

# Heterobimetallische Komplexe des Bors und Aluminiums mit dem 2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-Liganden: Synthesen, Charakteristika und Kristallstrukturen

Frank Voigt, Klaus Jacob\* und Naka Seidel

Merseburg, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Anorganische Chemie

Axel Fischer

Magdeburg, Otto-von-Guericke-Universität, Chemisches Institut

Claus Pietzsch

Freiberg, Technische Universität Bergakademie Freiberg, Institut für Angewandte Physik

Piero Zanello

Siena/Italy, Università dell' Siena, Dipartimento di Chimica

Eingegangen am 28. März bzw. 13. Juni 2000

## Heterobimetallic Complexes of the Boron and Aluminum Containing 2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl Ligands: Syntheses, Characteristics and Structures

**Keywords:** Aluminum, Boron, Cyclic voltammetry, N ligands, Moessbauer spectroscopy

**Abstract.** The organometal derivatives  $(\text{FcN})\text{BCl}_2$  (**1**),  $(\text{FcN})_2\text{AlX}$  [ $\text{X} = \text{Br}$  (**2**),  $\text{I}$  (**3**)] are formed at metathesis reactions of the anhydrous metal halides  $\text{MX}_3$  ( $\text{M} = \text{B}$ ,  $\text{X} = \text{Cl}$ ;  $\text{M} = \text{Al}$ ,  $\text{X} = \text{Br}$ ,  $\text{I}$ ) with 2-(dimethylaminomethyl)ferrocenyl lithium,  $(\text{FcN})\text{Li}$ . In contrary donor-acceptor complexes of the formula  $\text{L} \rightarrow \text{BX}'_3$  [ $\text{X}' = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$  (**4**),  $\text{Cl}$  (**5**),  $\text{Br}$  (**6**),  $\text{I}$  (**7**)]

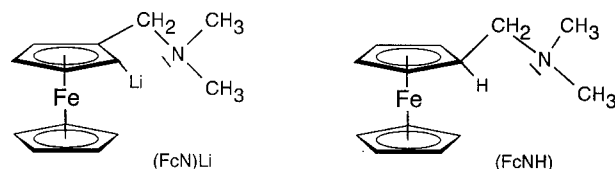
are formed at metalation reactions of dimethylaminomethylferrocene ( $\text{L}$ ,  $\text{FcNH}$ ) and  $\text{BX}'_3$ . The crystal structures of **1–3** and **5** could be proved by single crystal x-ray determinations. An intervalent electron transfer was determined by  $^{57}\text{Fe}$ -Mössbauer spectroscopy at **1–7**. Cyclic voltammetric measurement was carried out at complex **4**.

In gleicher Weise wie monometallische Lithiumorganyle  $\text{RLi}$  ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ ) vermag auch das heterobimetallische [2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-Lithium,  $(\text{FcN})\text{Li}$ , gegenüber wasserfreien Metallhalogeniden bzw. -acetylacetonato-Komplexen bei diesbezüglichen Metathesereaktionen als Organylgruppenüberträger zu fungieren und damit den Zugriff auf 2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-Derivate ausgewählter Haupt- und Nebengruppenelemente zu ermöglichen. Der Raumbedarf (Abschirmeffekt) sowie die potentielle Fähigkeit der  $\text{FcN}$ -Gruppe zur Chelatbildung, wobei freie Koordinationsstellen des jeweiligen Zentralatoms unter Ausbildung von  $\text{M} \leftarrow \text{N}$ -Wechselwirkungen besetzt werden können, sind für eine kinetische Stabilisierung solcher Heterobimetallorganika von Vorteil. Auf Grund der relativ hohen Bindungspolarität der  $\text{Li}-\text{C}-\sigma$ -Bindung wirkt aber das  $(\text{FcN})\text{Li}$  auch gleichzeitig reduzierend auf Übergangsmetallatome höherer Oxidationsstufen (z.B. in  $\text{WCl}_6$ ,  $\text{VCl}_4$ ,  $\text{Co}(\text{acac})_3$ ,  $\text{Ce}(\text{acac})_4$ ,  $\text{AuCl}_3$ ) [1].

Im Gegensatz zu den Lithiumorganylen lassen monometallische Triorganoderivate des Bors und Aluminiums infolge ihrer – im Vergleich zu  $\text{RLi}$  – geringeren Bindungspolarität [2], gegenüber Übergangsmetallhalogeniden und -acetylacetonatokomplexen mit Übergangsmetallatomen höherer Oxidationsstufen, eine weniger starke Reduktionstendenz erkennen. So reagieren z.B.  $\text{WCl}_6$  und  $(n\text{-Bu})_3\text{B}$  zu  $n\text{-BuWCl}_5$  [3], bzw.  $\text{VCl}_4$  mit  $(\text{Allyl})_3\text{B}$  zu  $(\text{Allyl})\text{VCl}_3$  [4]. Ausgehend von  $\text{Co}(\text{acac})_3$  und  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{Al}$  oder  $\text{R}_2\text{Al}(\text{OEt})$  ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ) sind in Gegenwart von Phosphanen  $\text{PR}'_3$  z.B. die Organoderivate des dreiwertigen Cobalts  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot \text{PR}'_3$  [5] bzw.  $\text{R}_2\text{Co}(\text{acac}) \cdot (\text{PR}'_3)_2$  [6, 7] erhältlich.

Während bisher vergleichbare homoleptische 2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-Verbindungen  $(\text{FcN})_3\text{M}$  ( $\text{M} = \text{B}$ ,  $\text{Al}$ ) unbekannt sind und lediglich das heteroleptische Organoborderivat  $(\text{FcN})\text{B}(\text{OH})_2$  beschrieben wurde [8], konnten in jüngster Zeit als Vertreter von Heterobimetallorganika der schwereren Elemente der

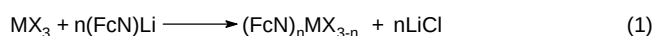
dritten Hauptgruppe die Verbindungen  $(\text{FcN})\text{MMe}_2$  ( $\text{M} = \text{Ga}, \text{In}$  [9]) bzw.  $(\text{FcN})_2\text{TiCl}$ ,  $(\text{FcN})_3\text{Ti}$  [1] dargestellt und auch strukturell aufgeklärt werden.



$(\text{FcN})\text{Li} = [1,2\text{-(}N,N\text{-Dimethylaminomethyl)ferrocenyl}]\text{-Lithium}$   
 $\{\text{C}, \text{N}[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)(\text{CH}_2\text{NMe}_2\text{-}2)]\text{Li}$

## Ergebnisse und Diskussion

Bei Metathesereaktionen der wasserfreien Metallhalogenide  $\text{MX}_3$  ( $\text{M} = \text{B}, \text{X} = \text{Cl}$ ;  $\text{M} = \text{Al}, \text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ) mit dem Organylgruppenüberträger  $(\text{FcN})\text{Li}$  in Diethylether als Lösungsmittel erfolgt – unabhängig vom gewählten Molverhältnis der Reaktanden – gemäß Gl. (1) die Bildung der Heterobimetallorganika  $(\text{FcN})\text{BCl}_2$  (**1**),  $(\text{FcN})_2\text{AlX}$  [ $\text{X} = \text{Br}$  (**2**),  $\text{I}$  (**3**)].

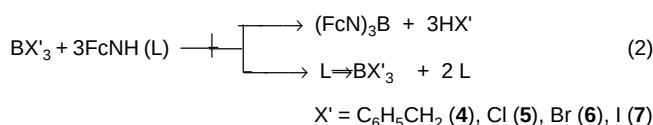


$\text{M} = \text{B}, \text{X} = \text{Cl}, n = 1$  (**1**)

$\text{M} = \text{Al}, \text{X} = \text{Br}, n = 2$  (**2**);  $\text{X} = \text{I}, n = 2$  (**3**)

Dagegen wurde die Existenz von  $(\text{FcN})_2\text{BCl}$  bzw.  $(\text{FcN})_3\text{B}$  nach Gl. (1) offenbar aus sterischen Gründen nicht nachgewiesen, obwohl mit dem Tris(1-norbornyl)bor (1-nor)<sub>3</sub>B, ein homoleptisches, monometallisches Bortriorganyl mit sperrigem Organorest bereits beschrieben werden konnte [10]. Bei diesbezüglichen Reaktionen von  $\text{AlX}_3$  gemäß Gl. (1) erfolgt dagegen keine Bildung entsprechender Aluminiumorganyle der Formeln  $(\text{FcN})\text{AlX}_2$  bzw.  $(\text{FcN})_3\text{Al}$ .

Ausgehend von der Tatsache, daß Dimethylaminomethylferrocen ( $\text{FcNH}$ ) mittels  $n\text{-BuLi}$  unter Bildung von  $(\text{FcN})\text{Li}$  metallierbar ist [11], wurde die Synthese des  $(\text{FcN})_3\text{B}$  auch durch Metallierungen von  $\text{FcNH}$  mit den Bor-Derivaten  $\text{BX}'_3$  ( $\text{X}' = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) gemäß Gl. (2) angestrebt. Hierbei erfolgte jedoch nicht die Bildung des  $(\text{FcN})_3\text{B}$ , sondern die von Donor-Akzeptor-Komplexen des  $\text{BX}'_3$  mit dem Amin  $\text{FcNH}$ .



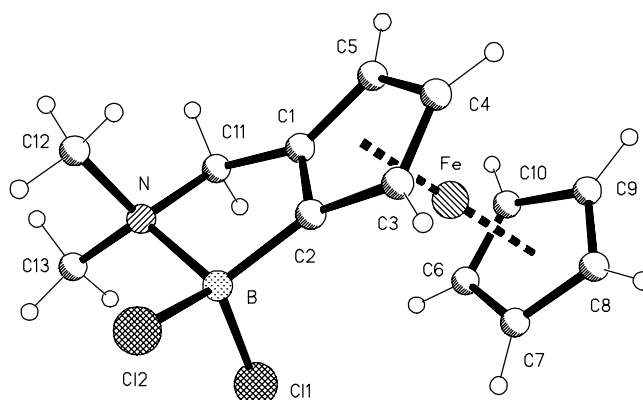
Analoge Umsetzungen von  $\text{M}(\text{CO})_6$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) mit dem Amin  $\text{FcNH}$  führen unter Verdrängung eines CO-Liganden ebenso zu Donor-Akzeptor-Komplexen  $\text{L} \rightarrow \text{M}(\text{CO})_5$  [12] wie Reaktionen der Aluminiumorganyle  $\text{Me}_3\text{Al}$  bzw.  $\text{Me}_2\text{AlCl}$  mit Dimethylaminomethylferrocen ( $\text{FcNH}$ ) [9].

Die Organoderivate des Bors bzw. Aluminiums **1–3** sowie die Donor-Akzeptor-Komplexe des Bors **4–7** bilden tief orangefarbene Mikrokristalle, die sich erst bei Temperaturen  $> 100^\circ\text{C}$  thermisch zersetzen. Die Organometall-Derivate **1–4** sind mäßig luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Im Falle von **1–3** ist bei der Deuterolyse ausschließlich  $\text{FcND}$  als Deuterolyseprodukt massenspektroskopisch als sicheres Indiz für vorliegende B–C- bzw. Al–C- $\sigma$ -Bindungen identifizierbar. Auffallend ist die unerwartete, sehr mäßige Löslichkeit von **2** bzw. **3** in den gebräuchlichen polaren und unpolaren Lösungsmitteln (Diethylether, Tetrahydrofuran;  $n$ -Pentan, Toluol), so daß die  $^1\text{H}$ - bzw.  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Charakterisierung dieser Verbindungen nicht mit ausreichender Aussagekraft möglich war.

## Kristallstrukturen

Von den Organometall-Derivaten **1–3** sowie vom Donor-Akzeptor-Komplex **5** konnten Einkristallröntgenstrukturanalysen durchgeführt werden, deren kristallografische Parameter in Tab.1 enthalten sind.

So kristallisiert  $(\text{FcN})\text{BCl}_2$  (**1**) in der monoklinen Raumgruppe  $\text{P}2_1/\text{c}$  mit 2 unabhängigen Molekülen ( $Z = 8$ ) in der Elementarzelle und besitzt die in Abb. 1 wiedergegebene Molekülstruktur mit einer als  $(\text{C}, \text{N}-\eta^2)$ -Chelat gebundenen 2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-Gruppe am vierfach koordinierten Bor-Atom. Die Bindungslänge der koordinativen  $\text{B} \leftarrow \text{N}$ -Bindung in **1** mit 171,7(3) pm sowie der B–C-Abstand mit 160,1(3) pm sind in Übereinstimmung z.B. mit jenen des Komplexes  $(\text{CH}_3)_3\text{B} \leftarrow \text{N}(\text{CH}_3)_3$  ( $\text{B}-\text{N}$ : 169,8;  $\text{B}-\text{C}$ : 157,1 pm [13]). Die durchschnittliche B–Cl-Bindungslänge in **1** (181,45 pm) ist geringfügig größer als im festen  $\text{BCl}_3$  ( $\text{B}-\text{Cl}$ : 175 pm [14]).



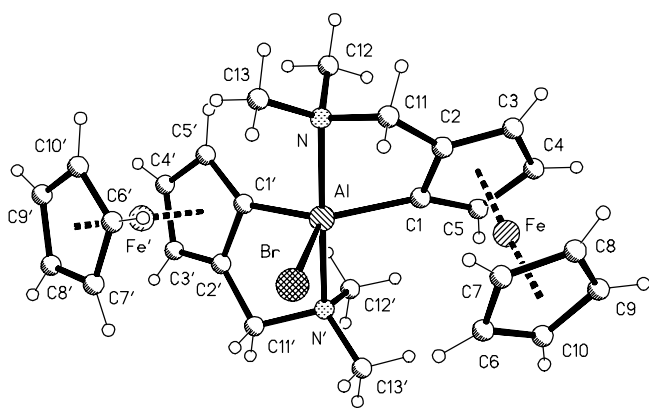
**Abb. 1** Molekülstruktur von  $(\text{FcN})\text{BCl}_2$  (**1**) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel  $^\circ$ : B–N 171,8(3); B–C(2) 158,9(3); B–Cl(1) 182,2(3); B–Cl(2) 180,1(3); N–C(11) 146,2(3) pm; C(2)–B–N 107,7(2); N–B–Cl(2) 105,8(2), N–B–C(1) 104,0(2),

**Tab. 1** Daten zur Kristallstrukturanalyse von **1**; **2**; **3**; **5**

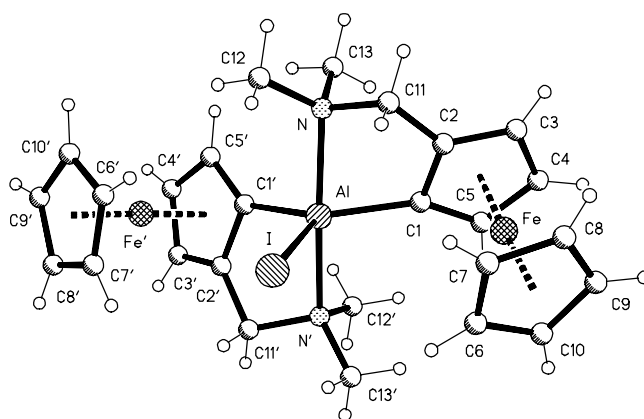
| Verbindung                                   | 1                                                    | 2                                                                  | 3                                                                 | 5                                                    |
|----------------------------------------------|------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| Formel                                       | C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> BCl <sub>2</sub> FeN | C <sub>26</sub> H <sub>32</sub> AlBrFe <sub>2</sub> N <sub>2</sub> | C <sub>26</sub> H <sub>32</sub> AlFe <sub>2</sub> IN <sub>2</sub> | C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> BCl <sub>3</sub> FeN |
| Molmasse [g·mol <sup>-1</sup> ]              | 323.83                                               | 591.13                                                             | 638.12                                                            | 360.29                                               |
| Temperatur [K]                               | 173(2)                                               | 143(2)                                                             | 173(2)                                                            | 173(2)                                               |
| Kristallsystem                               | Monoklin                                             | Monoklin                                                           | Orthorhombisch                                                    | Monoklin                                             |
| Raumgruppe; Z                                | P2 <sub>1</sub> /c; 8                                | P2 <sub>1</sub> /c; 4                                              | Pbca; 8                                                           | P2 <sub>1</sub> /m; 2                                |
| Gitterkonstanten                             |                                                      |                                                                    |                                                                   |                                                      |
| a [pm]                                       | 1037.93(1)                                           | 1053.6(2)                                                          | 1847.5(2)                                                         | 740.17(4)                                            |
| b [pm]                                       | 2449.46(4)                                           | 1505.5(3)                                                          | 1457.7(10)                                                        | 1039.53(5)                                           |
| c [pm]                                       | 1126.97(2)                                           | 1615.4(3)                                                          | 1848.9(2)                                                         | 1031.61(5)                                           |
| α [°]                                        | 90                                                   | 90                                                                 | 90                                                                | 90                                                   |
| β [°]                                        | 106.784(1)                                           | 107.910(4)                                                         | 90                                                                | 105.416(1)                                           |
| γ [°]                                        | 90                                                   | 90                                                                 | 90                                                                | 90                                                   |
| Zellvolumen [nm <sup>3</sup> ]               | 2.74312(7)                                           | 2.4382(8)                                                          | 4.9793(8)                                                         | 0.76519(7)                                           |
| ber. Dichte [Mg/m <sup>3</sup> ]             | 1.568                                                | 1.610                                                              | 1.702                                                             | 1.564                                                |
| Absorptionskoef. [mm <sup>-1</sup> ]         | 1.467                                                | 2.882                                                              | 2.458                                                             | 1.493                                                |
| Kristallgröße [mm]                           | 0.42x0.36x0.18                                       | 0.35x0.24x0.23                                                     | 0.20x0.18x0.14                                                    | 0.62x0.28x0.10                                       |
| θ-Bereich [°]                                | 1.66–30.79                                           | 1.89–28.28                                                         | 2.09–28.31                                                        | 2.05–28.33                                           |
| Reflexe gemessen/unabhängig/R <sub>int</sub> | 18424/6746/0.0320                                    | 17795/6043/0.0533                                                  | 31878/6182/0.0549                                                 | 5130/1989/0.0236                                     |
| Daten/Parameter                              | 6744/329                                             | 6043/293                                                           | 6182/293                                                          | 1987/98                                              |
| Goof an F <sup>2</sup>                       | 1.069                                                | 0.962                                                              | 1.092                                                             | 1.037                                                |
| R1/wR2 [I > 2σ(I)]                           | 0.0377/0.0808                                        | 0.0390/0.0921                                                      | 0.0364/0.0618                                                     | 0.0282/0.0677                                        |
| R1/wR2 (alle Daten)                          | 0.0596/0.0911                                        | 0.0603/0.0997                                                      | 0.0592/0.0686                                                     | 0.0349/0.0718                                        |

Während in einem der zwei unabhängigen Moleküle beide B–Cl Bindungslängen nicht wesentlich differieren (180.1(3), 182.2(3) pm), ist im anderen unabhängigen Molekül mit 177,5(3) bzw. 185,4(3) pm ein deutlicher Unterschied zu verzeichnen.

Für (FcN)<sub>2</sub>AlBr (**2**) ist ebenfalls die monokline Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c mit 4 Molekülen in der Elementarzelle typisch (Abb. 2). Dagegen kristallisiert (FcN)<sub>2</sub>AlI (**3**) im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe Pbca mit 8 Molekülen in der Elementarzelle (Abb. 3).



**Abb. 2** Molekülstruktur von (FcN)<sub>2</sub>AlBr (**2**) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]: Al–N 216,7(3); Al–N' 221,0(3); Al–C(1) 199,5(3); Al–C(1') 199,3(3); Al–Br 239,1(1) pm; C(1')–Al–N 97,6(1), C(1')–Al–N' 80,2(1); C(1)–Al–N 81,2(1); C(1)–Al–Br 111,4(1); C(1')–Al–Br 111,8(1); N–Al–Br 93,7(1); N'–Al–Br 94,4(1); N–Al–N' 175,0(1); C(1')–Al–C(1) 136,8(1).

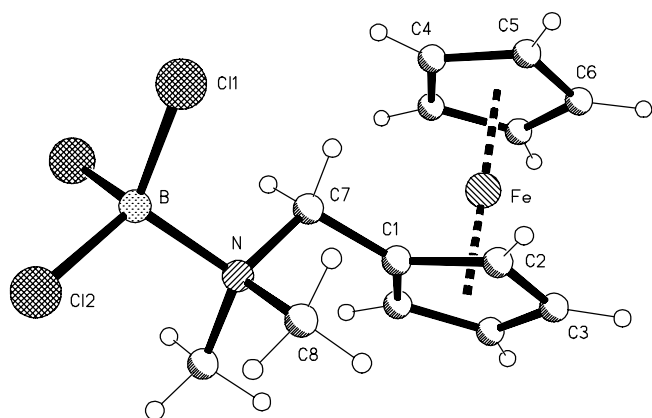


**Abb. 3** Molekülstruktur von (FcN)<sub>2</sub>AlI (**3**) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]: Al–N 218,7(3); Al–N' 223,0(3); Al–C(1) 200,1(3); Al–C(1') 199,6(3); Al–I 266,9(1) pm; C(1')–Al–N 97,8(1); C(1')–Al–N' 80,4(1); C(1)–Al–N' 96,6(1); C(1)–Al–I 111,4(1); C(1)–Al–I 111,8(1); N–Al–I 92,9(1); N'–Al–I 92,7(1); N–Al–N' 174,4(1).

In **2** bzw. **3** sind jeweils beide FcN-Gruppen als (C,N-η<sup>2</sup>)-Chelate an die somit fünffach koordinierten Al-Atome fixiert. Sowohl in **2** als auch in **3** befinden sich die Al–N- bzw. Al–C-Bindungsabstände [**2**: Al–N 216,7(3), Al–N' 221,0(3) pm; **3**: Al–N 218,7(3), Al–N' 223,0(3) pm; **2**: Al–C(1) 199,5(3), Al–C(1') 199,3(3) pm; **3**: Al–C(1) 200,1(3), Al–C(1') 199,6(3) pm] in relativer Übereinstimmung mit Literaturangaben z.B. zum Bis(3-dimethylaminopropylalan) (Al–N: 212,42; Al–C: 197,72 pm [15]), dem 1:1-Komplex (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Al ← L (L = Dimethylaminomethylferrocen, FcNH; Al–N: 204,94 pm [9]),

dem Alankomplex der Formel  $2L \rightarrow AlH_3$  ( $L = FcNH$ ;  $Al-N$ : 216,82 bzw. 217,82 pm [16]) oder dem Bis(dimethylamin)-Addukt des Aluminiumchlorids ( $Al-N(1)$  215,80;  $Al-N(2)$  216,62 pm [17]).

Der Donor-Akzeptor-Komplex  $L \rightarrow BCl_3$  (**5**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit 2 Molekülen in der Elementarzelle und besitzt als vierfach koordiniertes Borderivat die in Abb. 4 wiedergegebene, nahezu tetraedrische Molekülstruktur ( $B-N-C(7)$  109,9(2) bzw.  $N-B-C(1)$  109,16°, die sicher auch für **4**, **6**, **7** zutreffend sein sollte. Das Molekül zeigt eine durch die Atome Fe, C1, C4, C7, N und Cl2 definierte Spiegelebene, die eine perfekt ekliptische Anordnung der Fünfringe erzwingt.



**Abb. 4** Molekülstruktur des Donor-Akzeptor-Komplexes  $L \rightarrow BCl_3$  (**5**) [ $L$  = Dimethylaminomethylferrocen,  $FcNH$ ] im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]:  $B-N$  162,3(3);  $B-Cl$  183,8(2);  $N-Cl(7)$  153,5(3);  $B-N-C(7)$  109,9(2);  $N-B-Cl(1)$  109,2(1);  $N-B-Cl(2)$  109,7(2);  $Cl(2)-B-Cl(1)$  110,0(1).

Ein Vergleich der Bor-Derivate  $(FcN)BCl_2$  (**1**) (Abb. 1) und  $L \rightarrow BCl_3$  (**5**) ( $L$  = Dimethylaminomethylferrocen, Abb. 4) zeigt, daß sowohl die Bor-Chlor- als auch die  $N-CH_3$ -Bindungsabstände untereinander keine signifikanten Unterschiede aufweisen.

Deutlich verschieden sind jedoch die Bindungslängen innerhalb der Sequenzen  $B-N-C(11)-C(1)$  **1** bzw.  $B-N-C(7)-C(1)$  **5**. So ist der  $B-N$ -Abstand in **1** mit 171,8(3) pm deutlich größer als jener im koordinierten Liganden Dimethylaminomethylferrocen des Donor-Akzeptor-Komplexes **5** (162,3(3) pm).

Der Bindungsabstand des Stickstoffatoms zum verbrückenden Kohlenstoffatom ist mit  $N-C(11)$  146,2(3) pm in **1** deutlich geringer als der vergleichbare Bindungsabstand  $N-C(7)$  153,5(3) pm in **5**. Die  $C-C$ -Abstände vom Brückenkohlenstoffatom zum *ipso*-C-Atom des jeweiligen substituierten Cyclopentadienyl-Ringes verhalten sich wiederum gegensätzlich.

Einer mit 161,9(3) pm langen Bindung  $C(11)-C(1)$  in **1** steht der vergleichsweise kurze Bindungsabstand

$C(7)-C(1)$  mit 149,7(3) pm in **5** gegenüber. Die Centroidabstände sind mit 167,5 pm in **1** geringer als in **5** (176,3 bzw. 177,6 pm). Die Atome B, N, C(11), in **1** sowie B, N, C(7) in **5** sind tetraedrisch koordiniert. In **1** sind negative Abweichungen vom idealen Tetraederwinkel festzustellen ( $N-C(11)-C(1)$  103,3(3)°,  $B-N-C(11)$  96,8(2)°), während in **5** mit  $N-C(7)-C(1)$  115,2(2)° bzw.  $B-N-C(7)$  109,9(2)° Tetraederwinkel-Aufweitungen vorliegen.

### $^1H$ -, $^{13}C$ -NMR-Spektroskopie

$^1H$ - bzw.  $^{13}C$ -NMR spektroskopische Messungen an **1**, **4**–**7** bestätigen auch in Lösung die Chelatstruktur von  $(FcN)BCl_2$  (**1**) sowie die koordinative Fixierung des Amins in **4**–**7**. Von den Organoderivaten des Aluminiums **2** und **3** konnten aus Löslichkeitsgründen dagegen keine auswertbaren NMR-Spektren erhalten werden. Wie Tab. 2 verdeutlicht, wird bei **1** für die Protonen des unsubstituierten  $C_5H_5$ -Ringes des  $FcN$ -Systems erwartungsgemäß ein Singulett (4,07 ppm) gefunden, während jene des disubstituierten  $C_5H_3$ -Ringes bei 3,96, 4,31 bzw. 4,34 ppm zu beobachten sind. Die Signale der  $CH_2N$ -Protonen der  $FcN$ -Gruppe bilden ein AB-Spinsystem mit chemischen Verschiebungen von 2,74 bzw. 3,16 ppm. Diese Nichtäquivalenz der  $CH_2$ -Protonen in **1** ( $d$ ,  $^2J$  13 Hz) ist dabei auf die für 1,2(X,Y)-disubstituierte Ferrocene typische Asymmetrie und nicht auf die Ausbildung einer Chelatstruktur zurückzuführen [18]. Für diese charakteristisch ist dagegen die Aufspaltung des  $N(CH_3)_2$ -Signals in zwei intensitätsgleiche Singuletts (1,98 bzw. 2,51 ppm) [19]. Der gleiche typische Aufspaltungseffekt ist bei den C-Signalen der  $N(CH_3)_2$ -Gruppierung des  $FcN$ -Liganden im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum von **1** (Tab. 2) zu beobachten, wobei allerdings das zugehörige Signal des quaternären C-Atoms ( $C_5H_3-B$ ) auf Grund seiner sehr schwachen Intensität trotz Erhöhung der Delay-Zeit nicht aufgefunden werden konnte.

In den 1:1 Komplexen **4**–**7** wird die koordinative Fixierung des Amins  $FcNH$  in den  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektren von **4**–**6** bzw. im  $^1H$ -NMR-Spektrum von **7** durch die Tieffeldverschiebung der jeweiligen  $N(CH_3)_2$ -Signale des koordinierten Liganden gegenüber jenen des unkoordinierten "freien" Dimethylaminomethylferrocens ( $FcNH$ ) dokumentiert (Tab. 3), so wie dies auch im Fall des Amin-Komplexes *N,N*-Dimethyl-allylaminoboran [20] beobachtet wurde.

### $^{57}Fe$ -Mößbauer-Messungen

An den Heterobimetallorganika  $FcNBCl_2$  (**1**),  $(FcN)_2AlX$  ( $X = Br$  (**2**),  $I$  (**3**)) sowie an den Donor-Akzeptorkomplexen des Typs  $L \rightarrow BX'_3$  ( $L$  = Dimethylaminomethylferrocen;  $X' = C_6H_5CH_2$  (**4**),  $Cl$  (**5**),  $Br$  (**6**),  $I$  (**7**)) wurden  $^{57}Fe$ -Mößbauer-Messungen bei Meßtemperatu-

**Tab. 2** Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten des  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums von  $(\text{FcN})\text{BCl}_2$  (**1**) [ $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  (ppm),  $J$  (Hz), 25 °C]

| Messung              | $\text{C}_5\text{H}_3$ |       |       | $\text{C}_5\text{H}_5$ | $\text{CH}_2\text{N}$                          | $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ |
|----------------------|------------------------|-------|-------|------------------------|------------------------------------------------|---------------------------|
| $^1\text{H}$ -NMR    | 3,96                   | 4,31  | 4,34  | 4,07                   | 2,74 (d, $^2J = 13$ )<br>3,16 (d, $^2J = 13$ ) | 1,98<br>2,51              |
| $^{13}\text{C}$ -NMR | 66,74                  | 70,72 | 70,91 | 69,83                  | 63,88                                          | 48,75<br>59,49            |

**Tab. 3** Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten der  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale von  $\text{L} \rightarrow \text{BX}_3$  ( $\text{X} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$  (**4**),  $\text{Cl}$  (**5**),  $\text{Br}$  (**6**),  $\text{I}$  (**7**);  $\text{L} = \text{FcNH}$ ) im Vergleich zu Dimethylaminomethylferrocen,  $\text{FcNH}$  [ $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  (ppm), 25 °C]

| Messung                  | $\text{C}_5\text{H}_4$                       | $\text{C}_5\text{H}_5$ | $\text{CH}_2$                                                | $\text{CH}_3$ | $\text{C}_6\text{H}_5$                       |
|--------------------------|----------------------------------------------|------------------------|--------------------------------------------------------------|---------------|----------------------------------------------|
| <b>4<sup>b)</sup></b>    |                                              |                        |                                                              |               |                                              |
| $^1\text{H}$ -NMR        | 3,73<br>3,86 (unter $\text{C}_5\text{H}_5$ ) | 3,86                   | 1,79 ( $\text{CH}_2$ -Benzyl)<br>3,26 ( $\text{CH}_2$ -Fc)   | 2,29          | 7,08; 7,24; 7,34                             |
| $^{13}\text{C}$ -NMR     | 71,51; 71,66                                 | 69,05                  | 32,09 ( $\text{CH}_2$ -Benzyl)<br>57,86 ( $\text{CH}_2$ -Fc) | 44,00         | 123,62; 129,90<br>128 <sup>a)</sup> ; 148,00 |
| <b>5<sup>b)</sup></b>    |                                              |                        |                                                              |               |                                              |
| $^1\text{H}$ -NMR        | 3,84; 4,31                                   | 3,79                   | 3,63                                                         | 2,24          |                                              |
| $^{13}\text{C}$ -NMR     | 69,79; 72,06                                 | 69,33                  | 58,78                                                        | 43,91         |                                              |
| <b>6<sup>c)</sup></b>    |                                              |                        |                                                              |               |                                              |
| $^1\text{H}$ -NMR        | 4,33; 4,56                                   | 4,21                   | 4,28                                                         | 2,84          |                                              |
| $^{13}\text{C}$ -NMR     | 70,23; 72,17                                 | 69,33                  | 60,07                                                        | 45,54         |                                              |
| <b>7<sup>c)</sup></b>    |                                              |                        |                                                              |               |                                              |
| $^1\text{H}$ -NMR        | 4,76; 4,35                                   | 4,23                   | 4,30                                                         | 2,99          |                                              |
| <b>FcNH<sup>b)</sup></b> |                                              |                        |                                                              |               |                                              |
| $^1\text{H}$ -NMR        | 3,95; 4,08                                   | 3,96                   | 3,19                                                         | 2,11          |                                              |
| $^{13}\text{C}$ -NMR     | 68,11; 70,37                                 | 68,79                  | 59,47                                                        | 44,97         |                                              |

<sup>a)</sup> unter  $\text{C}_6\text{D}_6$ ; <sup>b)</sup> in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ; <sup>c)</sup> in  $\text{CDCl}_3$

**Tab. 4**  $^{57}\text{Fe}$ -Mössbauer-Parameter von  $\text{FcN}(\text{BCl}_2)$  (**1**);  $(\text{FcN})_2\text{AlX}$  [ $\text{X} = \text{Br}$  (**2**),  $\text{I}$  (**3**)];  $\text{BX}_3 \cdot \text{L}$  [ $\text{L} = \text{Dimethylaminomethylferrocen}$  ( $\text{FcNH}$ );  $\text{X} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$  (**4**),  $\text{Cl}$  (**5**),  $\text{Br}$  (**6**),  $\text{I}$  (**7**)] bei einer Messtemperatur von 78 K

|    | Dublett D 1 |                                    |                                         |                                    | Dublett D 2                        |                                         |                                    |            | Singulett S                        |                                    |            |  |
|----|-------------|------------------------------------|-----------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------------|------------------------------------|------------|------------------------------------|------------------------------------|------------|--|
|    | UG<br>[%]   | $\delta$<br>[mm· s <sup>-1</sup> ] | $\varepsilon$<br>[mm· s <sup>-1</sup> ] | $\Gamma$<br>[mm· s <sup>-1</sup> ] | $\delta$<br>[mm· s <sup>-1</sup> ] | $\varepsilon$<br>[mm· s <sup>-1</sup> ] | $\Gamma$<br>[mm· s <sup>-1</sup> ] | $I$<br>[%] | $\delta$<br>[mm· s <sup>-1</sup> ] | $\Gamma$<br>[mm· s <sup>-1</sup> ] | $I$<br>[%] |  |
| 1* | 26          | 0,400(7)                           | 2,10(1)                                 | 0,19(3)                            | 0,01(1)                            | 0,48(4)                                 | 0,20(0)                            | 20         | 0,14(7)                            | 0,20(0)                            | 6          |  |
| 2  | 5           | 0,537(2)                           | 2,349(5)                                | 0,35(1)                            | 0,13(9)                            | 0,58(3)                                 | 0,20(0)                            | 2          | 0,13(3)                            | 0,20(0)                            | 3          |  |
| 3  | 8           | 0,513(2)                           | 2,416(5)                                | 0,329(7)                           | -0,15(3)                           | 0,82(9)                                 | 0,25(0)                            | 7          | 0,56(3)                            | 0,17(2)                            | 1          |  |
| 4  | 15          | 0,515(6)                           | 2,36(1)                                 | 0,32(2)                            | 0,16(5)                            | 0,42(8)                                 | 0,38(1)                            | 15         |                                    |                                    |            |  |
| 5  | 10          | 0,496(5)                           | 2,36(4)                                 | 0,27(1)                            | 0,06(9)                            | 0,72(2)                                 | 0,27(0)                            | 4          |                                    |                                    |            |  |
| 6  | 3           | 0,418(3)                           | 2,371(3)                                | 0,329(7)                           | 0,28(2)                            | 0,37(4)                                 | 0,14(6)                            | 3          |                                    |                                    |            |  |
| 7  | 35          | 0,518(7)                           | 2,39(2)                                 | 0,26(2)                            | 0,25(5)                            | 0,42(1)                                 | 0,59(2)                            | 35         |                                    |                                    |            |  |

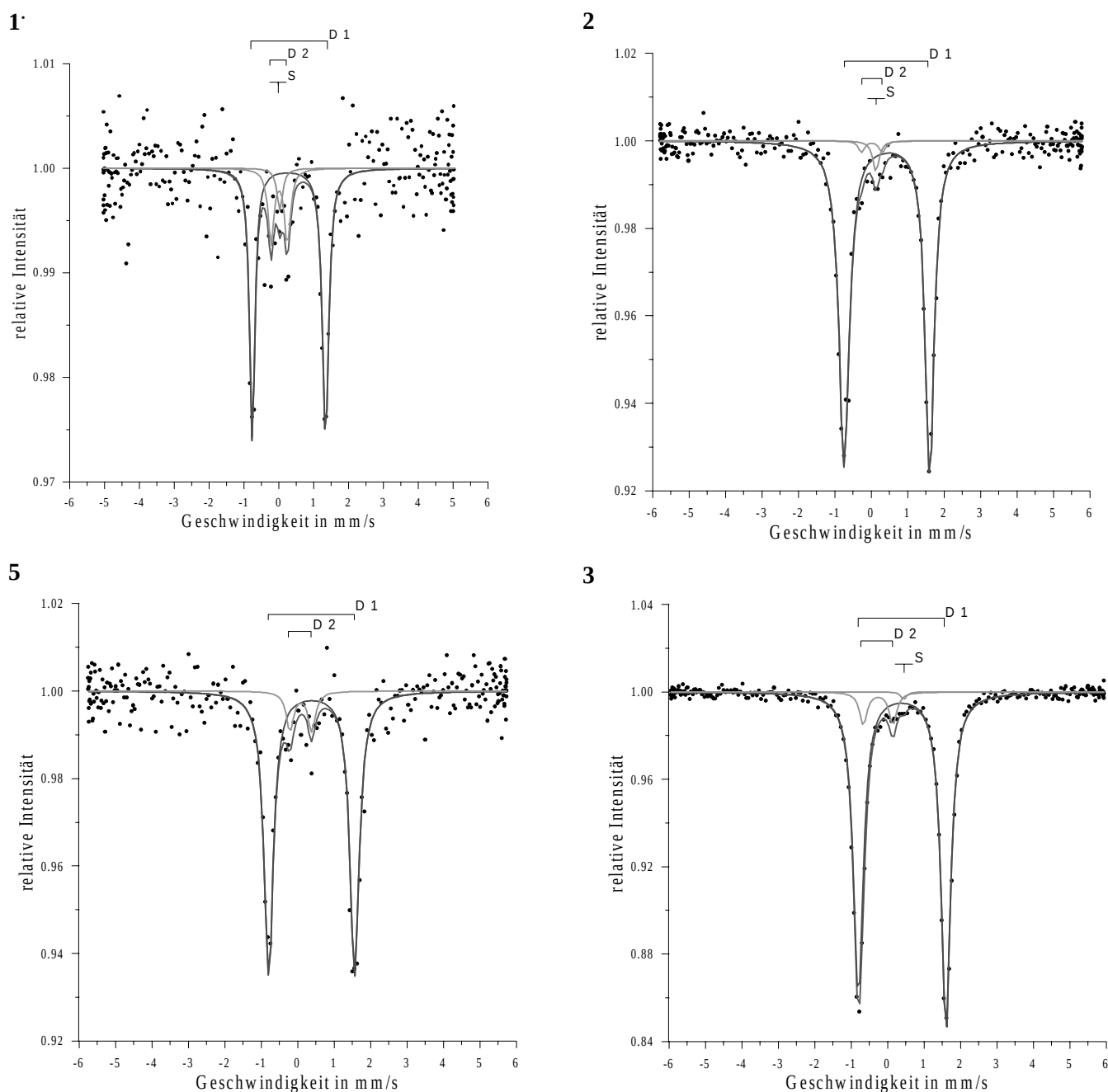
$\delta$  = Isomerieverschiebung (rel. zu  $\alpha$ -Fe);  $\varepsilon$  = Quadrupolaufspaltung;  $\Gamma$  = Linienbreite; UG = Umwandlungs-grad;  $I$  = Intensität; \* 295 K- Messung

ren von 295 K (**1**), bzw. 78 K (**2–7**) ausgeführt, deren Parameter in Tab. 4 ausgewiesen sind.

Für die Spektreninterpretation wurden die bei 295 K (**1**) bzw. 78 K (**2**, **3**, **5**) erhaltenen Spektren (Abb. 5) ausgewählt, da bei Komplex **5** die Kristallstruktur aufgeklärt werden konnte (s. Abb. 4).

Wie Tab. 4 und Abb. 5 verdeutlichen, lassen sich die  $^{57}\text{Fe}$ -Mössbauer-Spektren von **1–3** mit zwei Dubletts und einem Singulett (D1, D2, S) anpassen, während die Spektren von **4–7** optimal mit zwei Dubletts (D1, D2) angefitet werden können.

Dabei entspricht D1 dem  $\text{Fe}^{\text{II}}$  im Ferrocengerüst der  $\text{FcN}$ -Gruppe, während D2 einem anteiligen Ferricinium-Ion ( $\text{Fe}^{\text{III}}$ ) zugeordnet werden kann. Das Singulett (S) ist dagegen typisch für einen partiellen  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ -Zustand. Dieser repräsentiert den zeitlich gemittelten Oxidations-Zustand infolge eines raschen intervalenten Elektronenaustausches ( $K > 10^8 \text{ s}^{-1}$ ), der im Mößbauer-Spektrum nicht aufgelöst werden kann und für solche  $\text{FcN}$ -Gruppen charakteristisch ist, die am jeweiligen Heterometallatom als  $(\text{C}, \text{N}-\eta^2)$ -Chelate gebunden sind [21].



**Abb. 5**  $^{57}\text{Fe}$ -Mössbauer-Spektren von  $(\text{FcN})\text{BCl}_2$  (**1**) bei einer Meßtemperatur von 295 K, bzw.  $(\text{FcN})_2\text{AlX}$  ( $\text{X} = \text{Br}$  (**2**),  $\text{I}$  (**3**));  $\text{BCl}_3 \leftarrow \text{L}$  ( $\text{L} = \text{Dimethylaminomethylferrocen}$  (**5**)) bei einer Meßtemperatur von 78 K.

Eine Folge dieser  $\text{M} \leftarrow \text{N}$ -Wechselwirkung und der damit verbundenen Verringerung der Elektronendichte im FcN-System ist die partielle Bildung  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  im Ferrocengerüst der fixierten FcN-Gruppe und damit die Ausbildung des Dubletts D2 neben D1. Das an den 2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-Rest außerdem über eine  $\text{M}-\text{C}-\sigma$ -Bindung fixierte B- bzw. Al-Atom überträgt nun seinerseits die zunehmende Elektronendichte über den disubstituierten  $\text{C}_5\text{H}_3$ -Ring der Organogruppe FcN auf den  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Anteil des partiellen Ferricinium-Ions

(Rückübertragungseffekt). Damit repräsentiert das beobachtete Singulett (S) einen raschen, temperaturabhängigen intervalenten Elektronentransfer, dessen Geschwindigkeitskonstante innerhalb des "Mössbauer-Fensters" ( $10^{-7}$  s) liegt.

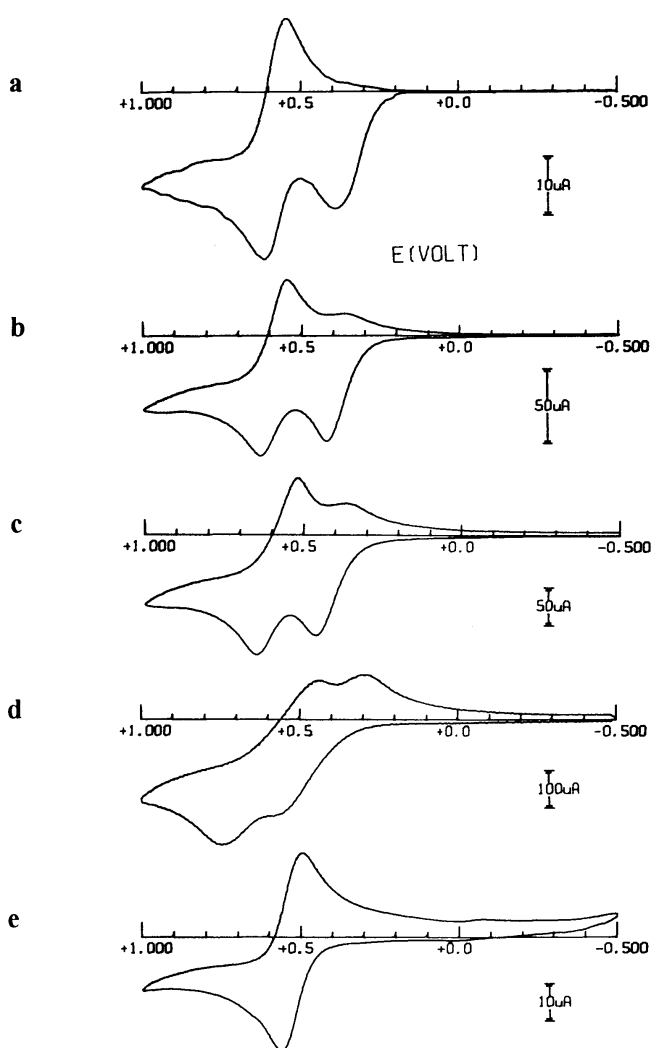
Dagegen ist das Fehlen eines Singuletts (S) und das Auftreten der anteiligen Ferricinium-Komponente (D2) für die Donor-Akzeptor-Komplexe **4–7** typisch. Durch die Akzeptoreigenschaft des Boratoms in **4–7** kann so der anteilige intervalente Elektronentransfer vom N-

Atom des Amins Dimethylaminomethylferrocen unter Bildung des Dubletts D2 erfolgen.

### Cyclovoltammetrie

Cyclovoltammetrische Messungen am Donor-Akzeptor-Komplex  $(C_6H_5CH_2)_3B \leftarrow L$  [ $L$  = Dimethylaminomethylferrocen, (**4**)] belegen die Oxidation von **4** (Abb. 6). Dabei erfolgt neben der Oxidation des Liganden FcNH zum Ferricinium-Kation  $[FcNH]^+$  auch die des monometallischen bororganischen Akzeptor-Moleküles Tribenzylbor.

So ist bei kleiner Scan-Geschwindigkeit (Abb. 6a) ein Ein-Elektronenoxidationsprozess (Peakpotential



**Abb. 6** Cyclovoltammogramm einer Lösung von **4** in  $CH_2Cl_2$  (Leitsalz  $[NBu_4][PF_6]$ ;  $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ ; **4**;  $2,2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ), Pt-Elektrode (Arbeitselektrode); Scan-Geschwindigkeiten: (a)  $0,05 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ ; (b)  $0,50 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ ; (c)  $2,00 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ ; (d)  $10,24 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ ; (e): Cyclovoltammogramm nach vollständiger Oxidation/Reduktion (Scan-Geschwindigkeit:  $0,05 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Bezugsselektrode: Kalomelektrode (gesättigt).

$E_p = +0,39 \text{ V}$ ) zu beobachten, in dessen Verlauf das entstehende, instabile Kationen-System  $4/[4]^+$  bei einem Potentialwert von  $E^{o'} = +0,59 \text{ V}$  (ermittelt aus dem gemessenen Peakpotential) reversibel oxidiert wird. Die Abhängigkeit dieses Prozesses von der Scan-Geschwindigkeit wird mit Abb. 6 (b–d) aufgezeigt. Den vollständigen Redox-Zyklus des Systems  $4/[4]^+$  verdeutlicht dagegen Abb. 6e.

Die Autoren F. V., K. J., N. S., A. F., C. P., danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Förderung der Arbeiten und Herrn Dr. W. Palitzsch (Technische Universität Bergakademie Freiberg, Institut für Anorganische Chemie) für die anaerobe Abfüllung der Mößbauer-Proben. Der Autor P.Z. dankt dem italienischen MUST (Quote 60%) sowie der technischen Assistenz von Frau Montomoli.

### Beschreibung der Versuche

Alle durchgeführten Operationen wurden unter Argon als Schutzgas (Schlenk-Technik) und unter Anwendung luft- und feuchtigkeitsfreier (ketylierter) Lösungsmittel ausgeführt. *Verwendete Geräte:* NMR-Spektrometer Gemini XL-300 (300 MHz) der Fa. Varian; Massenspektrometer AMD 402 der Fa. AMD Intectra (70 eV, Stoßionisation). Mößbauer-Spektrometer der Fa. Wissel ( $\gamma$ -Strahlenquelle:  $^{57}\text{Co}$ -Präparat in Rh-Matrix, Quellstärke 0.9 Gbq; die Geschwindigkeitskalibrierung erfolgte mit  $\alpha$ -Eisen. Alle Spektren wurden unter der Annahme von Lorentz-Profilen angefitet. Fitparameter: Isomerieverschiebung ( $\delta$ ) rel.  $\alpha$ -Fe, Quadrupolaufspaltung ( $\epsilon$ ), Linienbreite ( $I$ ). Die angegebenen Intensitäten ( $I$ ) der Teilspektren entsprechen bei Annahme gleicher Debye-Waller-Faktoren innerhalb einer gemessenen Verbindung den prozentualen Flächenanteilen am Gesamtspektrum [22]).

Die cyclovoltammetrischen Messungen erfolgten mittels der Dreielektrode-Technik (Arbeitselektrode: Pt-Scheibe, Gegenelektrode: Pt-Spirale; gesättigte Kalomelektrode als Bezugsselektrode) an einem Gerät des Typs BAS 100 A mit Zubehör gemäß [23].

[2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-Lithium,  $(FcNH)Li$  [11] und Tribenzylbor  $(C_6H_5CH_2)_3B$  [24] wurden gemäß Literaturangaben präpariert. Als kommerzielle Produkte standen Dimethylaminomethylferrocen der Fa. ABCR;  $BX_3$  ( $X = Br, I$ ) der Fa. Alfa Aesar; eine 1molare Lösung von Bortrichlorid in  $n$ -Hexan der Fa. Sigma-Aldrich; sowie  $AlX_3$  ( $X = Br, I$ ) der Fa. Merck Eurolab GmbH zur Verfügung.

### Darstellung von 2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-Bordichlorid $(FcNH)BCl_2$ (**1**)

Es werden 10,16 mmol (2,53 g)  $(FcNH)Li$  in 100 ml Diethylether suspendiert und bei einer Reaktionstemperatur von  $-10^\circ\text{C}$  unter Rühren 10,2 mmol (10,2 ml) einer 1M Lösung von  $BCl_3$  in  $n$ -Hexan hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wird unter weiterem Rühren innerhalb von 4 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 2 Tage lang gerührt. Danach wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und der verbleibende feste Rückstand mit 50 ml  $n$ -Pen-

tan extrahiert. Nach Abscheidung von löslicherem  $\text{BCl}_3 \cdot \text{FcNH}$  als Nebenprodukt ( $^1\text{H}$ -NMR-Kontrolle) wird der auf der Frittenplatte verbleibende Rückstand mit frischem *n*-Pentan erneut extrahiert, wobei sich nach 2–3 Tagen **1** in Form orangefarbener Kristalle aus dem Pentanextrakt abscheidet. Ausb. 170 mg (5%). *Fp.* 140/150 °C (Zers.). Kristallstruktur s. Tab. 1, Abb. 1. –  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR: s. Tab. 2. – MS (70 eV); *m/z* (%): 323(19)  $[\text{1}]^+$ , 289(6)  $[\text{FcN}(\text{BCl})]^+$ , 242(45)  $[\text{FcN}]^+$ , 199(26)  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{CH}_2]^+$ .  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{NFeBCl}_2$  (323,84) Ber.: C 48,22 H 4,98 N 4,33 Cl 21,90 Fe 17,24 Gef.: C 47,95 H 4,81 N 4,20 Cl 21,26 Fe 16,95.

#### Darstellung der 2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-Aluminium-Derivate $(\text{FcN})_2\text{AlX}$ [ $\text{X} = \text{Br}$ (2), $\text{I}$ (3)]

Es werden bei einer Temperatur von –78 °C jeweils 5 mmol des wasserfreien Aluminiumhalogenids ( $\text{AlBr}_3$ : 1,33 g;  $\text{AlI}_3$ : 2,04 g) in 50 ml Diethylether gelöst und unter Rühren bei dieser Temperatur mit 10,10 mmol (2,46 g) pulverigem  $(\text{FcN})\text{Li}$  versetzt. Innerhalb einer Reaktionszeit von 4 Stunden läßt man unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmen, rührt weitere 12 Stunden lang und filtriert. Die orangegelb gefärbten, klaren Filtrate werden wie folgt aufgearbeitet:

#### Bis[2-(dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-Aluminiumbromid $(\text{FcN})_2\text{AlBr}$ (2)

Im Ölpumpenvakuum wird der Diethylether vollständig entfernt und der verbleibende feste Rückstand mit 50 ml *n*-Pentan bis zum farblosen Ablauf extrahiert. Nach etwa 2 Tagen scheidet sich **2** in Form orangefarbener Kriställchen aus der Pentanlösung ab. Ausb. 1,5 g (51%). *Fp.* 160/170 °C (Zers.). Kristallstruktur s. Tab. 1, Abb. 2.

$\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{Fe}_2\text{AlBr}$  (591,13)

Ber.: C 52,83 H 5,46 N 4,74 Br 13,52 Al 4,56 Fe 18,89

Gef.: C 52,17 H 5,23 N 4,65 Br 13,12 Al 4,18 Fe 18,30.

#### Bis[2-(dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-Aluminiumiodid $(\text{FcN})_2\text{AlI}$ (3)

Das rote Filtrat wird auf etwa 20 ml Restvolumen unter Absaugen des Diethylethers im Ölpumpenvakuum konzentriert und bei einer Temperatur von –50 °C etwa 2 Wochen lang aufbewahrt, wobei sich **3** in Form orangefarbener Kristalle abscheidet. Ausb. 0,5 g (16%). *Fp.* 170/180 °C (Zers.). Kristallstruktur s. Tab. 1, Abb. 3.

$\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{Fe}_2\text{AlI}$  (638,13)

Ber.: C 48,94 H 5,05 N 4,39 I 19,89 Al 4,23 Fe 17,50

Gef.: C 48,65 H 4,83 N 4,20 I 19,50 Al 3,90 Fe 17,81.

**Darstellung der Donor-Akzeptor-Komplexe  $\text{L} \rightarrow \text{BX}'_3$  [ $\text{L} = \text{Dimethylaminomethylferrocen}$  ( $\text{FcNH}$ );  $\text{X}' = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$  (4),  $\text{Cl}$  (5),  $\text{Br}$  (6),  $\text{I}$  (7)]**

**Tribenzylbor-Dimethylaminomethylferrocen (4):** 7,04 mmol (2,0 g) Tribenzylbor ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ )<sub>3</sub>B werden in 150 ml Diethylether gelöst. Unter Rühren wird eine Lösung von 21 mmol (5,10 g) Dimethylaminomethylferrocen ( $\text{FcNH}$ ) in 30 ml Diethylether zugegeben. Danach rührt man 12 Stunden und erhitzt 8 Stunden unter schwachem Rückfluß. Anschließend läßt man Abkühlen, entfernt das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum bis zur Trockene und versetzt erneut mit 40 ml *n*-Pentan. Unter Rühren scheidet sich nach 2 Tagen Komplex **4** in Form hellgelber Kristalle ab. Ausb. 1,68 g (45%). *Fp.*

127 °C. –  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR: s. Tab. 3. – MS (70 eV), *m/z* (%): 527(12)  $[\text{4}]^+$ , 284(2)  $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{B}]^+$ , 243(70)  $[\text{FcNH}]^+$ , 199(50)  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{CH}_2]^+$ , 193(90)  $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{B}]^+$ , 165(41)  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}]^+$ , 121(30)  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}]^+$ , 91(20)  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2]^+$ .  $\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{NFeB}$  Ber.: C 77,41 H 7,26 N 2,66 Fe 10,59 (527,34) Gef.: C 76,75 H 7,45 N 2,60 Fe 10,20.

#### Bor(III)-halogenid-Dimethylaminomethylferrocene 5–7

Es werden 5,0 mmol des jeweiligen Bortrihalogenides  $\text{BX}'_3$  [ $\text{X}' = \text{Cl}$  (0,59 g),  $\text{Br}$  (1,25 g),  $\text{I}$  (1,95 g)] in 50 ml *n*-Pentan unter Rühren gelöst und bei Raumtemperatur mit Lösungen von je 15 mmol (3,65 g) Dimethylaminomethylferrocen ( $\text{FcNH}$ ) in 50 ml des gleichen Lösungsmittels unter Rühren versetzt. Anschließend rührt man weitere 8 Stunden lang, filtriert und extrahiert den verbleibenden mikrokristallinen Rückstand mit dem gleichen Pentan als Extraktionsmittel bis zum farblosen Ablauf. Während unumgesetztes Amin in der Extraktionslösung verbleibt, scheiden sich 5–7 mikrokristallin aus derselben ab.

#### Bor(III)-chlorid-Dimethylaminomethylferrocen (5)

orangegelbe Kristalle; Ausb. 0,96 g (53%). *Fp.* 160 °C (Zers.). Kristallstruktur s. Tab. 1, Abb. 4. –  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR s. Tab. 3. – MS (70 eV), *m/z* (%): 360(2)  $[\text{5}]^+$ , 243(100)  $[\text{FcNH}]^+$ , 199(30)  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{CH}_2]^+$ , 186(8)  $[\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Fe}]^+$ , 121(25)  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}]^+$ .  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NFeBCl}_3$  (360,30)

Ber.: C 43,34 H 4,76 N 3,89 Cl 29,52 Fe 15,50

Gef.: C 43,25 H 4,82 N 3,79 Cl 29,68 Fe 15,10.

#### Bor(III)-bromid-Dimethylaminomethylferrocen (6)

orangerotes Pulver, Ausb. 1,96 g (79,67%). *Fp.* 150/155 °C (Zers.). –  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR s. Tab. 3. – MS (70 eV), *m/z* (%): 250(22)  $[\text{BBr}_3]^+$ , 243(100)  $[\text{FcNH}]^+$ , 199(50)  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{CH}_2]^+$ , 186(70)  $[\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Fe}]^+$ , 121(20)  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}]^+$ .  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NFeBBr}_3$  (493,65)

Ber.: C 31,63 H 3,47 N 2,84 Br 48,56 Fe 11,31

Gef.: C 30,93 H 3,40 N 2,59 Br 48,09 Fe 11,50.

#### Bor(III)-iodid-Dimethylaminomethylferrocen (7)

rotorangefarbenes Pulver, Ausb. 5,50 g (78,61%). *Fp.* 155/160 °C (Zers.). –  $^1\text{H}$ -NMR s. Tab. 3. – MS (70 eV), *m/z* (%): 392(6)  $[\text{BI}_3]^+$ , 265(10)  $[\text{BI}_2]^+$ , 243(90)  $[\text{FcNH}]^+$ , 199(75)  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{CH}_2]^+$ , 128(35)  $[\text{HI}]^+$ , 121(30)  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}]^+$ .  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NFeBI}_3$  (634,65)

Ber.: C 24,60 H 2,70 N 2,21 I 59,99 Fe 8,80

Gef.: C 24,15 H 2,35 N 2,15 I 58,98 Fe 8,25.

#### Einkristall-Röntgenstrukturanalysen der Verbindungen $(\text{FcN})\text{BCl}_2$ (1), $(\text{FcN})_2\text{AlX}$ ( $\text{X} = \text{Br}$ (2), (3)); $\text{BCl}_3 \leftarrow \text{L}$ (5); $\text{L} = \text{Dimethylaminomethylferrocen}$

Kristalldaten sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

**Datensammlung und -reduktion:** Kristalle wurden in Inertöl auf Glasfäden montiert und in den Kaltgasstrom des Diffraktometers gebracht (Bruker AXS Smart CCD System mit LT-2 Tieftemperaturzusatz). Es wurde mit monochromatisierter  $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung gemessen (Volle Hemisphäre im reziproken Raum,  $\omega$ -scans, 3 Frame sets, 0,3°). Eine Absorptionskorrektur wurde mit der multi scan Methode (SADABS) vorgenommen. **Strukturlösung und -verfeinerung:** Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst und anisotrop auf



$F^2$  verfeinert (Programm SHELXL-97, G.M. Sheldrick, Universität Göttingen [25]). Wasserstoffatome wurden mit einem Riding-Modell bzw. mit starren Methylgruppen berücksichtigt.

Vollständige Einzelheiten der Strukturbestimmungen (außer Strukturfaktoren) wurden beim Cambridge Crystallographic Data Centre unter den Nummern CCDC 139967 (1), 139968 (2), 139969 (3) und 139970 (5) deponiert. Exemplare können kostenlos angefordert werden vom Director, CCDC, 12 Union Rd., GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int.+ 1223/336033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

## Literatur

- [1] K. Jacob, F. T. Edelmann, J. prakt. Chem. **1998**, 340, 393
- [2] R. Taube, H. Dreves, D. Steinborn, Z. Chem. **1978**, 18, 425
- [3] K.-H. Thiele, Pure Appl. Chem. **1972**, 30, 575
- [4] K.-H. Thiele, S. Wagner, J. Organomet. Chem. **1969**, 20, P 25
- [5] K. Jacob, E. Pietzner, S. Vastag, K.-H. Thiele, Z. anorg. allg. Chem. **1977**, 432, 187
- [6] T. Ikariya, A. Yamamoto, J. Organomet. Chem. **1976**, 116, 239
- [7] T. Ikariya, A. Yamamoto, Chem. Phys. Lett. **1976**, 85
- [8] G. Marr, R. E. Moore, B. W. Rockett, J. Chem. Soc.(C) **1968**, 24
- [9] E. Hecht, Z. anorg. allg. Chem. **2000**, 626, 759
- [10] V. Dimitrov, K.-H. Thiele, Z. anorg. allg. Chem. **1982**, 494, 144
- [11] M. D. Rausch, G. A. Moser, C. F. Maede, J. Organomet. Chem. **1973**, 51, 1
- [12] I. Pavlik, M. Pavlista, K. Jacob, C. Pietzsch, T. Lebl, J. Vinklerek, Collect. Czech. Chem. Commun. **2000**, 65, 23
- [13] P. M. Kuznesov, R. L. Kuczkowski, Inorg. Chem. **1978**, 17, 2308
- [14] C. Spencer, W. N. Lipscomb, J. Chem. Phys. **1958**, 28, 355
- [15] U. Dümichen, K.-H. Thiele, Th. Gelbrich, J. Sieler, J. Organomet. Chem. **1995**, 495, 71
- [16] S. Nlate, E. Herdtweck, J. Blümel, R. A. Fischer, J. Organomet. Chem. **1997**, 545, 543
- [17] Th. Gelbrich, U. Dümichen, J. Sieler, Acta Crystallogr. **1999**, Section C 55, 1797
- [18] J. Azizian, R.M.G. Roberts, J. Silver, J. Organomet. Chem. **1986**, 303, 397
- [19] K. Jacob, J. Scholz, K. Merzweiler, C. Pietzsch, J. Organomet. Chem. **1997**, 527, 109
- [20] K.-H. Thiele, R. Kurzhals, U. Dümichen, Z. anorg. allg. Chem. **1995**, 621, 97
- [21] C. Pietzsch, A. Kirsten, K. Jacob, F. T. Edelmann, Z. Phys. Chem. **1998**, 205, 271
- [22] K. Goldanskii, R. Herber (Eds.): Chemical Application of Mößbauer Spectroscopy, Academic Press New York, N.Y., 1968, p.29
- [23] A. Togni, M. Hobi, G. Rihs, G. Rist, A. Albinati, P. Zanello, D. Zech, H. Keller, Organometallics **1994**, 13, 1224
- [24] R. Köster, G. Bruno, Liebigs Ann. Chem. **1960**, 629, 89
- [25] G. M. Sheldrick, SHELXL-97. A program for crystal structure refinement, Universität Göttingen 1997

Korrespondenzanschrift:  
Prof. Dr. Klaus Jacob  
Fachbereich Chemie  
Institut für Anorganische Chemie  
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg  
Standort Merseburg  
Geusaer Straße  
D-06217 Merseburg  
Fax: Internat. code (0) 3461 46 2002  
e-Mail: jacob@chemie.uni-halle.de