

Sofern die Effizienz des Katalysators nicht drastisch gesteigert werden kann, wird der derzeitige Preis von Palladium die Anwendung dieser Methoden in kommerziellen Produktionsprozessen verhindern. Ihre allgemeine Anwendbarkeit und einfache Durchführbarkeit werden sie dennoch zu einem idealen Werkzeug für die Entdeckung und Optimierung von Leitstrukturen in der pharmazeutischen oder agrochemischen Industrie machen. Da die erforderlichen Substrate (Acetate und ihre Homologen, Iminoacetate, Arylhalogenide und Arylboronate) entweder kommerziell erhältlich oder einfach herzustellen sind, sollten diese neuen Synthesemethoden breite Anwendung in Screening-Prozessen in der Kombinatorischen Chemie finden.

- [1] S. Lee, N. A. Beare, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8410–8411.
- [2] W. A. Moradi, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7996–8002.
- [3] L. J. Gooßen, *Chem. Commun.* **2001**, 669–670.
- [4] NSAID = Non steroidal anti-inflammatory drug. Diese Verbindungen inhibieren die Cylooxygenase und beeinflussen somit die Prostaglandin-Synthese.
- [5] Zum Beispiel durch Willgerodt-Reaktion mit dem entsprechenden Acetophenon.
- [6] Zum Beispiel durch Strecker-Synthese aus dem entsprechenden Benzaldehyd.
- [7] Für ein Beispiel und weiterführende Literatur siehe: F. Agnelli, G. A. Sulikowski, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 8807–8810.
- [8] Die Koordination des Pd-Enolates erfolgt wahrscheinlich eher über das Kohlenstoffatom und nicht über das Sauerstoffatom. Für Untersuchungen unter Beteiligung analoger Intermediate und für weiter-

führende Literatur siehe: D. A. Culkin, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5816–5817.

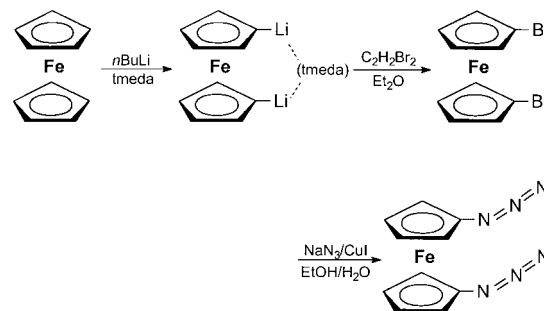
- [9] Zu beachten ist, dass die verwendete Base kein β -Wasserstoffatom tragen darf (wegen der Möglichkeit der unerwünschten Pd^{II} -Reduktion durch β -H-Transfer). *tert*-Butylalkoholat-Basen haben sich als zu träge herausgestellt, wohingegen Hexamethyldisilazid sich als nützlich erwiesen hat.
- [10] Es ist nicht offensichtlich, worauf dies zurückzuführen ist, auch wenn der kovalente Charakter der M-O-Bindung (M = Na, Li) diskutiert wird. Es ist vielleicht etwas überraschend, wenn man das geringere Ausmaß an Diarylierung beim Wechsel von NaHMDS zu LiHMDS bedenkt, doch kann Ethylphenylacetat bei 80°C unter den im Wesentlichen gleichen Bedingungen in guter Ausbeute (bezogen auf das Arylierungsmittel) α -aryliert werden.
- [11] Hartwig et al. haben bei der Verwendung von sterisch sehr anspruchsvollen Substraten beobachtet, dass *t*Bu₃P geeigneter ist als der Carben-Ligand.
- [12] Mit sterisch anspruchsvollen Propionaten (solche mit Verzweigung an der α - oder β -Position) oder Glycinaten wurde der Ethyl- oder Methylester gegenüber dem *tert*-Butylester bevorzugt.
- [13] Wegen der höheren C-H-Acidität von Ketimin- und Aldiminderivaten von Glycinaten kann hier die schwächere Base K₃PO₄ verwendet werden.
- [14] Homologe (die zur Bildung eines quartären Zentrums führen) konnten mit dieser Methode bisher noch nicht erfolgreich hergestellt werden.
- [15] M. Moreno-Mañas, M. Pérez, R. Pleixats, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 2346–2351.
- [16] Siehe: M. Murata, T. Oyama, S. Watanabe, Y. Masuda, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 164–168, zit. Lit.
- [17] L. J. Gooßen, persönliche Mitteilung.
- [18] M. R. Netherton, C. Dai, K. Neuschütz, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10099–10100.

1,1'-Ferrocendi(amido)-Chelatliganden in Titan- und Zirkoniumkomplexen

Max Herberhold*

Obwohl seit über vier Jahrzehnten bekannt,^[1, 2] ist der Sandwichkomplex $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NH}_2)_2]$ **1** ($[\text{fc}(\text{NH}_2)_2]$; fc = Ferrocen-1,1'-diyl),^[2, 3] bisher kaum als Baustein in Polymeren oder als Chelatligand in Übergangsmetallkomplexen verwendet worden. Vor kurzem konnte jedoch eine verbesserte Synthese über 1,1'-Diazidoferrocen ($[\text{fc}(\text{N}_3)_2]$; Schema 1) ausgearbeitet und die Molekülstruktur von **1** bestimmt werden.^[3]

Laut Kristallstrukturanalyse von **1** liegen im festen Zustand zwei ekliptische Rotamere nebeneinander vor: das 1,1'- und das 1,2'-Isomer.^[3] **1** lässt sich protonieren oder (am Eisenzentrum) zu dem grünen paramagnetischen Kation **1a** ($\mu_{\text{eff}} = 2.1 \mu_{\text{B}}$) oxidieren (Schema 2), von dem Salze des Typs $[\text{fc}(\text{NH}_2)_2]^+ \text{A}^-$ ($\text{A}^- = \text{PF}_6^-$, OTf^- oder TCNE^- ($\text{TCNE} = \text{Tetracyanethylen}$)) erhalten wurden.^[3]



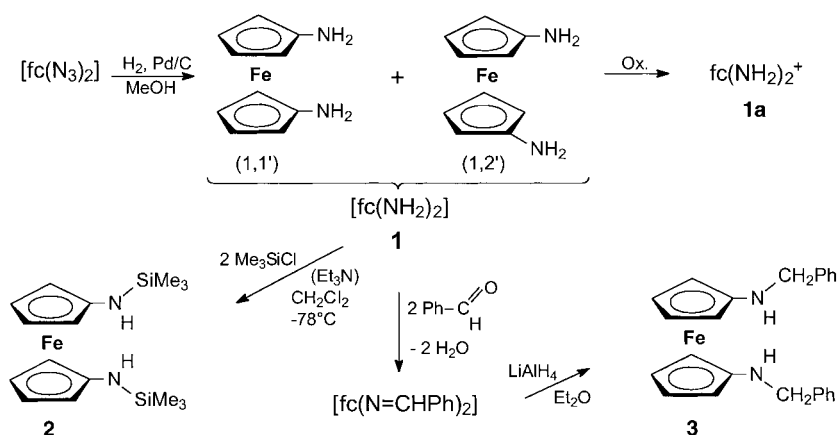
Schema 1. Synthese von 1,1'-Diazidoferrocen; tmeda = Tetramethylethylendiamin.

Ausgehend von dem primären Diamin **1** kann durch Silylierung $[\text{fc}(\text{NH-SiMe}_3)_2]$ **2** hergestellt werden;^[5] bei der Kondensation mit Benzaldehyd und nachfolgender Hydrierung entsteht $[\text{fc}(\text{NH-CH}_2\text{Ph})_2]$ **3**.^[6]

Titan- und Zirkoniumkomplexe

In Hinblick auf die Entwicklung neuer Katalysatoren für die Olefinpolymerisation sind in den letzten Jahren anstelle

[*] Prof. Dr. M. Herberhold
Laboratorium für Anorganische Chemie
Universität Bayreuth
Universitätsstraße 30, 95440 Bayreuth (Deutschland)
Fax: (+49) 921-55-2540
E-mail: max.herberhold@uni-bayreuth.de

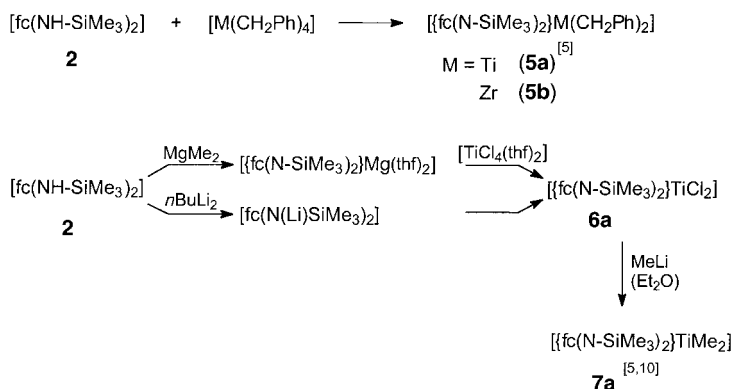
Schema 2. Bildung und Reaktionsweisen von **1**.

der hochreaktiven Bis(cyclopentadienyl)-Komplexe des Titans und des Zirkoniums („Metallocen-Katalysatoren“) zunehmend Komplexe dieser elektronenarmen Metalle mit Di(amido)-Chelatliganden untersucht worden.^[5–8] Als 1,1'-Ferrocendi(amido)-Liganden wurden die zweifach deprotonierten Derivate der sekundären Diamine **2–4** (Schema 2, 5) eingesetzt.

Amino-funktionalisierte 1,1'-Ferrocendi(amido)-Sandwichverbindungen weisen als Chelatliganden zwei besondere Vorteile auf:

- 1) Aufgrund der Beweglichkeit der beiden Cyclopentadienylringe um die durch die Ringmitten und das Eisenzentrum verlaufende Achse kann sich der zweizählige 1,1'-Ferrocendi(amido)-Ligand den sterischen Gegebenheiten in der Koordinationssphäre des Metallzentrums gut anpassen (ähnlich wie von $[Fe(C_5H_4PPh_2)_2]$ bekannt).^[4a]
- 2) Wegen der relativ hohen Ladungsdichte im elektronenreichen Ferrocen-Sandwichkomplex kann das Eisenzentrum leicht oxidiert werden – auch cyclovoltammetrisch gesteuert.^[3, 7]

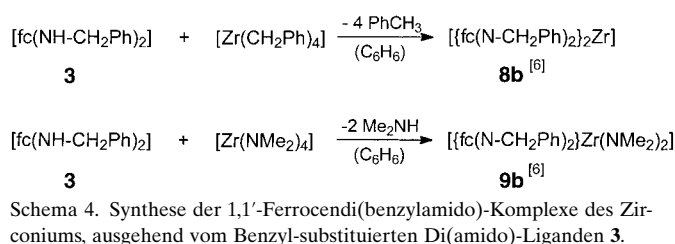
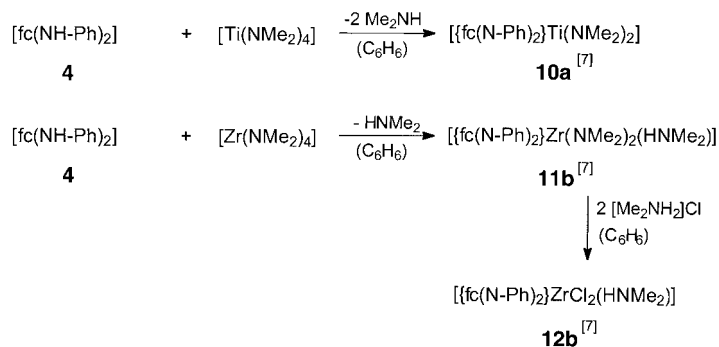
Die 1,1'-Ferrocendi(amido)-Komplexe entstehen entweder durch Aminolyse von Tetrabenzyltitan und -zirkonium oder über metallierte Zwischenstufen von N-substituiertem $[fc(NH_2)_2]$ (Schema 3). Anstelle der Tetrabenzylkomplexe $[M(CH_2Ph)_4]$ ($M = Ti, Zr$) können die Tetrakis(dimethylamino)-Komplexe $[M(NMe_2)_4]$ ($M = Ti, Zr$) mit **3** und **4** zu den



Schema 3. Reaktionswege zu 1,1'-Ferrocendi(trimethylsilylamido)-Komplexen des Titans und Zirkoniums.

entsprechenden Di(amido)-Komplexen umgesetzt werden (Schema 4, 5). In den 1,1'-Ferrocendi(phenylamido)zirkonium-Komplexen wirkt das Zr-Zentrum als Lewis-Säure, das bereitwillig Dimethylamin anlagert.^[7]

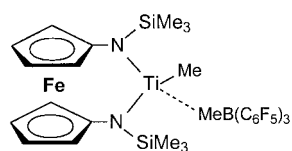
Die Titan- und Zirkoniumkomplexe **5–12** können als 1,3-Diaza-2-metalla[3]ferrocenophane^[4c] aufgefasst werden. Laut Kristallstrukturanalysen (für **5b**, **6a**, **7a**^[5] und **11b**, **12b**^[7]) sind die beiden Cyclopentadienylringe immer nahezu ekliptisch angeordnet; die Cyclopentadienylringe sind an der Di(amido)-Metall-Brücke etwas auseinandergebogen. Der Diederwinkel α zwischen den Ringebenen liegt im Bereich 4–12°. In allen Komplexen **5–12** sind die Amido-Stickstoffatome trigonal-planar koordiniert

Schema 4. Synthese der 1,1'-Ferrocendi(benzylamido)-Komplexe des Zirkoniums, ausgehend vom Benzyl-substituierten Di(amido)-Liganden **3**.Schema 5. Synthese der 1,1'-Ferrocendi(phenylamido)-Komplexe des Titans und Zirkoniums, ausgehend vom Phenyl-substituierten Di(amido)-Liganden **4**.

(sp^2 -Hybridisierung). Anhand der Abstände zwischen dem Eisen- und Zirkoniumzentrum (333.9 pm in **11b**, 331.0 pm in **12b**) kann eine direkte Metall-Metall-Wechselwirkung ausgeschlossen werden.

Komplexe mit Heterodimetall-Wechselwirkungen

Bei der Olefinpolymerisation nach Ziegler-Natta muss der Katalysator durch Erzeugung einer Koordinationslücke am Titan- oder Zirkoniumzentrum aktiviert werden.^[9] Wie Shafir und Arnold kürzlich zeigen konnten,^[10] lässt sich eine solche Lücke durch die Reaktion von **7a** mit der starken Lewis-Säure $B(C_6F_5)_3$ erhalten. Im entstehenden Komplex **13a** ist eine der beiden Methylgruppen unter Bildung des pseudotetraedrischen Anions $[MeB(C_6F_5)_3]^-$ zum Boratom hin verschoben worden; der Abstand vom Titanzentrum zu dieser Methylgruppe (Ti-C 229.7(4) pm) ist deutlich größer als

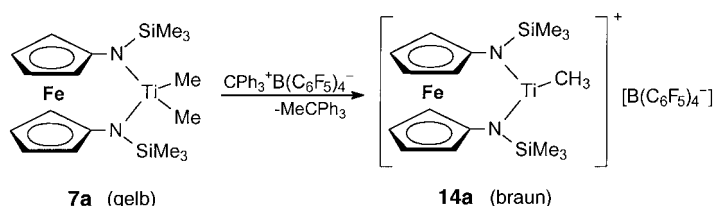
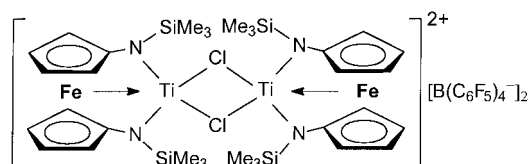
**13a** (dunkelrot)^[10]

Fe ... Ti 307 pm
 \angle N-Ti-N 145.2(2)°
 α 7.64°

der zum verbliebenen terminalen Methylgruppen (208.1(5) pm). Man beobachtet außerdem eine Verkleinerung des Fe-Ti-Abstands in **13a** auf 307 pm.

Ähnlich wie mit B(C₆F₅)₃ kann auch mit [CPh₃]-[B(C₆F₅)₄] ein Methylgruppen aus **7a** abgespalten werden;^[10] das entstehende Komplex-

kation wird durch den 1,1'-Ferrocendi(amido)-Chelatliganden stabilisiert (Schema 6). Das am Titanzentrum koordinativ

**7a** (gelb)**14a** (braun)**15a** (purpurfarben)^[10]

Fe-Ti 249 pm
 α 12.87°

Schema 6. Bildung des Komplexes **15a** mit dativer Fe→Ti-Bindung.

ungesättigte Kation in **14a** aktiviert Dichlormethan unter Bildung des Chloro-verbrückten Dimers **15a**. Der kleine Fe-Ti-Abstand in **15a** kann der Bildung einer dativen Fe→Ti-Bindung zugeschrieben werden. In **15a** ist die Sandwich-Struktur stärker verzerrt als in **7a** oder **13a**; die Amido-Stickstoffatome sind nun trigonal-pyramidal koordiniert (sp³), und das Titanzentrum liegt nicht mehr in der FeN₂-Ebene.

Trotz seiner Lewis-Acidität kann das Eisenatom nur schwer aus dem Ferrocenkomplex „herausgezogen“ werden und über eine dative Bindung mit einem benachbarten Metallzentrum

wechselwirken.^[4c, 10, 11] Als Voraussetzung für eine Fe→M-Heterodimetall-Wechselwirkung gilt, dass M ein Lewis-acides, elektronenarmes Metallzentrum mit einer vakanten Koordinationsstelle ist. Einige [3]Ferrocenophane wie [[fcS₂]M(PPh₃)] (M = Pd (**16**),^[12] Pt (**17**)^[13]) und entsprechende Komplexkationen^[11] wie **18** und **19** erfüllen diese Bedingungen. Der bei diesen Komplexen beobachtete relativ kleine Fe-M-Abstand (< 300 pm) und die Verzerrung der Sandwich-Struktur werden als Hinweise auf eine direkte Fe-M-Wechselwirkung gewertet. In **15a** liegt die bisher kürzeste Fe-M-Bindungslänge (249 pm) in einer Ferrocen-haltigen Heterodimetallverbindung vor; offensichtlich führt die Stabilisierung kationischer Titanzentren durch einen 1,1'-Ferrocendi(amido)-Liganden zur Bildung einer dativen Fe→Ti-Bindung.

- [1] G. R. Knox, *Proc. Chem. Soc. London* **1959**, 56–57; G. R. Knox, P. L. Pauson, *J. Chem. Soc.* **1961**, 4615–4618.
- [2] A. N. Nesmeyanov, V. N. Drozd, V. A. Sazonova, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **1963**, 150, 321–324; A. N. Nesmeyanov, V. N. Drozd, V. A. Sazonova, *Dokl. Chem. Proc. Acad. Sci. USSR* **1963**, 148–153; A. N. Nesmeyanov, V. N. Drozd, V. A. Sazonova, *Dokl. Chem. Proc. Acad. Sci. USSR* **1963**, 416–419 [*Chem. Abstr.* **1963**, 59, 5196a].
- [3] A. Shafir, M. P. Power, G. D. Whitener, J. Arnold, *Organometallics* **2000**, 19, 3978–3982.
- [4] Eine Übersicht über das Gebiet der Ferrocene findet sich in: a) *Ferrocenes* (Hrsg.: A. Togni, T. Hayashi), VCH, Weinheim, **1995**; b) K.-S. Gan, T. S. A. Hor in *Ferrocenes, Homogeneous Catalysis, Organic Synthesis, Materials Science* (Hrsg.: A. Togni, T. Hayashi), VCH, Weinheim, **1995**, Chap. 1, S. 3–104; c) M. Herberhold in *Ferrocenes, Homogeneous Catalysis, Organic Synthesis, Materials Science* (Hrsg.: A. Togni, T. Hayashi), VCH, Weinheim, **1995**, Chap. 5, S. 219–278.
- [5] A. Shafir, M. P. Power, G. D. Whitener, J. Arnold, *Organometallics* **2001**, 20, 1365–1369.
- [6] V. C. Gibson, N. J. Long, E. L. Marshall, P. J. Oxford, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 1162–1164.
- [7] U. Siemeling, O. Kuhnert, B. Neumann, A. Stammler, H.-G. Stammler, B. Bildstein, M. Malaun, P. Zanello, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 913–916.
- [8] R. Kempe, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 478–504; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 468–493.
- [9] E. Y.-X. Che, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1391–1434.
- [10] A. Shafir, J. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9212–9213.
- [11] M. Sato, K. Suzuki, H. Asano, M. Sekino, Y. Kawata, Y. Habata, S. Akabori, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 470, 263–269.
- [12] D. Seyferth, B. W. Hames, T. G. Rucker, M. Cowie, R. S. Dickson, *Organometallics* **1983**, 2, 472–474; M. Cowie, R. S. Dickson, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 326, 269–270.
- [13] S. Akabori, T. Kumagai, T. Shirahige, S. Sato, K. Kawazoe, C. Tamura, M. Sato, *Organometallics* **1987**, 6, 526–531.