

Heterobimetallische Vanadium- und Thallium-2-(dimethylaminomethyl)ferrocenyl-Verbindungen

K. Jacob^{1,*} und C. Pietzsch²

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

² Institut für Angewandte Physik der Technischen Universität Bergakademie Freiberg, D-09596 Freiberg, Deutschland

Zusammenfassung. Synthesen und Eigenschaften von 2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-Derivaten der Formel $(FcN)_nVCl_{3-n}$ ($FcN=2$ -(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl; $n=1$ (**1**), 2 (**2**), 3 (**3**)), die aus $VCl_3 \cdot 3THF$ und $(FcN) Li$ (**I**) entstehen, werden mitgeteilt. Während Cp_2VCl_2 ($Cp = C_5H_5$) mit **I** unter Bildung von $Cp_2V(FcN)$ (**4**) reagiert, läßt sich $VO(acac)_2$ ($acac =$ Anion des Acetylacetonates, $C_5H_7O_2$) in die 2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-Verbindung des vierwertigen Vanadiums $(FcN)VO(acac)$, (**5**) überführen. Dagegen entsteht bei Umsetzungen von $VOCl_2 \cdot 2THF$ mit **I** das Organovanadium (III)-Derivat $Li[(FcN)_2V(O)Cl]$ (**6**).

Reaktionen von $VCl_4 \cdot 2THF$, Cp_2VCl_2 , $VOCl_3$ und $CpVOCl_2$ mit $(FcN)_3Tl$ (**II**) führen unter Bildung von $(FcN)_2TlCl$ (**7**) zu thermisch instabilen vanadiumorganischen Verbindungen. Eine eingehende Charakterisierung von **1–7** erfolgte durch Elementaranalysen, Ermittlung der effektiven magnetischen Momente, IR-, Massen- und NMR-Spektroskopie sowie, insbesondere hinsichtlich der Ausbildung möglicher Chelatstrukturen, durch UV/Vis und Mößbauer-Spektroskopie.

Heterobimetallic 2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl Compounds of Vanadium and Thallium

Summary. Syntheses and properties of 2-(dimethylaminomethyl)ferrocenylderivatives of the composition $(FcN)_nVCl_{3-n}$ ($FcN=2$ -(dimethylaminomethyl)ferrocenyl; $n=1$ (**1**), 2 (**2**), 3 (**3**)), which are formed from $VCl_3 \cdot 3THF$ and $(FcN) Li$ (**I**), are reported. Whereas Cp_2VCl_2 ($Cp = C_5H_5$) reacts with **I** under formation of $Cp_2V(FcN)$ (**4**), $VO(acac)_2$ ($acac =$ anion of acetylacetonate, $C_5H_7O_2$) can be transformed into the 2-(dimethylaminomethyl)-ferrocenyl compound of tetravalent vanadium $(FcN)VO(acac)$, (**5**). However, when $VOCl_2 \cdot 2THF$ reacts with **I**, the organovanadium(III)-derivative $Li[(FcN)_2V(O)Cl]$ (**6**) is formed.

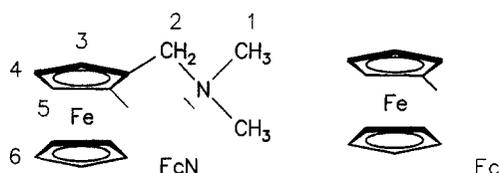
Reactions of $VCl_4 \cdot 2THF$, Cp_2VCl_2 , $VOCl_3$, and $CpVOCl_2$ with $(FcN)_3Tl$ (**II**) lead to thermally instable vanadiumorganic compounds under formation of $(FcN)_2TlCl$ (**7**). A detailed characterization of **1–7** was carried out by elementary analysis, determination of effective magnetic moments, IR, mass and ¹H NMR spectroscopy as well as – especially referring to the formation of possible chelate structures – by UV/Vis and Mößbauer spectroscopy.

Keywords. Vanadium; Thallium; Heterobimetallic; 2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl; Orthometallation; Electron transfer; Mößbauer spectroscopy.

Einleitung

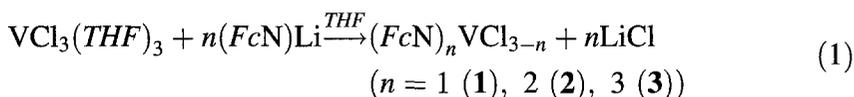
σ -Organübergangsmetall-Verbindungen unterliegen oft einer β -Hyrideliminierung als bevorzugtem Zerfallsmechanismus. Werden aber am Metallatom Organylgruppen fixiert, die über keine β -Wasserstoffatome verfügen, sterisch anspruchsvoll sind oder in günstiger Position Donoratome tragen, die zur Chelatbildung befähigt sein können, so kann ein solcher Zerfallsmechanismus wirkungsvoll unterbunden werden [1]. Solch ein Organylrest ist z.B. der Ferrocenylligand (*Fc*), dessen Elektronendonorfähigkeit selbst die Existenz von σ -Ferrocenylübergangsmetall-Derivaten mit hoher Oxidationsstufe am jeweiligen d-Metallatom, beispielsweise $C_5H_5WO_2$ (*Fc*) [2] oder $(C_5H_5)_2V(Fc)_2$ [3], erlaubt.

Andererseits erwies sich auch der 2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-Rest (*FcN*) zur Bildung heterobimetallischer Organometallchelate ausgewählter Hauptgruppen- [4] und Übergangsmetalle [5] als geeignet. Dabei ist die auffällige thermische Stabilität jener Verbindungen nicht nur auf das Vorliegen von $M \leftarrow N$ -Wechselwirkungen und die Sperrigkeit des Ferrocenylsystems, sondern auch auf die geringe Neigung von in 2-Stellung substituierten Cyclopentadienylringen zur β -Hyrideliminierung zurückzuführen. In diesem Zusammenhang interessierten wir uns für die Frage nach der Existenz derartiger 2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-Verbindungen des 3d-Elements Vanadium in den Oxidationsstufen 3, 4 und 5 und den Nachweis möglicher $V \leftarrow N$ -Wechselwirkungen, vor allem durch Mößbauer-Spektroskopie.



Ergebnisse und Diskussion

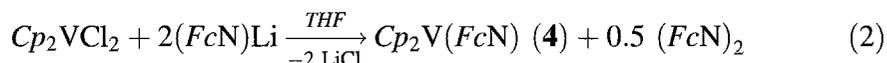
Bei der Einwirkung von (*FcN*)Li (I) auf Vanadium(III)chlorid-*tris*(tetrahydrofuran) sind – in Abhängigkeit vom Molverhältnis – alle Chloratome stufenweise durch *FcN*-Gruppen unter Bildung thermisch beständiger σ -Organovanadium(III)-Verbindungen substituierbar (Gl. (1)).



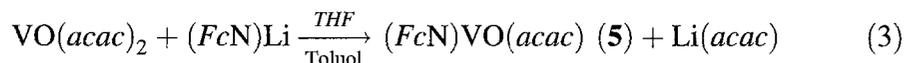
Verbindung **2** wurde bereits anderweitig beschrieben [6] und jüngst auch röntgenkristallstrukturanalytisch [7] als vanadiumorganischer Chelatkomplex charakterisiert. **1** und **3** sind braunviolette, mikrokristalline Heterobimetallorganika, deren Luftempfindlichkeit und Löslichkeit sowohl in Tetrahydrofuran als auch in Toluol in der Reihenfolge $1 < 2 < 3$ stark ansteigt. **3** ist in aliphatischen Kohlenwasserstoffen (z.B. *n*-Pentan) löslich.

Reaktionen von VCl_4 oder seines *Bis*(tetrahydrofuran)-Komplexes mit (*FcN*)Li (I) führen unabhängig vom Molverhältnis zu vanadiumhaltigen Reduktionsprodukten sowie zur Bildung von *Bis*[2-(dimethylaminomethyl)ferrocen] (*FcN*)₂

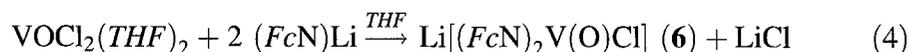
als Oxidationsprodukt, das massenspektroskopisch identifiziert wurde (M^+ : $m/z = 484$), während bei Umsetzungen von Vanadocendichlorid mit **I** gemäß Gl. (2) die tiefbraune Organovanadium(III)-Verbindung $Cp_2V(FcN)$ (**4**), wiederum als Folge eines Redoxprozesses, gebildet wird. Das Derivat **4** wurde bereits anderweitig, ausgehend von Cp_2VCl und **I**, dargestellt und beschrieben [5a, 8].



Im Gegensatz hierzu erfolgt die Bildung einer 2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-Verbindung des vierwertigen Vanadiums der Formel $(FcN)VO(acac)$ (**5**) durch die Reaktion von $VO(acac)_2$ mit einem Äquivalent **I** sowohl in Tetrahydrofuran als auch in Toluol als Lösungsmittel gemäß Gl. (3). Über diesbezügliche Umsetzungen mit zwei Äquivalenten **I** wurde ebenfalls bereits berichtet [9].



Etwas andere Verhältnisse konnten bei Reaktionen von $VOCl_2(THF)_2$ mit **I** beobachtet werden. So waren zwar – ähnlich wie bei der Synthese der Verbindung $(C_6H_5)_2VO \cdot 2THF$ aus $VOCl_2(THF)_2$ und C_6F_5MgCl [10] – beide Chloratome durch FcN -Liganden substituierbar, doch konnte nur die Hälfte des gebildeten Lithiumchlorids aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt werden. Die nach Gl. (4) erhaltene kaffeebraune, mikrokristalline Substanz entsprach damit der Formel $Li[(FcN)_2V(O)Cl]$ (**6**).



Ebenso wie andere Lithiumorganyle ist auch **I** ein starkes Organylierungsmittel mit einer relativ hohen Organylanionenaktivität, wirkt aber gleichzeitig auch stark reduktiv auf Übergangsmetallionen in hohen Oxidationsstufen. Diese Beobachtung wird beispielsweise durch eigene Versuche zur Synthese von FcN -Derivaten des vierwertigen Cer belegt [5a, 11].

Von der Verwendung von *Tris*[2-(dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-Thallium ($(FcN)_3Tl$, **II**) mit nur einer chelatartig am Thalliumatom fixierten FcN -Gruppe [4c] als Organylierungsmittel wurde eine weniger große Reduktionswirkung und die Substitution von am Vanadiumatom gebundenen Chloratomen durch FcN -Liganden unter Bildung thermisch hinreichend stabiler Organovanadium(IV)- bzw. -vanadium(V)-Derivate erhofft.

Bei allen diesbezüglichen Reaktionen von $VCl_4(THF)_2$, Cp_2VCl_2 , $VOCl_3$, oder $CpVOCl_2$ mit **II** in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel werden zwar derartige Substitutionen – unter Bildung des gelbbraunen, mikrokristallinen $(FcN)_2TiCl$ (**7**) [12] – beobachtet, doch gelang in keinem Fall die Isolierung definierter heteroleptischer 2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-Verbindungen des vier- bzw. fünfwertigen Vanadiums. Die *in situ* entstehenden Organovanadium-Derivate der hypothetischen Formeln $(FcN)VCl_3$, $Cp_2V(FcN)Cl$, $(FcN)VOCl_2$ oder $CpVO(FcN)Cl$ unterliegen offensichtlich homolytischen Zersetzungsreaktionen, da in allen Fällen das Kopplungsprodukt $(FcN)_2$, dessen Strukturklärung uns gelang [13], isoliert und massenspektroskopisch identifiziert werden konnte (M^+ : $m/z = 484$).

Die mikrokristallinen Verbindungen **1–6** sind relativ gut in Tetrahydrofuran löslich. Ferner lösen sich **3**, **4**, **6**, **2** und **5** mit einer in dieser Reihenfolge

Tabelle 1. Charakteristika der Verbindungen $(FcN)_n VCl_{3-n}$ ($n = 1(1), 2(2), 3(3)$) $(C_5H_5)_2 V(FcN)$ (4), $(FcN)VO(acac)$ (5) und $Li[(FcN)_2 VO(Cl)]$ (6)

	1	2	3	4	5	6
Farbe	braunviolett	dunkelbraun	rotbraun	schwarzgrün	braun	braun
$T_{Zers.}$ (°C)	108	188	150	82	175	190
$\mu_{eff.}$ (B.M.)	2.48	2.68	2.67	2.89	1.68	2.59
IR (cm^{-1}):						
$(C_5H_5)Fe$	1003 1105	1002 1105	1001 1099	1006 1105	1005 1103	1005 1103
$(R^1 R^2 C_5H_3)Fe^a$	885 930	890 925	892 930	890 931	887 929	886 930
γ (V-C)	539	540	545	542	540	547
γ (C=O)					1565	
γ (V=O)					990	995
MS (m/z (9%)):						
M^+					408 (2.6)	
$(M-FcN)^+$	122 (2.9)	328 (4.7)		181 (21)	166 (9)	351 (5,5)
$(M-2(CHNMe_2))^+$			663 (30)			
$(M-2(CHNMe_2), FcN)^+$			421 (16)			
FcN^+	242 (34)	242 (73)	242 (28)	242 (65)	242 (33)	242 (35)
$FcNH^+$	243 (74)	243 (80)	243 (60)	243 (25)	243 (18)	243 (70)
$(FcN)_2^+$		484 (12)				484 (9)

^a $R^1 = VCl_2$, $(FcN)VCl$, $(FcN)_2V$, $(C_5H_5)_2V$, $VO(acac)$, $Li[(FcN)VO(Cl)]$; b) $R^2 = CH_2N(CH_3)_2$

abnehmenden Löslichkeit in Toluol, während die Löslichkeit in *n*-Pentan mit Ausnahme von **3** und **4** gering ist. Die Einwirkung von Luftsauerstoff führt in allen Fällen, besonders rasch bei **3**, zur Oxidation. Protische Agentien bewirken die Abspaltung von Dimethylaminomethylferrocen (*FcNH*), das auch als Thermolyseprodukt nachweisbar ist. Weitere Eigenschaften sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

In den IR-Spektren von **1–6** zeigen in Übereinstimmung mit Literaturangaben [14] Banden bei ca. 1000 und 1100 bzw. 890 und 930 cm^{-1} das Vorliegen unsubstituierter und disstituierter Cyclopentadienylringe der Ferrocenylreste an. Die V=O-Valenzbanden sind erwartungsgemäß im Fall von **5** bzw. **6** zu beobachten [15], wobei sich diese in **5** gegenüber jener in **6** durch eine deutlich höhere Intensität auszeichnet und in **5** außerdem eine Bande der C=O-Schwingungen des an das Vanadiumatom gebundenen zusätzlichen Acetylacetonatliganden auftritt [16]. Offensichtlich ist die V=O-Schwingung in **6** zumindest teilweise aufgerichtet, sodaß in dieser Verbindung – in Übereinstimmung mit ihrem effektiven magnetischen Moment (Tabelle 1) – ein beträchtlicher Anteil der Oxidationsstufe +3 des Vanadiumatoms resultiert. Die in **1–6** im Bereich von 539 bis 547 cm^{-1} beobachteten Banden geringerer Intensität, die bei Luftzutritt verschwinden, können V-C-Valenzschwingungen zugeordnet werden [17].

In den Massenspektren (Tabelle 1) wurde der Molekülionenpeak nur bei **5** beobachtet. Dieser Befund entspricht Angaben über Massenspektren von Titanocendiferrocenylen mit substituierten Ferrocenylresten, in denen Molekülionenpeaks ebenfalls nicht oder nur mit geringer Intensität auftreten [18]. Das Fragmentierungsverhalten von **3** läßt den Schluß auf das intermediäre Auftreten eines (*FcN*)V(*Fc*)₂-Fragmentes zu und steht generell in den Fällen **1** bis **6** hinsichtlich der Ferrocenylgruppen in guter Übereinstimmung mit demjenigen von Dimethylaminomethylferrocen (*FcNH*, [19]).

Die ¹H-NMR-Spektren der paramagnetischen Verbindungen **1–6** (Tabelle 2) zeigen lediglich im Falle von **1** die für M←N-Wechselwirkungen erwartete typische Aufspaltung des N(CH₃)₂-Signals der *FcN*-Gruppe [4c] in zwei intensitätsgleiche Resonanzen bei $\delta = 2.06$ und 2.21 ppm. Die magnetische Nichtäquivalenz der CH₂N-Protonen, die nicht auf eine Chelatstruktur zurückzuführen, sondern in einer den 1,2-(*X,Y*)-disubstituierten Ferrocenen innewohnenden Asymmetrie begründet ist [20], konnte bei Raumtemperatur dagegen beobachtet werden. Im Fall von **5** konnten außerdem charakteristische chemische Verschiebungen der Acetylacetonat-Protonen aufgefunden werden.

Tabelle 2. ¹H-NMR-chemische Verschiebungen von (*FcN*)_nVCl_{3-n} (*n* = 1 (**1**), 2 (**2**), 3 (**3**)), Cp₂V(*FcN*) (**4**), (*FcN*)VO(*acac*) (**5**), und Li[(*FcN*)₂V(O)Cl] (**6**); δ (ppm), 293 K, 300 MHz; solvens: **1**, THF, **2–6**, C₆D₆, Protonennumerierung; s. Formel *FcN*

	1	2	3	4	5	6
H-6	4.02 (s)	3.69 (s)	3.96 (s)	3.96 (s)	3.98 (s)	3.95 (s)
H-3/-4/-5	4.08–4.20 (br, m)	4.12–4.16 (br, m)	4.04–4.07 (br)	4.07–4.25 (br, m)	4.10–4.21 (br, m)	4.05–4.15 (br, m)
NCH ₂	3.21 (d) 3.02 (d)	3.35 (d) 3.10 (d)	3.19 (d) 3.06 (d)	3.18 (d) 3.03 (d)	3.20 (d) 3.10 (d)	3.19 (d) 3.08 (d)
N(CH ₃) ₂	2.06 (s) 2.21 (s)	2.25 (s)	2.11 (s)	2.10 (s)	2.09 (s)	2.10 (s)
<i>acac</i> ⁻						
CH ₃					1.73	
-CH=					5.10	

Tabelle 3. UV/Vis-Bande der ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_{1g}$ -Übergänge von Ferrocen (*FcH*), Dimethylaminomethylferrocen (*FcNH*) und der Verbindungen **1–7** ($T = 25^\circ\text{C}$, solvens: *THF* = Tetrahydrofuran, *P* = *n*-Pentan; *THF/P* = Gemisch *THF:P* = 2:1)

		${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_{1g}$ -Bande (cm^{-1})	$\log \varepsilon$	solvens
<i>FcH</i>		22800	2.01	<i>P</i>
<i>FcNH</i>		22860	2.02	<i>P</i>
(<i>FcN</i>) <i>VCl</i> ₂	(1)	22580	1.99	<i>THF</i>
(<i>FcN</i>) ₂ <i>VCl</i>	(2)	22790	2.01	<i>THF</i>
		22600	1.93	<i>THF/P</i>
(<i>FcN</i>) ₃ <i>V</i>	(3)	22600	1.93	<i>P</i>
		22710	2.00	<i>THF</i>
<i>Cp</i> ₂ <i>V(FcN)</i>	(4)	22650	1.97	<i>P</i>
		23200	2.04	<i>THF</i>
(<i>FcN</i>) <i>VO(acac)</i>	(5)	22600	1.93	<i>P</i>
<i>Li[(FcN)</i> ₂ <i>V(O)Cl]</i>	(6)	22472	1.98	<i>P</i>
		22800	2.02	<i>THF/P</i>
(<i>FcN</i>) ₂ <i>TiCl</i>	(7)	21690	1.91	<i>P</i>

Ein weiterer Beitrag zur Klärung der Frage, ob die heterobimetallischen 2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-Derivate **1–7** metallorganische Chelatkomplexe sind, wurde von ihren UV/Vis-Spektren erhofft. Wie bereits dazu an anderer Stelle ausgeführt [5a, 5b], liegt die Bande des ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_{1g}$ -Überganges im UV/Vis-Spektrum des Ferrocens bei einer Wellenzahl von 22800 cm^{-1} und wird bei Einführung von Substituenten mit Donorcharakter, z.B. der $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe, in Richtung höherer Wellenzahlen verschoben. Bei vorliegender $\text{M} \leftarrow \text{N}$ -Wechselwirkung ist dagegen infolge sinkender negativer Partialladung am N-Atom eine Verschiebung dieser Bande zu kleineren Wellenzahlen beobachtbar. Dieser Verschiebungseffekt verringert sich aber, wenn aus Löslichkeitsgründen das Donormolekül Tetrahydrofuran bzw. ein Gemisch desselben mit *n*-Pentan (2:1) als Solvens benutzt wird. Offensichtlich wird durch dieses Lösungsmittel mit Donorcharakter die Ausbildung schwacher $\text{M} \leftarrow \text{N}$ -Wechselwirkungen erschwert bzw. unterbunden. Generell jedoch kann diese diskutierte Verschiebung der ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_{1g}$ -Bande zu kleineren Wellenzahlen (Tabelle 3) als wertvoller Hinweis für die Existenz von Chelatstrukturen in **1–7** gewertet werden [5d, 4c, 7], da inzwischen strukturanalytisch eindeutig gesichert werden konnte, daß es sich sowohl bei **2** [7] als auch bei **7** [12] um metallorganische Chelatkomplexe mit jeweils zwei ($\text{C}_2\text{N}-\eta^2$)-chelatgebundenen *FcN*-Gruppen handelt. Trotz intensiver eigener Bemühungen gelang es bisher nicht, geeignete Kristalle für Röntgenkristallstrukturanalysen von **1–6** zur endgültigen Klärung dieses Problems zu erhalten.

In Übereinstimmung mit den Aussagen der UV/Vis-Spektren hinsichtlich des Vorliegens von Chelatstrukturen in den Verbindungen **1–7** stehen auch die Ergebnisse der Mößbauer-spektrometrischen Untersuchungen (Korrelation: 78%). Die Mößbauer-Parameter der Verbindungen **1–7** (Meßtemperatur 100 K und 293 K) sind in den Tabellen 4 bzw. 5 aufgeführt. Die in den Abb. 1 und 2 am Beispiel der Verbindung (*FcN*)₃*V* (**3**) gezeigten Mößbauer-Spektren sind in ihrem Aufbau

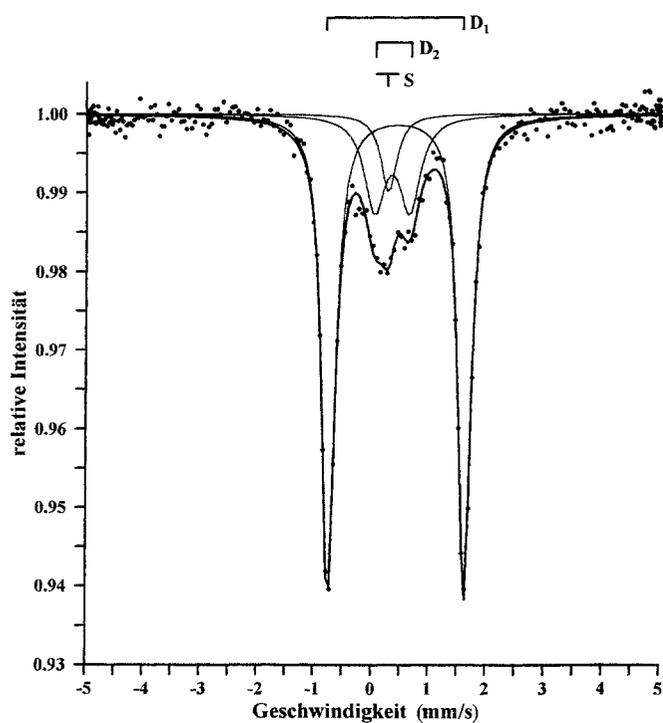


Abb. 1. ^{57}Fe -Mössbauer-Spektrum von $(\text{FcN})_3\text{V}$ (3) bei 100 K

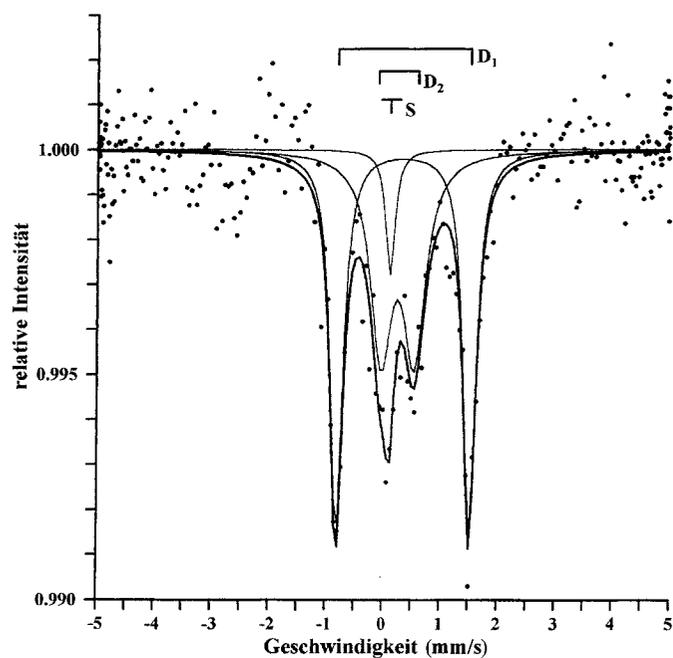


Abb. 2. ^{57}Fe -Mössbauer-Spektrum von $(\text{FcN})_3\text{V}$ (3) bei 293 K

für alle untersuchten Verbindungen typisch. Allen Spektren gemeinsam ist jeweils ein Dublett (D1), das aufgrund seiner Spektrenparameter einem Eisenatom im Ferrocengerüst des FcN -Liganden zuzuordnen ist [21], sowie ein zweites Dublett geringerer Aufspaltung (D2). Letzteres ist in Übereinstimmung mit Literatur-

angaben [22] dem Ferriceniumion und damit einem Anteil an formal dreiwertigen Eisenatomen zuzuordnen. Weiterhin tritt eine breite Einzellinie (S) auf, die das Resultat eines temperaturabhängigen, sich in den Derivaten **1–7** vollziehenden partiellen intervalenten Ladungsaustausches (Elektronen-transfers) $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ ist, der in seiner Frequenz in der Größenordnung der Lebensdauer des angeregten Zustandes des ^{57}Fe -Atoms liegt. Ferner kann festgestellt werden, daß die Flächenanteile der Teilspektren und damit die Anteile der Einzelkomponenten der jeweils gemessenen Verbindung mit dem am Vanadiumatom gebundenen *FcN*-Liganden in **1–6** variieren. Dabei zeigt ein Vergleich der bei 100 K und 293 K ermittelten Umwandlungsgrade (Tabellen 4 und 5) eine mit zunehmender Temperatur steigende Umwandlung.

Die folgenden Aussagen und Korrelationen beziehen sich auf die *Mößbauer*-Messungen bei 293 K, da vergleichende Untersuchungen (z.B. magnetische Messungen) nur bei dieser Temperatur durchgeführt wurden, sind aber von ihrer Tendenz her auch auf die Messungen bei 100 K anwendbar.

Wie Abbildung 3 verdeutlicht, steht die aus den gemessenen *Mößbauer*-Spektren (mit Ausnahme von **4** und **5**) unter Verwendung von modifizierten Walker-Wertheim-Jaccarino-Berechnungen [23] ermittelte Besetzung des 4s-Orbitals des Eisen-Atoms in der beobachteten Ferriceniumkomponente in einem linearen Zusammenhang (Korrelation 88.4%) mit dem jeweiligen Umwandlungsgrad (D2+S) der untersuchten Verbindung. Von **4** konnte bei Raumtemperatur kein Spektrum gemessen werden, in **5** liegt dagegen das Vanadiumatom in der Oxidationsstufe +4 vor und ist daher mit den Messungen der 2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-Derivate des dreiwertigen Vanadiums (**1**, **2**, **3**, **6**) nicht korrelierbar.

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 Metallatom, da infolge von Metall \leftarrow 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_5 -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 jeweiligen Metallatom in **1–7** führt nun seinerseits zur Ladungsrückübertragung auf das Fe^{III} -Atom im Ferricenium-system, was sich in einer unterschiedlichen Besetzung der 4s-Orbitale äußert. Damit läßt sich der *Mößbauer*-spektroskopisch im Falle einer Chelatstruktur meßbare intervalente Ladungstransfer gemäß nachstehender Formel für die Verbindungen **1**, **2**, **3**, **6** und **7** bildlich beschreiben.

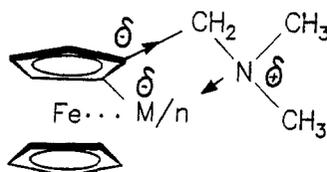


Tabelle 4. Mößbauer-Parameter der Verbindungen 1–7; 100 K

	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 (%)
1	77	0.55(2)	2.36(3)	0.25(0)	23(10)	0.19(1)	39	0.64(1)	0.20(5)	28(7)	0.29(2)	0.51(0)	49(5)
2	25	0.548(2)	2.345(9)	0.280(8)	75(1)	0.19(3)	39	0.59(4)	0.30(9)	9(1)	0.26(3)	0.66(18)	16(8)
3	29	0.550(1)	2.377(3)	0.267(3)	71(1)	0.14(2)	43	0.62(4)	0.44(4)	22(2)	0.39(1)	0.34(6)	7(2)
4	16	0.552(2)	2.370(4)	0.276(5)	84(1)	0.20(2)	38	0.56(2)	0.21(7)	8(1)	0.28(3)	0.37(9)	8(4)
5	14	0.548(3)	2.349(5)	0.294(5)	86(1)	0.05(3)	52	0.38(5)	0.24(6)	6(1)	0.46(2)	0.27(3)	8(1)
6	44	0.55(1)	2.37(2)	0.28(3)	56(9)	0.20(2)	38	0.51(6)	0.20(5)	34(3)	0.29(2)	0.41(8)	10(3)
7	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)

D = Dublett, S = Singulett, Γ = Linienbreite, δ = Isomerieverschiebung rel. zu αFe , ε = Quadrupolaufspaltung, I = Intensität, UG = Umwandlungsgrad (Ferrocen \rightarrow Ferricenium, $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$); $(\text{FcN})\text{VCl}_2$ (1), $(\text{FcN})_2\text{VCl}$ (2), $(\text{FcN})_3\text{V}$ (3), $\text{Cp}_2\text{V}(\text{FcN})$ (4), $(\text{FcN})\text{VO}(\text{acac})$ (5), $\text{Li}[(\text{FcN})_2\text{V}(\text{O})\text{Cl}]$ (6), $(\text{FcN})_2\text{TiCl}$ (7)

Tabelle 5. Mößbauer-Parameter der Verbindungen 1–7; 293 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 (%)
1	100	–	–	–	–	–0.04(2)	60	0.24(4)	0.24(5)	0.50(5)	0.44(1)	0.31(6)	50(6)
2	54	0.458(6)	2.31(1)	0.26(1)	45(1)	0.21(3)	37	0.68(7)	0.42(10)	27(10)	0.30(1)	0.45(10)	27(10)
3	50	0.467(8)	2.33(1)	0.27(1)	50(2)	0.37(2)	22	0.58 (4)	0.46(6)	44(5)	0.24(3)	0.22(9)	6(3)
4					kein auswertbares Spektrum								
5	21	0.457(6)	2.35(1)	0.26(1)	79(3)	–0.03(5)	60	0.68(9)	0.28(0)	11(3)	0.04(3)	0.23(5)	10(2)
6	81	0.451(3)	2.32(7)	0.30(0)	19(2)	0.17(1)	41	0.59 (3)	0.20(0)	33(3)	0.29(2)	0.54(4)	48(3)
7	25	0.47(1)	2.35(2)	0.29(3)	75(2)	0.41(2)	18	0.67 (9)	0.20(5)	11(3)	0.38(7)	0.39(13)	13(3)

D = Dublett, S = Singulett, Γ = Linienbreite, δ = Isomerieverschiebung rel. zu α Fe, ε = Quadrupolaufspaltung, I = Intensität, UG = Umwandlungsgrad (Ferrocen → Ferricenium, Fe^{II}/Fe^{III}); (FcN)VCl₂ (1), (FcN)₂VCl (2), (FcN)₃V (3), Cp₂V(FcN) (4), (FcN)VO(acac) (5), Li[(FcN)₂V(O)C] (6), (FcN)₂TiCl (7)

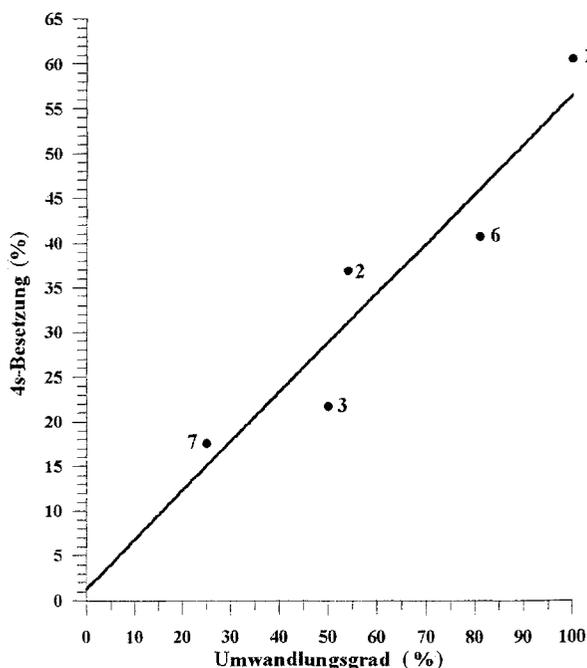


Abb. 3. Korrelation von Umwandlungsgrad (UG) und 4s-Besetzung des Fe^{III}-Atoms in der Ferriceniumkomponente der Mößbauer-Spektren der Verbindungen **1**, **2**, **3**, **6** und **7**; Korrelation: 88%

Die diskutierte Ladungsrückübertragung beeinflusst auch das magnetische Verhalten der untersuchten Organovanadiumverbindungen **1–6**. So sind z.B. – mit Ausnahme von **4** – deren bei 293 K ermittelte effektive magnetische Momente kleiner als die Nürspinwerte [24] für Vanadiumatome im dreiwertigen ($\mu_{\text{th}} = 2.83$ B.M.) bzw. vierwertigen Oxidationszustand ($\mu_{\text{th}} = 1.73$ B.M.). Diese beobachtete Reduzierung der magnetischen Momente wird bei einer Zuhilfenahme des MO-Diagramms für das Ferrocengerüst der *FcN*-Einheit verständlich. Dessen oberste besetzte Niveaus sind die a_{1g} -Molekülorbitale (HOMO); die nachfolgenden e_{2g} -Orbitale liegen im Ferrocen energetisch nicht wesentlich unter dem HOMO. Beim beobachteten Übergang Fe^{II}/Fe^{III} (Ferrocen/Ferricenium) erfolgt der Ladungsabzug vornehmlich aus dem e_{2g} -Orbital, womit dessen Niveauanhebung verbunden ist [25]. Die durch eine Chelatbildung (M←N-Wechselwirkung) erfolgende Ladungsrückübertragung auf das Ferricenium-Fe^{III}-Atom füllt dessen 4s-Orbital anteilmäßig. Dadurch bedingt, erfolgt eine Absenkung des a_{1g} -Orbitals des Fe-Atoms in der Ferriceniumkomponente, wodurch dessen Bindung kovalenter wird. Dieser elektronische Effekt äußert sich in einer Reduzierung des magnetischen Moments des Ferricenium-Eisenatoms. Da die gemessenen effektiven magnetischen Momente durch die gewichteten Summen der Momente des Heterometall- und Eisenatoms in ihrer jeweiligen Ladungsstufe repräsentiert werden, erklärt sich damit die durch eine intervalente Ladungsübertragung verursachte Verminderung der ermittelten Werte der effektiven magnetischen Momente in den untersuchten Verbindungen. Die gute Korrelation von 95.8% der gemessenen Umwandlungsgrade mit den experimentell ermittelten magnetischen Momenten der heterobimetallischen Vanadiumorganika **1**, **2**, **3**, **6** (Abb. 4) stützt diese Interpretation.

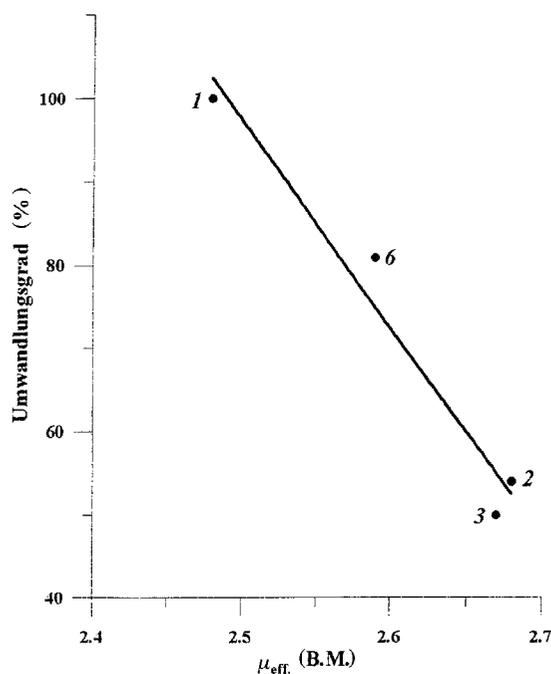


Abb. 4. Korrelation von Umwandlungsgrad (*UG*) und gemessenen magnetischen Momenten der Verbindungen **1**, **2**, **3**, und **6**; Korrelation: 96%

Experimentelles

Die untersuchten Verbindungen sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Alle Operationen wurden deshalb unter hochreinem Argon als Schutzgas und unter Verwendung ketylierter Lösungsmittel ausgeführt.

Die Synthese von 2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-Lithium [26] erfolgte durch Lithiierung von Dimethylaminomethylferrocen (Strem Chemicals GmbH) mittels *n*-Butyllithium. Vanadium-(III)chlorid (Fluka AG) wurde durch Extraktion mittels Tetrahydrofuran in den roten Komplex $\text{VCl}_3(\text{THF})_3$ übergeführt. Die Ausgangsstoffe $\text{VCl}_4(\text{THF})_2$, Cp_2VCl_2 , $\text{VOCl}_2(\text{THF})_2$, VOCl_3 [27], $\text{VO}(\text{acac})_2$ [28], CpVOCl_2 [29] und $(\text{FcN})_3\text{Ti}$ [4c] wurden analog zu den Literaturangaben hergestellt.

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 ^1H -NMR-Spektren mit einem Spektrometer des Typs Gemini XL-300 der Firma Varian. Zur Aufnahme der UV/Vis-Spektren diente ein Gerät des Typs UV-3101 PC der Firma Shimadzu, wobei Lösungen im Konzentrationsbereich 10^{-3} bis 10^{-5} mol·l $^{-1}$ in Quarzküvetten von 1 cm Durchmesser verwendet wurden. Die Massenspektren wurden an einem Gerät des Typs AMD 402 (Sector Field Mass Spectrometer) der Firma AMD Intectra GmbH aufgenommen. Die Ermittlung der magnetischen Momente erfolgte nach der Zylindermethode von Gouy. Die Aufnahme der Mößbauer-Spektren erfolgte mit einem Spektrometer der Firma Wissel in Transmissionsgeometrie. 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 der Einzelkomponenten einer Substanz entspricht der Flächenanteil eines Teilspektrums an der Gesamtfläche der Hüllkurve dem prozentualen Mengenanteil der Einzelkomponente der untersuchten Verbindung.

Tabelle 6. Angaben zur Synthese und Analysenwerte der Verbindungen 1, 3, 4, 5 und 6

	1	2 [6]	3	4 [5a]	5	6
(FcN)Li (mmol)	13.40	24.10	40.20	39.80	30.19	28.38
Ausgangsstoffe	VCl ₃ (THF) ₃	VCl ₃ (THF) ₃	VCl ₃ (THF) ₃	Cp ₂ VCl ₂	VO(acac) ₂	VOCl ₂ (THF) ₂
Menge (mmol)	13.39	12	13.39	19.90	15.10	14.19
Ausbeute (%)	45	57	50	20	35	64
Analysenwerte (%)		[6]				
gef. (ber.)						
C	42.32 (42.89)		59.30 (60.27)	65.90 (65.27)	52.48 (52.94)	52.25 (52.61)
H	4.33 (4.40)		5.89 (6.18)	6.10 (6.19)	5.32 (5.64)	5.21 (5.40)
N	3.52 (3.85)		5.39 (5.41)	3.26 (3.32)	3.15 (3.43)	4.66 (4.72)
Cl	18.99 (19.49)					6.10 (6.98)
O					(11.78)	(2.70)
Fe	14.89 (15.36)		21.10 (21.58)	13.26 (13.19)	13.29 (13.69)	18.28 (18.84)
V	14.28 (14.01)		6.12 (6.56)	12.35 (12.03)	12.16 (12.50)	8.18 (8.59)
Li						1.20 (1.17)

Darstellung der 2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-Verbindungen 1–7

Zu Lösungen bzw. Suspensionen von ziegelrotem $VCl_3(THF)_3$, grünem Cp_2VCl_2 , blauem $VO(acac)_2$ und türkisfarbenem $VOCl_2(THF)_2$ in jeweils 100 ml Tetrahydrofuran werden bei einer Temperatur von $-78^\circ C$ die berechneten Mengen an $(FcN)Li$ (**I**), gelöst in 100 ml desselben Lösungsmittels, unter Rühren zugetropft (Einzelheiten s. Tabelle 6). Anschließend läßt man langsam auf Raumtemperatur erwärmen, wobei die Farbe der Reaktionsmischungen nach Dunkelbraun, bei **3** jedoch nach Rotbraun, umschlägt, und rührt weitere 12 Stunden lang bei Zimmertemperatur. Danach wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abgesaugt, die braunen Rückstände in jeweils 100 ml Toluol aufgenommen und von entstandenem Lithiumchlorid bzw. -acetylacetonat filtriert (**3**, **4**, **5**) oder extrahiert (**1**, **6**). Die so erhaltenen Toluollösungen werden eingeengt und mit der dreifachen Menge *n*-Pentan überschichtet. Die sich abscheidenden mikrokristallinen Verbindungen **1–6** werden filtriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Die Darstellung von $(FcN)_2TiCl$ (**7**) erfolgte gemäß [11] durch Umsetzungen der Lösungen bzw. Suspensionen von $VCl_4(THF)_2$, Cp_2VCl_2 oder $CpVOCl_2$ in Tetrahydrofuran bzw. von $VOCl_3$ in Toluol mit den in den Molverhältnissen von 1:1 berechneten Mengen an $(FcN)_3Ti$ (**II**).

Dank

Die Autoren danken Herrn Dipl.-Chem. W. Palitzsch (Institut für Anorganische Chemie der TU Bergakademie Freiberg) für die glovebox-Abfüllung zahlreicher *Mößbauer*-Proben sowie der Deutschen *Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Förderung dieser Arbeiten.

Literatur

- [1] a) Wilkinson G (1972) *Pure Appl Chem* **30**: 627; b) Longoni G, Fantucci P, Chini P, Canziani F (1972) *J Organomet Chem* **39**: 413; c) Manzer LE, Guggenberger LJ (1977) *J Organomet Chem* **139**: C34
- [2] Herberhold M, Kniesel H, Haumaier L, Gieren A, Ruiz-Perez C (1986) *Z Naturforsch* **41B**: 1431
- [3] Wedler M, Roesky HW, Edelmann FT (1988) *Z Naturforsch* **43B**: 1461
- [4] a) Krüger Ch, Thiele K-H, Dargatz M, Bartik T (1989) *J Organomet Chem* **362**: 147; b) Krüger Ch, Thiele K-H, Dargatz M (1989) *Z anorg allg Chem* **569**: 97; c) Jacob K, Scholz J, Pietzsch C, Edelmann FT (1995) *J Organomet Chem* **501**: 71
- [5] a) Jacob K, Kretschmer W, Thiele K-H, Pavlik I, Lyčka A, Holeček J (1991) *Z anorg allg Chem* **606**: 133; b) Gornitzka H, Steiner A, Stalke D, Kilimann U, Edelmann FT, Jacob K, Thiele K-H (1992) *J Organomet Chem* **439**: C6-C10; c) Thiele K-H, Krüger Ch (1990) *Z anorg allg Chem* **590**: 55; d) Jacob K, Schäfer M, Steiner A, Sheldrick GM, Edelmann FT (1995) *J Organomet Chem* **487**: C18–C20
- [6] Jacob K, Palitzsch W (1994) *Z anorg allg Chem* **620**: 1489
- [7] Hitchcock PB, Hughes DL, Leigh GJ, Sanders JR, de Souza JS (1996) *J Chem Soc Chem Commun* 1985
- [8] Thiele K-H, Baumann H (1993) *Z anorg allg Chem* **619**: 1111
- [9] Jacob K, Kretschmer W, Thiele K-H, Pavlik I, Lyčka A, Holeček J (1992) *Z anorg allg Chem* **613**: 88
- [10] Razuvaev GA, Vyschinskaja IJ, Dobrotenko VV, (1983) *Zh Obsch Khim* **53**: 590
- [11] Jacob K, Thiele K-H (1986) *Z anorg allg Chem* **543**: 192
- [12] Jacob K, Scholz J, Merzweiler K, Pietzsch C (1997) *J Organomet Chem* **527**: 109
- [13] Jacob K, Merzweiler K, Thiele K-H, Voigt F (1996) *J Organomet Chem* **526**: 191
- [14] Rosenblum M, Howells WG (1962) *J Am Chem Soc* **84**: 1167

- [15] a) Mowat W, Shortland A, Yagupsky G, Hill NJ, Yagupsky M, Wilkinson G (1972) *J Chem Soc Dalton Trans*: 533; b) Miller FA, Bear WK (1961) *Spectrochim Acta* **A17**: 112; c) Nyholm RS (1959) *J Chem Soc*: 3552
- [16] Junge H, Musso H (1968) *Spectrochim Acta* **A24**: 1219
- [17] Thiele K-H, Schumann W, Wagner S, Brüser W (1972) *Z anorg allg Chem* **390**: 280
- [18] Fu G, Xu Y, Zhan Y (1982) *Youji Huaxue*: 438
- [19] Innorta G, Scagnolari F, Modelli A, Torroni S, Foffani A (1983) *J Organomet Chem* **241**: 375
- [20] Azizian J, Roberts RMG, Silver J (1986) *J Organomet Chem* **303**: 397
- [21] Vertes A, Korecz L, Burger K (1979) *Mössbauer Spectroscopy*. Akadémiai Kiadó, Budapest, p 187
- [22] Goldanskii VK, Herber RH (1968) *Chemical Application of Mössbauer Spectroscopy*. Academic Press, New York, p 295
- [23] Vertes A, Korecz L, Burger K (1979) *Mössbauer Spectroscopy*. Akadémiai Kiadó, Budapest, p 54
- [24] Kittel Ch (1969) *Einführung in die Festkörperphysik*, 2. Aufl. Oldenbourg, München Wien, 497
- [25] Rabah H (1993) *Hyperfine Interactions* **77**: 51
- [26] Rausch MD, Moser GA, Maede CF (1973) *J Organomet Chem* **51**: 1
- [27] Heyn B, Hipler B, Kreisel G, Schreer H, Walther D (1990) *Anorganische Synthesechemie*, 2. Aufl. Springer, Berlin Heidelberg New York London Paris Tokyo Hongkong Barcelona
- [28] Rowe RA (1957) *Inorg Synth* **5**: 114
- [29] de Lief de Meijer HJ, Janssen MJ, van der Kerk GJM (1963) *Studies in the Organic Chemistry of Vanadium*. Institute for Organic Chemistry TNO, Utrecht, p 136

Received November 6, 1996. Accepted November 15, 1996