

Reaktionen von Bis(diazadien)eisen(0)-Komplexen

Heindirk tom Dieck*, Rainer Diercks, Lutz Stamp, Horst Bruder und Thomas Schuld

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 22. Mai 1987

Bei der Reduktion von Eisen(II)-Verbindungen mit Alkalimetallen oder über eine Alkylierung mit Grignard-Reagenzien in Gegenwart von 1,4-Diaza-1,3-dienen (DAD) entstehen die paramagnetischen, braunen, vierfach koordinierten Eisen(0)-Komplexe $\text{Fe}(\text{DAD})_2$ **2**. Je nach Größe der DAD-Substituenten addieren sie nicht, langsam oder rasch reversibel Kohlenoxid zu den diamagnetischen, labilen, tiefgrünen $(\text{DAD})_2\text{Fe}(\text{CO})$ **6** bzw. irreversibel zu den stabilen, roten $(\text{DAD})\text{Fe}(\text{CO})_3$ **8**. Auch Isocyanide zeigen unter Addition zu analogen **7** und **10** entsprechende Farbreaktionen. Ebenso wird mit Dicyan, Nitrosylchlorid oder Diazoalkan Addition beobachtet. An sterisch nicht zu anspruchsvolle **2** werden zwei Moleküle Acetylendicarbonester unter C–C-Verknüpfung zu einem tiefblauen, luftstabilen Ferracyclopentadien **9** addiert. Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse an monoklinem **9b** wurde durchgeführt. Das C_2 -symmetrische Komplexmolekül enthält zwei DAD-Chelatliganden und einen chelatgebundenen Tetrakis(alkoxycarbonyl)-1,3-butadien-1,4-diyl-Liganden am oktaedrisch koordinierten Eisen(II)-Zentrum.

Eisen(*N*-chelate) haben zusätzlich zu ihrer bekannten biochemischen Funktion dadurch Bedeutung gewonnen, daß sie in homogenkatalytischen Reaktionen für die Umsetzung einfacher Kohlenwasserstoffe als aktive Zentren auftreten. Schon vor längerer Zeit wurde gefunden, daß Bis(bipyridyl)eisen und verwandte Verbindungen Butadien bei höherer Temperatur zu dimerisieren vermögen¹. Bei der reduktiven Aktivierung von Eisenverbindungen mit Aluminiumalkylen wurden auch bereits Schiff-Basen als Liganden verwendet², ohne daß deren Reaktionen mit Hauptgruppenmetallorganyle bekannt waren³. 1,4-Diaza-1,3-diene ($\text{DAD} = \text{RN}=\text{CR}'-\text{CR}'=\text{NR}$) haben sich für katalytische Reaktionen als besonders vielseitige Steuerliganden erwiesen und gerade auch am Eisen zu sehr selektiven Reaktionen geführt^{4,5}. DAD vermögen Metalle gut in niedrigen Oxidationsstufen zu stabilisieren⁶, allerdings ist eine strenge Zuordnung einer Oxidationsstufe zum Metall kaum möglich (non-innocent ligands⁷). Die Koordinationschemie der DAD an Eisencarbonyl-Fragmenten erwies sich als weit vielfältiger, als wir das bei der ersten Synthese von $(\text{DAD})\text{Fe}(\text{CO})_3$ angenommen hatten⁸⁻¹⁰. Auch Verknüpfungsreaktionen mit Alkinen in diesem System sind beschrieben¹¹. Wir haben den Komplexotyp $(\text{DAD})_2\text{Fe}$ im Hinblick auf seine Elektronenstruktur, seinen Oxidationszustand und seine Reaktionen mit π -Akzeptorliganden und einigen Elektrophilen untersucht.

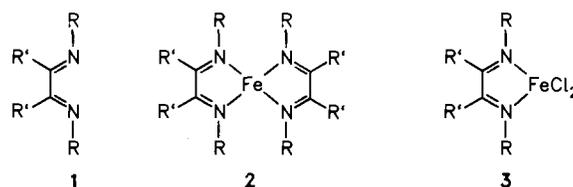
Darstellung und Eigenschaften von Bis(diazadien)eisen(0)-Komplexen

Bei der Reduktion von Eisen(II)-Salzen in Tetrahydrofuran oder Diethylether mit Alkalimetallen, Magnesium oder auch Hauptgruppen-Metallorganyle in Gegenwart von 1,4-Diaza-1,3-dienen **1** (DAD) werden rotbraune Lö-

Reactions of Bis(diazadiene)iron(0) Complexes

Reduction of iron(II) compounds with alkali metal or via an alkylation with Grignard reagents in the presence of 1,4-diaza-1,3-dienes (DAD) yields the brown, paramagnetic, tetracoordinate iron(0) complexes $\text{Fe}(\text{DAD})_2$ **2**. Depending on the bulkiness of the DAD substituents, carbon monoxide does not add or adds more or less readily and reversibly to give deep green diamagnetic $(\text{DAD})_2\text{Fe}(\text{CO})$ **6**, or in an irreversible manner to give red $(\text{DAD})\text{Fe}(\text{CO})_3$ **8**. A corresponding colour change occurs during the addition of isocyanide to give **7** and **10**, respectively. Further addition reactions of **2** are observed with dicyanogen, nitrosyl chloride, or a diazoalkane. Two molecules of a dialkyl acetylenedicarboxylate are added to sterically not too demanding complexes **2** and with concomitant C–C bond formation an air-stable, deeply blue coloured ferracyclopentadiene **9** is formed. A single crystal X-ray investigation of monoclinic **9b** was performed. The molecules of symmetry C_2 contain two DAD-chelates and a tetrakis(alkoxycarbonyl)-1,3-butadiene-1,4-diyl chelate at the octahedral iron(II) center.

sungen erhalten, aus denen nach Einengen mit Toluol oder Pentan bereits ziemlich reine Verbindungen der Zusammensetzung $(\text{DAD})_2\text{Fe}$ **2** extrahierbar sind⁹. In einigen Fällen wird bei der Reduktion mit Grignard-Reagens oder Triethylaluminium bei tiefen Temperaturen eine tiefviolette Farbe beobachtet, bei der es sich um eine thermisch instabile Zwischenstufe vom Typ $(\text{DAD})_2\text{FeR}_2$ handeln könnte. Unter ähnlichen Bedingungen wird mit 2,2'-Bipyridyl das $(\text{bipy})_2\text{Fe}(\text{Et})_2$ erhalten¹. Setzt man anstelle wasserfreier Eisenhalogenide bereits die z. T. sogar alkanlöslichen Addukte $(\text{DAD})\text{FeCl}_2$ **3** ein⁴, kann die Bildung von **2** beschleunigt werden. Besonders die Komplexe **2** mit aliphatischen *N*-Substituenten sind in unpolaren Lösungsmitteln gut löslich, kaum dagegen in Acetonitril, was zum Abtrennen von überschüssigem DAD genutzt werden kann.



| | R' | R | | R' | R |
|---|----|--|---|---------------|---|
| a | H | $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ | e | H | $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ - (2,6) |
| b | H | <i>cyclo</i> - C_6H_{11} | f | CH_3 | <i>cyclo</i> - C_6H_{11} |
| c | H | $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ | g | CH_3 | C_6H_5 |
| d | H | $\text{CH}(i\text{Pr})_2$ | | | |

Die magnetischen Momente von **2** wurden in benzolischer Lösung bestimmt¹²⁾. Die Werte liegen zwischen $\mu_{\text{eff}} = 2.58$ und 3.06 B. M. und zeigen, wie erwartet, einen Triplett-Grundzustand an. Danach ist eine quasi-tetraedrische Geometrie wahrscheinlicher als eine planar-quadratische. Bei letzterer würde man nur bei sehr kleiner Ligandenfeldaufspaltung Paramagnetismus erwarten. In Übereinstimmung mit den magnetischen Messungen sind die Elektronenspektren von **2** durch viele schwächere Banden im sichtbaren Bereich gekennzeichnet. Edelgaskonfigurierte Komplexe der Diazadiene zeigen hingegen meist nur einzelne sehr intensive Charge-transfer-Absorptionen^{8,13-16)}.

Die Komplexe **2** mit aliphatischen *N*-Substituenten sind zum Teil sublimierbar oder, wie die niedrigschmelzende Isopropylverbindung **2c**, destillierbar. Sie geben bereits bei niedrigen Temperaturen gute Massenspektren, während für die Komplexe mit aromatischen *N*-Substituenten Temperaturen von über 100°C notwendig sind. Neben dem Molekülpeak M^+ findet man auch den Peak des zweifach geladenen Komplexions M^{2+} . Die gute Flüchtigkeit erlaubt auch die Aufnahme von Gasphasen-Photoelektronenspektren. Die erste Ionisierungsenergie IE_1 wird bereits bei 6.3 eV gefunden und ist damit nur wenig größer als bei der d^{10} -konfigurierten Verbindung $(DAD)_2Ni$ mit IE_1 6.0 eV¹⁷⁾. Cyclovoltammetrische Untersuchungen in Dichlormethan zeigen für **2a** eine weitgehend reversible Einelektronenoxidation ($E_{\text{pa}} = -0.86$ V gegen $Ag/0.1$ M Ag^+/CH_3CN), ähnlich auch für **2b**. Der entsprechende Komplex **2f** mit Liganden, die sich vom Biacetyl ableiten, wird bereits bei einem um 300 mV negativeren Potential reversibel oxidiert ($E_{\text{pa}} = -1.28$ V). Ganz anders verhält sich die Verbindung **3a** im gleichen Lösungsmittel. Der erste kathodische Durchgang zeigt eine sehr breite Stufe mit $E_{\text{pc}} = -1.1$ V; auf dem fol-

genden anodischen Rücklauf erscheint kein auswertbarer Rückoxidiationspeak. Schon nach dem ersten kathodischen Durchlauf ist die Platinelektrode passiviert. Offenbar entsteht, wie auch bei der chemischen Reduktion von **3a**, metallisches Eisen. Vor jeder weiteren Messung mußte die Elektrode durch Ätzen in 8 M HNO_3 oder durch Polieren gereinigt werden. Durch Zugabe von **1a** im Überschuß verändert sich das Erscheinungsbild der irreversiblen Reduktionsstufe: Die kathodische Welle wird schlanker, und man beobachtet eine kleine Rückoxidiationsstufe sowie eine zweite Oxidationsstufe bei -0.84 V, die mit der ersten Oxidationsstufe von **2a** übereinstimmt. Dies Verhalten stimmt mit der Chemie der Bildung von **2a** unter reduzierenden Bedingungen aus **3a** und **1a** gut überein. Das Fehlen der **2a**⁺ zugehörigen Reduktionsstufe auf dem nächsten kathodischen Durchgang läßt erwarten, daß dieses Kation in Gegenwart von **3a** nicht stabil ist. Metallisches Eisen wird aber in Gegenwart von **1a** nicht mehr gebildet, da alle folgenden Durchgänge mit dem ersten praktisch übereinstimmen.

Reaktionen von Bis(diazadien)eisen(0) mit π -Akzeptorliganden

Die Komplexe **2** sind nach Art ihrer Darstellung und ihrer Eigenschaften als vierfach koordinierte Eisen(0)-Verbindungen anzusehen. Besonders die reduktive Fragmentierung der intermediär bei der Reaktion mit Grignard-Reagenzien auftretenden (DAD) Eisenalkyle legt dies auch chemisch nahe. Allerdings könnten formal auch tetraedrisch koordinierte High-spin-Eisen(II)-Verbindungen bei starker Kopplung mit zwei radikal-anionischen Liganden $(DAD)^{\cdot-}$ einen Triplett-Grundzustand aufweisen. Um den elektronischen Charakter von **2** genauer zu studieren, wurde eine Reaktion mit Kohlenoxid versucht. Je nach der Sperrigkeit der Substituenten unterbleibt eine Reaktion völlig (**2a**, $R = \textit{tert}$ -Butyl), oder man beobachtet mehr oder weniger rasche Farbumschläge nach Rot oder Grün. Bei den roten Verbindungen handelt es sich um die bereits bekannten Komplexe $(DAD)Fe(CO)_3$ **8**⁸⁻¹⁰⁾. Die tiefgrünen Lösungen enthalten nach Ausweis der sofort vermessenen IR-Spektren das Monocarbonyl $(DAD)_2Fe(CO)$ **6**. Bei Verminderung des CO -Partialdrucks wird wieder **2** erhalten. Bei tiefer Temperatur

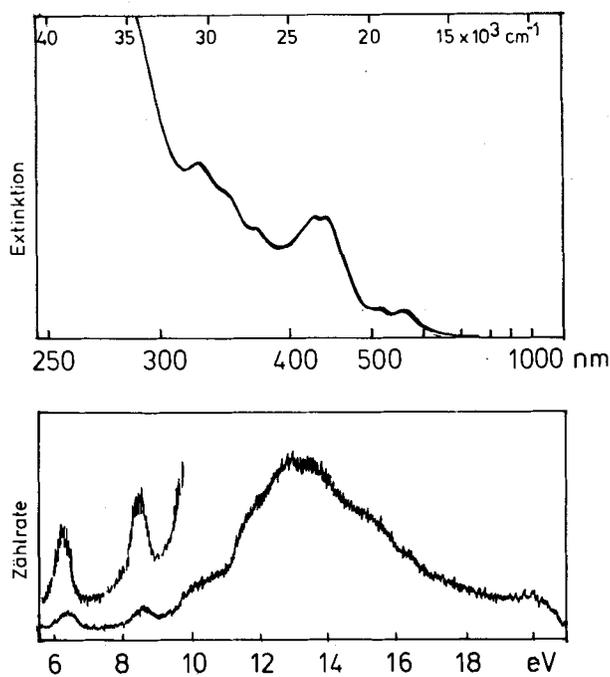


Abb. 1. Elektronenspektrum (oben) und He^I -Photoelektronenspektrum (unten) von **2a**

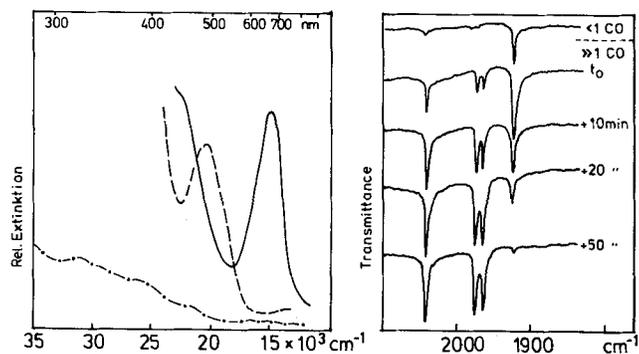
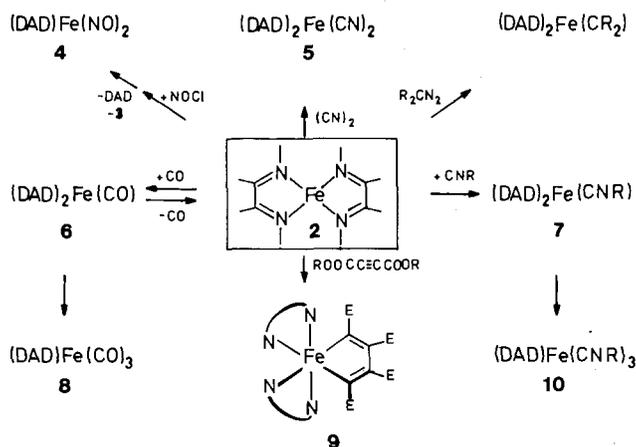


Abb. 2. Elektronenspektroskopisch verfolgte Bildung von **6e** und **8e** aus **2e** (**2e**: - - - -; **6e**: —; **8e**: - - - -) (links) und IR-spektroskopische Verfolgung der Carbonylierung von **2e** zum Monocarbonyl **6e** und zum Tricarbonyl **8e** (rechts)

kann die Carbonylierung/Decarbonylierung mehrfach wiederholt werden, bis sich schließlich das stabile **8** auch hier gebildet hat (Abb. 2). Die unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeit von **2** mit CO als Funktion der DAD-Substituenten geht wohl mit der Tendenz parallel, eine Erhöhung der Koordinationszahl auf fünf zuzulassen. Bisher sind z. B. mit **1a** keine $(\text{DAD})_2\text{M}(\text{L})$ - oder $(\text{DAD})_2\text{M}(\text{L})_2$ -Komplexe bekannt. Selbst Chrom(0) bildet mit **1a** oder **1d** Komplexe des Typs $(\text{DAD})_2\text{Cr}^{(0)}$. Reversible Carbonylierungen sind aber auch für eine Reihe von Eisen(II)-Verbindungen bekannt, die makrocyclische Tetraaza-Liganden oder zwei anionische (N^-N^-) -Chelatliganden tragen¹⁹⁾.

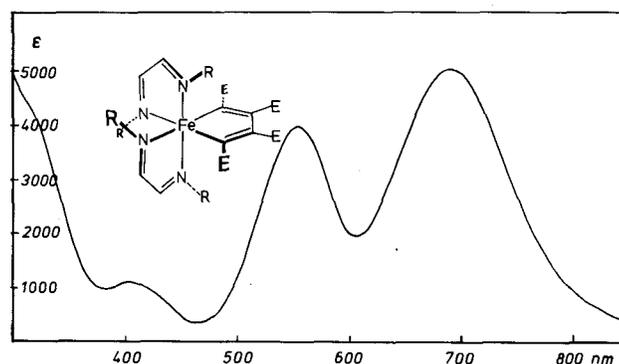
Die Reaktion vom paramagnetischen **2** zum diamagnetischen **6** und daraus zu **8** kann auch ¹H-NMR-spektroskopisch [z. B. an **2e** mit dem sperrigen *N*-(2,6-Dimethylphenyl)-Substituenten in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$] gezeigt werden. Auch mit einem Isocyanid anstelle von CO gelingt eine ähnliche Additionsreaktion an **2**. Hier wird zunächst die Bildung einer grünen Lösungsfarbe von $(\text{DAD})_2\text{Fe}(\text{CN-xylyl})$ **7** und langsam die des roten Tris(isocyanid)-Komplexes **10** beobachtet. Die Komplexe konnten wegen ihrer Empfindlichkeit nicht isoliert werden.

Mit Dicyan wird eine rasche Reaktion von **2b** unter Blaufärbung zum schwerlöslichen $(\text{DAD})_2\text{Fe}(\text{CN})_2$ **5** beobachtet. Die Lösungsfarbe variiert mit der Änderung des pH-Werts, wie dies auch von analogen Komplexen $(\text{N}^-\text{N}^-)\text{Fe}(\text{CN})_2$ bekannt ist²⁰⁾. Beim Einleiten von Nitrosylchlorid in Lösungen von **2b** in Diethylether fällt nach einiger Zeit **3b** als violetter Feststoff aus, während gleichzeitig gebildetes, rotes $(\text{DAD } 1\text{b})\text{Fe}(\text{NO})_2$ **4**²¹⁾ und freies **1b** in Lösung bleiben. Bei der Reaktion von **2b** mit Diphenyldiazomethan setzt augenblicklich eine deutliche Gasentwicklung ein, und es bildet sich eine neue Verbindung in Form dunkelroter, extrem empfindlicher Kristalle, bei denen es sich um das Diphenylcarben-Addukt an **2b** handeln könnte. Eine analytische Charakterisierung der Verbindung gelang nicht. Bei der analogen Reaktion von **2g** wird dagegen keine Gasentwicklung beobachtet, und die gebildete Verbindung zeigt eine tiefviolette Farbe, wie sie eher für Eisen(II)-Verbindungen aus oxidativen Additionsreaktionen typisch ist.

 Schema 1. Reaktionen von Bis(diazadien)eisen **2**


Da (DAD)Eisen-Systeme interessante Cooligomerisierungen von Alkinen an Diolefine katalysieren⁵⁾, wurde **2** auch mit einem elektronenarmen Alkin umgesetzt. Mit Acetyldicarbonsäureester und **2** wird rasch eine dunkelblaue Verbindung **9** gebildet, die im IR-Spektrum allerdings nicht die

erwartete Schwingung einer koordinierten CC-Dreifachbindung²²⁾ zeigt. Da das zunächst synthetisierte Derivat **9b** NMR-spektroskopisch nicht aufgeklärt werden konnte, wurde mit Einkristallen dieser Verbindung eine Röntgenstrukturuntersuchung durchgeführt (s. unten). Mit **2e** beobachtet man auch beim längeren Erwärmen mit dem Ester keine Reaktion. **2b** reagiert andererseits aber auch nicht mit weniger elektrophilen Alkinen wie Propiolsäureestern, Diphenylacetylen oder Phenylacetylen. Die Reaktion von **2c** anstelle von **2b** liefert ein deutlich besser lösliches Produkt **9c**. Die aus der Röntgenstrukturanalyse von **9b** erkannte Struktur eines Ferracyclopentadiens (s. u.) kann hier gut ¹H-NMR-spektroskopisch belegt werden. Insbesondere führt die Chiralität des Komplexes (C_2 -Symmetrie) zur Inäquivalenz der diastereotopen Methylgruppen der Isopropyl-Substituenten, so daß insgesamt vier Methylgruppen erscheinen. Im ¹³C-Spektrum findet man die der Symmetrie entsprechende Zahl von 16 Signalen. Bei den äußerst stabilen Verbindungen **9** handelt es sich um Ferracyclopentadiene bzw. Ferrole. Zwar sind Ferrole in großer Zahl bekannt²³⁾, doch gibt es nur wenige einkernige, oktaedrische Low-spin- d^6 -Systeme. Muettertius et al. beschreiben die Synthese eines Tetramethylferracyclopentadiens mit vier weiteren Phosphanliganden am Eisen, das bei der Reduktion von Eisen(II)-Vorläufern in Gegenwart von 2-Butin entsteht²⁴⁾. Prinzipiell ähnelt **9** auch anderen diamagnetischen d^6 -DAD-Metallkomplexen, was besonders deutlich in der sehr intensiven Farbe, hervorgerufen durch CT-Übergänge im sichtbaren Bereich, zum Ausdruck kommt^{13,25,26)}. Allerdings findet man für **9** nicht nur eine intensive CT-Bande, sondern zwei deutlich separierte Banden (700 und 570 nm, $\epsilon = 5000$ und 4000). Da dies bei anderen $[(\text{DAD})_2\text{MLL}]$ -Komplexen außer bei **5** in dieser ausgeprägten Form nicht auftritt, kann man davon ausgehen, daß auch CT-Übergänge in den aus der reduktiven Dimerisierung zweier Acetylen-Einheiten hervorgegangen Butadiendiyl-Liganden erfolgen (Abb. 3). Auch das oben erwähnte Ferracyclopentadien von Muettertius ist, obschon es keinen chromophoren DAD-Liganden trägt, tiefblau²⁴⁾.


 Abb. 3. Elektronenspektrum des Ferracyclopentadiens **9c** in Dichlormethan ($R = i\text{Pr}$, $E = \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$)

Einkristallstrukturanalyse von **9b**

Aus Ether und Toluol wird **9b** nur in Form eines feinen Pulvers erhalten. Aus heißem Methanol, in dem die Verbindung völlig stabil

ist, kann man geeignete Einkristalle erhalten. Ein Kristall der Größe $0.6 \times 0.4 \times 0.4 \text{ mm}^3$ wurde auf einem Syntex-P₂₁-Vierkreisdiffraktometer vermessen. Aus 16 automatisch zentrierten Reflexen wurden folgende kristallographische Daten ermittelt: Monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 14.9806(81)$, $b = 13.5138(49)$, $c = 21.7018(139) \text{ \AA}$; $\beta = 99.99(50)^\circ$. Die Zelle [$V = 4326.8(40) \text{ \AA}^3$] enthält vier Moleküle $C_{40}H_{60}FeN_4O_8$ (Molmasse 780.75). Die röntgenographische Dichte D_x ergibt danach 1.1986 gcm^{-3} . Vermessen wurden bei 293 K 3810 symmetrieunabhängige Reflexe [Mo-K α -Strahlung, $\lambda = 0.70926 \text{ \AA}$; Absorptionskoeffizient $\mu = 3.58 \text{ cm}^{-1}$; $\Theta/2\Theta$ -Technik, mit maximalem Beugungswinkel $2\Theta = 58^\circ$; $h/k/l$ -Bereich 16/14/23; $F(000) = 1672$]. Absorptionskorrekturen wurden nicht durchgeführt. Die Lösung der Struktur erfolgte durch Direkte Methoden mit Hilfe der Programme MULTAN²⁷⁾ und SHELX²⁸⁾. Im Anschluß an eine Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate im Vollmatrixverfahren (SHELX) mit isotropen Temperaturfaktoren wurden die Positionen der Wasserstoffatome chemisch sinnvoll berechnet. Die endgültige Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Nichtwasserstoffatome ergab einen R-Wert von 0.119 ($R_w = 0.128$) für 2323 Strukturfaktoren. Die maximale Restelektronendichte betrug 0.4 e\AA^{-3} . Weitere Rechnungen unter Einschluß von einem Molekül Methanol (auch in teilweise besetzten Lagen) je Formeleinheit **9b** brachten keine deutliche Verbesserung. Die nach der Flotationsmethode bestimmte Dichte $D_{\text{exp}} = 1.247 \text{ gcm}^{-3}$ stimmt rechnerisch mit der Anwesenheit von einem Molekül Methanol ($D_x = 1.247$) überein und wird durch die Elementaranalysen bestätigt.

In Tab. 1 sind die Atomlageparameter mit Standardabweichungen angegeben. Wichtige Bindungslängen und Bindungswinkel verzeichnet Tab. 2. Diese wurden mit dem Programm PARST 7²⁹⁾ berechnet. Die Zeichnung der Molekülstruktur*¹⁾ (Abb. 4) erfolgte mit dem Programm SCHAKAL³⁰⁾.

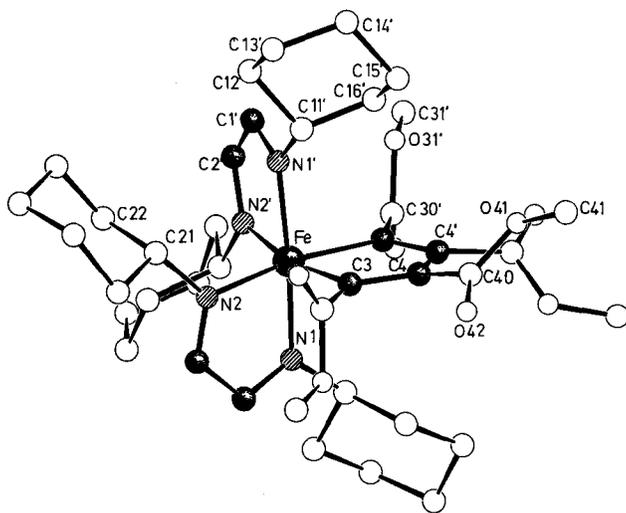


Abb. 4. Molekülstruktur und Numerierungsschema der Atome des Ferracyclopentadiens **9b**

In **9b** liegt ein oktaedrisch koordiniertes Eisen(II)-Atom vor, welches drei Chelatliganden trägt. Zwei chelatgebundene DAD-Liganden **1b** und ein durch die reduktive Ver-

knüpfung aus zwei Acetylcendicarbonsäure-dimethylester-Molekülen gebildetes Tetrakis(methoxycarbonyl)butadiendiyl-System bilden die Koordinationshülle. Die relativ lange Bindung C3–C4 und die kurze Bindung C4–C4' deuten auf weitere Rückbindung des Eisens in das Diendiyl-System, etwa im Vergleich zu der Diendiyl-,Fly-over“-Struktur in einem zweikernigen Nickel-Komplex³¹⁾.

Tab. 1. Atomlageparameter von **9b** (mit Standardabweichungen)

| Atom | x/a | y/b | z/c | U _{eq} |
|------|------------|-------------|------------|-----------------|
| Fe | 0.5000(0) | 0.2307(1) | 0.2500(0) | 0.032(2) |
| N1 | 0.4134(5) | 0.3248(6) | 0.2761(4) | 0.043(9) |
| N2 | 0.4077(5) | 0.2368(6) | 0.1737(4) | 0.042(9) |
| C1 | 0.3408(7) | 0.3393(8) | 0.2373(6) | 0.046(12) |
| C2 | 0.3359(7) | 0.2905(8) | 0.1792(6) | 0.049(12) |
| C11 | 0.4278(7) | 0.3794(7) | 0.3385(5) | 0.040(10) |
| C12 | 0.3393(7) | 0.4100(9) | 0.3615(7) | 0.060(14) |
| C13 | 0.3704(9) | 0.4560(10) | 0.4268(6) | 0.064(15) |
| C14 | 0.4260(10) | 0.5482(9) | 0.4236(6) | 0.069(15) |
| C15 | 0.5130(8) | 0.5209(8) | 0.3972(5) | 0.055(13) |
| C16 | 0.4889(8) | 0.4713(8) | 0.3329(5) | 0.049(12) |
| C21 | 0.4099(7) | 0.1798(8) | 0.1144(5) | 0.044(11) |
| C22 | 0.3723(8) | 0.2410(8) | 0.0552(6) | 0.055(12) |
| C23 | 0.3909(10) | 0.1823(12) | -0.0030(6) | 0.073(16) |
| C24 | 0.3476(11) | 0.0815(10) | -0.0054(7) | 0.076(17) |
| C25 | 0.3799(9) | 0.0232(9) | 0.0568(6) | 0.063(14) |
| C26 | 0.3613(8) | 0.0819(8) | 0.1132(6) | 0.053(13) |
| C3 | 0.4333(7) | 0.1171(7) | 0.2810(5) | 0.039(10) |
| C4 | 0.4640(6) | 0.0258(7) | 0.2682(5) | 0.038(10) |
| C4' | 0.5360(6) | 0.0258(7) | 0.2317(5) | 0.038(10) |
| C30 | 0.3581(7) | 0.1305(7) | 0.3151(6) | 0.043(12) |
| O31 | 0.2752(5) | 0.1281(6) | 0.2741(4) | 0.063(10) |
| O32 | 0.3632(5) | 0.1461(7) | 0.3697(4) | 0.063(10) |
| C31 | 0.2006(8) | 0.1406(12) | 0.3049(9) | 0.093(21) |
| C40 | 0.4353(8) | -0.0667(8) | 0.2983(6) | 0.056(13) |
| O41 | 0.5056(6) | -0.1271(6) | 0.3147(5) | 0.076(11) |
| O42 | 0.3607(6) | -0.0806(6) | 0.3116(5) | 0.078(12) |
| C41 | 0.4927(12) | -0.2139(10) | 0.3488(8) | 0.099(21) |

Tab. 2. Wichtige Bindungslängen (Å) und Winkel (°) von **9b** (mit Standardabweichungen)

| | | | |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| Fe–N1 | 1.969(9) | N2–Fe–C3 | 89.8(4) |
| Fe–N2 | 1.967(8) | N1–Fe–C3 | 90.3(4) |
| Fe–C3 | 2.009(11) | N1–Fe–N2 | 79.3(4) |
| N1–C1 | 1.270(13) | Fe–N1–C11 | 124.7(7) |
| N1–C11 | 1.523(14) | Fe–N1–C1 | 116.1(8) |
| N2–C2 | 1.321(14) | Fe–N2–C21 | 125.6(7) |
| N2–C21 | 1.505(14) | Fe–N2–C2 | 114.3(8) |
| C1–C2 | 1.313(17) | N1–C1–C2 | 115.2(10) |
| C3–C4 | 1.363(14) | N2–C2–C1 | 114.9(10) |
| C3–C30 | 1.463(16) | Fe–C3–C30 | 123.1(7) |
| C4–C4' | 1.445(15) | Fe–C3–C4 | 114.8(8) |
| C4–C40 | 1.507(15) | C3–C4–C4' | 114.9(9) |

Diskussion und Folgerungen

Die Reaktion von **2** mit Kohlenoxid macht deutlich, daß nach Aufnahme eines fünften Liganden offenbar alle Bindungen zum Eisen dissoziativ labil werden, Eisen(0) mit relativ basischen Liganden also eine durchaus deutliche Ten-

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52682, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

denz zur Bildung von $16e^-$ -Teilchen hat. Die Bildung der Komplexe **2** als $16e^-$ -Komplexe ist also keinesfalls allein sterisch bedingt. Andererseits kann in Gegenwart oxidativ addierbarer Substrate eine irreversible Reaktion zu oktaedrischen d^6 -Fe(II)-Komplexe ablaufen, wie etwa zu **9**. Werden die Liganden am Eisen noch basischer als die N-Atome der zwei DAD-Liganden, wie z. B. in $Fe^0(PR_3)_4$, kann auch die intramolekulare C-H-Addition einen solchen (reversiblen oder irreversiblen) Schritt darstellen³². Die im Überschuß von CO gebildeten, thermisch recht stabilen Tricarbonyl **8** zeigen andererseits, daß mit nur zwei basischen und drei guten Akzeptorliganden die $18e^-$ -Situation pentakoordinierter Eisen(0)-Komplexe bevorzugt wird. Es bedarf also einer delikaten Balance, um einen der basischen DAD-Steuerliganden koordinativ fixiert zu halten, während katalytisch umzusetzende Substratmoleküle nicht zu gute Akzeptoren sein dürfen (oder gar zu leicht oxidativ addieren dürfen), um einen stetigen Wechsel zwischen $16e^-$ - und $18e^-$ -Schritten eines Katalysezyklus zu ermöglichen. Tatsächlich lassen sich am DAD-Eisen-Fragment konjugierte Diene dimerisieren und codimerisieren⁴, Diene und nicht-aktivierte Alkine cycloaddieren⁵ oder Norbornadien und Alkine zu Tetracyclononen umsetzen³³. Die Komplexe **2** stellen die einzige bisher bekannte, stabile Verbindungsklasse dar, in der formal Eisen der Oxidationsstufe Null nur vier Liganden trägt. Diese Stabilität ist auch verantwortlich dafür, daß **2** selbst für die oben genannten katalytischen Reaktionen kein aktiver Präkatalysator ist⁶. Durch überschüssige Metallorganyle wie Trialkylaluminium kann bei höherer Temperatur eine Aktivierung erreicht werden, da es zwischen freiem **1** und AlR_3 zu Folgereaktionen kommt^{3,34}. Weshalb das labile **5** in Gegenwart von 1,3-Dienen keine katalytische Dien-Dimerisierung auslöst, ist weniger klar. Einerseits sind Komplexe des Typs $(DAD)Fe(CO)(1,3-Dien)$ stabil³⁵, wodurch eine katalytische Reaktion mit weiterem Dien behindert würde, zum anderen findet aber in Systemen, die nach der reduktiven Aktivierung von **3** ein katalytisch aktives $(DAD)Eisen-Fragment$ enthalten⁴, bei Gegenwart von nur einem mol Kohlenoxid oder Isocyanid pro Eisenatom eine sehr rasche Polymerisation z. B. von Butadien statt³⁶. Über weitere Versuche, Zwischenprodukte der möglichen Koordinationszahl vier am nullwertigen Ruthenium³⁷ als Modellverbindungen für Eisenkatalysatoren zu charakterisieren, werden wir in Kürze berichten.

Der Hoechst AG, Frankfurt, danken wir für die Überlassung von Chemikalien. Die Arbeiten wurden durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, den Fonds der Chemischen Industrie und die Herbert Quandt-Stiftung der VARTA AG unterstützt, wofür wir Dank sagen.

Experimenteller Teil

Alle Operationen wurden unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Die Diazadiene **1** wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert³⁸. Die verwendeten Amine wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt, Glyoxal bzw. Biacetyl wurden in der handelsüblichen Reinheit verwendet. Wasserfreies Eisen(II)-chlorid wurde aus Chlorbenzol und Eisen(III)-chlorid erhalten³⁹. Eisen(II)-acetylac-

tonat (Riedel-de Haën) und Acetyldicarbonsäureester (Merck) wurden ebenfalls direkt verwendet.

NMR-Spektren: Bruker WP 80 SY-FT, AL 360, Varian T 60. — Massenspektren: Varian CH 7. — Elektronenspektren: Cary 14 N- und Perkin-Elmer-Spektrometer 554. — IR-Spektren: Perkin-Elmer 325 und Pye Unicam SP 1100. Für die Komplexe werden IR-Banden angegeben, die in den Liganden **1** nicht auftreten. — Photoelektronenspektren: Perkin-Elmer Model 17. — Magnetische Messungen in Benzol/TMS, Konzentrationen 10^{-2} – 3×10^{-2} mol/l; Eichung mit $K_3[Fe(CN)_6]$ in H_2O nach jeder Messung¹².

Bis[glyoxalbis(tert-butylimin)]eisen (2a): 3.0 g (10.0 mmol) **3a** und 1.7 g (10.0 mmol) **1a** werden in 50 ml Tetrahydrofuran mit 0.14 g (20 mmol) Lithiumschnitzeln versetzt und 20 h unter Argon gerührt. Nach dem Verschwinden des Li wird die entstandene tiefrotbraune Lösung zur Trockne eingengt, der Rückstand in 50 ml Pentan aufgenommen und über eine G3-Fritte filtriert. Die nach Entfernen des Pentans erhaltenen, noch etwas klebrigen Kristalle werden mit zweimal je 5 ml Acetonitril gewaschen (Entfernen von Spuren **1a**) und getrocknet. Ausb. 3.6 g (92%). — $\mu_{eff} = 2.98$ B. M. — IR (Nujol): 3020 cm^{-1} (w); 1690, 1600, 1515 (w); 1250 (s); 995 (w), 555 (w). — NIR/VIS/UV (*n*-Pentan): $\lambda_{max} = 1130$ nm, 874, 552, 508, 436, 424, 368, 326. — MS (70 eV, 50°C, Schubstange): m/z (%) = 392 (und Isotopenpeaks) (Basispeak, M^+); 377 (40, — CH_3); 362 (10); 347 (4); 224 (48, $DADFe^+$); 209 (52); 196 (M^{2+}); 57 (68); metastabile Peaks bei 362.5 (392 = 377 + 15) und 347.5 (377 = 362 + 15). — PE (HeI): $IE_1 = 6.3$, $IE_2 = 8.5$ eV. — Cyclovoltammetrie ($CH_2Cl_2/0.1$ M Bu_4NClO_4 , gegen $Ag/0.1$ M Ag^+/CH_3CN): $E_{pa} = -0.86$ V; $E_{pc} = -0.53$ V.

$C_{20}H_{40}FeN_4$ (392.4) Ber. C 61.2 H 10.3 N 14.3
Gef. C 60.7 H 10.0 N 13.8

2a wird auch erhalten, wenn man **1a** mit $FeCl_3$ versetzt und das in situ gebildete $(DAD)FeCl_3$ mit 3 Äquiv. Methylmagnesiumiodid in Ether reduziert. Nachfolgende Aufarbeitung wie oben ergibt aus einem 22-mmol-Ansatz 1.8 g dunkelbraune Kristalle (42%, bezogen auf 2×11 mmol **1a**) von **2a**. Durch Prüfung über die Elektronenspektren erkennt man die Bildung von **2a** auch bei der Reaktion von Eisen(II)-acetylacetonat, **1a** und Grignard-Reagens; bei der Reaktion von **2a**, **1a** und Grignard-Reagens (1:1:2); bei der Reaktion von Eisen(III)-acetylacetonat, **1a** und Grignard-Reagens (1:2:3); sowie bei der Reaktion von $FeCl_3$, **1a** und Magnesium (iodaktiviert) in Tetrahydrofuran.

Bis[glyoxalbis(cyclohexylimin)]eisen (2b): 3.3 g (26.0 mmol) $FeCl_2$ werden in 150 ml Diethylether mit 11.5 g (52.0 mmol) **1b** 24 h bei Raumtemp. gerührt. Zu dem Gemisch aus rotvioletttem **3b** und überschüssigem **1b** wird 1.2 g (52 mmol) Natrium in kleinen Stückchen hinzugefügt und unter anfänglicher Kühlung mit Eis 1 d gerührt. Nach Einengen wird fünfmal mit je 60 ml Pentan extrahiert, und die vereinigten Extrakte werden zur Trockne eingengt. Von anhaftendem **1b** wird durch Waschen mit Acetonitril befreit. Ausb. 10.3 g (66%). — $\mu_{eff} = 2.97$ B. M. — NIR/VIS/UV (Hexan): $\lambda_{max} = 1150$ nm, 880, 545, 500, 435, 418, 370, 328. — MS (70 eV, 130°C, Schubstange): m/z = 496 (M^+), 413 (— *c*-Hexyl), 330 (— *c*-Hexyl); 276 ($DADFe^+$); 248 (M^{2+} , mit Isotopenpeak bei 248.5); 220 (**1b**⁺); 110, 109, 83; metastabiler Peak bei 344 (496 = 413 + 83). — CV ($CH_2Cl_2/0.1$ M Bu_4NClO_4): $E_{pa} = -0.93$ V; $E_{pc} = -0.43$ V.

$C_{28}H_{48}FeN_4$ (496.6) Ber. C 67.7 H 9.7 Fe 11.2 N 11.3
Gef. C 67.8 H 9.8 Fe 11.0 N 11.0

Wie für **2a** kurz geschildert, kann auch **2b** auf zahlreichen anderen Wegen erhalten werden. So ist in mehreren Fällen beim Versuch der Synthese von $(DAD)Fe(Alkyl)_2$ aus Eisen(II)-Verbindun-

gen, **1b** und verschiedenen Grignard-Reagenzien zwar eine tiefviolette, intermediäre Alkyl-Zwischenstufe beobachtbar ($T \leq 240$ K), doch wird beim Aufarbeiten bei Raumtemp. nur **2b** erhalten.

Bis[glyoxalbis(isopropylimin)]eisen (2c): Aus 8.0 g (63 mmol) FeCl_2 und 17.7 g (126 mmol) **1c** werden beim Rühren in Ether bei Raumtemp. quantitativ die hellvioletten Kristalle des Addukts **3c** erhalten. Nach Zugabe von 2.9 g Natrium (126 mmol) wird 24 h weitergerührt und dann die rotbraune Lösung wie bei **2a** aufgearbeitet. Kristalle der niedrigschmelzenden Verbindung erhält man aus Pentan/Acetonitril (20:1) bei -20°C . Für Folgereaktionen wird bevorzugt mit der Pentanlösung weitergearbeitet. — NIR/VIS/UV (*n*-Pentan): $\lambda_{\text{max}} = 1150$ nm, 860, 546, 503, 435, 415, 370, 323, 287. — IR (Nujol): 3040 cm^{-1} (w), 1220 (s), 760 (s). — MS (70 eV, 30°C): $m/z = 336$ (M^+).

Bis[glyoxalbis(1-isopropyl-2-methylpropylimin)]eisen (2d): Aus FeCl_2 (5.8 g, 45 mmol) und **1d** (22.5 g, 90 mmol) werden nach 24 h Rühren in 50 ml THF die blaßvioletten Kristalle von **3d** erhalten, die nach Zugabe von 0.63 g (90 mmol) Lithium in Stücken eine rotbraune Lösung ergeben. Aufarbeitung wie bei **2a**. Ausb. 18 g (72%) große, tiefdunkelbraune Kristalle. — $\mu_{\text{eff}} = 3.00$ B. M. — IR (Nujol): 3050 cm^{-1} , 1220 (s), 770, 765 (s). — VIS/UV (*n*-Pentan): $\lambda_{\text{max}} = 633$ nm, 550, 402, 396. — MS (70 eV, 90°C): $m/z = 560$ (M^+), 517 (— Isopropyl), 308 (DADFe^+), 252 (DAD^+); 280 (M^{2+}). — CV ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1$ M Bu_4NClO_4): $E_{\text{pa}} = -0.92$ V (irreversibel).

$\text{C}_{32}\text{H}_{64}\text{FeN}_4$ (560.7) Ber. C 68.5 H 11.5 Fe 10.0 N 10.0
Gef. C 65.8 H 10.9 Fe 9.2 N 9.7

Bis[glyoxalbis(2,6-dimethylanil)]eisen (2e): Zunächst wird das olivgrüne Addukt **3e** durch Rühren von 1.8 g (14.0 mmol) FeCl_2 und 7.5 g (28.4 mmol) **1e** in 150 ml Ether erhalten. Nach 20 h werden 2.6 ml einer 1.1 M Etherlösung von Methylmagnesiumiodid langsam zugetropft. Unter Gasentwicklung färbt sich die Lösung intensiv gelbgrün. Nach Entfernen des Ethers wird mit dreimal 40 ml Toluol extrahiert. Im Kühlschrank kristallisiert **2e** in Form dunkelolivgrüner, bräunlich durchscheinender Kristalle (4.1 g, 49%). — $\mu_{\text{eff}} = 2.58$ B. M. — NIR/VIS/UV (*n*-Pentan): $\lambda_{\text{max}} = 1300$ nm, 670, 590, 450, 385, 320. — MS (70 eV, 200°C , Schubstange): $m/z = 584$ (M^+), 320 (DADFe^+), 264 (DAD^+).

$\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{FeN}_4$ (584.6) Ber. C 74.0 H 6.9 N 9.6
Gef. C 73.8 H 6.9 N 9.2

Bis[biacetylbis(cyclohexylimin)]eisen (2f): 1.9 g (15.0 mmol) wasserfreies FeCl_2 und 7.45 g (30.0 mmol) **1f** werden 2 d bei Raumtemp. in 100 ml Ether gerührt, bis sich vollständig **3f** gebildet hat. Anschließend wird mit 0.7 g (30.0 mmol) Natrium zum roten **2f** durchreduziert. Die Aufarbeitung wie bei **2a** ergibt 3.2 g (46%) rotbraunes Produkt. — NIR/VIS/UV (*n*-Pentan): $\lambda_{\text{max}} = 1100$ nm, 820, 700, 560, 510, 446, 405, 375, 290. — MS (70 eV, 175°C , Schubstange): $m/z = 552$ (M^+), 551, 550 (je — H); 469 (— *c*-Hexyl), 304 (DADFe^+), 248 (DAD^+); 276 (M^{2+}). — CV ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1$ M Bu_4NClO_4): $E_{\text{pa}} = -1.28$ V; $E_{\text{pc}} = -0.70$ V.

Bis[biacetyldianil]eisen (2g): Zu 7.3 g (20.0 mmol) **3g** und 4.7 g (20.0 mmol) **1g** werden in 80 ml Ether 0.92 g (40.0 mmol) Natrium gegeben und bis zum Verschwinden des Metalls gerührt. Der Ether wird abgezogen und zweimal mit je 100 ml Pentan extrahiert. Beim Einengen und Kühlen der Pentanlösung entsteht feinkristallines, braunes **2g**, das mit Acetonitril gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. — $\mu_{\text{eff}} = 3.06$ B. M. — VIS/UV (Benzol): $\lambda_{\text{max}} = 800$ nm, 590, 475, 330.

$\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{FeN}_4$ (528.5) Ber. C 72.7 H 6.1 N 10.6
Gef. C 71.4 H 6.3 N 9.9

Allgemeine Darstellungsmethode der Addukte (DAD)Fe(Hal)₂ (3): Entsprechend der in-situ-Darstellung (s. bei **2**) wird wasserfreies Eisen(II)-chlorid oder das entsprechende Tetracarbonyldihalo-eisen⁴⁰ mit dem DAD **1** in Ether oder Benzol bei Raumtemp. gerührt. Die Produkte sind in unpolaren Lösungsmitteln wie Toluol noch recht gut löslich, auch in Alkanen sind die *N*-Alkyl-Komplexe etwas löslich. Die Chloride sind in fester Form meist violett, die Bromide blauviolett und einige der Iodide blaugrün. Die Lösungs-farbe und die Intensität der Absorption ändern sich in koordinierenden Lösungsmitteln deutlich. In Methanol erfolgt teilweise Dissoziation, die durch Zugabe von **1** zurückgedrängt werden kann. Bei sterisch wenig anspruchsvollen Liganden wie **1b** kommt es in polaren Lösungsmitteln auch rasch zur Bildung von $[(\text{DAD})_3\text{Fe}]X_2$, so daß hier durchgehend unpolar gearbeitet werden muß.

| | | |
|----------------------------------|---|--|
| (DAD 1a) FeCl_2 | $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{FeN}_2$ | Ber. C 40.7 H 6.8 N 9.5 Fe 18.9 Gef. C 40.7 H 6.8 N 9.4 Fe 19.0 |
| (DAD 1a) FeBr_2 | $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{FeN}_2$ | Ber. C 31.3 H 5.3 N 7.3 Gef. C 31.4 H 5.4 N 7.2 |
| (DAD 1a) FeI_2 | $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{FeI}_2\text{N}_2$ | Ber. C 25.1 H 4.2 N 5.9 Fe 11.7 Gef. C 24.9 H 4.3 N 5.7 Fe 11.0 |
| (DAD 1b) FeCl_2 | $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{FeN}_2$ | Ber. C 48.4 H 6.9 N 8.0 Fe 16.0 Gef. C 47.8 H 6.2 N 7.7 Fe 16.8 |
| (DAD 1c) FeCl_2 | $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{FeN}_2$ | Ber. C 36.0 H 6.0 N 10.5 Fe 20.9 Gef. C 36.3 H 5.7 N 10.6 Fe 21.5 |
| (DAD 1g) FeCl_2 | $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{FeN}_2$ | Ber. C 52.9 H 4.4 N 7.7 Fe 15.4 Gef. C 52.8 H 4.4 N 7.5 Fe 17.0 |

Komplexe **3** zeigen im NIR eine Ligandenfeldbande bei 1470 (Cl), 1540 (Br) bzw. 1630 (I) nm mit Extinktionen um 40 l/mol · cm, was mit Werten für andere tetraedrische Komplexe des Eisens mit einem $(\text{N})_2\text{X}_2$ -Ligandensatz übereinstimmt⁴¹. Im sichtbaren Spektralbereich zeigen in Benzol alle Komplexe **3** eine Bande (mit einer Schulter auf der kurzwelligen Seite) bei 610 (Cl), 635 (Br) bzw. 670 (I) nm mit Extinktionen zwischen 500 und 800 l/mol · cm. Die magnetischen Momente in benzolischer Lösung betragen 5.0 – 5.3 B. M.

Reaktionen von 2 mit Kohlenoxid: Zugabe von äquimolaren Mengen Kohlenoxid zu Lösungen der Komplexe in Pentan oder Benzol führt bei **2a**, **2d** und **2f** zu keiner erkennbaren Grünfärbung. Mit den Liganden **1a**, **1d**, **1f** sind bisher auch keine stabilen Metallkomplexe $\text{M}(\text{DAD})_2\text{X}$ mit höherer Koordinationszahl als vier bekannt. **2d** und **2f** zeigen aber nach einiger Zeit den roten Lösungsfarbtönen von **8**. Bei **2b**, **2c**, **2e** und **2g** hingegen wird sehr rasch eine intensive, grüne Lösungs-farbe von **6** erhalten. IR- und elektronenspektroskopisch kann gezeigt werden, daß sich bei alsbaldiger Minderung des CO-Partialdrucks die Komplexe **2** zurückbilden. Bei CO-Überschuß findet auch hier rasch die irreversible Bildung von **8** statt. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist auch hier von den DAD-Substituenten und der Temperatur abhängig. Durch unabhängige Synthese von **8** aus **1** und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ⁸ kann die Identität der Spezies in Lösung sichergestellt werden. Die Monocarbonyle **6** können nur in Lösung nachgewiesen werden.

| Nr. | λ_{max} (nm) | $\nu(\text{CO})$ (cm^{-1}) |
|-----------|-----------------------------|---------------------------------------|
| 6b | 665 582 | 1885 |
| 6c | 664 620 | 1890 |
| 6d | — | — |
| 6e | 666 | 1925 |
| 6f | — | — |
| 6g | 710 610 | n. b. |
| 8b | 504 373 | 2020 1950 |
| 8c | 510 360 | 2020 1940 |
| 8d | 500 377 | 2025 1955 1947 |
| 8e | 494 345 | 2041 1974 1965 |
| 8f | 540 368 | 2008 1935 1925 |
| 8g | 505 — | 2032 1964 1954 |

¹H-NMR-Spektroskopisch läßt sich die Reaktion von **2e** mit CO verfolgen: Das paramagnetische **2e** zeigt in C₆D₆ ein Triplett für H_{para} bei δ = 8.3 (³J = 7 Hz) und das Dublett für H_{meta} bei -10.5 sowie ein breites Signal für die *o*-Methylgruppen bei -11. Wie bei anderen (schwach paramagnetischen) Komplexen (z. B. Cu^I, verunreinigt mit Cu^{II}^{38c}) werden die glyoxalischen Protonen nicht gefunden. Zugabe von wenig CO gibt deutlich verbreiterte, nicht mehr feinstrukturierte Signale bei δ = 8.3 und -10.5. Weiteres CO führt zur Intensitätsabnahme der vorgenannten Signale, neue scharfe Signale treten für **6** bei δ = 2.3 und 2.4 (CH₃) auf sowie im Bereich der aromatischen Protonen. In einer weiteren Messung findet man dann neben diesen die Signale bei δ = 2.2 (CH₃ von **1e**) und 2.26 (CH₃ von **8e**) sowie die glyoxalischen Protonen von **8e** und **1e** bei 8.05 und 6.95. Das Endspektrum zeigt alle Signale von **1e** und **8e** im Verhältnis 1:1.

Reaktion von 2e mit (2,6-Dimethylphenyl)isocyanid: Beim Versetzen einer Pentanlösung von **2e** mit überschüssigem Isocyanid findet augenblicklich ein Farbumschlag nach Tiefgrün statt, ähnlich wie bei der Bildung von **6e**. Das vermutlich in Lösung vorhandene **7e** zeigt im Elektronenspektrum eine intensive CT-Bande bei 655 nm und weitere Banden bei 443 und 380 nm (sh). Eine scharfe IR-Absorption tritt bei 1875 cm⁻¹ auf. Nach etwa 1 h bei 20°C ist die Lösung tiefrot (entsprechend **8e**) (CT-Bande bei 550 nm sowie weitere Banden bei 427 und 320 nm). Dem vermutlich entstandenen Tris(isocyanid)-Komplex **10e** werden die IR-Banden bei 2085 (s) und 1985 cm⁻¹ (ss) zugeordnet, ferner wird die Anwesenheit von freiem **1e** an den Banden bei 1625 und 1580 cm⁻¹ erkannt.

Reaktion von 2b mit Dicyan zu 5b: Einleiten von gasförmigem Dicyan in eine Diethylether-Lösung von **2b** führt nach rascher vorübergehender Blaufärbung zur Ausfällung eines blauen Pulvers. Neben dem *cis*-Dicyanobis(glyoxalbis(cyclohexylimin))eisen (**5b**) [ν(CN) = 2096 cm⁻¹] werden offenbar noch organische Cyanierungsprodukte gebildet [ν(CN) = 2200 cm⁻¹], die sich wegen der schlechten Löslichkeit aller Produkte nur schwer abtrennen lassen. — VIS-Spektrum (nur CT-Banden): λ_{max} = 635 nm, 522 (CHCl₃); 630 nm, 525 (CN₂Cl₂); 618 nm, 511 (MeOH); 558 nm, 480 (MeOH + wenig H₂SO₄); 480–440 nm (12 M H₂SO₄). Die starke Protonenabhängigkeit der CT-Banden ist für analoges *cis*-(*o*-Phen)₂Fe(CN)₂ bekannt⁴².

C₃₀H₄₈FeN₆ (548.6) Ber. C 65.7 H 8.8 N 15.3
Gef. C 66.3 H 9.2 N 15.8

Reaktion von 2b mit Nitrosylchlorid: Einleiten von Nitrosylchlorid in eine Diethylether-Lösung von **2b** ergibt eine intensiv violett gefärbte Lösung, aus der sich nach einiger Zeit **3b** als blaßvioletter Feststoff abscheidet. Daneben werden in der Lösung IR-Banden beobachtet, die sich einem (DAD)Fe(NO)₂ **4** zuordnen lassen (1710 cm⁻¹, 1650). Auf anderem Wege erhaltene Komplexe **4** (z. B. **4c**: 1713 cm⁻¹, 1672 in Hexan; 1689 cm⁻¹, 1637 in CH₃CN⁴³) zeigen ähnliche Bandenlagen.

{*cis*-Bis(glyoxalbis(cyclohexylimin)-*N,N'*)}[1,2,3,4-tetrakis(methoxycarbonyl)-1,3-butadien-1,4-diyl]eisen [*cis*-Bis(glyoxalbis(cyclohexylimin)-*N,N'*)-1-ferra-2,4-cyclopentadien-2,3,4,5-tetracarbonsäure-tetramethylester] (**9b**): 990 mg (2.0 mmol) **2b** werden in 20 ml Tetrahydrofuran gelöst und bei Raumtemp. mit 0.6 ml (700 mg, 4.9 mmol) Acetylcyclohexancarbonsäure-dimethylester tropfenweise versetzt. Die zunächst braune Lösung wird nach kurzer Zeit tiefblau. Nach 2 h Rühren werden die flüchtigen Anteile i. Vak. entfernt. Die verbleibende, schmierig-dunkelblaue Masse wird in 15 ml Methanol heiß aufgenommen und gekühlt. Die erhaltenen blauen Kristalle werden abfiltriert, und es wird weiter eingeeengt. Ausb. insgesamt 1.45 g (89%). — VIS/UV (THF): λ_{max} = 698 nm

(0.64), 560 (0.57), 412 (0.22 rel. Extinktion). — IR (KBr-Preßling): 2925 cm⁻¹ (s), 2855 (m, C—H); 1700, 1685 (ss, C=O); 1560, 1545, 1525 (w, DAD); 1185–1155 (ss, C—O).

C₄₀H₆₀FeN₄O₈ (780.8) Ber. C 61.54 H 7.74 Fe 7.15 N 7.18
Gef. C 60.53 H 7.97 Fe 7.09 N 6.90

Für **9b** × CH₃OH (812.8) Ber. C 60.58 H 7.94 Fe 6.88 N 6.89

{*cis*-Bis(glyoxalbis(isopropylimin)-*N,N'*)}[1,2,3,4-tetrakis(ethoxycarbonyl)-1,3-butadien-1,4-diyl]eisen [*cis*-Bis(glyoxalbis(isopropylimin)-*N,N'*)-1-ferra-2,4-cyclopentadien-2,3,4,5-tetracarbonsäure-tetraethylester] (**9c**): 2.31 g (6.9 mmol) **2c** in 40 ml Tetrahydrofuran werden mit 2.20 ml (13.6 mmol) Acetylcyclohexancarbonsäure-diethylester versetzt, wobei sich die Lösung schwach erwärmt und blauviolett färbt. Nach 8 h ist die Lösung völlig blau. Beim Abziehen des THF verbleibt ein schaumartiger, blauer Feststoff. Durch erneutes Lösen in THF, Hinzufügen von Ether und Pentan lassen sich im Tiefkühlschrank feine Kristalle mit sehr deutlichem kupferrotem Oberflächenglanz erhalten. Ausb. 2.81 g (97%). — VIS/UV (CH₂Cl₂): λ_{max} = 692 nm (ε = 5200), 554 (3960), 404 (900), 335 (sh). — IR (KBr): 2975 cm⁻¹, 2930, 2900, 2865 (s, C—H); 1730 (m), 1700–1680 (ss, C=O), 1545, 1525 (w, DAD); 1190–1160 (ss, C—O). — ¹H-NMR (CDCl₃, 360 MHz): δ = 8.58 und 8.30 (s, =C—H); 4.70 (sept, CHMe₂, ³J = 6.4 Hz) und 3.8 (m, CHMe₂); 4.152 und 4.094 („12-Linien“-AB-System CH₂Me, J_{A-B} = 10.8 Hz, J_{A-Me} = 7.0 Hz = J_{B-Me}; Werte aus Simulation); 3.87–3.73 (weiteres A'B'-System gleichen Musters, überlagert mit CHMe₂); 1.41 und 0.70 [d, (CH₃)₂CH]; 1.35 und 1.14 [d, (CH₃)₂CH]; 1.20 (t, CH₃CH₂) und 1.11 (t, CH₃CH₂); Zuordnungen durch Einstrahlungsexperimente. — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 197.82 und 175.87 (C=O), 162.92 und 141.50 (C=C), 154.43 und 153.44 (C=N), 61.23, 60.36, 59.27 und 58.42 (OCH₃ und CHMe₂), 25.03, 24.40, 23.23, 23.10, 14.40 und 14.35 (CH₃).

CAS-Registry-Nummern

1a: 30834-74-3 / **1b**: 3673-06-1 / **1c**: 24764-90-7 / **1d**: 59725-31-4 / **1e**: 49673-43-0 / **1f**: 40722-10-9 / **1g**: 5393-49-7 / **2a**: 62801-13-2 / **2b**: 62801-14-3 / **2c**: 62801-15-4 / **2d**: 62801-16-5 / **2e**: 110551-86-5 / **2f**: 62801-19-8 / **2g**: 62801-20-1 / **3a**: 99442-44-1 / **3a** (Br): 110551-81-0 / **3a** (I): 110551-82-1 / **3b**: 110551-83-2 / **3c**: 99442-46-3 / **3d**: 99442-45-2 / **3e**: 110567-71-0 / **3f**: 110551-85-4 / **3g**: 99442-47-4 / **4b**: 110551-92-3 / **4c**: 110551-93-4 / **5b**: 110551-91-2 / **6b**: 62850-24-2 / **6c**: 62850-25-3 / **6e**: 110551-87-6 / **6g**: 62801-12-1 / **7e**: 110551-89-8 / **8b**: 54446-63-8 / **8c**: 54446-62-7 / **8d**: 86005-79-0 / **8e**: 54446-65-0 / **8f**: 110551-88-7 / **8g**: 15651-58-8 / **9b**: 101808-21-3 / **9b** · CH₃OH: 110551-95-6 / **9c**: 110551-94-5 / **10e**: 110551-90-1 / (DAD)FeCl₃ (wobei DAD = **1a**): 110551-84-3 / 2,6-(CH₃)₂C₆H₃NC: 2769-71-3

- A. Yamamoto, K. Morifuji, S. Ikeda, T. Saito, Y. Uchida, A. Misono, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 1878; **87** (1965) 4652.
- C. Y. Wu, H. E. Swift, *J. Catal.* **24** (1974) 510; N. A. Maly, *Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem., Prepr.* **17** (1972) B 95; Goodyear Tire and Rubber Co. (H. R. Menapace, N. A. Maly, Inv.), US-Pat. 3446862 (27. Mai 1969) [*Chem. Abstr.* **71** (1969) 60862h].
- H. tom Dieck, L. Stamp, *J. Organomet. Chem.* **277** (1984) 297.
- H. tom Dieck, J. Dietrich, *Chem. Ber.* **117** (1984) 694; *Angew. Chem.* **97** (1985) 795; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 781.
- H. tom Dieck, R. Diercks, *Angew. Chem.* **95** (1983) 801; (S) **1983**, 1138; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 778.
- H. tom Dieck, H. Bruder, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 24.
- Chr. K. Jörgensen, *Modern Aspects of Ligand Field Theory*, North Holland Publ. Co., Amsterdam 1971.
- H. tom Dieck, A. Orlopp, *Angew. Chem.* **87** (1975) 246; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 251.
- L. H. Staal, J. Keijsper, L. H. Polm, K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.* **204** (1981) 101.

- ¹⁰ H. W. Frühauf, A. Landers, R. Goddard, C. Krüger, *Angew. Chem.* **90** (1978) 56; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17** (1978) 64; H. W. Frühauf, J. Breuer, *J. Organomet. Chem.* **277** (1984) C 13.
- ¹¹ H. W. Frühauf, F. Seils, R. J. Goddard, M. J. Romao, *Organometallics* **4** (1985) 948; H. W. Frühauf, F. Seils, *J. Organomet. Chem.* **302** (1986) 59.
- ¹² H. P. Fritz, K.-E. Schwarzhans, *J. Organomet. Chem.* **1** (1964) 208; D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003.
- ¹³ M. Svoboda, H. tom Dieck, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Z. Naturforsch., Teil B*, **36** (1981) 814.
- ¹⁴ H. tom Dieck, I. W. Renk, *Chem. Ber.* **104** (1971) 110.
- ¹⁵ D. Walther, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **405** (1974) 8; sowie Lit.²⁵⁾
- ¹⁶ H. tom Dieck, W. Kollvitz, I. Kleinwächter, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 2685.
- ¹⁷ M. Svoboda, *Dissertation*, Univ. Frankfurt, 1979.
- ¹⁸ H. tom Dieck, A. Kinzel, *Angew. Chem.* **91** (1979) 344; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 324.
- ¹⁹ W. R. McClellan, R. E. Benson, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 5165; V. L. Goedken, Y.-A. Park, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 214.
- ²⁰ P. Krumholz, O. A. Serra, M. A. De Paoli, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **37** (1975) 1820.
- ²¹ H. tom Dieck, H. Bruder, K. Hellfeldt, D. Leibfritz, M. Feigel, *Angew. Chem.* **92** (1980) 395; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 396; H. tom Dieck, H. Bruder, D. Junghans, K. Hellfeldt, *Nouv. J. Chim.*, zur Publikation eingereicht.
- ²² R. Diercks, H. tom Dieck, *Z. Naturforsch., Teil B*, **39** (1984) 180.
- ²³ W. P. Fehlhammer, H. Stolzenberg, in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, Hrsg.), Vol. 4, Pergamon Press, Oxford 1982.
- ²⁴ T. V. Harris, J. W. Rathke, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 6966.
- ²⁵ R. W. Balk, D. J. Stufkens, A. Oskam, *Inorg. Chim. Acta* **34** (1979) 267; M. S. Wrighton, D. L. Morse, *J. Organomet. Chem.* **97** (1975) 405; D. M. Manuta, A. L. Lees, *Inorg. Chem.* **22** (1983) 572; P. C. Servas, H. K. van Dijk, D. J. Stufkens, A. Oskam, *Inorg. Chim. Acta* **104** (1985) 179; S. Ernst, W. Kaim, *Angew. Chem.* **97** (1985) 431; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 430.
- ²⁶ H. tom Dieck, I. W. Renk, *Chem. Ber.* **104** (1971) 110; **105** (1972) 1403 und 1419; H. tom Dieck, W. Kollvitz, I. Kleinwächter, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 2685.
- ²⁷ P. Main, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J. Declercq, M. M. Woolfson, MULTAN 78. *A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-Ray Diffraction Data*, Univers. of York (England) and Louvain-la-Neuve (Belgien).
- ²⁸ G. M. Sheldrick, SHELX 77. *Program for Crystal Structure Determination*, Univ. of Cambridge, England, 1977.
- ²⁹ M. Nardelli, PARST 7. *Program for Crystallographic Calculations*.
- ³⁰ E. Keller, SCHAKAL. *Ein FORTRAN-Programm für die graphische Darstellung von Molekülmodellen*, *Chem. Unserer Zeit* **14** (1980) 56.
- ³¹ R. Diercks, L. Stamp, J. Kopf, H. tom Dieck, *Angew. Chem.* **96** (1984) 891; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 893.
- ³² H. H. Karsch, H. F. Klein, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **110** (1977) 2200, und Lit.²⁴⁾
- ³³ R. Diercks, *Dissertation*, Univ. Hamburg, 1984; M. Mallien, *Diplomarbeit*, Univ. Hamburg, 1986.
- ³⁴ J. T. B. H. Jastrzebski, J. M. Klerks, G. van Koten, K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.* **210** (1981) C 49; G. van Koten, J. T. B. H. Jastrzebski, K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.* **250** (1983) 49.
- ³⁵ H. W. Frühauf, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **115** (1982) 1070.
- ³⁶ J. Dietrich, *Dissertation*, Univ. Hamburg, 1984.
- ³⁷ H. tom Dieck, I. Kleinwächter, *Z. Naturforsch., Teil B*, **42** (1987) 71; W. Rohde, H. tom Dieck, *J. Organomet. Chem.* **328** (1987) 209.
- ³⁸ ^{38a)} J. M. Kliegman, R. K. Barnes, *Tetrahedron* **26** (1970) 2555. — ^{38b)} J. M. Kliegman, R. K. Barnes, *J. Org. Chem.* **35** (1970) 3140. — ^{38c)} H. tom Dieck, I. W. Renk, *Chem. Ber.* **104** (1971) 92.
- ³⁹ *Inorg. Synth.*, Vol. VI, 172.
- ⁴⁰ G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 2. Aufl., Bd. 2, Enke-Verlag, Stuttgart 1962.
- ⁴¹ A. B. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier Publ. Comp., Amsterdam 1968.
- ⁴² A. A. Schilt, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 3000; **82** (1960) 5779.
- ⁴³ K. Hellfeldt, *Dissertation*, Univ. Hamburg, 1984; H. Bruder, *Dissertation*, Univ. Frankfurt, 1977.

[161/87]