

## Über die Struktur von Carbonyl(1,4-diaza-1,3-dien)(1,3-dien)-eisen-Komplexen und ihre Abhängigkeit von der Art des 1,3-Dien-Liganden<sup>1)</sup>

Hans-Werner Frühauf\*<sup>a</sup> und Gotthelf Wolmershäuser<sup>2)</sup><sup>b</sup>

FB 6 – Fachgebiet Organische Chemie der Universität – Gesamthochschule – Duisburg<sup>a</sup>,  
Bismarckstr. 90, D-4100 Duisburg,

Institut für Strahlenchemie im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,  
Stiftstr. 34–36, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr<sup>a</sup>, und

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,  
Lembkestr. 5, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr<sup>b</sup>

Eingegangen am 14. Juli 1981

Die Verbindungen (DAD)(dien)Fe(CO) **1** besitzen quadratisch-pyramidale Strukturen, in denen der DAD-Ligand entweder N,N'-apikal/basal, Typ **1-C<sub>1</sub>**, oder N,N'-basal/basal, Typ **1-C<sub>s</sub>**, koordiniert sein kann (DAD = 1,4-Diaza-1,3-dien). Der bisher nur spektroskopisch wahrscheinlich gemachte Strukturtyp **1-C<sub>s</sub>** wird durch Röntgenstrukturanalyse von Carbonyl(2,3-dimethylbutadien)[glyoxal-bis(isopropylimin)]eisen (**1ky**) bestätigt. Die Darstellung identischer Verbindungen vom Typ **1-C<sub>1</sub>** auf unterschiedlichen Wegen sowie die Synthese von Vertretern beider Strukturtypen (Charakterisierung über <sup>1</sup>H-NMR-, IR-, UV-Vis-Spektren) auf identischem Wege, aber mit Dien-Liganden unterschiedlicher  $\pi$ -Acidität, zeigen, daß der Strukturtyp nur von der Art des Dien-Liganden abhängt. So ergibt die Photolyse von (DAD)Fe(CO)<sub>3</sub> **4**, unabhängig vom DAD-Typ, mit Donor-Dienen (Butadien, 2-Methylbutadien etc.) immer den Typ **1-C<sub>s</sub>**, während mit dem ausgeprägten Akzeptor-Dien Muconsäure-diethylester (**v**) stets der Typ **1-C<sub>1</sub>** entsteht.

### The Structure of Carbonyl(1,4-diaza-1,3-diene)(1,3-diene)iron Complexes and its Dependence on the Nature of the Diene Ligand<sup>1)</sup>

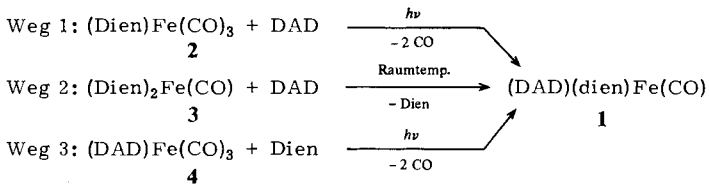
Compounds **1**, (DAD)(diene)Fe(CO), have square pyramidal structures with either N,N' apical/basal coordination of the DAD ligand, type **1-C<sub>1</sub>**, or with N,N' basal/basal coordination in type **1-C<sub>s</sub>** (DAD = 1,4-diaza-1,3-diene). Structural type **1-C<sub>s</sub>**, which previously was supported by spectroscopic evidence only, is confirmed by X-ray analysis of carbonyl(2,3-dimethylbutadiene)[glyoxal-bis(isopropylimine)]iron (**1ky**). The preparation of identical compounds of type **1-C<sub>1</sub>** by different routes, and the synthesis of examples of both structural types (characterized by <sup>1</sup>H NMR, IR, UV-Vis spectra) by identical routes, but with dienes of different  $\pi$ -acidity, demonstrate that the nature of the diene ligand alone is determining the structural type formed. Thus, independent of the DAD ligand, photolysis of (DAD)Fe(CO)<sub>3</sub> **4** with donor dienes (butadiene, 2-methylbutadiene, etc.) always yields type **1-C<sub>s</sub>**, while with the pronounced acceptor diene diethyl muconate (**v**) structural type **1-C<sub>1</sub>** is formed exclusively.

1,4-Diaza-1,3-diene (DAD) sind bekannt als Steuerliganden in der homogenen Katalyse<sup>3)</sup>. DAD-Eisen-Komplexe bewirken z. B. die Cyclodimerisierung von 1,3-Dienen<sup>4)</sup>. Unser Interesse an den strukturellen und chemischen Eigenschaften von DAD-Eisen-

Komplexen mit organischen  $\pi$ -Liganden liegt in ihrer nahen Verwandtschaft zu solchen katalytisch aktiven Spezies begründet.

Für die Darstellung von Komplexen der allgemeinen Zusammensetzung (DAD)(dien)Fe(CO) **1** beschrieben wir<sup>5,6)</sup> Beispiele für die in Schema 1 gezeigten Möglichkeiten. In Abhängigkeit von der Art und Kombination der verwendeten DAD- und Dien-Liganden waren die Verbindungen **1** entweder nur über Weg 1 bzw. 2, oder nur über Weg 3 zugänglich. Wege 1 und 2 sind bezüglich des Dien-Liganden auf das ausgeprägte Akzeptor-Dien Muconsäure-diethylester (**v**) und bezüglich des DAD-Liganden auf die Typen **A** und **B** beschränkt. (Die Kennzeichnung der DAD-Typen sowie der einzelnen genannten DAD- und Dien-Liganden geht aus Tab. 1 hervor.)

Schema 1. Darstellungswege und Ligandkombinationen für (DAD)(dien)Fe(CO) **1** nach Lit. <sup>5,6)</sup>; Kennzeichnung der Liganden entsprechend Tab. 1



	<b>1</b> über	DAD	Dien		<b>1</b> über	DAD	Dien
Weg 1	<b>a</b>	<b>v</b>		Weg 3	<b>d</b>	<b>y, z</b>	
Weg 2	<b>a</b>	<b>v</b>			<b>i</b>	<b>y</b>	
	<b>b</b>	<b>v</b>			<b>k</b>	<b>w, y, z</b>	
	<b>c</b>	<b>v</b>			<b>m</b>	<b>y</b>	

Tab. 1. Kennbuchstaben der in den Substanznummern erwähnten DAD- und 1,3-Dien-Liganden

DAD-Liganden			1,3-Dien-Liganden																																
			<b>v</b>																																
<b>Typ A</b>	<b>Typ B</b>	<b>Typ C</b>	<b>w</b>																																
<b>a</b>	<table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>R<sup>1</sup></th> <th>R<sup>2</sup></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td><b>b</b></td> <td>Ph</td> <td>Ph</td> </tr> <tr> <td><b>c</b></td> <td>Ph</td> <td>4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub></td> </tr> <tr> <td><b>d</b></td> <td>Ph</td> <td>Bu</td> </tr> <tr> <td><b>h</b></td> <td>H</td> <td>Bu</td> </tr> </tbody> </table>		R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	<b>b</b>	Ph	Ph	<b>c</b>	Ph	4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>d</b>	Ph	Bu	<b>h</b>	H	Bu	<table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>R<sup>1</sup></th> <th>R<sup>2</sup></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td><b>i</b></td> <td>Me</td> <td>4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub></td> </tr> <tr> <td><b>k</b></td> <td>H</td> <td>iPr</td> </tr> <tr> <td><b>m</b></td> <td>H</td> <td>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub></td> </tr> <tr> <td><b>n</b></td> <td>H</td> <td>4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub></td> </tr> </tbody> </table>		R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	<b>i</b>	Me	4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>k</b>	H	iPr	<b>m</b>	H	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	<b>n</b>	H	4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>x</b>		
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>																																	
<b>b</b>	Ph	Ph																																	
<b>c</b>	Ph	4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>																																	
<b>d</b>	Ph	Bu																																	
<b>h</b>	H	Bu																																	
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>																																	
<b>i</b>	Me	4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>																																	
<b>k</b>	H	iPr																																	
<b>m</b>	H	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>																																	
<b>n</b>	H	4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>																																	
			<b>y</b>																																
			<b>z</b>																																

Die über Weg 1 bzw. 2 erhältlichen Verbindungen<sup>5)</sup> besitzen eine verzerrt quadratisch-pyramidale Koordinationsgeometrie mit apikal/basaler Anordnung der beiden DAD-Stickstoffatome, also C<sub>1</sub>-Symmetrie (vgl. Schema 2). Die bisher über Weg 3 dargestellten Verbindungen **1** ließen dagegen aufgrund ihrer spektroskopischen Eigenschaften eine N,N'-basal/basale Koordination der DAD-Liganden, also insgesamt C<sub>s</sub>-Lokalsymmetrie erwarten<sup>6)</sup>. Diese Strukturzuordnung wird jetzt durch das Ergebnis einer Röntgenstrukturanalyse (s. u.) abgesichert.

Die auffällige Tatsache, daß die über Weg 2 dargestellten Verbindungen vom Typ **1-C<sub>1</sub>** zunächst nicht analog den Verbindungen vom Typ **1-C<sub>s</sub>**, also über Weg 3, erhalten

werden konnten, wurde verständlich durch die Erkenntnis großer Reaktivitätsunterschiede zwischen 1-C<sub>1</sub> und 1-C<sub>s</sub> bezüglich der Substitutionsgeschwindigkeit der Dien-Liganden gegen CO<sup>7)</sup> (s. u.). Unter Berücksichtigung dieser Unterschiede wurden nunmehr alle bisher bekannten Verbindungen **1** sowie einige neue, mit bisher nicht zugänglichen Ligandkombinationen, über Weg 3 darstellbar. Hier berichten wir über die ausgehend von **4** photochemisch neu zugänglichen Ligandkombinationen in **1**, die spektroskopischen Eigenschaften der betreffenden Verbindungen und die daraus gewonnenen Erkenntnisse über die Abhängigkeit der Struktur von der Art des Dien-Liganden.

### Molekülstruktur von Carbonyl(2,3-dimethylbutadien)[glyoxal-bis(isopropylimin)]eisen<sup>8)</sup> (**1ky**)\*

In Abb. 1 ist die durch Röntgenstrukturanalyse bestimmte Struktur von **1ky** in einer Projektion des Moleküls parallel zu einer Ebene durch das Zentralatom und die Mittelpunkte der Liganden wiedergegeben. Tab. 2 enthält die Atomkoordinaten und thermischen Parameter, Tab. 3 die Bindungsabstände und Winkel.

Tab. 2. Atomkoordinaten mit Standardabweichungen ( $\times 10000$ ) und thermischen Parametern ( $\times 1000$ )

ATOM	X	Y	Z	ATOM	U <sub>1+1</sub>	U <sub>2+2</sub>	U <sub>3+3</sub>	U <sub>1+2</sub>	U <sub>1+3</sub>	U <sub>2+3</sub>
FE	3089 (1)	1354 (1)	2386 (1)	FE	35.	40.	38.	13.	4.	3.
O	2203 (2)	2508 (2)	158 (1)	O	117.	130.	70.	41.	-13.	41.
N1	3808 (1)	-337 (1)	2069 (1)	N1	30.	39.	38.	13.	9.	1.
N2	5548 (1)	2390 (1)	2805 (1)	N2	38.	40.	41.	12.	4.	1.
CO	2874 (2)	2044 (2)	1020 (1)	CO	59.	53.	19.	1.	13.	
C1	3322 (4)	-3156 (2)	1859 (2)	C1	171.	44.	130.	32.	-31.	-11.
C2	2512 (3)	-1762 (2)	204 (1)	C2	125.	71.	58.	13.	-4.	-20.
C3	2699 (2)	-1871 (1)	1498 (1)	C3	65.	42.	58.	9.	12.	-8.
C4	5499 (2)	-7 (1)	2295 (1)	C4	55.	49.	55.	27.	12.	1.
C5	6479 (2)	1520 (1)	2708 (1)	C5	39.	52.	55.	17.	7.	0.
C6	6513 (2)	4060 (1)	3103 (1)	C6	45.	41.	60.	9.	4.	-4.
C7	8041 (2)	4397 (2)	4072 (2)	C7	70.	58.	88.	8.	-20.	-14.
C8	7044 (3)	4893 (2)	2024 (2)	C8	113.	49.	86.	5.	15.	14.
C11	2240 (2)	2992 (2)	3167 (1)	C11	53.	53.	73.	28.	13.	2.
C12	2283 (2)	1809 (1)	3914 (1)	C12	46.	57.	49.	22.	15.	-0.
C13	3453 (2)	2169 (2)	5066 (1)	C13	70.	78.	48.	26.	12.	-6.
C14	1295 (2)	266 (1)	3486 (1)	C14	40.	53.	56.	13.	19.	6.
C15	357 (2)	53 (2)	2357 (1)	C15	40.	64.	70.	11.	5.	-1.
C16	1380 (2)	-1084 (2)	4170 (1)	C16	69.	61.	70.	16.	30.	17.
H1A	2475 (34)	-4181 (29)	1557 (21)	H1A	102.					
H1B	3431 (35)	-3136 (29)	2654 (22)	H1B	109.					
H1C	4450 (36)	-3028 (30)	1488 (23)	H1C	121.					
H2A	1746 (30)	-2709 (26)	-150 (19)	H2A	86.					
H2B	2242 (38)	-919 (32)	-63 (23)	H2B	119.					
H2C	3671 (33)	-1520 (28)	-77 (20)	H2C	100.					
H3	1533 (25)	-2099 (21)	1720 (17)	H3	86.					
H4	6087 (24)	-686 (20)	2166 (15)	H4	57.					
H5	7711 (23)	1917 (19)	2854 (14)	H5	55.					
H6	5642 (23)	4441 (19)	3384 (15)	H6	82.					
H7A	8901 (28)	4173 (24)	3707 (18)	H7A	68.					
H7B	9554 (26)	3522 (22)	4287 (16)	H7B	99.					
H7C	7633 (32)	3738 (27)	4750 (21)	H7C	77.					
H8A	7521 (29)	6016 (24)	2143 (18)	H8A	89.					
H8B	7942 (30)	4566 (26)	1808 (19)	H8B	83.					
H8C	6069 (30)	4656 (24)	1432 (18)	H8C	62.					
H11A	3107 (25)	4042 (21)	3402 (16)	H11A	73.					
H11B	1197 (25)	2971 (21)	2717 (16)	H11B	82.					
H13A	4206 (27)	1591 (24)	5207 (17)	H13A	81.					
H13B	4286 (29)	3262 (25)	5159 (19)	H13B	73.					
H13C	2798 (29)	1968 (25)	5678 (18)	H13C	81.					
H15A	-196 (27)	-1066 (23)	2035 (17)	H15A	73.					
H15B	-13 (26)	-743 (22)	2087 (17)	H15B	66.					
H16A	2536 (31)	-955 (26)	4531 (19)	H16A	86.					
H16B	890 (28)	-2060 (24)	3731 (19)	H16B	77.					
H16C	628 (31)	-1290 (26)	4732 (19)	H16C	86.					

Die benötigten Kristalle wurden durch Abkühlen einer *n*-Hexan-Lösung von nach Lit.<sup>5)</sup> dargestelltem **1ky** als rotbraune Nadeln mit intensiv grünem Glanz erhalten.

Formel C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>FeN<sub>2</sub>O, Molmasse 306.23, Raumgruppe P $\bar{1}$ , Z = 2, a = 8.2568 (10), b = 9.3022 (10), c = 11.6632 (7) Å,  $\alpha$  = 90.378 (7),  $\beta$  = 97.568 (7),  $\gamma$  = 110.926 (9)°, V = 828.04 Å<sup>3</sup>, d<sub>ber.</sub> =

\* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50076, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

1.237 g/cm<sup>3</sup>. 3734 Reflexe, davon 514 unberücksichtigt ( $I/\sigma(I) \leq 2.0$ ), 276 Parameter verfeinert (H-Atome isotrop, Rest anisotrop), H-Atome weitgehend gefunden,  $R = 0.0279$ ,  $R_w = 0.0308$ .

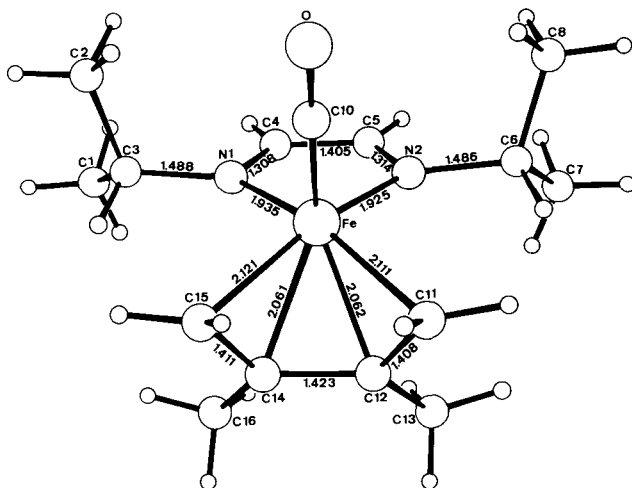


Abb. 1. Struktur von **1k**

Tab. 3. Bindungsabstände (Å) und Winkel (°) in **1k**. Standardabweichungen in Klammern

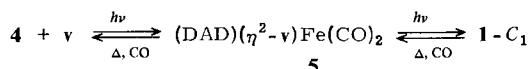
Fe -N1	1.935(1)	N1 -Fe-N2	81.0(1)
Fe -N2	1.925(1)	N1 -Fe-C10	105.9(1)
Fe -C10	1.773(2)	N2 -Fe-C10	104.5(1)
Fe -C11	2.111(2)	N1 -Fe-Mp1	145.7
Fe -C12	2.062(2)	N1 -Fe-Mp2	98.3
Fe -C14	2.061(2)	N2 -Fe-Mp1	98.8
Fe -C15	2.121(2)	N2 -Fe-Mp2	146.4
C3 -N1	1.488(2)	C10-Fe-Mp1	107.3
C4 -N1	1.308(2)	C10-Fe-Mp2	107.9
C5 -N2	1.314(2)	Mp1-Fe-Mp2	63.2
C6 -N2	1.486(2)		
C4 -C5	1.405(3)	Mp1: Mittelpunkt C11-C12	
C11-C12	1.408(3)	Mp2: Mittelpunkt C14-C15	
C12-C13	1.508(3)		
C12-C14	1.423(3)		
C14-C15	1.411(3)		
C14-C16	1.511(3)		
C10-O	1.144(3)		

Das Molekül besitzt in guter Näherung  $C_s$ -Symmetrie, d. h. eine Spiegelebene durch die Mittelpunkte der Liganden und das Zentralatom. In der quadratisch-pyramidalen Geometrie der Koordinationssphäre werden die Basisecken von den beiden N-Atomen des DAD- und den Mittelpunkten der C=C-Bindungen des Dien-Liganden besetzt, während die Carbonylgruppe in Richtung der Pyramidenspitze zeigt. Die terminalen C-Atome C-11 und C-15 am  $\eta^4$ -gebundenen Dien-Liganden weisen einen etwas größeren Abstand zum Metall auf als die inneren Atome C-12 und C-14, wie dies auch in anderen ( $\eta^4$ -Dien)eisen-Komplexen der Fall ist<sup>9)</sup>.

## Photochemische Darstellung der neuen Verbindungen vom Typ 1-C<sub>1</sub> und 1-C<sub>s</sub>

Die Erfahrung, daß das ausgeprägte Akzeptor-Dien Muconsäure-diethylester (**v**) in den ursprünglich über Weg 2 in Schema 1 erhaltenen Verbindungen vom Typ 1-C<sub>1</sub><sup>5)</sup> schon bei Raumtemperatur und Normaldruck durch CO stufenweise vom Metall verdrängt wird<sup>6,7)</sup>, war Voraussetzung für die Darstellung der neuen Verbindungen 1. Einerseits wurde durch diese Reaktion das bis dahin unbekannte (2,2'-Bipyridyl)tricarbonylisen (**4a**)<sup>10)</sup> als Ausgangsverbindung für Weg 3 erstmals zugänglich. Ferner konnte die Bildung der Verbindungen 1-C<sub>1</sub> mit DAD-Liganden der Typen **B** und **C**, welche sehr schnell mit CO reagieren, überhaupt erst erreicht werden, als das bei der Darstellung aus **4** entbundene CO durch einen kontinuierlichen Argonstrom aus der Belichtungslösung ausgetrieben wurde.

Mit steigendem Akzeptorvermögen der DAD-Liganden, also vom Typ **A** nach **C**, wird der in den Verbindungen 1-C<sub>1</sub> η<sup>4</sup>-gebundene Muconsäure-diethylester (**v**) zunehmend leichter unter Bildung von **5** durch CO vom Metall verdrängt<sup>7)</sup>.



Die Photoreaktion **4** → **5** → **1** kommt dann schließlich bei der Zwischenstufe **5** mit η<sup>2</sup>-gebundenem Muconester **v** scheinbar fast zum Stillstand. In Wirklichkeit dürfte aber die Quantenausbeute des photochemischen Schrittes **5** → **1** sehr hoch sein, was sich rein qualitativ an der Geschwindigkeit des Reaktionsfortschritts bei einsetzender Spülung der Lösung mit Argon erkennen läßt.

Die Stabilität der gebildeten Verbindungen 1-C<sub>1</sub> nimmt in Lösung mit zunehmendem Akzeptorvermögen des DAD-Liganden deutlich ab. Geringere Elektronendichte am Eisen steigert offenbar nicht nur die Reaktivität gegenüber CO (s. o.), d. h. labilisiert die koordinative Bindung des Dien-Liganden; mit den π-acidesten DAD-Liganden des Typs **C** wird anscheinend auch die Bindung zu dem vorhandenen CO-Liganden wesentlich geschwächt. **1ky** ist in Lösung bei Raumtemperatur noch über längere Zeit stabil, so daß sich z. B. NMR-Spektren gut messen lassen; **1iv** dagegen ist zwar in kristallinem Zustand bei Raumtemperatur völlig stabil, verschwindet aber in Lösung mit einer Halbwertszeit von etwa 1 bis 2 Stunden (IR-Kontrolle der ν<sub>CO</sub>-Bande). Dabei wird CO entbunden, welches sofort mit unverändertem **1iv** zu **5iv** reagiert. Laufende Untersuchungen sollen klären, ob es sich dabei möglicherweise um eine intramolekulare Substitution des CO-Liganden durch eine Carbonylgruppe des Muconester-Liganden handelt. Einen weiteren Hinweis auf leichte Verdrängbarkeit des CO-Liganden ergab die Beobachtung, daß bei Auflösung von **1iv** in Isopren ebenfalls **5iv** entsteht, ferner ein noch nicht identifizierter, in Toluol mit brauner Farbe löslicher, CO-freier Komplex, sowie mehr als stöchiometrische Mengen an Cyclodimeren des Isoprens. Von **1iv** nach **1nv** nimmt die Stabilität offensichtlich noch einmal stark ab. Bei dem Versuch der photochemischen Darstellung von **1nv** in Benzol bildete sich nach dem IR-Reaktionsspektrum zwar zunächst **5nv**, das dann auch wieder abnahm, aber eine dem erwarteten **1nv** entsprechende ν<sub>CO</sub>-Bande entstand nur andeutungsweise; ein einheitliches Produkt war nicht zu isolieren.

Die neuen Verbindungen vom Typ 1-C<sub>s</sub>, also **1aw**, **ax** und **ay** mit Bipyridyl als DAD-Ligand, wurden photochemisch analog den schon beschriebenen<sup>6)</sup> dargestellt. Als Lösungsmittel wurden jetzt aber die Aromaten Benzol und Toluol vermieden und statt dessen Aceton verwendet. Der Grund liegt in der teilweise störenden Bildung von 1:1-

und 2:2-Cycloaddukten aus Aromat und Dien, die unabhängig von der Gegenwart der Metallkomplexe entstehen. 1:1-Addukte aus Benzol und 1,3-Dienen wurden schon früher beschrieben<sup>11)</sup>. Ihre Abtrennung von den gebildeten Komplexen 1-C<sub>5</sub> ergibt aufgrund ihrer guten Löslichkeit in *n*-Hexan keine besonderen Probleme. Aus Benzol und Isopren entsteht aber in erheblichen Mengen auch ein durch CH-Analyse, Massen- und NMR-Spektren als solches identifiziertes und bisher offenbar noch nicht beschriebenes 2:2-Addukt C<sub>22</sub>H<sub>28</sub><sup>12)</sup>. Wegen dessen geringer Löslichkeit in *n*-Hexan sind die gewünschten Komplexe kaum davon zu trennen, so daß hier zwangsläufig ein anderes Lösungsmittel zu wählen war.

### Strukturelle und spektroskopische Eigenschaften

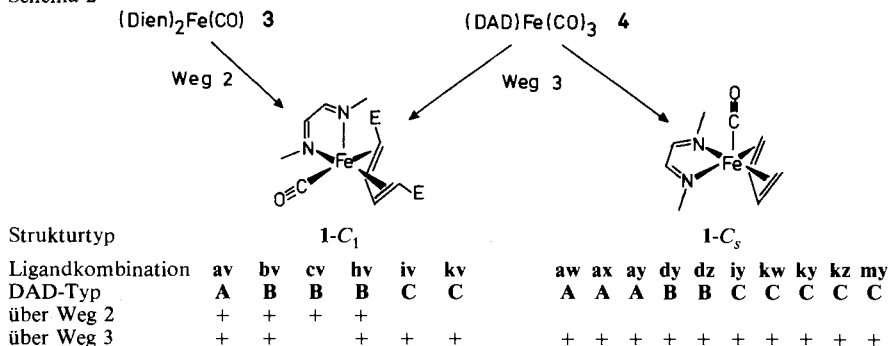
Mit der endgültigen Absicherung des Strukturtyps 1-C<sub>5</sub> durch die Röntgenstrukturanalyse von **1ky** stellte sich erneut die Frage, ob die strukturellen Unterschiede, d. h. die verschiedenen Ligandanordnungen in 1-C<sub>1</sub> und 1-C<sub>5</sub>, eine Folge der verschiedenartigen Darstellungswege (thermisch und photochemisch) bzw. der sehr unterschiedlichen elektronischen Verhältnisse in den jeweiligen Ausgangsverbindungen **2**–**4** (vgl. Schema 1) sind, oder ob sie durch die Ligandeigenschaften auf der Produktseite bestimmt werden.

Die photochemisch auf Weg 3 aus den Tricarbonylen **4a**, **b** und **c** mit Muconester **v** als Dien-Ligand dargestellten Verbindungen **1av**, **bv** und **cv** sind identisch mit den früher auf Weg 2 erhaltenen Verbindungen des Typs 1-C<sub>1</sub> mit den jeweils gleichen Ligandkombinationen. Auch die auf Weg 3 erstmals dargestellten **1hv**, **iv** und **kv** gehören aufgrund ihrer chemischen und spektroskopischen (s. u.) Eigenschaften eindeutig dem Strukturtyp C<sub>1</sub> an. Das bedeutet, mit dem Akzeptor-Dien Muconsäure-diethylester (**v**) bildet sich stets der Typ 1-C<sub>1</sub> mit N,N'-apikal/basaler Koordination des DAD-Liganden, und zwar unabhängig vom Darstellungsweg und unabhängig vom jeweiligen DAD-Typ.

Ebenfalls auf Weg 3 und ebenfalls für die DAD-Liganden aller drei Typen, aber mit den wesentlich schwächer  $\pi$ -aciden Dienen **w**–**z** bildet sich dagegen ausschließlich der Typ 1-C<sub>5</sub>, also mit N,N'-basal/basaler Koordination des DAD-Liganden.

Diese Zusammenhänge, die Schema 2 noch einmal verdeutlicht, belegen somit, daß die Entscheidung über den Strukturtyp am Ende der jeweiligen Reaktionskoordinaten fällt und augenscheinlich nur von der  $\pi$ -Acidität des Dien-Liganden abhängt.

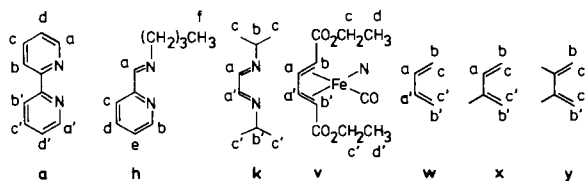
Schema 2



Tab. 4. Chemische Verschiebungen in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Verbindungen **1**<sup>a)</sup> (270 MHz;  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ,  $\delta$ -Skala)

Verbindung	DAD-Ligand <sup>a)</sup>		Dien-Ligand <sup>a)</sup>			
<b>1kv</b>	<i>a/a'</i>	9.07/8.30	<i>a/a'</i>	5.81/5.12		
	<i>b/b'</i>	5.02/ $\approx 4^b)$	<i>b/b'</i>	1.78/-0.40		
	<i>c</i>	1.30/1.29	<i>c/c'</i>	4.1-3.8 (3H)		
	<i>c'</i>	1.65/1.59		3.76-3.64 (1H)		
	$J_{bc}$	= 6.5 Hz	<i>d/d'</i>	1.20/1.07		
	$J_{b'c'}$	= 6.9 Hz				
<b>1hv</b>		Isomeres <sup>c)</sup>		Isomeres <sup>c)</sup>		
		A	B	A	B	
	<i>a</i>	9.13	8.59	<i>a/a'</i>	5.38/5.15	5.78/5.06
	<i>b</i>	8.47	9.68	<i>b/b'</i>	1.70/-0.37	1.46/-0.17
	<i>c</i>	7.89	8.15	<i>c/c'</i>	4.13/3.16 <sup>d)</sup>	
	<i>d</i>	7.84	8.08	<i>d/d'</i>	1.02/0.81	0.94/0.88
	<i>e</i>	7.34	7.67			
<i>f</i>	1.21	1.22				
<b>1aw</b>	<i>a/a'</i>	8.36	<i>a/a'</i>	5.28		
	<i>b/b'</i>	8.16	<i>b/b'</i>	0.95		
	<i>c/c'</i>	7.64	<i>c/c'</i>	-1.69		
	<i>d/d'</i>	7.15				
<b>1ax</b>	<i>a/a'</i>	8.33	<i>a</i>	4.85		
	<i>b/b'</i>	8.16	$\text{CH}_3$	1.63		
	<i>c/c'</i>	7.63/7.61	<i>b/b'</i>	0.98/0.75		
	<i>d/d'</i>	7.22/7.12	<i>c/c'</i>	-1.72/-1.75		
<b>1ay</b>	<i>a/a'</i>	8.49	$\text{CH}_3$	1.49		
	<i>b/b'</i>	8.28	<i>b/b'</i>	0.83		
	<i>c/c'</i>	7.74	<i>c/c'</i>	-1.74		
	<i>d/d'</i>	7.30				

a) Bezüglich der Signalzuordnungen durch die *kursiv* gesetzten Buchstaben vgl. untenstehenden Formelblock. - b) Unter dem 3H-Signal der diastereotop aufgespaltenen Ester- $\text{CH}_2$ -Protonen *c/c'* verborgen. - c) Zur Identität der Isomeren A und B siehe Text. - d) Unter den ebenfalls diastereotop aufgespaltenen *nBu-CH}\_2-Gruppen des DAD-Liganden verborgen.*



Die jeweilige Zugehörigkeit der Verbindungen zum Typ **1-C**<sub>1</sub> bzw. **1-C**<sub>s</sub> ergibt sich unmittelbar aus dem Erscheinungsbild ihrer NMR-Spektren. Tab. 4 gibt die Lage von zugeordneten Signalen bzw. Signalgruppen in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wieder.

**1aw**, **ax** und **ay** besitzen demnach die der Röntgenstruktur von **1ky** entsprechende Ligananordnung des **C**<sub>s</sub>-Typs. Die durch den nicht symmetrischen Dien-Liganden **x** in **1ax** verursachte Störung der **C**<sub>s</sub>-Symmetrie des gesamten Moleküls macht sich lediglich in einer Aufspaltung der Signale von 4,4'-H und 5,5'-H des gegenüberliegenden Bipyridyl-Liganden bemerkbar (*c/c'* und *d/d'* in Tab. 4). In **1kv** zeigt sich die **C**<sub>1</sub>-Symmetrie dagegen in einer Verdopplung sämtlicher Signale der in den freien Liganden äquivalenten Positionen. Die Vertauschung der beiden nicht äquivalenten N-Atome des unsym-

metrischen DAD-Liganden **h** zwischen den beiden nicht äquivalenten Koordinationsstellen in der  $C_1$ -Struktur von **1hv** führt zu Diastereomeren, wie wir das schon bei **1bv** und **1cv** beschrieben haben<sup>5)</sup>. Die Resonanz des Pyridin-6-H-Atoms (*b* in Tab. 4) erscheint aufgrund der damals getroffenen Zuordnungen im Fall basaler Koordination des Pyridinstickstoffs bei mehr als 1 ppm niedrigerer Feldstärke, als es bei apikaler Koordination der Fall ist. Demnach ist im Isomeren A der Pyridinstickstoff in apikaler und im Isomeren B in basaler Position koordiniert. Das Isomerenverhältnis A : B in **1hv** beträgt 1.5 : 1.

Die IR-Bandenlagen der CO-Valenzschwingungen in verschiedenen Medien sind in Tab. 5 zusammengefaßt.

Tab. 5. Lage der CO-Valenzschwingungsbanden ( $\text{cm}^{-1}$ ) in den IR-Spektren von Verbindungen des Typs **1-C<sub>s</sub>** und **1-C<sub>1</sub>**<sup>a)</sup>

Verb.	Typ	$\nu(\text{CO})$ in <i>n</i> -Hexan	in Benzol	in KBr
<b>1aw</b>	$C_s$	1919.5	1891	1898, sh 1860, 1854
<b>1ax</b>	$C_s$	1916	1889	
<b>1ay</b>	$C_s$	1914	1887	1888, sh 1869, 1860
<b>1av</b> <sup>b)</sup>	$C_1$	– <sup>c)</sup>	1917 (1679)	1914, 1905 (1680)
<b>1bv</b> <sup>b)</sup>	$C_1$	– <sup>c)</sup>	1928 (1685.5)	
<b>1cv</b> <sup>b)</sup>	$C_1$	– <sup>c)</sup>	1928 (1685)	1923 (1675)
<b>1hv</b>	$C_1$	1944, 1930 (1687, 1682)	1922 (1682.5)	1916, 1903 (1672)
<b>1iv</b>	$C_1$	– <sup>c)</sup>	1935 (1688)	
<b>1kv</b>	$C_1$	1952.7, 1938.3 (1693 <sup>d)</sup> )	1936.5 (1688)	1927.5, 1921.5 (1684, 1674)

a) In Klammern  $\nu(\text{CO})$  der Ester-Carbonylgruppen des Muconsäure-diethylester-Liganden. –  
 b) Identisch mit den früher<sup>5)</sup> beschriebenen Verbindungen. –<sup>c)</sup> Löslichkeit nicht ausreichend. –  
 d) Die Bande ist stark strukturiert, mit einem Nebenmaximum bei  $1701 \text{ cm}^{-1}$ , sowie Schultern bei ca. 1685, 1696 und  $1707 \text{ cm}^{-1}$ .

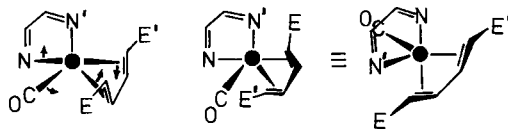
Die Bandenlagen in Benzol lassen sich sehr gut mit den elektronischen Donor/Akzeptor-Eigenschaften der jeweiligen DAD- und Dien-Liganden in Beziehung setzen. Eine solche Korrelation ist in den KBr-Spektren nicht möglich, da hier die anisotropen Kristalleffekte dominieren und zu verschiedenartigen Bandenaufspaltungen führen. Die Banden in *n*-Hexan sind deutlich schmaler als in Benzol wegen der schwächeren Wechselwirkungen mit dem unpolaren Lösungsmittel, was aber auch die zum Teil nicht ausreichende Löslichkeit zur Folge hat. Durch die größere Schärfe der Banden in *n*-Hexan wird bei **1hv** und **1kv** eine Bandenaufspaltung sichtbar, die sich in Benzol nur durch eine gewisse Unsymmetrie der Bandenformen andeutet. Für **1hv** könnte dies dem Vorliegen der beiden verschiedenen Diastereomeren zugeschrieben werden. Diese Erklärungsmöglichkeit entfällt jedoch für **1kv**. Eine ähnliche Bandenaufspaltung hatten wir früher schon in Emulsionsspektren des entsprechenden Bipyridyl-Komplexes **1av** gefunden<sup>5)</sup>, dies aber einem Phaseneffekt, d. h. einer Überlagerung von Festkörper- und Lösungsspektrum<sup>13)</sup> zugeschrieben. Diese Deutung entfällt hier ebenfalls, da bei **1kv** in *n*-Hexan mit Sicherheit eine homogene Lösung vorliegt.

Als Ursache der beobachteten  $\nu_{\text{CO}}$ -Bandenaufspaltung sind wenigstens zwei dynamische Prozesse denkbar. Erstens, eine Änderung der Koordinationsgeometrie, die den CO-Liganden in einander nicht äquivalente Positionen von Strukturen mit  $C_1$ -Symmetrie überführt, ohne daß dabei jedoch eine Anordnung mit  $C_s$ -Symmetrie durchlaufen wird. Diese letztere Randbedingung ergibt



sich aus dem Erscheinungsbild der NMR-Spektren, die als Limit schnellen Austauschs anzusehen sind. Ein solcher Prozeß ist möglich durch die mit Pfeilen angedeuteten Winkeldeformationen, die dem ersten Teil einer *Berry*-Pseudorotation entsprechen (Schema 3). Dabei wird der Winkel  $N-Fe-\pi$  auf  $180^\circ$  aufgeweitet, so daß er zur Achse der gezeigten trigonal-bipyramidalen Anordnung wird. Die alternative Aufweitung des Winkels  $OC-Fe-\pi'$  ist nicht möglich, da in der daraus entstehenden trigonal-bipyramidalen Struktur der DAD-Ligand einen Winkel von  $120^\circ$  zwischen zwei äquatorialen Positionen überspannen müßte, wozu er nicht in der Lage ist<sup>14</sup>.

Schema 3



Der zweite dynamische Prozeß, der für den CO-Liganden unterschiedliche Umgebungen hervorrufen könnte, ist nicht mit einer Änderung der Koordinationsgeometrie am Eisen verbunden, sondern besteht in einer Rotation der Muconester-Ethoxycarbonylgruppe E (Schema 3). Die in unmittelbarer Nähe des CO-Liganden befindliche Muconester-Carbonylgruppe könnte in den denkbaren Rotameren *s-cis*, *s-trans* oder orthogonal zur Dien- $\pi$ -Bindung angeordnet sein. Je nach Konformation ergäben sich dadurch unterschiedliche Wechselwirkungen zwischen Ligand-CO und Ester-CO. In den IR-Spektren von (Fumarsäure-dimethylester)Ru(CO)<sub>4</sub>, (Maleinsäure-dimethylester)Ru(CO)<sub>4</sub> und (Maleinsäure-dimethylester)Fe(CO)<sub>4</sub> beobachtete Bandenaufspaltungen von  $\nu_{CO}(\text{Ester})$  und  $\nu_{CO}(\text{Ligand})$  werden mit einer solchen Rotation der Estergruppen erklärt<sup>15</sup>. Die Aufspaltungen von  $\nu_{CO}(\text{Ligand})$  betragen dort allerdings mit etwa  $5\text{ cm}^{-1}$  nur rund ein Drittel derjenigen bei **1kv**, während die Aufspaltungen von  $\nu_{CO}(\text{Ester})$  bei den Tetracarbonylkomplexen viel auffälliger sind als bei **1kv**. Das spricht aber nicht dagegen, daß in beiden Fällen derselbe Prozeß zugrunde liegen kann. Die beiden Estergruppen in **1kv** sind aufgrund der  $C_1$ -Symmetrie des Komplexes *a priori* nicht äquivalent, so daß die Breite und die ausgeprägte Strukturierung der  $\nu_{CO}(\text{Ester})$ -Bande von **1kv** (vgl. Tab. 5, Anm. <sup>d</sup>) sehr wohl eine zusätzliche Rotamerie-Aufspaltung enthalten kann, ohne daß sie so ins Auge springt wie in der „C<sub>2v</sub>“-Symmetrie der Tetracarbonylolefin-Komplexe.

Die IR- und NMR-Spektren von **1kv** wurden auch bei tiefer Temperatur gemessen. Das Verhältnis der maximalen Extinktionen der beiden IR-Banden bei  $1952.7$  und  $1938.3\text{ cm}^{-1}$  in *n*-Hexan bleibt bis zum spontanen Auskristallisieren von **1kv** bei etwa  $220\text{ K}$  mit  $1:0.84 \pm 0.03$  konstant; das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ( $270\text{ MHz}$ , [D<sub>6</sub>]Aceton,  $303 - 223\text{ K}$ ) bleibt im gesamten Bereich unverändert, und auch im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum ( $20.1\text{ MHz}$ , [D<sub>6</sub>]Aceton,  $273 - 193\text{ K}$ ) ist nur eine <sup>13</sup>CO-Resonanz zu sehen, deren Lage ( $\delta = 213.0$ ) sich in dem angegebenen Temperaturbereich lediglich um  $1.97\text{ Hz}$  ( $<0.1\text{ ppm}$ ) verschiebt.

Gleichgültig, welcher der beiden diskutierten dynamischen Prozesse tatsächlich wirksam sein mag, bedeutet die fehlende Temperaturabhängigkeit der IR-Spektren, daß zwischen den jeweils zwei unterschiedlichen Strukturen keine große Energiedifferenz bestehen kann, weil sonst bei tiefer Temperatur Populationsverschiebungen zur Veränderung des Intensitätsverhältnisses der beiden Carbonylbanden führen würden; die fehlende Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren läßt weiterhin auf eine sehr geringe Aktivierungsenergie für die wechselseitige Umwandlung schließen. Diese Schlußfolgerungen erscheinen für keinen der beiden diskutierten Prozesse unsinnig. Leider schließt aber das Fehlen einer beobachtbaren Temperaturabhängigkeit auch einen positiven Beweis für den einen, wie den anderen Prozeß aus.

Tab. 6. Lage (nm) von Maxima, Minima und Schultern in den Elektronenspektren von Verbindungen **1** in Lösungsmitteln steigender Polarität

Verbindung	in <i>n</i> -Hexan			in Benzol			in Aceton			in DMF		
	$\lambda_{\max}$	sh	$\lambda_{\min}$	$\lambda_{\max}$	sh	$\lambda_{\min}$	$\lambda_{\max}$	sh	$\lambda_{\min}$	$\lambda_{\max}$	sh	$\lambda_{\min}$
<b>1aw</b>	700		578	674		562	643		540	638		534
	502		416	488		400	466		388	460		384
	380		368		375			348			350	334
		338			338							
		290										
	282		258									
	243		240									
	236		231									
	224		222									
	217		214									
	211	205	203									
	201											
	<b>1ax</b>	708		580	682		566	650		544	644	
504			418	490		408	466		394	462		385
394			362	378		365	358		340	358		336
		340			342							
		296										
<b>1ay</b>	717	670	581	685	660	567	658		546	648		540
	505		424	489		412	466		400	462		395
	402		383	394		360	372		340	370		338
<b>1hv</b>		510			500			490				
	476		400	466		394	452		392	459		432
	332		270	340		320	343			344		314
		259										
		253										
	247											
	241		218									
	208											
<b>1kv</b>		512			500						490	
	474		400	462		404	448		396	447		394
	333		318	338		322	340	318	306	342		317
<b>1av</b>		288										
		unlöslich			456			440			444	
					410			402			404	
				347		318	320			342		318

Als ebenfalls denkbare Ursache für die beobachtete IR-Bandenaufspaltung wurde während einer Diskussion<sup>7)</sup> die Möglichkeit einer *Fermi*-Resonanz aufgeführt, womit die Erwägung dynamischer Prozesse hinfällig würde. Diese Ursache scheidet aber mit höchster Wahrscheinlichkeit aus, denn in den IR-Gesamtspektren von **1av** und **1kv** in KBr ( $4000 - 300 \text{ cm}^{-1}$ ) sind keine Banden erkennbar, die es möglich erscheinen lassen, daß jeweils geeignete Kombinations- oder Oberton-schwingungen im Bereich der CO-Valenzschwingungsbande liegen könnten.

Die Verbindungen vom Typ **1-C<sub>1</sub>** erscheinen in Lösung ohne große Unterschiede rötlich braun bis gelblich braun, was sich in ihren Elektronenspektren (Tab. 6) durch Absorption bis ins langwellige Sichtbare mit nur schwach ausgeprägten Schultern zeigt. Der sichtbare Bereich in den Spektren des Typs **1-C<sub>s</sub>** dagegen ist von stark ausgeprägten Maxima bestimmt, welche  $\text{Fe(d)} \rightarrow \text{DAD}(\pi^*)\text{-CT}$ -Anregungen entsprechen<sup>6,16)</sup> und die ausgesprochene Farbigkeit verursachen. Während diese CT-Banden in Verbindungen

$1-C_s$  mit DAD-Liganden der Typen **B** und **C** bei zunehmender Polarität der Lösungsmittel etwas langwellig verschoben werden<sup>16)</sup>, zeigt Tab. 6 für die entsprechenden Verbindungen **1aw** – **ay** mit Bipyridyl als DAD-Ligand eine stark hypsochrome Verschiebung<sup>17)</sup>, so daß diese Komplexe genau wie **4a** in Hexan lila und in Aceton oder Dimethylformamid mit grüner Farbe gelöst werden.

Diese Arbeit wurde dankenswerterweise vom *Fonds der Chemischen Industrie* und durch Mittel der *Hochschulinternen Forschungsförderung der Universität – Gesamthochschule – Duisburg* unterstützt.

## Experimenteller Teil

Die DAD-Liganden (Typ **B** und **C**) wurden nach üblichen Methoden durch Kondensation der Carbonylverbindungen mit den entsprechenden Aminen dargestellt und durch Destillation (**c**, **d**, **h**), Kristallisation (**b**, **i**, **m**, **n**) oder Sublimation (**k**) gereinigt. 2,2'-Bipyridyl (**a**) (E. Merck, Darmstadt) sowie die Diene Butadien (**w**) (Chemische Werke Hüls), 2-Methylbutadien (**x**) (E. Merck, Darmstadt) und 2,3-Dimethylbutadien (**y**) (Fluka, Neu-Ulm) wurden in der käuflichen Reinheit verwendet. Muconsäure-diethylester (**v**) stand als Praktikumspräparat (ausgehend von Adipinsäure<sup>18)</sup>) zur Verfügung.

Sämtliche Arbeiten mit Eisenkomplexen wurden in Schwanzhahn-Apparaturen unter Argon ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren zuvor absolutiert und durch Destillation unter Argon entlüftet.

Die Elementaranalysen führte das Mikroanalytische Labor Dornis & Kolbe, Mülheim a. d. Ruhr, durch.

Die Spektren wurden auf folgenden Gerätetypen gemessen: IR: Perkin-Elmer 283 und 580; UV-Vis: Perkin-Elmer 554; NMR (<sup>1</sup>H und <sup>13</sup>C): Bruker WH 270 und WP 80 WG, TMS als interner Standard; MS: Varian MAT 311 A.

### Synthesen

*Tricarbonyl(1,4-diaza-1,3-dien)eisen 4*: Mit Hilfe eines neuen, völlig mit PTFE ausgekleideten Autoklaven konnte die Darstellung der benötigten Ausgangsverbindungen **4** wieder auf die ursprüngliche, in Lit. <sup>6,19)</sup> beschriebene Weise, d. h. durch Umwandlung des primär erhaltenen Gemisches aus **4** und Hexacarbonyl(diazadien)eisen<sup>19)</sup> unter CO-Druck in reines **4** und Pentacarbonyleisen durchgeführt werden. Die Ursache für das Versagen der Druckreaktion<sup>6)</sup> in dem früher verwendeten Stahlautoklaven konnte nicht ermittelt werden.

Wie wir inzwischen fanden, wird (*Bipyridyl*)*tricarbonyleisen* (**4a**)<sup>10)</sup> am bequemsten auf ganz analoge Weise dargestellt: 0.55 g (3.5 mmol) **a** werden mit etwa der doppelten molaren Menge Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> (ca. 2.5 g) 2 bis 3 h in ca. 50 ml Tetrahydrofuran gerührt, wobei entbundenes CO durch einen aufgesetzten Blasenähler entweicht. Von der tief violett-schwarzen Reaktionslösung wird i. Vak. das Lösungsmittel und Fe(CO)<sub>5</sub> in eine mit Flüssigstickstoff gekühlte Falle abgezogen. Der Eindampfdruckstand wird in Benzol aufgenommen, die Lösung unter Argonüberdruck invers filtriert und im Autoklaven für 3 bis 4 h bei ca. 50°C und 50 bar CO-Druck gerührt. Nach erneuter Überführung in einen Schwanzhahnkolben und Filtration wird die Lösung wie oben zur Trockene eingedampft, wobei 0.8 – 0.9 g (77 – 86%) praktisch analysenreines **4a** zurückbleiben. Umkristallisation kann aus wenig Aceton erfolgen. – IR (Benzol):  $\nu_{CO}$  1985 und 1910 (br.) cm<sup>-1</sup>.

*Carbonyl(1,4-diaza-1,3-dien)(1,3-dien)eisen 1*: Die photochemische Darstellung erfolgte auf die in Lit. <sup>6)</sup> schon beschriebene Weise unter Verwendung von Tauchlampen-Belichtungsapparaturen mit Quarz- oder Solidexschacht und, teilweise, zusätzlichem Außenkühlmantel. Bei Tieftemperaturbelichtungen (mit Butadien) wurde die Kühlflüssigkeit zunächst durch den äußeren und dann

Tab. 7. Aus (DAD)Fe(CO)<sub>3</sub> 4 photochemisch dargestellte Verbindungen 1 beider Strukturtypen

Verb.	4 g (mmol)	Dien g (mmol)	Lösungs- mittel <sup>a)</sup> ml	Belich- tungs- Zeit Temp. (h) (°C)	Ausb. g %	Krist. aus <sup>a)</sup>
<b>1aw</b>	0.98 (3.3)	10 (185)	130 A	2.5 -30	0.66 68	T/H 1:1
<b>1ax</b>	0.66 (2.2)	6.8 (100)	190 A	6 15	0.34 50	B/H 1:5
<b>1ay</b>	0.39 (1.3)	2.9 (35)	100 A	5.5 15	0.39 93	B/H 1:2
<b>1av</b>	0.10 (0.33)	0.17 (0.86)	120 B	1 15	0.14 95	B/H 1:3
<b>1bv</b>	0.37 (0.93)	0.21 (1.06)	100 B	2 15	0.35 70	B/H 1:20
<b>1hv</b>	0.50 (1.65)	0.33 (1.66)	130 B	2.6 15	0.45 61	T/H 1:1
<b>1iv</b>	0.33 (0.76)	0.20 (1.01)	120 B	5.5 15	0.25 56	E/H 1:1
<b>1kv</b>	0.79 (2.8)	0.56 (2.82)	170 B	3 15	0.95 80	T/H 1:7

<sup>a)</sup> A = Aceton, B = Benzol, E = Diethylether, H = *n*-Hexan, T = Toluol.

Analysen: <b>1aw</b> C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> FeN <sub>2</sub> O (294.1)	Ber. C 61.25 H 4.80 Fe 18.99 N 9.52
	Gef. C 59.64 H 4.97 Fe 18.88 N 9.86
<b>1iv</b> C <sub>29</sub> H <sub>34</sub> FeN <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (578.5)	Ber. C 60.22 H 5.92 Fe 9.65 N 4.84
	Gef. C 60.40 H 5.62 Fe 9.66 N 4.84
<b>1kv</b> C <sub>19</sub> H <sub>30</sub> FeN <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (422.3)	Ber. C 54.04 H 7.16 Fe 13.22 N 6.63
	Gef. C 53.96 H 7.42 Fe 13.29 N 6.52

durch den Kühlmantel des Lampenschachts geleitet und die Apparatur zusätzlich mit einem Trockeneis-Rückflußkühler versehen. Bei allen Belichtungen mit Muconsäure-diethylester (**v**) wurde die Lösung während der gesamten Belichtungszeit von einem fein verteilten Argonstrom durchperlt, um entbundenes CO auszutreiben. Die in Tab. 7 aufgeführten Daten entstammen typischen Ansätzen. Die Ausbeuten beziehen sich auf die durch Umkristallisation aus den angegebenen Lösungsmitteln gereinigten Produkte und sind nicht optimiert. Zur Umkristallisation wurde in einem geringen Überschuß des polareren Lösungsmittels gelöst, invers filtriert, etwas eingeeengt, mit Hexan versetzt und in der Kälte auskristallisiert. Die Mutterlauge wurde invers abfiltriert, der Rückstand mit Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Von den in Tab. 7 aufgeführten Verbindungen wurden erstmals dargestellt:

**1aw:** (2,2'-Bipyridyl)( $\eta^4$ -1,3-butadien)carbonyleisen

**1ax:** (2,2'-Bipyridyl)carbonyl( $\eta^4$ -2-methylbutadien)eisen

**1ay:** (2,2'-Bipyridyl)carbonyl( $\eta^4$ -2,3-dimethylbutadien)eisen

**1hv:** Carbonyl( $\eta^4$ -muconsäure-diethylester)(pyridin-2-carbaldehyd-*n*-butylimin)eisen

**1iv:** Carbonyl[diacetyl-bis(4-methoxyanil)]( $\eta^4$ -muconsäure-diethylester)eisen

**1kv:** Carbonyl[glyoxal-bis(isopropylimin)]( $\eta^4$ -muconsäure-diethylester)eisen

Wegen der Analogie zu den schon bekannten Verbindungen des selben Typs<sup>5,6)</sup> und vorhandener spektroskopischer Reinheitskriterien wurden aus Kostengründen nur von einigen der neuen Verbindungen Elementaranalysen angefertigt.

<sup>1)</sup> Auszugsweise vorgetragen (*H.-W. F.*) auf der Chemiedozententagung, Tübingen (BRD), März 1981.

<sup>2)</sup> Permanente Adresse: Universität Kaiserslautern, Chemie, Pfaffenbergstr., D-6750 Kaiserslautern.

<sup>3)</sup> *H. tom Dieck, H. Bruder, K. Hellfeld, A. Kinzel, A. Lauer, B. Runge und M. Svoboda*, IX. Intern. Conf. on Organometal. Chem., Dijon (Frankreich), Sept. 1979, Abstr. Nr. S16.

- 4) <sup>4a)</sup> A. Yamamoto, K. Morifuji, S. Ikeda, T. Saito, Y. Uchida und A. Misono, J. Am. Chem. Soc. **87**, 4652 (1965), sowie **90**, 1878 (1968). – <sup>4b)</sup> A. Misono, Y. Uchida, M. Hidai und Y. Ohsawa, Bull. Chem. Soc. Jpn. **39**, 2425 (1966). – <sup>4c)</sup> Ch.-Y. Wu und H. E. Swift, J. Catal. **24**, 510 (1972). – <sup>4d)</sup> N. A. Maly, H. R. Menapace, G. S. Benner und D. V. Hillegas, ACS Symposium on New Routes to Olefins, Boston, April 1973, Abstr. Nr. B95. – <sup>4e)</sup> H. tom Dieck und H. Bruder, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1977**, 24.
- 5) M. A. De Paoli, H.-W. Frühauf, F.-W. Grevels, E. A. Koerner von Gustorf, W. Riemer und C. Krüger, J. Organomet. Chem. **136**, 219 (1977).
- 6) H.-W. Frühauf, F.-W. Grevels und A. Landers, J. Organomet. Chem. **178**, 349 (1979).
- 7) H.-W. Frühauf, Chemiedozententagung, Tübingen, März 1981, Abstr. Nr. B60; Publikation in Vorbereitung.
- 8) Der Sammelname für die Liganden mit der Struktureinheit  $N=C-C=N$ , 1,4-Diaza-1,3-dien, wird nach der „a“-Nomenklatur gebildet, weil damit alle drei DAD-Typen zusammengefaßt werden können. Die individuellen DAD-Liganden vom Typ C, und der Einheitlichkeit halber auch vom Typ B, werden dagegen nach der gebräuchlicheren Nomenklatur als Imine der zugrundeliegenden Carbonylverbindungen benannt. Vgl. dazu auch Fußnote<sup>4)</sup> in L. H. Staal, L. H. Polm, R. W. Balk, G. van Koten, K. Vrieze und A. M. F. Brouwers, Inorg. Chem. **19**, 3343 (1980).
- 9) C. Krüger, B. L. Barnett und D. Brauer, in The Organic Chemistry of Iron (Hrsg. E. A. Koerner von Gustorf, F.-W. Grevels und I. Fischler), Bd. I, S. 1, Academic Press, New York 1978.
- 10) H.-W. Frühauf, XXI. Intern. Conf. on Coordin. Chem., Toulouse (Frankreich), Juli 1980, Abstr. Nr. 36, Publikation in Vorbereitung.
- 11) J. C. Berridge, J. Forrester, B. E. Foulger und A. Gilbert, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1980**, 2425, und dort zit. Lit.
- 12)  $C_{22}H_{28}$  (292.5) Ber. C 90.35 H 9.65 Gef. C 89.94 H 9.96 Molmasse 292 (MS) Schmp. 155 °C (farblose Rhomben aus *n*-Hexan), Subl. 120 °C. – MS (EI, 70 eV, 114 °C):  $m/e = 292$  (2.9%), 277 (1.7), 201 (8.3), 146 (20.0), 145 (25.2), 131 (16.9), 117 (12.3), 105 (20.0), 92 (20.0), 91 (100, Basis), 79 (17.3), 69 (12.1), 41 (22.5); (EI, 15 eV, 150 °C):  $m/e = 292$  (24.2), 277 (7.5), 201 (53.9), 146 (100, Basis), 145 (56.9), 131 (18.8), 117 (18.8), 105 (23.3), 92 (14.6), 91 (11.9), 69 (4.7), 68 (11.0). – <sup>1</sup>H-NMR ( $CDCl_3$ , 270 MHz):  $\delta = 6.30-5.55$  (m; 8H), 4.83 (s; 1H), 4.49 (s; 1H), 3.02 (mc; 2H), 2.88 (mc; 2H), 2.37-2.22 (m; 1H), 2.11 (br.; 2H), 1.99 (br.; 2H), 1.83 (br.; 3H), 1.56 (br.; 1H), 1.41-1.22 (m; 1H), 0.93 (br.; 1H), 0.79 (d,  $J = 7$  Hz; 3H).
- 13) P. S. Braterman, Metal Carbonyl Spectra, S. 151, Academic Press, London 1975.
- 14) In den durch Röntgenstrukturanalyse ermittelten Strukturen von **1ky** (vgl. Tab. 3), **1av**<sup>5)</sup>, **4a**<sup>10)</sup> und **4b**<sup>10)</sup> beträgt der Winkel  $N-Fe-N'$  immer  $80 \pm 1^\circ$ .
- 15) F.-W. Grevels, J. G. A. Reuvers und J. Takats, J. Am. Chem. Soc. **103**, 4069 (1981).
- 16) H.-W. Frühauf, Habilitationsschrift, Univ./Gesamthochschule Duisburg 1980.
- 17) Bezüglich Rückschlüssen auf die relativen Energielagen der beteiligten  $Fe(3d)$ - und  $DAD(\pi^*)$ -Orbitale vgl. Lit.<sup>16)</sup>.
- 18) P. C. Guha und D. K. Sankaran, Org. Synth., Coll. **3**, 623 (1955).
- 19) H.-W. Frühauf, A. Landers, R. Goddard und C. Krüger, Angew. Chem. **90**, 56 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 64 (1978).

[261/81]