

Heterocyclen als Liganden, XI¹⁾

Octamethyl-1,1'-diazferrocen als bifunktionelle Stickstoff-Base

Norbert Kuhn*, Annette Kuhn und Eva-Maria Lampe

Fachbereich 6 (Chemie) der Universität-Gesamthochschule Duisburg,
Lotharstraße 1, D-4100 Duisburg 1

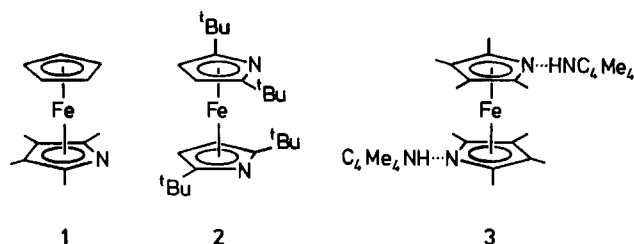
Eingegangen am 17. Oktober 1990

Key Words: 1,1'-Diazferrocene, octamethyl-, adducts**Heterocycles as Ligands, XI¹⁾. – Octamethyl-1,1'-diazferrocene as a Bifunctional Nitrogen Base**

$(C_4Me_4N)_2Fe \cdot 2 HNC_4Me_4$ (**3**) reacts with Brønsted and Lewis acids to give the adducts $[(C_4Me_4N \cdot E)_2Fe]^{n+}$ [**4–6**, **11–13**; $n = 2$, $E = H, CH_3, CH_3C(O)$; $n = 0$, $E = BH_3, BF_3, Fe(CO)_4$]. The stepwise substitution of the tetramethylpyrrole molecules in **3** leads to the complexes $[(C_4Me_4N \cdot E)(C_4Me_4N \cdot E')Fe]^{n+}$ [**16**, **17**, **19**; $n = 0$, $E = C_4Me_4NH$, $E' = Fe(CO)_4$; $n = 1$, $E = BH_3$, $E' = H$; $n = 2$, $E = H$, $E' = CH_3$]. Similarly, the com-

plexes $\{[(C_4Me_4N)C(O)CH_2CH_2C(O)(NC_4Me_4)Fe]Cl_2$ (**9**) and $[Ag_2\{\mu-(C_4Me_4N)_2Fe\}_2](BF_4)_2 \cdot 2 MeOH$ (**15**) are obtained. Reaction of $[(C_4Me_4NH)_2Fe](BF_4)_2$ (**4**) with $nBuLi$ gives the protonated diazaferrocene $[(C_4Me_4NH)(C_4Me_4N)Fe]BF_4$ (**18**) from which the dimeric iron diamide $\{(C_4Me_4N)_2Fe\}_2$ (**20**) is obtained on further deprotonation.

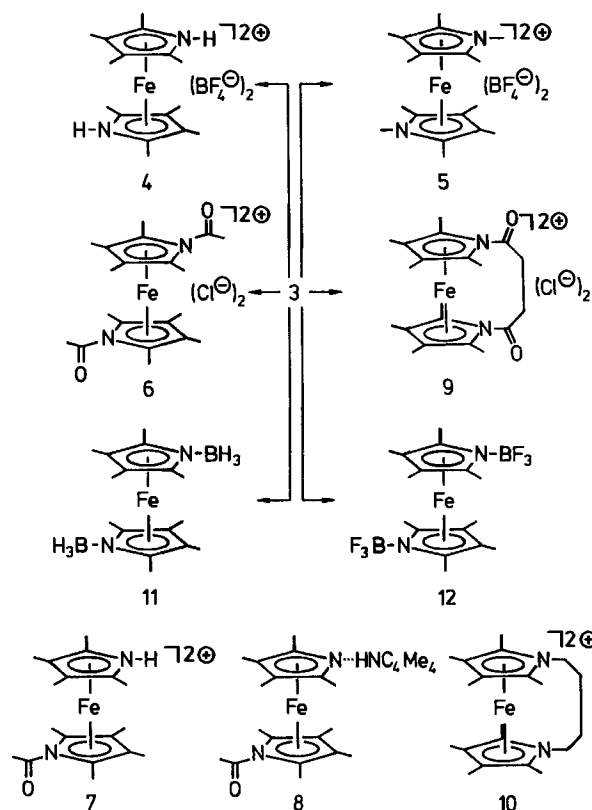
Entsprechend der Verwandtschaft der organischen Chemie des Ferrocens²⁾ mit der Chemie des Benzols zeigt das Fragment $(\pi-C_4H_4N)-M$ in Azacyclopentadienyl-Verbindungen der Nebengruppen-Elemente³⁾ deutliche Analogien zur Chemie des Pyridins⁴⁾. Dieser Zusammenhang wird am Beispiel der Basizität des stabilen 2,3,4,5-Tetramethyl-1-azaferrocens (**1**)⁵⁾ deutlich sichtbar. Die Ausdehnung entsprechender Versuche auf bifunktionelle Stickstoff-Basen wurde nun durch die Synthese stabiler Diazferrocen-Derivate ermöglicht. Da die durch sterische Abschirmung der Stickstoffatome in 2,2',5,5'-Tetra-*tert*-butyl-1,1'-diazferrocen (**2**)¹⁾ bewirkte Stabilisierung der Diheterometalocen-Struktur zugleich die gewünschte Reaktivität beeinträchtigt, ha-



ben wir als Ausgangsprodukt unserer Untersuchungen das Octamethyl-1,1'-diazferrocen-Addukt **3**⁶⁾ gewählt; hierin wird die Diazferrocen-Struktur durch Tetramethylpyrrol-Moleküle stabilisiert, die über Wasserstoff-Brücken mit den ringständigen Stickstoffatomen des Diazferrocens verbunden sind und somit einen Beitrag zur Verminderung der dort lokalisierten Ladungsdichte leisten. Der Austausch dieser „externen“ Pyrrol-Moleküle gegen Lewis-acide Fragmente hat sich bereits in orientierenden Vorversuchen als gangbarer Weg zum Aufbau von Diazferrocen-Addukten erwiesen^{7,8)}.

„Symmetrische“ Diazferrocen-Addukte $[(C_4Me_4N \cdot E)_2Fe]^{n+}$

Dikationische Sandwich-Komplexe des Eisens sind seit der Synthese von $[(C_6Me_6)_2Fe]X_2$ ⁹⁾ bekannt und mittlerweile in Form zahlreicher Derivate¹⁰⁾ beschrieben worden. Infolge der allgemein beobachteten Schwächung der koordinativen Bindung in Aren- π -Komplexen beim Übergang zu Hetero-



aren-Liganden verwundert das fast vollständige Fehlen dikationischer Heteroaren-Komplexe des Eisens nicht; als einziger Vertreter dieser Substanzklasse ist bisher der Thio-phen-Komplex $[(C_4Me_4S)_2Fe]X_2^{11)}$ bekannt.

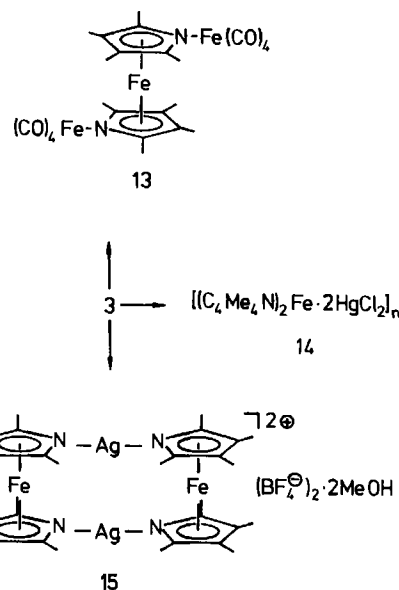
Trotz der überraschenden Stabilität der Pyrrol-Metall-Bindung in $[C_5H_5Fe(C_4Me_4NR)]BF_4$ ($R = H, Me^{5,12)}$ blieben Versuche zur direkten Synthese der Dikationen $[(C_4Me_4NR)_2Fe]^{2+}$, etwa durch Umsetzung von 2,3,4,5-Tetramethylpyrrol oder Pentamethylpyrrol mit $FeCl_2$, erfolglos¹³⁾. Hingegen führt die Umsetzung des Addukts **3** mit stöchiometrischen Mengen an etherischer HBf_4 in Dichlormethan in sehr guten Ausbeuten zum Tetramethylpyrrol-Komplex **4**. Hierzu analog wird der Pentamethylpyrrol-Komplex **5** durch Umsetzung von **3** mit Trimethyloxonium-tetrafluoroborat erhalten. Ebenso gelingt die *N*-Acylierung in **3** durch Umsetzung mit Acetylchlorid. Hier wird allerdings neben der Zielverbindung **6** in geringen Mengen eine zweite Verbindung, vermutlich das unsymmetrisch substituierte Dikation **7**, beobachtet, dessen Abtrennung nicht gelang. Als Ursache der Nebenreaktion vermuten wir die Spaltung der Wasserstoff-Brücke in der nicht nachweisbaren Zwischenstufe **8** durch HCl , das bei der unter den Reaktionsbedingungen langsamen Reaktion von Acetylchlorid mit freigesetztem Tetramethylpyrrol herrührt. Die Reaktion von **3** mit Succinylchlorid führt zum Ferrocenophan-artigen Dikation **9**. Hingegen wird bei der Umsetzung mit 1,4-Diodbutan anstelle des erwarteten Dikations **10** der Tetramethylpyrrol-Komplex **4** gebildet; offensichtlich ist hier die Deprotonierung gegenüber der nucleophilen Substitution des Iods favorisiert.

Diazaferrocen-Addukte in Form von Neutramolekülen erfordern die Koordination an elektrisch neutrale Fragmente; hier bieten sich im Bereich der Hauptgruppenelemente als Bindungspartner des Stickstoffs Monoboran und seine Derivate an. Tatsächlich reagiert **3** mit den Boran-Addukten $Me_2S \cdot BH_3$ und $Et_2O \cdot BF_3$ zu den Verbindungen **11** und **12**. Diese können formal auch als Komplexe der in freier Form bislang unbekannten Pyrrolylborat-Liganden $C_4Me_4NBX_3^-$ ($X = H, F$) aufgefaßt werden. Über die Synthese von **11** sowie den Vergleich seiner Kristallstruktur mit der des hierzu isosteren Decamethylferrocens¹⁴⁾ haben wir bereits an anderer Stelle berichtet⁷⁾.

Mehrkernige Metallkomplexe

Liganden mit Stickstoff-Donorfunktionen bilden mit nahezu allen Übergangsmetallen stabile Koordinationsverbindungen; sie sind deshalb insbesondere als mehrfunktionelle Liganden zum Aufbau von Chelat- und Mehrkernkomplexen oft eingesetzt worden¹⁵⁾. Die Reaktion von **3** mit substitutionslabilen Metallverbindungen zeigt, daß hierzu auch der bifunktionelle Ligand Octamethyl-1,1'-diazaferrocen in der Lage ist. Die Umsetzung mit zwei Äquivalenten $Fe_2(CO)_9$ führt in langsamer Reaktion zum Dreikernkomplex **13**, der auf Grund seiner geringen Stabilität nur in mäßigen Ausbeuten isoliert werden konnte. Metallzentren mit mehr als einer freien Koordinationsstelle sind grundsätzlich in der Lage, mehrfunktionelle Liganden verbrückend oder chelatartig zu binden. Tatsächlich führt die Umsetzung des

Addukts **3** mit $HgCl_2$ in fast quantitativer Ausbeute zum Komplex $[(C_4Me_4N)_2Fe \cdot 2 HgCl_2]$ (**14**), dessen strukturelle und spektroskopische Charakterisierung wegen der sehr geringen Löslichkeit in allen gängigen Lösungsmitteln bislang nicht möglich war. Wir vermuten hier einen koordinationspolymeren Aufbau mit verbrückender Funktion der Diazaferrocen-Liganden. Dies entspricht dem verbreiteten Bauprinzip in der Koordinationschemie des zweiwertigen Quecksilbers mit bifunktionellen Stickstoff-Donorliganden¹⁶⁾. Die ausgeprägte Tendenz der einwertigen Münzmetalle zur Bildung von Ligand-verbrückten Zweikernkomplexen¹⁷⁾ ermöglicht dem durch Umsetzung von **3** mit $AgBF_4$ in Methanol erhältlichen Silberkomplex **15** den Aufbau einer bezüglich der Silberzentren dimeren Struktur, die wir bereits an anderer Stelle ausführlich diskutiert haben⁸⁾.

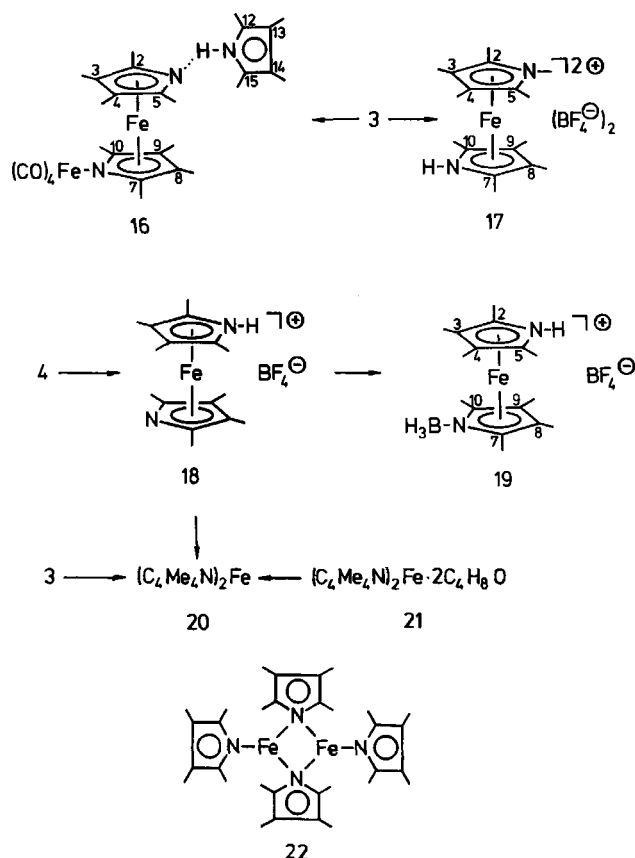


„Unsymmetrische“ Diazaferrocen-Addukte

In den bislang beschriebenen Diazaferrocen-Addukten wurden ausgehend von **3** beide „externen“ Pyrrolmoleküle durch gleiche Lewis-acide Fragmente ersetzt. Der Nachweis des Nebenprodukts **7** belegt die Existenzfähigkeit unsymmetrischer Addukte, deren gezielte Synthese durch den stöchiometrischen Einsatz langsam, d. h. selektiv reagierender Elektrophile gelingt. So führt die Umsetzung von **3** mit $Fe_2(CO)_9$ (1:1) zum stabilen Zweikernkomplex **16**, der in seinen Eigenschaften dem bekannten Cyclopentadienyl-Komplex $C_5H_5Fe[C_4Me_4N \cdot Fe(CO)_4]^{9)}$ ähnlich ist. Das durch analoge Umsetzung von **3** mit Trimethyloxonium-tetrafluoroborat (1:1) gebildete unsymmetrische Addukt konnten wir durch nachfolgende Zugabe von HBf_4 zum unsymmetrischen Dikation **17** stabilisieren.

Eine weitere Möglichkeit zur Synthese „unsymmetrischer“ Diazaferrocen-Addukte bildet die Deprotonierung des Tetramethylpyrrol-Komplexes **4**, die in der ersten Stufe zum monokationischen Komplex **18** führt. Hierin sind in Lösung beide Heteroaren-Liganden über ihr π -Elektronensextett an das Metallzentrum koordiniert, wie aus der chemischen Verschiebung im ^{13}C -NMR-Spektrum der den ring-

ständigen Kohlenstoff-Atomen zugehörigen Signale ($\delta = 98.82, 88.23$) ersichtlich ist. Das Spektrum zeigt hier selbst bei -30°C einen im Sinne der NMR-Zeitskala schnellen Protonentransfer zwischen den Stickstoff-Atomen. Dieser trägt offensichtlich zur Stabilisierung der Struktur bei. Versuche zur Deprotonierung von **17** hingegen führten nur zu Zersetzungsprodukten. Die Addition eines BH_3 -Fragments an die freie Valenz des Stickstoffatoms in **18** führt zu einer signifikanten Stabilisierung; eine Zersetzung von **19** unter Abspaltung von Wasserstoff haben wir bei Raumtemperatur nicht beobachtet.



Abschließende Bemerkungen

Verglichen mit den analogen Cyclopentadienyl-Verbindungen $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{C}_4\text{Me}_4\text{N} \cdot \text{E})]^{n+5)}$ weisen die Titelverbindungen $[(\text{C}_4\text{Me}_4\text{N} \cdot \text{E})_2\text{Fe}]^{2n+}$ vor allem in Lösung eine deutlich geringere Stabilität auf. Ein Vergleich der Strukturdaten zeigt bei dem Verbindungspaar $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{C}_4\text{Me}_4\text{NBH}_3)^{5)}$ und $(\text{C}_4\text{Me}_4\text{NBH}_3)_2\text{Fe}$ (**11**)⁷⁾ für die Cyclopentadienyl-Verbindung geringfügig verkürzte Abstände im Bereich der Bindungen $\text{Fe}-\text{C}_4\text{Me}_4 \cdot \text{E}$, jedoch liegen die Differenzen nicht im signifikanten Bereich. Auch zeigt die Gegenüberstellung für E relevanter Daten in $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{C}_4\text{Me}_4\text{N} \cdot \text{E})]^{m+}$ und $[(\text{C}_4\text{Me}_4\text{N} \cdot \text{E})_2\text{Fe}]^{n+}$ keine nennenswerten Unterschiede. Die für die Cyclopentadienyl-Verbindungen erkennliche Korrelation zwischen der chemischen Verschiebung für C-2,5 im ^{13}C -NMR-Spektrum⁵⁾, der Acidität des Fragments E und der Stabilität läßt sich auf die Diazaferrocen-Addukte naturgemäß nicht vollständig übertragen, da

hier ein Wechsel von E zugleich einen Wechsel von M in $\text{M}-\text{C}_4\text{Me}_4\text{N} \cdot \text{E}$ bewirkt. Jedoch scheint auch hier die Acidität des Fragments E, etwa in der Folge $\text{H}^+ \simeq \text{CH}_3^+ > \text{BH}_3 > \text{BF}_3 > \text{Fe}(\text{CO})_4$, der Stabilisierung der Diazaferrocen-Struktur förderlich zu sein; die überraschende Labilität der Acylkomplexe **6** und **9** sehen wir in Zusammenhang mit der Nucleophilie des Gegenions. Die quantitative Ermittlung der Säurestärke von $[(\text{C}_4\text{Me}_4\text{NH})_2\text{Fe}]^{2+}$ war, anders als bei $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{C}_4\text{Me}_4\text{NH})]\text{BF}_4^{9)}$, wegen der geringen Stabilität von **18** nicht möglich.

Der Sandwich-Charakter von **18** zeigt, daß zur Stabilisierung der Diazaferrocen-Struktur prinzipiell die Blockierung einer der beiden freien Valenzen an den ringständigen Stickstoff-Atomen hinreichend ist. Hingegen führt die Deprotonierung von **18** zur Entfernung der existenziell notwendigen „Schutzgruppe“. Das hierbei resultierende Eisendipyrrolid (**20**) weist, zumindest in Lösung, keinen Metallocen-Charakter mehr auf. Dies ist an der chemischen Verschiebung der den ringständigen Kohlenstoff-Atomen zugehörigen Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum ($\delta = 119.81, 113.05$) sichtbar, denen zufolge die Pyrrolyl-Substituenten ausschließlich über die Stickstoff-Atome koordiniert sind. Die Dampfdruck-osmometrische Teilchenzahlbestimmung in Toluol und Dichlormethan zeigt ein Dimeres, dem wir unter Annahme eines im Sinne der NMR-Zeitskala raschen und reversiblen Austausches der terminalen und verbrückenden Funktionen versuchsweise die Struktur **22** zuordnen¹⁸⁾. **20** ist auch „direkt“ aus dem Addukt **3** durch Spaltung der Wasserstoff-Brücken mittels *n*-Butyllithium zugänglich. Das bequemste Verfahren zur Synthese besteht jedoch in der Abspaltung der Tetrahydrofuran-Liganden des von uns beschriebenen Komplexes $(\text{C}_4\text{Me}_4\text{N})_2\text{Fe} \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (**21**)^{6,19)}, die durch Auflösen in Toluol und nachfolgende Fällung mit *n*-Pentan bewirkt wird (dementsprechend beziehen sich die in Lit.⁶⁾ für den Tetrahydrofuran-Komplex **21** genannten NMR-Daten auf die Verbindung **20**). Zur Synthese von Diazaferrocen-Addukten ist **20** nur eingeschränkt geeignet, da es nur mit stark aciden Reagenzien wie $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$, nicht jedoch mit $\text{Me}_2\text{S} \cdot \text{BH}_3$, $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ oder $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ gezielt zur Reaktion zu bringen ist.

Die vorstehend beschriebene Chemie des Octamethyl-1,1'-diazferrocens ergänzt die des 2,3,4,5-Tetramethylazaferrrocens (**2**)⁵⁾ und bildet einen deutlichen Kontrast zum Verhalten der 1,1'-Diphosphaferrocene²⁰⁾, mit denen es nur bezüglich seiner Koordination an Übergangsmetall-Zentren verglichen werden kann.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Herrn Prof. Dr. P. Sartori für seine Förderung.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden in gereinigten Lösungsmitteln unter Argon durchgeführt. $(\text{C}_4\text{Me}_4\text{N} \cdot \text{BH}_3)_2\text{Fe}^{7)}$ und $\text{C}_4\text{Me}_4\text{NNA}^{18)}$ wurden nach Literaturangaben erhalten. Für $(\text{C}_4\text{Me}_4\text{N})_2\text{Fe} \cdot 2 \text{HNC}_4\text{Me}_4$ (**3**)⁶⁾ und $[\text{Ag}_2\{\mu-(\text{C}_4\text{Me}_4\text{N})_2\text{Fe}\}_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 2 \text{MeOH}$ (**15**)⁸⁾ werden nachfolgend verbesserte Synthesevorschriften genannt. — NMR: Bruker WM 300 und Bruker WP 80 (Heterokern-NMR), JEOL PMX 60 (^1H -NMR). — IR: Perkin-Elmer 357.

Bis(2,3,4,5-tetramethyl-1-pyrrolyl)eisen(II)–2,3,4,5-Tetramethylpyrrol (1/2) (3): Ein Gemisch von 1.35 g (10.45 mmol) LiNC_4Me_4 (hergestellt aus 2,3,4,5-Tetramethylpyrrol und *n*-Butyllithium in *n*-Hexan/Diethylether) und 0.66 g (5.21 mmol) FeCl_2 wird mit 20 ml Tetrahydrofuran versetzt und 20 min bei Raumtemp. gerührt. Der nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. verbliebene Rückstand wird in 20 ml Dichlormethan gelöst, die Lösung mit 0.36 g (20 mmol) Wasser versetzt und 15 min gerührt. Die filtrierte Lösung wird eingengt, mit 20 ml Diethylether versetzt und auf -78°C gekühlt. Ausb. nach Umkristallisation aus Dichlormethan/Ether 1.33 g **3** (93%). Orangefarbene Nadeln, Schmp. $70-73^\circ\text{C}$. – NMR-Daten vgl. Lit.⁶⁾

$\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{FeN}_4$ (546.6) Ber. C 70.31 H 9.22 N 10.25
Gef. C 70.46 H 9.29 N 10.26

Bis(2,3,4,5-tetramethyl-1-pyrrolyl)eisen(II)-bis(tetrafluoroborat) (4): Eine Lösung von 0.69 g (1.26 mmol) **3** in 10 ml Dichlormethan wird mit 0.35 ml (2.56 mmol) $\text{HBF}_4\text{--OEt}_2$ in 5 ml Dichlormethan versetzt. Der ausgefallene Niederschlag wird mehrfach mit Dichlormethan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. nach Umkristallisation aus Methanol/Diethylether 0.47 g **4** (89%). **4** wird auch aus **20** mit 2 Äquivalenten $\text{HBF}_4\text{--OEt}_2$ in Dichlormethan erhalten (ca. 80%). Hellorangefarbener Feststoff, Schmp. 81°C (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): $\delta = 2.25$ (s, 12H, 2,5- CH_3), 1.93 (s, 12H, 3,4- CH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD): $\delta = 98.23$ (C-2,5), 89.61 (C-3,4), 10.54 (2,5- CH_3), 7.86 (3,4- CH_3).

$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{B}_2\text{F}_8\text{FeN}_2$ (475.9) Ber. C 40.38 Fe 11.74
Gef. C 39.88 Fe 11.3

Bis(pentamethylpyrrol)eisen(II)-bis(tetrafluoroborat) (5): Eine Lösung von 1.21 g (2.2 mmol) **3** in 30 ml Dichlormethan wird mit 0.65 g (4.4 mmol) Trimethyloxonium-tetrafluoroborat versetzt und 45 min bei Raumtemp. gerührt. Der nach Zugabe von 50 ml Diethylether resultierende Niederschlag wird abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. nach Umkristallisation aus Methanol/Diethylether 0.89 g **5** (80%). Orangegelber Feststoff, Schmp. 99°C (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): $\delta = 3.37$ (s, 6H, NCH_3), 2.38 (s, 12H, 2,5- CH_3), 2.02 (s, 12H, 3,4- CH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 99.12$ (C-2,5), 91.00 (C-3,4), 33.78 (NCH_3), 8.25 (2,5- CH_3), 7.64 (3,4- CH_3).

$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{B}_2\text{F}_8\text{FeN}_2$ (503.9) Ber. C 42.90 Fe 11.08
Gef. C 42.17 Fe 11.4

Bis(1-acetyl-2,3,4,5-tetramethylpyrrol)eisen(II)-dichlorid (6): Eine Lösung von 0.70 g (1.28 mmol) **3** in 15 ml Dichlormethan und 50 ml Diethylether wird mit 0.20 ml (2.56 mmol) Acetylchlorid versetzt und 25 min bei Raumtemp. gerührt. Der resultierende Niederschlag wird abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.35 g gelbes Pulver. – $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): $\delta = 2.23$ (s, 12H, 2,5- CH_3), 2.00 [s, 6H, $\text{CH}_3\text{C(O)}$], 1.95 (s, 12H, 3,4- CH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD bei -40°C): $\delta = 174.26$ (CO), 95.51 (C-2,5), 91.18 (C-3,4), 28.88 [C(O)CH_3], 11.55 (2,5- CH_3), 8.48 (3,4- CH_3); zusätzliche Signale des Tetramethylpyrrol-Liganden in **7**: $\delta = 105.39$ (C-2,5), 91.25 (C-3,4), 11.92 (2,5- CH_3), 8.25 (3,4- CH_3). – IR (Silikonöl): $\nu(\text{CO})$ 1791 cm^{-1} .

[Bernsteinsäure-bis(2,3,4,5-tetramethylpyrrolid)]eisen(II)-dichlorid (9): Eine Lösung von 0.90 g (1.65 mmol) **3** in 15 ml Benzol wird mit 0.18 ml (1.65 mmol) Succinylchlorid versetzt und 15 min bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 15 ml Diethylether wird der resultierende Niederschlag abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.38 g **9** (51%), gelber Feststoff. – $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): $\delta = 4.83$ (br s, 4H, CH_2), 2.28 (s, 12H, 2,5- CH_3), 1.95 (s, 12H, 3,4- CH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD bei -30°C): $\delta = 185.56$ (CO), 97.37 (C-2,5), 90.39 (C-3,4), 11.42 (2,5- CH_3), 8.88

(3,4- CH_3); CH_2 durch Solvens verdeckt. – IR (Silikonöl): $\nu(\text{CO})$ $1910-1880$ (br, Zersetzung ?).

$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{FeN}_2\text{O}_2$ (455.3) Ber. C 52.76 Fe 12.27
Gef. C 51.83 Fe 12.9

Bis(trifluoro(2,3,4,5-tetramethyl-1-pyrrolyl)borato)eisen(II) (12): Eine Lösung von 0.29 g (0.53 mmol) **3** in 10 ml Dichlormethan wird mit 0.30 ml einer 48proz. Lösung von $\text{BF}_3\text{--OEt}_2$ in Dichlormethan versetzt. Der nach Zugabe von 30 ml Diethylether resultierende Niederschlag wird abfiltriert und i. Vak. getrocknet. Ausb. nach Umlösen aus Dichlormethan/Diethylether 0.20 g **12** (87%). Orangefarbene Kristalle. – $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 2.28$ (s, 12H, 2,5- CH_3), 1.93 (s, 12H, 3,4- CH_3). – $^{11}\text{B-NMR}$ (CD_2Cl_2 , $\text{BF}_3\text{--OEt}_2$ ext.): $\delta = 2.10$ (q), $^1J(\text{F},\text{B}) = 11.9\text{ Hz}$. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 97.87$ (C-2,5), 90.66 (C-3,4), 9.91 (2,5- CH_3), 8.29 (3,4- CH_3). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CD_2Cl_2 bei -30°C , C_6F_6 int.): $\delta = -139.82$ (br).

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{B}_2\text{F}_6\text{FeN}_2$ (435.9) Ber. C 44.08 Fe 12.81
Gef. C 43.60 Fe 12.2

Bis[2,3,4,5-tetramethyl-1-pyrrolyl(tetracarbonyl)eisen]eisen(II) (13): Eine Lösung von 0.71 g (1.3 mmol) **3** in 30 ml Tetrahydrofuran wird mit 0.95 g (2.6 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ versetzt und 67 h gerührt. Anschließend wird die filtrierte Lösung zur Trockne eingengt und der Rückstand mehrmals mit *n*-Pentan gewaschen. Ausb. nach Umkristallisation aus Methanol bei -50°C 0.25 g **13** (30%). Tiefroter Feststoff, Schmp. $104-105^\circ\text{C}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): $\delta = 2.07$ (s, 12H, 2,5- CH_3), 1.80 (s, 12H, 3,4- CH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD bei -30°C): $\delta = 218$ (br, CO), 99.41 (C-2,5), 86.49 (C-3,4), 12.25 (2,5- CH_3), 8.61 (3,4- CH_3). – IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$ $1990, 1965\text{ cm}^{-1}$.

$\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{Fe}_3\text{N}_2\text{O}_8$ (636.0)
Ber. C 45.32 H 3.81 Fe 26.34 N 4.40
Gef. C 45.04 H 4.29 Fe 25.8 N 4.39

(C₄Me₄N)₂Fe · 2 HgCl₂ (14): Eine Lösung von 0.60 g (1.1 mmol) **3** in 10 ml Methanol wird mit 0.58 g (2.2 mmol) Quecksilber(II)-chlorid versetzt und 10 min bei Raumtemp. gerührt. Der resultierende Niederschlag wird abfiltriert, mit Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.87 g **14** (94%). Hellroter Feststoff.

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{Cl}_4\text{FeHg}_2\text{N}_2$ (843.3)
Ber. C 22.79 H 2.87 Cl 16.81 Fe 6.62 Hg 47.57 N 3.32
Gef. C 22.63 H 2.92 Cl 16.60 Fe 6.40 Hg 48.12 N 3.27

[Ag₂{μ-C₄Me₄N)₂Fe₂}(BF₄)₂ · 2 MeOH (15): 1.20 g (2.2 mmol) **3** werden mit 1.7 g (8.8 mmol) AgBF_4 in 20 ml Methanol ca. 15 min gerührt. Anschließend wird auf -10°C abgekühlt und filtriert. Der Rückstand wird bei Raumtemp. mit 5 ml Methanol extrahiert. Die resultierende Lösung wird auf -78°C abgekühlt; die nach Abtrennung des Produkts anfallende Mutterlauge wird erneut zur Extraktion des Rohprodukts verwendet. Dieser Arbeitsgang wird insgesamt fünfmal durchgeführt. Ausb. 0.74 g **15** (64%). Orangefarbener Feststoff. – NMR-Daten vgl. Lit.⁸⁾

$\text{C}_{34}\text{H}_{56}\text{Ag}_2\text{B}_2\text{F}_8\text{Fe}_2\text{N}_4\text{O}_2$ (1053.8) Ber. C 38.75 Ag 20.47
Gef. C 38.20 Ag 19.90

[1-(Tetracarbonyl)eisen]-2,3,4,5-tetramethylpyrrolyl[2,3,4,5-tetramethylpyrrolyl)eisen(II)–2,3,4,5-Tetramethylpyrrol (1/1) (16): Eine Lösung von 0.48 g (0.88 mmol) **3** in 30 ml Tetrahydrofuran wird mit 0.32 g (0.88 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ versetzt und 26 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird aus der filtrierten Lösung das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand mit *n*-Pentan extrahiert. Die so erhaltene Lösung wird eingengt und auf -78°C gekühlt. Ausb. 0.29 g **16** (56%). Orangefarbene Nadeln, Schmp. $105-107^\circ\text{C}$. – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$): $\delta = 2.03$ (s, 12H, 2,5,7,10- CH_3), 1.95 (br, 12H, 12,13,14,15- CH_3), 1.57 (s, 6H, 8,9- CH_3), 1.30 (s, 6H, 3,4- CH_3), NH nicht beobachtet. – $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$ bei

–30°C): δ = 218.48 (CO), 119.81 (C-12,15), 113.01 (C-13,14), 101.40 (C-7,10), 85.06 (C-2,5), 84.63 (C-8,9), 83.77 (C-3,4), 12.79 (7,10-CH₃), 12.00 (2,5-CH₃), 11.20 (12,15-CH₃), 9.85 (13,14-CH₃), 8.59 (8,9-CH₃), 7.79 (3,4-CH₃). — IR (CH₂Cl₂): ν (CO) 1960, 1925 cm⁻¹.

C₂₈H₃₇Fe₂N₃O₄ (591.4) Ber. C 55.26 H 6.32 N 7.11
Gef. C 54.77 H 5.92 N 6.85

(Pentamethylpyrrol)(2,3,4,5-tetramethylpyrrol)eisen(II)-bis(tetrafluoroborat) (17): Eine Lösung von 0.63 g (1.15 mmol) 3 in 30 ml Dichlormethan wird mit 0.17 g (1.15 mmol) Trimethyloxonium-tetrafluoroborat versetzt und 50 min bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird die Lösung mit 0.13 ml (1.15 mmol) HBF₄·OEt₂ versetzt. Nach weiteren 10 min. Rühren wird die Lösung auf die Hälfte des Volumens eingeeengt, filtriert und mit 70 ml Diethylether versetzt. Der resultierende Niederschlag wird abfiltriert und i. Vak. getrocknet. Ausb. nach Umkristallisation aus Dichlormethan/Diethylether 0.38 g 17 (82%). Orangegelber Feststoff, Schmp. (Zers.) 73°C. — ¹H-NMR (CD₃OD): δ = 3.23 (s, 3H, NCH₃), 2.35 (s, 6H, 2,5-CH₃), 2.15 (s, 6H, 8,9-CH₃), 1.98 (s, 6H, 3,4-CH₃), 1.83 (s, 6H, 7,10-CH₃), NH nicht beobachtet. — ¹³C-NMR ([D₆]Aceton): δ = 104.89 (C-2,5), 95.00 (C-7,10), 89.37 (C-3,4), 87.38 (C-8,9), 33.48 (NCH₃), 12.03 (7,10-CH₃), 8.85 (2,5-CH₃), 8.03 (3,4,8,9-CH₃).
C₁₇H₂₈B₂F₈FeN₂ (489.9) Ber. Fe 11.76 Gef. Fe 11.1

(2,3,4,5-Tetramethylpyrrol)(2,3,4,5-tetramethyl-1-pyrrolyl)eisen(II)-tetrafluoroborat (18): 0.19 g (0.4 mmol) 4 werden in 10 ml Tetrahydrofuran suspendiert und mit 0.24 ml *n*-Butyllithium (15proz. in *n*-Hexan, 0.39 mmol) versetzt. Nach 15 min wird die Lösung filtriert und mit 40 ml Diethylether versetzt. Der resultierende Feststoff wird abfiltriert und i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.11 g 18 (73%). Hellorangefarbener Feststoff, Schmp. 77°C (Zers.). — ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 2.15 (br, 12H, 2,5,7,10-CH₃), 1.90 (br, 12H, 3,4,8,9-CH₃), NH nicht beobachtet. — ¹³C-NMR (CD₂Cl₂ bei –30°C): δ = 98.82 (C-2,5,7,10), 88.23 (C-3,4,8,9), 11.09 (2,5,7,10-CH₃), 8.55 (3,4,8,9-CH₃).

C₁₆H₂₅BF₄FeN₂ (388.1) Ber. C 49.51 Fe 14.39
Gef. C 49.87 Fe 14.0

(2,3,4,5-Tetramethylpyrrol)(2,3,4,5-tetramethyl-1-pyrrolylborato)eisen(II)-tetrafluoroborat (19): Eine Lösung von 0.22 g (0.57 mmol) 18 in 15 ml Dichlormethan wird mit 0.05 ml (0.57 mmol) Dimethylsulfid–Boran versetzt und 5 min bei Raumtemp. gerührt. Der nach Zugabe von 40 ml Diethylether resultierende Feststoff wird abfiltriert und i. Vak. getrocknet. Ausb. nach Umkristallisation aus Dichlormethan/*n*-Pentan 0.19 g 19 (83%). Hellorangefarbene Kristalle, Schmp. 90°C (Zers.). — ¹H-NMR (CD₃OD): δ = 2.32 (s, 6H, 2,5-CH₃), 2.23 (s, 6H, 7,10-CH₃), 1.92 (s, 12H; 3,4,8,9-CH₃), BH₃ nicht beobachtet. — ¹¹B-NMR (CD₂Cl₂ bei –30°C, BF₃·OEt₂ ext.): δ = –21.9 (br). — ¹³C-NMR (CD₂Cl₂ bei –30°C): δ = 100.77 (C-7,10), 93.58 (C-2,5), 89.77 (C-8,9), 88.45 (C-3,4), 10.55 (7,10-CH₃), 9.08 (2,5-CH₃), 8.59 (8,9-CH₃), 7.73 (3,4-CH₃).

C₁₆H₂₈B₂F₄FeN₂ (401.9) Ber. C 47.81 Fe 13.90
Gef. C 47.41 Fe 13.3

Bis(2,3,4,5-tetramethyl-1-pyrrolyl)eisen(II) (20): Ein Gemisch aus 0.66 g (5.21 mmol) FeCl₂ und 1.52 g (10.45 mmol) Natrium-2,3,4,5-tetramethylpyrrolid wird in 10 ml Toluol suspendiert, mit 0.5 ml Tetrahydrofuran versetzt und 30 min zum Sieden erhitzt. Nach Einengen zur Trockne wird der Rückstand mit 10 ml Toluol extrahiert. Die so erhaltene Lösung wird eingeeengt, mit 5 ml *n*-Pentan versetzt und auf –78°C abgekühlt. Ausb. 1.31 g 20 (84%). Die Verbindung wird auch durch Umsetzung von 3 bzw. 4 mit 2 Äquivalenten *n*-Butyllithium in Tetrahydrofuran mit ca. 80% Ausb. erhalten. Dunkelbrauner, in Lösung hydrolyseempfindlicher Feststoff. — ¹H-NMR ([D₆]Benzol): δ = 1.97 (br s). — ¹³C-NMR

([D₈]Toluol bei –40°C): δ = 119.81, 113.05, 11.33, 9.79 (vgl. Text). — Molmasse: gef. 580 (Dampfdruck-Osmometrie in Toluol bei 30°C), ber. 300.3 (monomere Formeleinheit).

C₁₆H₂₄FeN₂ (300.3)
Ber. C 63.94 H 8.07 Fe 18.66 N 9.33
Gef. C 64.15 H 8.30 Fe 18.3 N 9.30

CAS-Registry-Nummern

3: 116927-86-7 / 4: 131407-39-6 / 5: 131407-36-8 / 6: 131407-37-9 / 7: 131407-51-7 / 9: 131407-38-0 / 12: 131407-39-1 / 13: 131407-40-4 / 14: 131407-41-5 / 15: 123075-69-4 / 16: 131407-43-7 / 17: 131407-45-9 / 18: 131407-47-1 / 19: 131407-49-3 / 22: 131407-50-6 / 22 (Salz): 131407-32-4 / (C₄Me₄N)₂Fe · 4 C₄H₈O: 131407-52-8 / LiNC₄Me₄: 116927-83-4 / C₄Me₄NNa: 128191-83-3 / FeCl₂: 7758-94-3 / BF₃·OEt₂: 109-63-7 / Fe₂(CO)₉: 15321-51-4 / HgCl₂: 7487-94-7 / AgBF₄: 14104-20-2 / Succinylchlorid: 543-20-4 / Trimethyloxonium-tetrafluoroborat: 420-37-1

- ¹⁾ X. Mitteilung: N. Kuhn, K. Jendral, R. Boese, D. Bläser, *Chem. Ber.* **124** (1991) 89.
- ²⁾ *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Fe-Organische Verbindungen*, Bände A1–A9, Springer, Berlin 1974–1989; A. J. Deeming in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (G. Wilkinson, Ed.), Bd. 4, Pergamon Press, Oxford 1982.
- ³⁾ Übersicht: N. Kuhn, *J. Chim. Soc. Belg.* **99** (1990) 707; J. Zakrzewski, *Heterocycles* **31** (1990) 383; D. L. Kershner, F. Basolo, *Coord. Chem. Rev.* **79** (1987) 279; D. N. Kursanov, V. N. Setkina, N. I. Pyshnograeva, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* **33** (1984) 807; K. H. Pannel, B. L. Kasotra, C. Parkanyi, *J. Heterocycl. Chem.* **15** (1978) 1057.
- ⁴⁾ E. F. V. Scriven in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry* (A. R. Katritzky, C. W. Rees, Eds.), Bd. 2, Pergamon Press, Oxford 1984.
- ⁵⁾ N. Kuhn, M. Schulten, E. Zauder, N. Augart, R. Boese, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1891.
- ⁶⁾ N. Kuhn, E.-M. Horn, R. Boese, N. Augart, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1433; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1368.
- ⁷⁾ N. Kuhn, E.-M. Horn, R. Boese, N. Augart, *Angew. Chem.* **101** (1989) 354; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 342.
- ⁸⁾ N. Kuhn, E.-M. Horn, R. Boese, D. Bläser, *Chem. Ber.* **122** (1989) 2275.
- ⁹⁾ E. O. Fischer, F. Röhrscheid, *Z. Naturforsch., Teil B*, **17** (1962) 483.
- ¹⁰⁾ Übersicht: A. J. Deeming in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (G. Wilkinson, Ed.), Bd. 4, Pergamon Press, Oxford, 1982; R. G. Gasting, K. J. Klabunde, *Transition Met. Chem.* **4** (1979) 1.
- ¹¹⁾ D. M. Braitsch, R. Kumatrappan, *J. Organomet. Chem.* **84** (1975) C37.
- ¹²⁾ N. Kuhn, E.-M. Horn, E. Zauder, D. Bläser, R. Boese, *Angew. Chem.* **100** (1988) 572; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 579.
- ¹³⁾ N. Kuhn, E.-M. Lampe, unveröffentlichte Ergebnisse; vgl. hierzu auch: F. Seel, V. Sperber, *J. Organomet. Chem.* **14** (1968) 405.
- ¹⁴⁾ D. P. Freyberg, J. L. Robbins, K. N. Raymond, J. C. Smart, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 892.
- ¹⁵⁾ G. Wilkinson (Ed.), *Comprehensive Coordination Chemistry*, Bd. 2, Pergamon Press, Oxford 1987.
- ¹⁶⁾ K. Brodersen, H. U. Hummel in *Comprehensive Coordination Chemistry* (G. Wilkinson, Ed.), Bd. 5, Pergamon Press, Oxford 1987.
- ¹⁷⁾ Übersicht: B. J. Hathaway, R. J. Lancashire, R. J. Puddephatt in *Comprehensive Coordination Chemistry* (G. Wilkinson, Ed.), Bd. 5, Pergamon Press, Oxford 1987. — ^{17a)} Im Bereich der metallorganischen Komplexchemie wird dieser Strukturtyp insbesondere mit Dialkylphosphonium-dimethanid-Liganden realisiert, vgl. hierzu H. Schmidbaur, J. Adlkofer, W. Buchner, *Angew. Chem.* **85** (1973) 448; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12** (1973) 415; H. Schmidbaur, R. Franke, *ibid.* **85** (1973) 449, und **12** (1973) 416; G. Nardini, L. Randaccio, E. Zangrando, *J. Organomet. Chem.* **74** (1974) C23; H. Schmidbaur, J. R. Mandl, A. Frank, G. Huttner, *Chem. Ber.* **109** (1976) 466; H. Schmidbaur, J. R. Mandl, W. Richter, V. Bejenke, A. Frank, G. Huttner, *ibid.* **110** (1977) 2236.

- ¹⁸⁾ Zur verbrückenden Koordination von Pyrrolid-Liganden vgl. N. Kuhn, G. Henkel, J. Kreutzberg, *Angew. Chem.* **102** (1990) 1179; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 1143.
- ¹⁹⁾ Beim Abkühlen einer Lösung von **20** in Tetrahydrofuran kristallisiert ein orangefarbenes Produkt der Zusammensetzung $(C_4Me_4N)_2Fe \cdot 4 C_4H_8O$, das beim Lösen in Toluol oder Dichlormethan ebenfalls sämtliche Tetrahydrofuran-Liganden abspaltet: E.-M. Lampe, *Dissertation*, Universität-Gesamthochschule Duisburg, 1989.
- ²⁰⁾ Übersicht: F. Mathey, *New. J. Chem.* **11** (1987) 585.

[346/90]