, Edelmann FT (1993) *Z anorg allg Chem* **619**: 1957

- [12] Thiele K-H, Baumann H (1993) *Z anorg allg Chem* **619**: 1111
- [13] von Wartenberg H (1940) *Z anorg allg Chem* **244**: 343
- [14] Guanquian Y, Wenqui C, Dayong G, Minquan T, Zi Xiaoxiao Z (1985) *Kexue Tongbao* **30**: 1495
- [15] Qui S, Peng Z (1987) *Kexue Tongbao* **32**: 28
- [16] Perevalova EC, Diatschenko WP, Sik ZK (1984) *Vestnik Moskovskogo Univ Ser 2* **25**: 186
- [17] Rausch MD, Moriarty KJ, Atwood JL, Weeks JA, Hunter WE, Brittain HG (1986) *Organometallics* **5**: 1281
- [18] Don Tilley T, Andersen RA (1981) *Inorg Chem* **20**: 3267
- [19] Wayda AL, Evans WJ (1980) *Inorg Chem* **19**: 2190
- [20] Visseaux M, Dormond A, Baudry D (1993) *Bull Soc Chim Fr* **130**: 173
- [21] Schumann H, Albrecht I, Loebel J, Hahn E, Hossain MB, van der Helm D (1986) *Organometallics* **5**: 1296
- [22] Evans WJ, Olofson JM, Zhang H, Atwood JL (1988) *Organometallics* **7**: 629
- [23] Marr G (1967) *J Organomet Chem* **9**: 147
- [24] Thiele K-H, Krüger C, Bartik T, Dargatz M (1988) *J Organomet Chem* **352**: 115
- [25] Tsutsui M, Leva MN, Nakamura A, Ichikawa M, Mori K (1970) *Introduction to Metal π -Complex Chemistry*. Plenum Press, New York London, p 57
- [26] Jacob K, Kretschmer W, Thiele K-H, Pavlik I, Lyčka A, Holeček J (1991) *Z anorg allg Chem* **606**: 133
- [27] Jacob K, Kretschmer W, Pavlik I, Lyčka A, Hanus V, Polasek M, Edelmann FT (1992) *Z anorg allg Chem* **618**: 163
- [28] Goldanskii VK, Herber RH (1968) *Chemical Application of Mössbauer Spectroscopy*. Academic Press, New York, p 295
- [29] Pietzsch C, Hunger K-J (1995) In: Hunger K-J (Hrsg) *Werkstoffanalytische Verfahren*. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig Stuttgart, 1995, S 496
- [30] Vértess A, Korecz L, Burger K (1979) *Mössbauer Spectroscopy*. Akadémiai Kiadó, Budapest, p 64
- [31] Goldanskii VK, Herber RH (1968) *Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy*. Academic Press, New York, p 29
- [32] Dannenberg JJ, Levenberg MK, Richards JA (1973) *Tetrahedron* **29**: 1575
- [33] Rausch MD, Moser GA, Maede CF (1973) *J Organomet Chem* **51**: 1
- [34] Brauer G (Hrsg) (1978) *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Band 1. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, S 256
- [35] Bradley DCA, Chatterjee AK, Wardlaw W (1956) *J Chem Soc* 2260

Received September 9, 1996. Accepted September 12, 1996