

Zur Reaktion von 1,1'-Bis(alkylaminomethylen)ferrocenen mit Benzoylisothiocyanat

Rainer Richter ^a, Oliver Seidelmann ^a, Lothar Beyer ^{a,*}, Herbert Plenio ^b

^a Universität Leipzig, Institut für Anorganische Chemie, Talstraße 35, D-04103 Leipzig, Deutschland
^b Universität Freiburg, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Albertstraße 21, D-79104 Freiburg, Deutschland

Eingegangen 26 März 1996

Abstract

The reaction of 1,1'-bis(ⁿbutylaminomethylene)ferrocene with two equivalents of benzoyl isothiocyanate yields 1,1'-ferrocenediyl-bis(N-methylene-N,ⁿbutyl-N'-benzoyl thiourea). In contrast, the respective reaction with 1,1'-bis(ethylaminomethylene)ferrocene leads to 2-N-ethylammonium-[3]-1,1'-ferrocenophane thiocyanate. Both compounds are characterized by X-ray structure determination. A possible reaction mechanism is discussed.

Zusammenfassung

Die Reaktion von 1,1'-Bis(ⁿbutylaminomethylene)ferrocen mit zwei Äquivalenten Benzoylisothiocyanat führt erwartungsgemäß zum 1,1'-Ferrocendiyl-bis(N-methylene-N,ⁿbutyl-N'-benzoylthioharnstoff). Im Gegensatz dazu ergibt die entsprechende Umsetzung mit 1,1'-Bis(ethylaminomethylene)ferrocen unerwarteterweise die Verbindung 2-N-Ethylammonium-[3]-1,1'-ferrocenophan-thiocyanat. Beide erhaltenen Verbindungen werden durch Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisiert. Der mögliche Reaktionsmechanismus wird diskutiert.

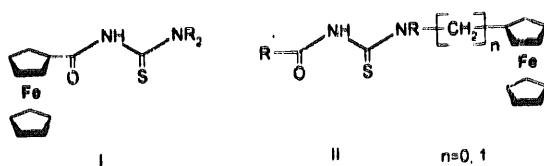
Keywords: Ferrocene; Ferrocenophane; Thiouren; Crystal structure; Thiocyanate

1. Einführung

Die Synthese von Ferrocenderivaten mit chelatbildenden Ankergruppen beansprucht wegen des Zugangs zu homo- und heteronuklearen Metallkomplexen besonderes Interesse [1–4]. Unter diesem Aspekt berichteten wir über N,N-disubstituierte N'-Ferrocenylthioharnstoffe und deren Innermetallchelate mit verschiedenen 3d-Metallionen [5,6] sowie über 1,1'-Ferrocendiyl-bis(carbonsäure-N,N-diethyl-thioureid) und dessen Nickel(II)- und Kupfer(II)-komplexe [6].

Während diese Verbindungen den Ferrocenrest an der Acylseite des Acylthioharnstoffs tragen (Typ I), werden im folgenden Ergebnisse zur Synthese und

Molekülstruktur von Verbindungen mitgeteilt, bei denen der Ferrocenrest an der Thioamidseite des Thioharnstoffs gebunden ist (Typ II mit $n = 1$).



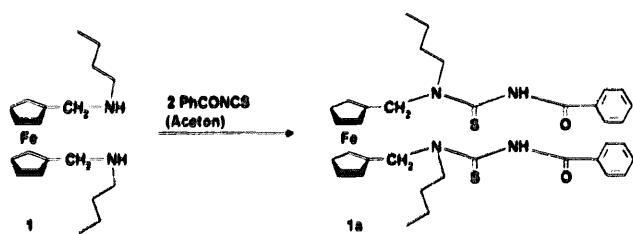
Bei diesen Untersuchungen kamen 1,1'-Bis(alkylaminomethylen)ferrocene zum Einsatz, die bei der Reaktion mit Benzoylisothiocyanat in Abhängigkeit vom Alkylrest R(ⁿBut bzw. Et) unerwarteterweise zu unterschiedlichen Produkten führten.

* Corresponding author.

2. Ergebnisse

2.1. Reaktion von 1,1'-Bis("butylaminomethylen)ferrocen mit Benzoylisothiocyanat

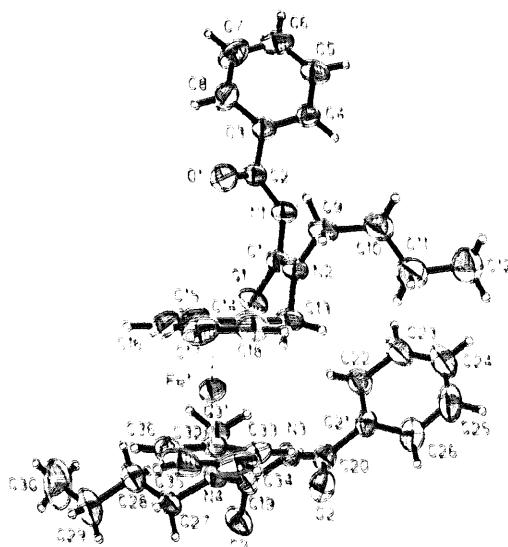
Bei der Umsetzung von 1,1'-Bis("butylaminomethylen)ferrocen **1** mit zwei Äquivalenten Benzoylisothiocyanat in trockenem Aceton wird erwartungsgemäß [7] 1,1'-Ferrocendiyl-bis(N-methylen-Nⁿ-butyl-N'-benzoylthiopharnstoff) **1a** erhalten, der sich bei der säulenchromatographischen Reinigung problemlos von in geringer Menge entstandenen Polymerisationsprodukten des Benzoylisothiocyanats abtrennen lässt.



Die Struktur der Verbindung **1a** wurde mittels Röntgenkristallstrukturanalyse bestimmt. Abb. 1 zeigt die Molekülstruktur von **1a**.

Die Atomkoordinaten sind in Tabelle 1 und ausgewählte Abstände und Winkel in Tabelle 2 zu finden.

In der Verbindung **1a** sind die Cp-Ringe des Ferrocenfragments parallel angeordnet (Winkel zwischen den Cp-Ring-Ebenen 0,5°). Der Winkel am Fe-Atom zu den Mittelpunkten der beiden Cp-Ringe beträgt 179,2°. Die



beiden Cp-Ringen weisen in entgegengesetzte Richtungen und weichen damit sterischem Zwang weitgehend aus. Beide Acylthioharnstoff-Fragmente liegen in E,Z'-Konfiguration vor. Die relevanten Torsionswinkel haben folgende Werte: S1C1N1C2 103,6°, O1C2N1C1 7,2° bzw. S2C19N3C20 – 118,3°, O2C20N3C19 0,0°. Die Konfiguration entspricht damit derjenigen der N,N-dialkylierten N'-Benzoylthioharnstoffe [8].

In den Acylthioharnstoff-Fragmenten werden die erwarteten Bindungslängen gefunden. Die Bindungen N2–C1 (1,319 Å) bzw. N4–C19 (1,329 Å) haben Doppelbindungscharakter, was eine Verlängerung der Bindungen N1–C1 (1,421 Å) bzw. N3–C19 (1,401 Å) gegenüber den Bindungen N1–C2 (1,367 Å) bzw. N3–C20 (1,378 Å) nach sich zieht. Die S–C-Bindungen S1–C1 (1,671 Å) bzw. S2–C19 (1,680 Å) liegen zwischen S–C-Einfach- und -Doppelbindung, während die O–C-Bindungen O1–C2 (1,223 Å) bzw. O2–C20 (1,218 Å) Doppelbindungen sind.

Im Kristall existieren relativ kurze intermolekulare N–H ··· S-Kontakte: N1–H1 ··· S2[1 – x, 3 – y, 1 – z] mit N ··· S 3,340(4) Å, H ··· S 2,57(5) Å, N–H ··· S 153(3)° und N3–H3 ··· S1[1 – x, 3 – y, 1 – z] mit N ··· S 3,508(4) Å, H ··· S 2,71(5) Å, N–H ··· S 173(4)°, die jedoch zu lang sind, um als intermolekulare Wasserstoffbrücken interpretiert zu werden [9].

Das in die Kristallstruktur eingeschlossene Methylenchlorid-Molekül bildet keine Wasserstoffbrücken.

Tabelle 2
Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) in 1a

Fe1–Cp1 ·	1,644(5)	Fe1–Cp2 ·	1,643(5)
Fe1–C _{Cp}	2,028(5)–2,051(5)	Cp1 ·–Cp2 ·	3,287(6)
C _{Cp} –C _{Cp}	1,317(6) ·		
S1–C1	1,671(4)	S2–C19	1,680(4)
O1–C2	1,223(5)	O2–C20	1,218(5)
N1–C1	1,421(5)	N3–C19	1,401(5)
N1–C2	1,367(5)	N3–C20	1,378(6)
N2–C1	1,319(5)	N4–C19	1,329(5)
N2–C9	1,476(5)	N4–C27	1,464(5)
N2–C13	1,481(5)	N4–C31	1,491(5)
C2–C3	1,492(6)	C20–C21	1,480(6)
C13–C14	1,499(6)	C31–C32	1,483(5)
Cp1 ·–Fe1–Cp2 ·	179,2(2)		
C1–N1–C2	122,3(3)	C19–N3–C20	123,5(4)
C1–N2–C9	123,7(3)	C19–N4–C27	120,3(3)
C1–N2–C13	120,9(4)	C19–N4–C31	123,7(3)
C9–N2–C13	115,3(3)	C27–N4–C31	114,5(3)
S1–C1–N1	118,1(3)	S2–C19–N3	118,5(3)
S1–C1–N2	126,5(3)	S2–C19–N4	123,3(3)
N1–C1–N2	115,4(4)	N3–C19–N4	118,1(4)
O1–C2–N1	122,2(4)	O2–C20–N3	121,4(4)
O1–C2–C3	122,2(4)	O2–C20–C21	123,4(4)
N1–C2–C3	115,5(3)	N3–C20–C21	115,2(4)
N2–C13–C14	112,6(3)	N4–C31–C32	115,0(3)

· Cp1 und Cp2 sind die Zentren der fünfgliedrigen Ringe C14–C18 und C32–C36.

· · Mittelwert der zehn C_{Cp}–C_{Cp}-Bindungen.

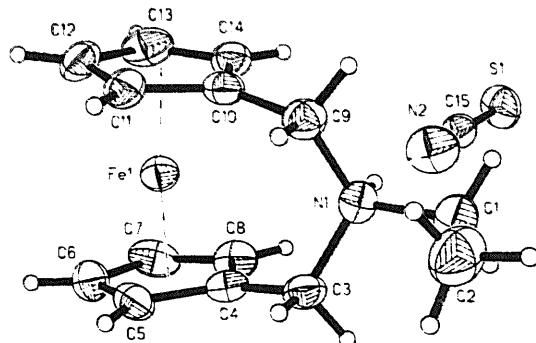
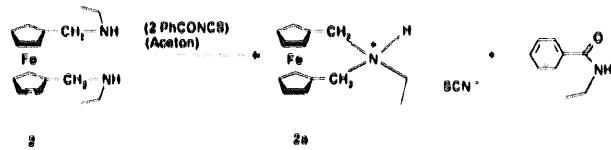


Abb. 2. Molekülstruktur von 2a.

2.2. Reaktion von 1,1'-Bis(ethylaminomethylen)ferrocen mit Benzoylisothiocyanat

Bei der Umsetzung von 1,1'-Bis(ethylaminomethylen)ferrocen 2 mit Benzoylisothiocyanat entsteht überraschenderweise nicht der erwartete 1,1'-Ferrocendiyl-bis(N-methylen-N-ethyl-N'-benzoylthioharnstoff), sondern als Hauptprodukt 2-N-Ethylammonium-[3]-1,1'-ferrocenophan-thiocyanat 2a. Bei der säulen-chromatographischen Trennung lässt sich neben nicht näher identifizierten Polymerisationsprodukten des Benzoylisothiocyanats nur N-Ethylbenzamid abtrennen, während sich das entstandene 2a nicht im verwendeten Laufmittelgemisch Essigester/n-Hexan löst.



Von Verbindung 2a wurde ebenfalls eine Röntgenkristallstrukturanalyse durchgeführt. Abb. 2 zeigt die Molekülstruktur von 2a.

Die Atomkoordinaten sind in Tabelle 3 und ausgewählte Abstände und Winkel in Tabelle 4 zu finden.

Die Verbindung 2a zeichnet sich durch eine deutliche Verkipfung der beiden Cp-Ringe des Ferrocenfragments gegeneinander aus. Der Winkel am Fe-Atom zu den Mittelpunkten der beiden Cp-Ringe beträgt nur 173,1°, was zu einem Winkel zwischen den Cp-Ring-Ebenen von 11,0° führt. Diese sterisch erzwungene Verkipfung zeigt sich auch in deutlich verkürzten Abständen zwischen Fe1 und den den Substitutionssstellen benachbarten C-Atomen C4, C5, C8, C10, C11 und C14 (1,990–2,036 Å) im Vergleich zu den Abständen zu C6, C7, C12 und C13 (2,043–2,069 Å).

Die beiden Cp-Ringe sind ekliptisch angeordnet (Verdrehungswinkel 0,5°). Die Seitenketten gehen von

Tabelle 3
Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren für **2a**

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq} (Å ²) *
Fe1	0,02195(3)	0,11861(3)	0,00000	0,0395(1)
S1	0,0679(1)	0,6858(1)	0,1079(1)	0,0658(4)
N1	-0,0988(2)	0,3639(2)	0,0442(3)	0,0424(8)
N2	0,0815(4)	0,6669(4)	-0,1700(4)	0,0729(12)
C1	-0,1558(4)	0,4773(3)	0,0586(4)	0,0622(13)
C2	-0,1845(4)	0,5336(4)	-0,0716(5)	0,0772(15)
C3	-0,1647(2)	0,2748(3)	-0,0241(4)	0,0451(10)
C4	-0,1276(2)	0,1533(3)	-0,0121(5)	0,0397(8)
C5	-0,1002(4)	0,0831(4)	-0,1212(5)	0,0468(13)
C6	-0,0587(4)	-0,0212(5)	-0,0684(5)	0,0537(14)
C7	-0,0655(5)	-0,0152(5)	0,0746(4)	0,0573(16)
C8	-0,1065(4)	0,0911(5)	0,1107(5)	0,0492(14)
C9	0,0059(2)	0,3803(3)	-0,0168(6)	0,0469(10)
C10	0,0755(2)	0,2789(2)	-0,0057(5)	0,0398(7)
C11	0,1155(4)	0,2154(4)	-0,1169(5)	0,0468(13)
C12	0,1732(5)	0,1221(4)	-0,0635(5)	0,0531(14)
C13	0,1661(5)	0,1279(5)	0,6805(5)	0,0599(17)
C14	0,1099(4)	0,2247(4)	0,1164(5)	0,0460(12)
C15	0,0745(4)	0,6775(4)	-0,0589(5)	0,0458(10)

* $U_{eq} = 1/3(U_{11} + U_{22} + U_{33})$.

in der Projektion senkrecht zu den Ringen übereinanderliegenden C-Atomen beider Ringe ab und schließen einen Winkel von 1,1° ein. Das Atom N1 hat eine verzerrt tetraedrische Umgebung und einen kurzen Abstand Fe1–N1 von nur 3,286 Å, der durch die starre Geometrie des Moleküls erzwungen wird. Zwischen N1 und N2 des Thiocyanat-Ions liegt eine Wasserstoffbrücke N1–H1 ··· N2[–x,1 – y,1/2 + z] mit bemerkenswert kurzen Abständen (N1 ··· N2 2,840(5) Å, H1 ··· N2 1,91(4) Å, N1–H1 ··· N2 166(2)°) [9]. Diese Wasserstoffbrücke führt zur Ausrichtung der linearen Thiocyanatgruppe in der Kristallstruktur (S1=C15–N2 176,5°).

Die Struktur von **2a** ist direkt vergleichbar mit der Struktur des analogen 2-N,N-Dimethylammonium-[3]-

Tabelle 4
Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) in **2a**

Fe1–Cp1 *	1,640(3)	Fe1–Cp2 *	1,637(3)
Fe1–C _{Cp}	1,990(3)–2,069(6)	Cp1 *–Cp2 *	3,271(5)
C _{Cp} –C _{Cp}	1,413(5) **	S1–C15	1,644(5)
N1–C1	1,519(5)	N1–C3	1,504(4)
N1–C9	1,503(5)	N1–H1	0,95(4)
N2–C15	1,102(5)	C1–C2	1,485(6)
C3–C4	1,497(4)	C9–C10	1,492(4)
Cp1 *–Fe1–Cp2 *	173,1(2)		
C1–N1–C3	111,0(3)	C1–N1–C9	111,8(3)
C3–N1–C9	115,4(3)	C1–N1–H1	103(2)
C3–N1–H1	109(2)	C9–N1–H1	106(2)
N1–C1–C2	115,2(3)	N1–C3–C4	115,4(3)
N1–C9–C10	115,0(3)	S1–C15–N2	176,5(5)

* Cp1 und Cp2 sind die Zentren der fünfgliedrigen Ringe C4–C8 und C10–C14.

** Mittelwert der zehn C_{Cp}–C_{Cp}-Bindungen.

1,1'-ferrocenophan-iodids, wo die Cp-Ring-Verkippung 12,2° und der Fe–N-Abstand 3,385 Å betragen [10].

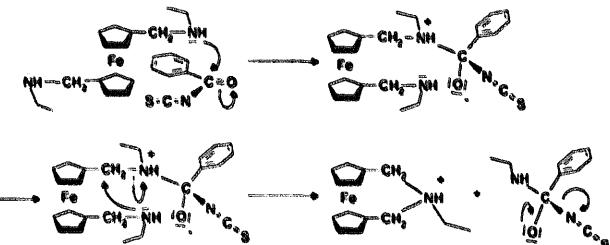
2.3. Diskussion

Die unerwartete Bildung des 2-N-Ethylammonium-[3]-1,1'-ferrocenophan-thiocyanats **2a** ist nach unserer Interpretation das Resultat einer intramolekularen nukleophilen Substitution am Methylenkohlenstoff in **2**.

Eingeleitet wird die Reaktion durch den nukleophilen Angriff eines Ethylaminofragmentes am Carbonylkohlenstoff des Benzoylisothiocyanats. Die daraus resultierende positive Ladung am Aminstickstoff ermöglicht die Abspaltung des Ethylaminofragments. Intermediär wird dabei die positive Ladung auf die benachbarte Methylengruppe übertragen. Das so entstehende α -Ferrocenylmethylen carbokation ist durch übertragene Elektronendichte aus dem Eisen des Ferrocens außerordentlich stabil und gab bereits Anlaß zu zahlreichen bemerkenswerten Reaktionen [11].

Wegen der unmittelbaren räumlichen Nähe des zweiten Aminstickstoffs sollten dessen nun folgender nukleophiler Angriff am positivierten Methylenkohlenstoff und die Bindungslösung vom ersten Aminstickstoff nahezu synchron verlaufen, was das Ausmaß der Bildung des α -Ferrocenylmethylen carbokations bzw. dessen Lebensdauer einschränken dürfte. Neben der Nachbarschaft des zweiten Aminstickstoffs begünstigt auch der durch die Phanbildung verursachte Entropiegewinn einen synchronen Verlauf des hier aufgezeigten Reaktionsweges.

Die Substitution am Carbonylkohlenstoff wird durch Austritt des Thiocyanatanions unter Bildung des N-Ethylbenzamids vervollständigt.



Die Ursache für das unterschiedliche Reaktionsverhalten von **1** und **2** ist im größeren sterischen Anspruch des "Butylrestes gegenüber dem Ethylfragment zu suchen. Dieser sollte bei **1** zu einer Behinderung der für die Bildung von **2a** postulierten Anordnung der Reaktionspartner führen.

Weiterhin ist eine Wirkung der – zwar geringen – Unterschiede zwischen den +I-Effekten nicht

auszuschließen. Wegen des bei der ⁿButyleinheit etwas erhöhten +I-Effekts wird durch die so erhöhte Elektronendichte an den Stickstoffatomen in **1** die Spaltung der Bindung zwischen Amino- und Methylengruppe erschwert. Es erfolgt stattdessen Addition an die Isothiocyanatsequenz, wodurch **1a** gebildet wird.

Die Bevorzugung der nucleophilen Substitution am Carbonylkohlenstoff bei der Reaktion von **2** mit Benzoylisothiocyanat gegenüber der sonst üblicherweise beobachteten Addition an die NCS-Einheit führt somit letztendlich zur Entstehung des energetisch offensichtlich begünstigten Ferrocenophans **2a**.

3. Experimentelles

Die Schmelzpunkte sind korrigiert und wurden auf einem Schmelztisch nach Boëtius ermittelt. Die Massenspektren wurden mit einem MASSLAB VG 12-250 – Spektrometer aufgenommen. Die Aufzeichnung der IR-Spektren erfolgte mit einem SPECORD M80 von Carl Zeiß Jena (KBr-Preßlinge). Die NMR-Spektren wurden mit einem VARIAN GEMINI 200 MHz – Gerät und Tetramethylsilan als internem Standard aufgenommen.

Das Benzoylisothiocyanat wird unmittelbar vor der Reaktion destilliert. Aceton wird über Calciumchlorid getrocknet und destilliert.

3.1. *1,1'-Bis(ⁿbutylaminomethylen)ferrocen 1*

Die Verbindung wird in Analogie zu [12] durch Reduktion des 1,1'-Bis(N-ⁿbutylcarbamido)ferrocens mit LiAlH₄ synthetisiert.

Ausbeute: 73% d. Th.; Schmp.: Öl, erstarrt unterhalb 15 °C; Gef.: C, 67,91; H, 8,80; N, 7,57; Ber.: C, 67,41; H, 9,05; N, 7,86%. MS (70 eV) *m/z* = 356 ([M]⁺, rel. Intensität 8%), 283 ([M-(NH₂But)]⁺, 100), 270 ([M-(CH₂NHBut)]⁺, 12), 254 ([NHCH-CpFeCp-CHNH]⁺, 17), 213 ([Fe(Cp-CH₂)₂]⁺, 21), 135 ([Cp-CH₂NHC₃H₆]⁺, 11), 121 ([Fe-Cp]⁺, 12), 114 ([C₄H₉NHC₃H₆]⁺, 19). ¹H-NMR (199,975 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 0,90 (t, *J* = 7,1 Hz, 6H, CH₃), 1,33 (q, *J* = 8 Hz, 4H, CH''), 1,45 (q, *J* = 6,8 Hz, 4H, CH''), 1,72 (s, 2H, NH), 2,61 (t, *J* = 7 Hz, 4H, CH''), 3,49 (s, 4H, Fe-CH₂-N), 4,05 ('t', *J* = 1,7 Hz, 4H, CpH), 4,13 ('t', *J* = 1,7 Hz, 4H, CpH).

3.2. *1,1'-Bis(ethylaminomethylen)ferrocen 2*

Zu einer Suspension von 1,15 g (2 mmol) 1,1'-Ferrocenyl(bis-N-methylen-bispyridinium)-chlorid-tosylat [13] und 2 g Na₂CO₃ in 50 ml CH₃CN werden 1,8 g (40 mmol) Ethylamin hinzugefügt und anschließend 14 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung filtriert, die

flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, das Rohprodukt in Cyclohexan/Essigester aufgenommen, über Kieselgel filtriert und mit dem gleichen Lösungsmittel nachgewaschen. Die Lösungsmittel werden im Vakuum abdestilliert und das Produkt als dunkelrotes Öl isoliert.

Ausbeute: 63% d. Th.; Gef.: C, 63,73; H, 8,51; N, 9,63; Ber.: C, 64,01; H, 8,06; N, 9,33. ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) 1,35 (t, *J* = 6,5 Hz, 6H, CH₃), 1,5 (br s, 2H, NH), 2,59 (q, *J* = 6,6 Hz, 4H, CH₂), 3,5 (s, 4H, Fe-CH₂-N), 4,05 ('t', *J* = 1,5 Hz, 4H, CpH), 4,14 ('t', *J* = 1,6 Hz, 4H, CpH).

3.3. *1,1'-Ferrocenyl-bis(N-methylen-N-ⁿbutyl-N'-benzoylthioharnstoff) 1a*

In 30 ml Aceton werden 1,14 g (7 mmol) Benzoylisothiocyanat gelöst. Bei 40 °C erfolgt dann das Zutropfen einer Lösung von 1,35 g (3,7 mmol) 1,1'-Bis(ⁿbutylaminomethylen)ferrocen in 10 ml Aceton innerhalb von 10 Min. Es wird acht Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei die Reaktionsmischung eine braune Färbung annimmt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und die zurückbleibende braune, zähe Masse säulenchromatographisch an Kieselgel 60 mit dem Laufmittel Essigester/n-Hexan 1:3 gereinigt. Alternativ kann auch zweimal aus Essigester/n-Hexan umkristallisiert werden.

Ausbeute: 40% d. Th.; Schmp.: 86–88 °C; Gef.: C, 64,00; H, 5,73; Fe, 9,2; N, 7,53; O, 5,43; S, 9,11; Ber.: C, 63,33; H, 6,20; Fe, 8,18; N, 8,21; O, 4,69; S, 9,39%. MS (70 eV) *m/z* = 615 ([M-2H₂S]⁺, rel. Intensität 33%), 565 (71), 526 (9), 310 ([C₂H₄=NCH₂-CpFeCpCH₂N=C₃H₆]⁺, 15), 283 (30), 240 ([NCH₂-CpFeCpCH₂N]⁺, 53), 227 (18), 158 ([CONHCSN-But]⁺, 27), 134 (40), 105 ([PhCO]⁺, 100), 77 ([C₆H₅]⁺, 30). ¹H-NMR (199,975 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 0,80 (t, *J* = 6,4 Hz, 6H, CH₃), 1,30 (m, 8H, CH' und CH''), 3,35 und 3,46 sowie 3,74 und 3,87 (je s, zusammen 4H, CH''), 4,06 und 4,13 und 4,23 und 4,26 und 4,34 und 4,47 (je s, zusammen 8H, CpH), 4,47 und 4,60 sowie 4,98 und 5,12 (je s, zusammen 4H, Cp-CH₂-), 7,47 (m, 6H, Ph), 7,80 (s) und 7,89 (m, zusammen 4H, Ph), 8,66 und 8,71 sowie 8,80 (je s, zusammen 2H, NH). IR: ν [cm⁻¹] 3190m (NH), 2975m, 2935m, 2885m (CH), 1683s (CO), 1525s (HNCS), 1450s, 1425s (CN), 1263s (CS), 1205s, 712s, 490m.

3.4. *2-N-Ethylammonium-[3]-1,1'-ferrocenophan-thiocyanat 2a*

Reaktionsführung wie unter Sektion 3.3. In Essigester/n-Hexan lösliches wird säulenchromatographisch an Kieselgel 60 getrennt. Neben nicht charakterisierten Polymerisationsprodukten des Benzoylisothiocyanats kann dabei nur N-Ethylbenzamid isoliert werden. Der nicht im Laufmittelgemisch lösbare,

kristalline, braune Feststoff wird aus Methylenchlorid umkristallisiert. Ausbeute: 31% d. Th.; Schmp.: 178 °C; Gef.: C, 57,01; H, 6,21; Fe, 16,9; N, 8,84; S, 10,48; Ber.: C, 57,34; H, 5,77; Fe, 17,78; N, 8,91; S, 10,18%. MS (70 eV) m/z = 255 ([M-Et-SCN] $^+$, rel. Intensität 100%), 240 ([Fcphan-CH₂] $^+$, 35), 213 ([Fc(CH₃)₂] $^+$, 31), 199 ([Fc-CH₃] $^+$, 5), 134 ([FeCp-CH₂] $^+$, 32), 56 ([Fe] $^+$, 30). ¹H-NMR (199,975 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 1,40 (t, J = 4,4 Hz, 3H, CH₃), 3,21 (m, 2H, CH₂), 4,10

(m, 4H, Cp-CH₂), 4,27 (s, 4H, CpH), 4,40 (s, 4H, CpH), 9,49 (br, 1H, NH). IR: ν [cm⁻¹] 2985w (CH), 2647m, 2068s (SCN), 1634br (C=C), 1471m, 1434m, 1350m, 1062m, 814s, 524m.

3.5. Röntgenkristallstrukturuntersuchungen

Kristalldaten und Details der Strukturbestimmungen von **1a** und **2a** sind in Tabelle 5 zu finden.

Tabelle 5
Kristalldaten und Details der Strukturbestimmungen von **1a** und **2a**

	1a · CH₂Cl₂	2a
Summenformel	C ₃₆ H ₄₂ N ₄ O ₂ S ₂ Fe · CH ₂ Cl ₂	C ₁₅ H ₁₈ N ₂ SFe
Molare Masse (g mol⁻¹)	767,63	314,22
Kristallform, Kristallfarbe	Tafeln, hellbraun	Säulen, hellbraun
Kristallsystem	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 1 (No. 2)	<i>Pca2</i> 1 (No. 29)
<i>a</i> (Å)	12,231(2)	13,041(1)
<i>b</i> (Å)	12,302(2)	11,622(1)
<i>c</i> (Å)	14,906(3)	9,826(1)
α (°)	69,66(1)	90
β (°)	68,28(1)	90
γ (°)	69,01(1)	90
<i>V</i> (Å ³)	1884,7(6)	1489,3(2)
<i>Z</i>	2	4
ρ (cale) (g cm ⁻³)	1,353	1,401
<i>F</i> (000)	804	656
Diffraktometer	Stoe Stadi 4	Stoe Stadi 4
Röntgenstrahlung	Mo K α (λ = 0,71069 Å)	Mo K α (λ = 0,71069 Å)
Monochromator	Graphit	Graphit
Kristallgröße (mm⁻³)	0,61 × 0,42 × 0,34	0,46 × 0,15 × 0,15
Lin. Absorptionskoeffizient μ (mm⁻¹)	0,69	1,14
Absorptionskorrektur	Psi-scan	Psi-scan
Temperatur (K)	293(2)	293(2)
Meßbereich 2θ (°)	3–65	3–60
Abtastart	ω - θ -scan	ω - θ -scan
Gemessene Reflexe	13710	4582
Friedel-Reflexe	nicht gemessen	gemessen, nicht gemittelt
Symmetrieeunabhängige Reflexe	13710	4337
davon beobachtet		
($I \geq 2\sigma(I)$)	4414	2196
Lösungsverfahren	Direkte Methoden (SHELXS-86 [14])	Patterson-Methoden (SHELXS-86 [14])
Parameterverfeinerung	Anisotrope LS-Verf. aller Nicht-H-Atome, isotrope Verf. von H1 und H3 andere H-Atome geometrisch berechnet (Riding) (SHELX-93 [15])	Anisotrope LS-Verf. aller Nicht-H-Atome, isotrope Verf. von H1 andere H-Atome geometrisch berechnet (Riding) (SHELX-93 [15])
Anzahl der verfeinerten Parameter	443	178
wR_2	0,252 für 13710 symmetrieeunabhängige Reflexe	0,094 für 4337 symmetrieeunabhängige Reflexe
R₁	0,068 für 4414 beobachtete Reflexe $1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,1128P)^2]$	0,038 für 2196 beobachtete Reflexe $1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0343P)^2]$
Wichtungsfaktor <i>w</i>		
$P = [\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2]/3$		
Flack-Parameter	—	0,46(3)
Restelektronendichte (e Å⁻³)	1,02 / – 0,91	0,29 / – 0,25

Geeignete Kristalle von **1a** wurden durch Umkristallisation aus Methylenchlorid erhalten, wobei pro Formeleinheit ein Molekül Methylenchlorid in die Kristallstruktur eingebaut wurde. Dieses Methylenchlorid-Molekül ist leicht fehlgeordnet, was sich in Problemen bei der Lokalisierung des Chloratoms Cl2 und in beträchtlichen Restelektronendichten in dessen Nähe bemerkbar macht. Die Einführung von Splitpositionen verbesserte das Ergebnis jedoch nicht signifikant, so daß davon Abstand genommen wurde.

2a wurde durch Überschichten einer Methylenchloridlösung mit n-Hexan in geeigneter Qualität erhalten.

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-405230 und CSD-405231 angefordert werden.

Dank

Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung (Be 1436/7-1) und Herrn Prof. Dr. S. Hauptmann, Institut für Organische Chemie der Universität Leipzig, für hilfreiche Diskussionen. Der Chemische Betriebe PLUTO GmbH sei für die Spende von Ferrocen gedankt.

Literaturverzeichnis

- [1] T.M. Miller, K.J. Ahmed and M.S. Wrighton, *Inorg. Chem.*, **28** (1989) 2347.
- [2] C.E.L. Headford, R. Mason, P.R. Ranatunge-Bandarage, B.H. Robinson and J. Simpson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1990) 601.
- [3] B. McCulloch, D.L. Ward, J.D. Woolins and C.H. Brubaker, *Organometallics*, **4** (1985) 1425.
- [4] J.C. Calabrese, L.-T. Cheng, J.C. Green, S.R. Marder and W. Tam, *J. Am. Chem. Soc.*, **113** (1991) 7227.
- [5] O. Seidelmann, L. Beyer and R. Richter, *Z. Naturforsch.*, **50b** (1995) 1679.
- [6] O. Seidelmann, L. Beyer, G. Zdobinsky, R. Kirmse and R. Richter, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **622** (1996) 692.
- [7] H. Hartmann and I. Reuther, *J. Prakt. Chem.*, **315** (1973) 144.
- [8] R. Richter, *Dissertation B*, Univ. Leipzig, 1987, S. 40.
- [9] J.E. Huheey, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, 1988, S. 288.
- [10] H. Plenio, J. Yang, R. Diodone and J. Heinze, *Inorg. Chem.*, **33** (1994) 4098.
- [11] W.E. Watts, *J. Organomet. Chem. Libr.*, **7** (1979) 399.
- [12] V.I. Boev and A.V. Dombrovskii, *Zh. Ohsch. Khim.*, **47** (1977) 1892.
- [13] V.P. Tverdokhlebov, I.V. Tselinskii, B.V. Gidashev and G.Y. Chikisheva, *J. Org. Chem. USSR*, **12** (1976) 2268.
- [14] G.M. Sheldrick, *SHELXS-86, Program for Solution of Crystal Structures from Diffraction Data*, Univ. Göttingen, Germany, 1986.
- [15] G.M. Sheldrick, *SHELXL-93, Program for Crystal Structure Refinement*, Univ. Göttingen, Germany, 1993.