

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 steroidial anti-inflammatory drug. Diese Verbindungen inhibieren die Cyclooxygenase 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 weiterführende 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 Hexamethydisilazid 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 die 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. Neuschutz, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10099–10100.

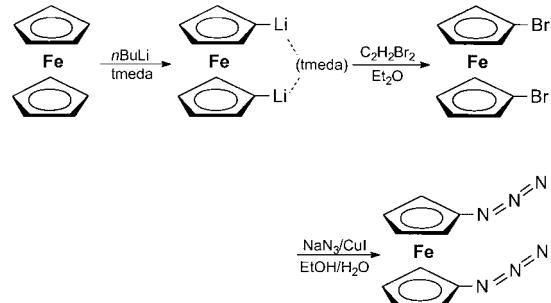
führende Literatur siehe: D. A. Culkin, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5816–5817.

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

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 ($[\text{fc}(\text{N}_3)_2]$;^[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⁻ (TCNE = Tetracyanethylen)) erhalten wurden.^[3]



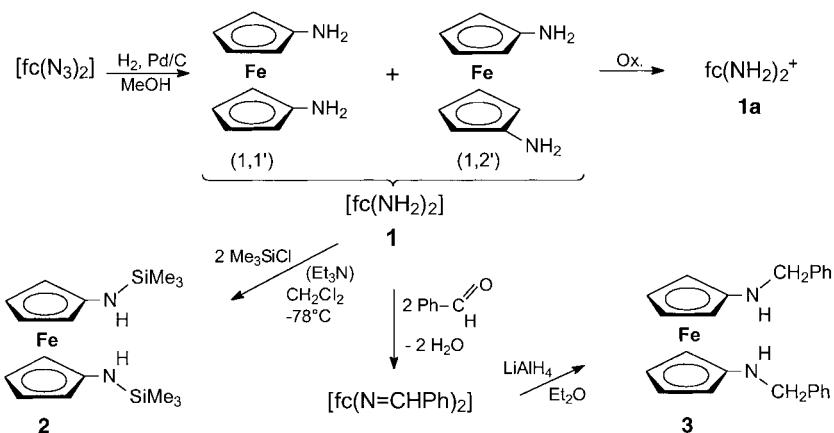
Schema 1. Synthese von 1,1'-Diazidoferrocen; tmada = Tetramethylethylenediamin.

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 Zirconiumkomplexe

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

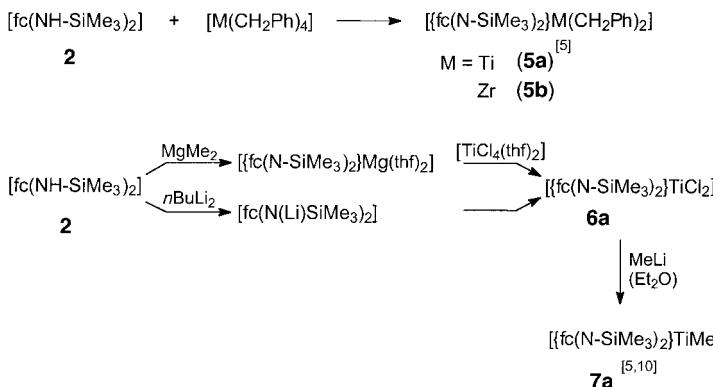
Schema 2. Bildung und Reaktionsweisen von **1**.

der hochreaktiven Bis(cyclopentadienyl)-Komplexe des Titans und des Zirconiums („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 zweizähnige 1,1'-Ferrocendi(amido)-Ligand den sterischen Gegebenheiten in der Koordinationssphäre des Metallzentrums gut anpassen (ähnlich wie von $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)_2]$ bekannt).^[4a]
- 2) Wegen der relativ hohen Ladungsdichte im elektronenreichen Ferrocen-Sandwichkomplex kann das Eisenzentrum leicht oxidiert werden – auch cyclovoltammetrisch gesteuert.^[3, 7]

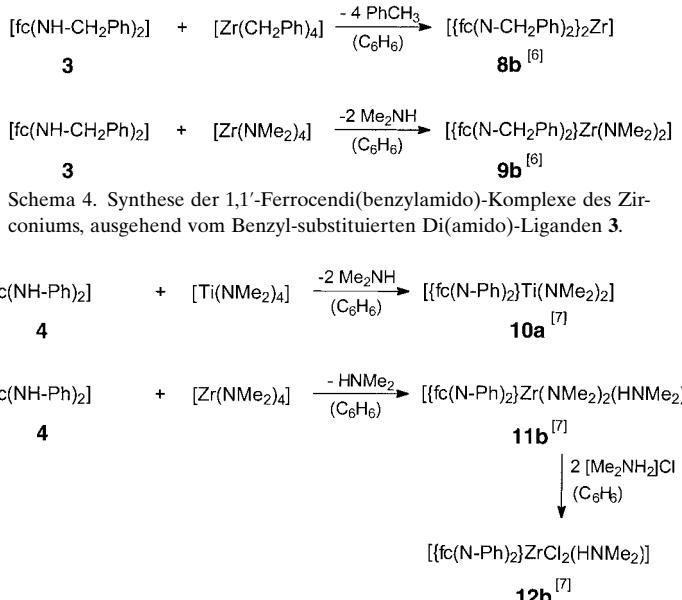
Die 1,1'-Ferrocendi(amido)-Komplexe entstehen entweder durch Aminolyse von Tetrabenzyltitantitan und -zirconium oder über metallierte Zwischenstufen von N-substituiertem $[\text{fc}(\text{NH}_2)_2]$ (Schema 3). Anstelle der Tetrabenzylkomplexe $[\text{M}(\text{CH}_2\text{Ph})_4]$ ($\text{M} = \text{Ti, Zr}$) können die Tetrakis(dimethylamino)-Komplexe $[\text{M}(\text{NMe}_2)_4]$ ($\text{M} = \text{Ti, Zr}$) mit **3** und **4** zu den



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

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

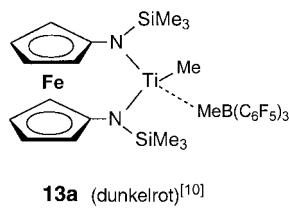
Die Titan- und Zirconiumkomplexe **5-12** können als 1,3-Diaza-2-metalla[3]ferrocenophane^[4c] aufgefasst werden. Laut Kristallstrukturanalysen (für **5b**, **6a**, **7a**^[5] und **11b**, **12b**^[7]) sind die beiden Cyclopentadienylringe immer nahezu ekliptisch angeordnet; die Cyclopentadienylringebenen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

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

(sp^2 -Hybridisierung). Anhand der Abstände zwischen dem Eisen- und Zirconiumzentrum (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 Zirconiumzentrum 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 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ erhalten. Im entstehenden Komplex **13a** ist eine der beiden Methylgruppen unter Bildung des pseudotetraedrischen Anions $[\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ zum Boratom hin verschoben worden; der Abstand vom Titanzentrum zu dieser Methylgruppe (Ti-C 229.7(4) pm) ist deutlich größer als



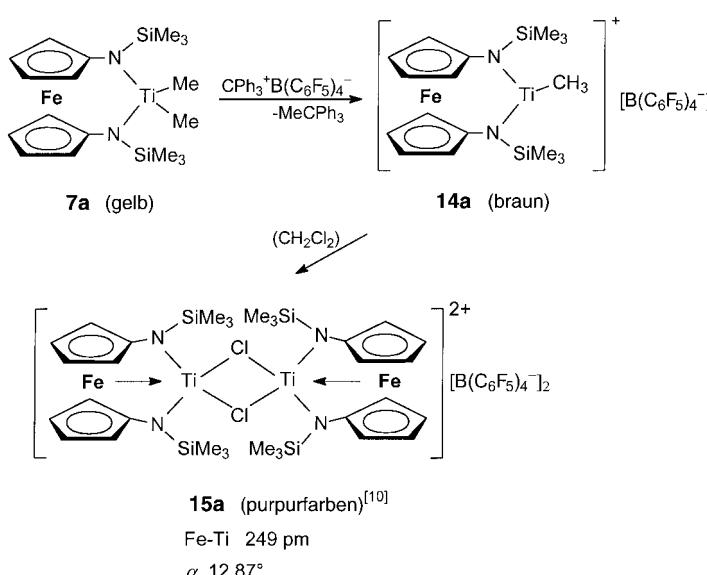
Fe ... Ti 307 pm
 χ N-Ti-N 145.2(2) $^\circ$
 α 7.64 $^\circ$

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

Ähnlich wie mit $B(C_6F_5)_3$ kann auch mit $[CPh_3]^-$ $[B(C_6F_5)_4^-]$ ein Methylligand aus **7a** abgespalten werden;^[10] das entstehende Komplex-

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

wechselwirken.^[4c, 10, 11] Als Voraussetzung für eine $Fe \rightarrow M$ -Heterodimetall-Wechselwirkung gilt, dass M ein Lewis-acides, elektronenarmes Metallzentrum mit einer vakanten Koordinationsstelle ist. Einige [3]Ferrocenophane wie $[[fc_2]M(PPh_3)]$ ($M = Pd$ (**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 dative Fe \rightarrow Ti-Bindung.



Schema 6. Bildung des Komplexes **15a** mit dative Fe \rightarrow 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 dative Fe \rightarrow 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 (sp^3), und das Titanzentrum liegt nicht mehr in der FeN_2 -Ebene.

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

- [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:
 - Ferrocenes* (Hrsg.: A. Togni, T. Hayashi), VCH, Weinheim, **1995**;
 - 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.