

## 48. Stickstoffhaltige Dieisen-hexacarbonyl-Komplexe aus 3-Phenyl-2*H*-azirinen

von Yushin Nakamura<sup>1)</sup>, Kurt Bachmann<sup>2)</sup>, Heinz Heimgartner und Hans Schmid †

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich

und John J. Daly

Zentrale Forschungseinheiten der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, CH-4002 Basel

(15.XI.77)

---

### Nitrogen-containing diiron-hexacarbonyl complexes from 3-phenyl-2*H*-azirines

#### Summary

Reaction of 2,2-dimethyl-3-phenyl-2*H*-azirine (**1**) with diiron-eneacarbonyl yields as an insertion product, and in addition to other products, the diiron-hexacarbonyl complex **2** (*Scheme 1*), whose structure was derived from spectral data, in particular <sup>13</sup>C-NMR.-data (*Table 1*). With trimethylamine oxide in benzene, **2** is converted into the urea derivative **3**, and yields with cerium(IV)ammonium nitrate the nitrate **4** (*Scheme 1*). The analogous complexes **6** and **9** have been obtained by irradiation of 1-phenyl-vinyl azide (**5**) and ironpentacarbonyl (*Scheme 1*) and from vinyl isocyanate (**8**) and diiron-eneacarbonyl at 40° (*Scheme 2*), respectively.

The azirine **1**, an acetylenic compound and diiron-eneacarbonyl in benzene react to give complexes of type **10** as the main product (*Scheme 3*). The structure of complex **10** has been established by X-ray single crystals analysis. On the <sup>13</sup>C-NMR. time scale the carbonyl groups of compound **10** show a fluxional behaviour: below -50° the CO-groups of one of the two Fe(CO)<sub>3</sub>-groups undergo *intranuclear* exchange, above -50° the CO-groups of both Fe(CO)<sub>3</sub>-groups undergo *internuclear* exchange.

Tentative reaction mechanisms for the formation of the complexes of type **2** and **10** are formulated in *Schemes 5, 6* and *7*.

---

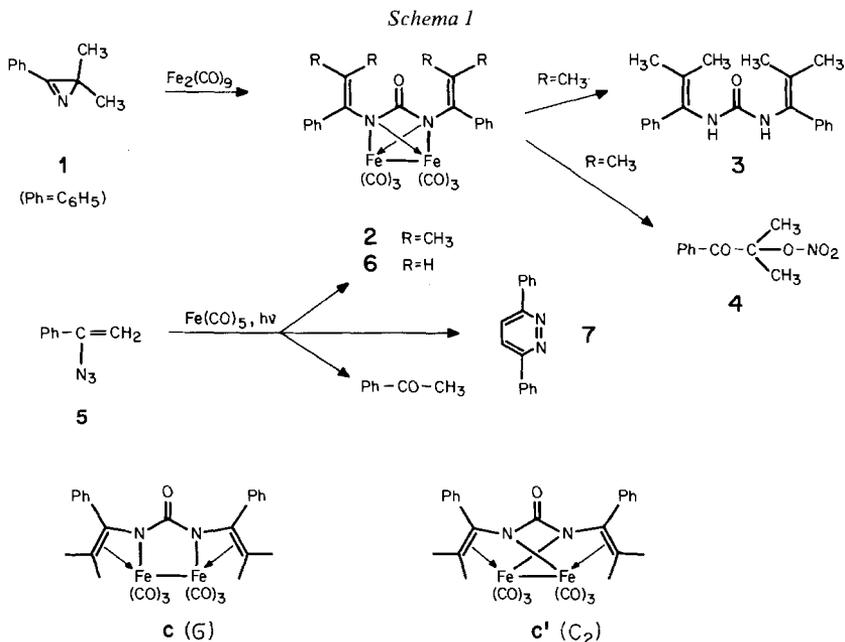
Im Zusammenhang mit unseren Arbeiten über photochemische und thermische Reaktionen von 2*H*-Azirinen (vgl. [1] [2] und dort zitierte Literatur) haben wir auch Umsetzungen von 2*H*-Azirinen mit Eisencarbonylen untersucht. Im folgenden be-

<sup>1)</sup> Neue Adresse: Pharmaceutical Science of Josai University, 1-1 Keyakidai, Sakato, Saitama 350-02, Japan.

<sup>2)</sup> Neue Adresse: Harvard Medical School, Department of Biological Chemistry, Boston, Mass. 02115, USA.

richten wir über die Produkte aus 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2*H*-azirin und Diiseneacarbonyl<sup>3</sup>)<sup>4</sup>.

2,2-Dimethyl-3-phenyl-2*H*-azirin (**1**) gab bei der Umsetzung mit Diiseneacarbonyl ( $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ) in Benzol und nach chromatographischer Aufarbeitung neben anderen Produkten<sup>5</sup>) in 5% Ausbeute einen rotbraun gefärbten Eisenkomplex vom Smp. 134–135°. Dieser besitzt aufgrund von Analysen und des Massenspektrums die Molekularformel  $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{Fe}_2\text{N}_2\text{O}_7$ . Im IR.-Spektrum (KBr) erkennt man neben  $\text{C}\equiv\text{O}$ -Banden ( $2080\text{--}1980\text{ cm}^{-1}$ ) eine Bande bei  $1730\text{ cm}^{-1}$ , die der Carbonylgruppe eines Harnstoff-Restes zugeordnet werden kann. Das Massenspektrum gibt Fragment-Ionenpeke, die der Abspaltung von 1 bis 6 CO-Gruppen aus dem Molekularion ( $M^+$ ) entsprechen; mit kleiner Intensität tritt noch der Pik ( $M^+ - 7\text{ CO}$ ) auf. Die Ableitung der Formel **2** für den Komplex erfolgte aufgrund der NMR.-Spektren<sup>6</sup>). Das Protonenspektrum der Lösung in Hexadeuteriobenzol zeigt ein breites *s* bei 7,1 ppm ( $2\text{ C}_6\text{H}_5$ ) sowie je zwei *s* bei 2,00 und 1,23 ppm (je  $2\text{ H}_3\text{C}-\text{C}=\text{}$ );



<sup>3</sup>) Auszugsweise vorgetragen am "3rd International Symposium on the Chemistry of Small Ring Compounds and Activated Multiple Bonds" in Louvain-la-Neuve 23.-27. August 1976 (H.S.).

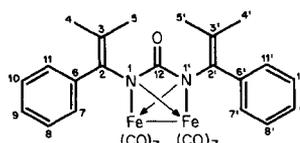
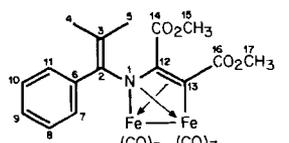
<sup>4</sup>) In einer nach Abschluss unserer Versuche erschienenen Mitteilung [3] berichteten Alper & Prickett ebenfalls über Umsetzungen von 2*H*-Azirinen mit Diiseneacarbonyl, wobei einige der beschriebenen Komplexe mit unseren übereinstimmen.

<sup>5</sup>) Siehe eine folgende Mitteilung.

<sup>6</sup>) Die <sup>1</sup>H-NMR.-Spektren wurden bei 60 (Varian T-60) oder 100 MHz (Varian HA-100) aufgenommen. Angabe der chemischen Verschiebungen in ppm bezogen auf internes TMS (=0 ppm); Kopplungskonstanten *J* in Hz, *s*=Singulett, *d*=Dublett, *t*=Triplett, *qa*=Quadruplett, *m*=Multipllett. Die <sup>13</sup>C-PFT-NMR.-Spektren wurden bei 25,2 MHz (Varian XL-100-12) in Hexadeuteriobenzol mit TMS (=0 ppm) als internem Standard aufgenommen.

in Tetrachlorkohlenstoff werden die entsprechenden Signale bei 7,4–6,95 (*m*), 1,97 und 1,47 ppm (*s*) gefunden (vgl. auch [3]). Diese Spektren lassen einen symmetrischen Bau des Komplexes vermuten. Dies wird durch  $^{13}\text{C}$ -NMR.-Daten (Tab. 1) bestätigt, die – zusammen mit der Molekularformel – beweisen, dass in **2** die Gruppierung **a** ( $= (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{N}^1-\text{CO}-\text{N}^1-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ) vorkommt.

 Tabelle 1.  $^{13}\text{C}$ -NMR.-Daten der Eisen(0)-Komplexe **2** und **10** (in  $d_6$ -Benzol)<sup>a)</sup>

|  |                |                        |  |                |                        |
|---|----------------|------------------------|---|----------------|------------------------|
| C   | $\delta$ [ppm] | $^1J(\text{C,H})$ [Hz] | C   | $\delta$ [ppm] | $^1J(\text{C,H})$ [Hz] |
| 2,2'  | 135,6          | –                      | 2   | 139,5          | –                      |
| 3,3'  | 129,5          | –                      | 3   | 126,0          | –                      |
| 4,4'  | { 23,9         | 127,0                  | 4}  | { 22,5         | 127,4                  |
| 5,5'  | { 21,7         | 126,6                  | 5}  | { 20,4         | 126,9                  |
| 6,6'  | 144,0          | –                      | 6   | 141,8          | –                      |
| 7,7',11,11'   | 130,1          | 159,8                  | 7,11  | 129,6          | 161,2                  |
| 8,8',10,10'   | 128,8          | 160,0                  | 8,10  | 128,7          | 159,5                  |
| 9,9'  | 128,2          | 160,8                  | 9   | 128,5          | 159,5                  |
| 12  | 154,8          | –                      | 12}   | { 125,8        | –                      |
|   |                |                        | 13}   | { 112,0        | –                      |
|   |                |                        | 14}   | { 170,1        | –                      |
|   |                |                        | 16}   | { 161,1        | –                      |
|   |                |                        | 15}   | { 52,6         | 148,4                  |
|   |                |                        | 17}   | { 52,4         | 147,3                  |
| (Fe(CO) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   | 207,3          | –                      | (Fe(CO) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   | 208,6          | –                      |

<sup>a)</sup> Die Bezifferung wurde des besseren Vergleiches wegen willkürlich gewählt.

Im  $^1\text{H}$ -rauschenkoppelten  $^{13}\text{C}$ -Spektrum von **2** (s. Tab. 1) findet man neben den beiden Methyl-C-Signalen bei 23,9 und 21,7 ppm und den Methin-C-Signalen der zwei äquivalenten Phenylringe bei 130,1 (*ortho*), 128,8 (*meta*) und 128,2 ppm (*para*) vier Signale von quaternären C-Atomen bei 154,8, 144,0, 135,6 und 129,5 ppm. Das Signal bei 154,8 ppm bleibt im unentkoppelten  $^{13}\text{C}$ -Spektrum ein scharfes *s* und muss deshalb C(12) zugeordnet werden; die chemische Verschiebung von 154,8 ppm ist im Einklang mit einer Harnstoffgruppierung [4]. Das Signal bei 129,5 ppm zeigt im unentkoppelten  $^{13}\text{C}$ -Spektrum eine Septuplettaufspaltung mit einer Kopplungskonstante von 6,2 Hz und wird daher C(3) und C(3') zugeordnet<sup>7)</sup>, wogegen das Signal bei 135,6 ppm (C(2) und C(2')) aufgrund der  $^3J(\text{C,H})$ -Kopplungen dieser C-Atome mit den Methylprotonen und den *ortho*-Protonen der Phenylringe als

<sup>7)</sup> 6,2 Hz ist ein typischer Wert für solche  $^2J(\text{C,H})$ -Kopplungen; so zeigt z.B. 1-Dimethylamino-2-methylpropen ein  $^2J(\text{C,H})$  von 6,3 Hz [5].

breites *m* erscheint<sup>8)</sup>. Ebenfalls ein breites *m* findet man für das Signal des quaternären C-Atoms der Phenylringe bei 144,0 ppm (C(6) und C(6')), das durch selektive <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-Entkopplung der Phenylprotonen zu einem scharfen *s* vereinfacht wird. Die Methylgruppen zeigen im protonengekoppelten <sup>13</sup>C-Spektrum je eine *qa*-Feinstruktur mit einer Kopplungskonstante von 4,6 bzw. 4,3 Hz, was typisch für eine =C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Gruppierung ist. Das Signal der zwei Fe(CO)<sub>3</sub>-Gruppen erscheint bei 207,4 ppm als austauschverbreitertes *s*.

Das Vorkommen des Strukturelementes **a** im Komplex **2** wird durch Abbaureaktionen bestätigt: Beim Behandeln von **2** mit Trimethylaminoxid in Benzol bei 20° wurde in 35% Ausbeute das Harnstoffderivat **3**<sup>9)</sup> erhalten und mit Cer(IV)ammonium-nitrat in Aceton resultierte 1-Benzoyl-1-methyl-äthylnitrat (**4**) vom Smp. 37–39° in 18% Ausbeute. Die Konstitution des Salpetersäureesters folgt aus analytischen und spektroskopischen Daten (siehe exper. Teil). Zwischenprodukt der oxydativen Umwandlung **2** → **4** ist wahrscheinlich ein Nitreniumion der Struktur **b** = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)NH.

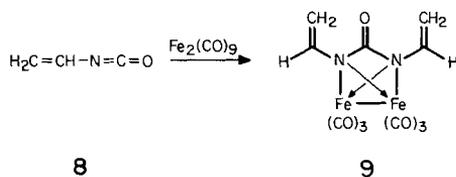
Aufgrund dieser Resultate lassen sich für den Eisenkomplex die Formel **2** oder die isomeren Formeln **c** und **c'** mit  $\sigma$  bzw. C<sub>2</sub>-Symmetrie schreiben (s. *Schema 1*): in **2** sind die Fe-Atome durch die  $n$ -Elektronenpaare der N-Atome, in **c** und **c'** dagegen durch die  $\pi$ -Elektronen der beiden C, C-Doppelbindungen koordiniert. Sterische Gründe (bei **c'**), vor allem aber die Übereinstimmung der NMR.-Daten des 1-Phenyl-2-methylpropen-Teilstückes von **2** mit denjenigen des Komplexes **10**, dessen Struktur durch eine Röntgenkristallstrukturanalyse bestimmt wurde (vgl. *Tab. 1* und die nachstehenden Ausführungen), zeigen die Richtigkeit der Formel **2** an.

Zuvor sei noch auf Komplexe eingegangen, die mit **2** nahe verwandt sind und für die *a priori* dieselben alternativen Formulierungsmöglichkeiten bestehen. Bei der Photolyse von 1-Phenyl-1-vinylazid (**5**) – einem photochemischen Vorläufer von 3-Phenyl-2-*H*-azirin [6] – und Eisenpentacarbonyl in benzolischer Lösung resultierte nach chromatographischer Aufarbeitung neben 18% Acetophenon und 1% 3,6-Diphenylpyridazin (**7**) [7] in 1,4% Ausbeute ein rotorange gefärbter Komplex **6** vom Smp. 109–110° und der Molekularformel C<sub>23</sub>H<sub>14</sub>Fe<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (*Schema 1*; vgl. [3]). Das IR.-Spektrum von **6** (KBr) zeigt neben den C≡O-Banden eine Harnstoff-Carbonylbande bei 1723 cm<sup>-1</sup>; ferner wird die für Ph-C=CH<sub>2</sub> charakteristische Absorption bei 1630 und 890 cm<sup>-1</sup> beobachtet. Die  $\tilde{\nu}$ (C=C)-Bande von **5** liegt bei 1616 cm<sup>-1</sup> (CHCl<sub>3</sub>); die sehr ähnliche Lage der entsprechenden Schwingung im Komplex **6** (1630 cm<sup>-1</sup>) weist auf das Fehlen von  $\pi \rightarrow \text{Fe}$ -Bindungen hin. Dieser Befund wird durch das <sup>1</sup>H-NMR.-Spektrum (CCl<sub>4</sub>) gestützt, welches ein breites *s* bei 7,38 ppm (2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) und zwei *s* bei 5,23 und 5,10 ppm für je 2 Vinylprotonen zeigt. Die Vinylprotonen von **5** (CDCl<sub>3</sub>) absorbieren bei 5,38 und 4,91 ppm (je ein *d* mit  $J = 2,5$  Hz); im Falle von  $\pi \rightarrow \text{Fe}$ -Bindungen im Komplex **6** müsste ihre Absorption bei wesentlich höherem Feld erfolgen [7a] [7b].

<sup>8)</sup> Die chemischen Verschiebungen von C(2), C(2') und C(3), C(3') sind vergleichbar mit denjenigen von Enaminen mit gehinderter Resonanz, wie z.B. dem 1-Morpholino-2-methylpropen:  $\delta\text{C}(1) = 135,7$ ,  $\delta\text{C}(2) = 123,3$  ppm [5].

<sup>9)</sup> Die Verbindung **3** zeigt folgendes <sup>1</sup>H-NMR.-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>; vgl. [3]): 7,25 (schmales *m*, 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 5,80 (br. *s*, verschwindet mit D<sub>2</sub>O; 2 NH), 1,77 (*s*, 2 =C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

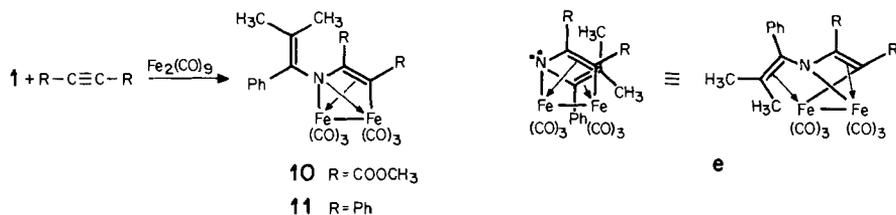
Schema 2



Der zu **6** analoge Phenylgruppen-freie Komplex der Formel **9** (Smp. 102–103°;  $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{Fe}_2\text{N}_2\text{O}_7$ ) wurde in 1,9% Ausbeute bei der Umsetzung von Vinylisocyanat (**8**) [8] mit Dieisen-enneacarbonyl erhalten (Schema 2). Die Verbindung **9** zeigt im IR.-Spektrum (KBr) u. a. die erwarteten Signale für die Harnstoffgruppierung ( $1725\text{ cm}^{-1}$ ) und die Gruppe  $\text{N}-\text{CH}=\text{CH}_2$  bei  $1635, 955, 905$  und  $890\text{ cm}^{-1}$ <sup>10</sup>). Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CCl}_4$ ) von **9** absorbieren die Protonen der beiden Enamingruppen bei  $7,0\text{--}6,3$  ( $d \times d$ , 2 H), bei  $4,97$  ( $d$ ,  $J_{\text{trans}} = 13\text{ Hz}$ ; 2 H) und bei  $4,77$  ppm ( $d$ ,  $J_{\text{cis}} = 8\text{ Hz}$ ; 2 H). Zum Vergleich seien die  $^1\text{H-NMR}$ -Signale ( $\text{CDCl}_3$ ) von **8** angeführt:  $6,23$  ( $d \times d$ ,  $J_{\text{trans}} = 15\text{ Hz}$ ,  $J_{\text{cis}} = 8\text{ Hz}$ ),  $5,15$  ( $d$ ,  $J_{\text{trans}} = 15\text{ Hz}$ ) und  $4,90$  ppm ( $d$ ,  $J_{\text{cis}} = 8\text{ Hz}$ ). Auch in **9** existieren demnach keine  $\pi \rightarrow \text{Fe}$ -Bindungen. Die genannten Eisenkomplexe **2**, **6** und **9** zeigen in den UV.-Spektrn (Äthanol) Maxima bei  $323, 330$  bzw.  $326$  und  $302\text{ nm}$  mit molekularen Extinktionen, die zwischen  $12\,000\text{--}19\,000$  liegen.

Bei der Umsetzung des Azirins **1** mit Dieisen-enneacarbonyl in Gegenwart von Acetylendicarbonsäuredimethylester im Molverhältnis  $1:1,2:2,3$  bildete sich neben 2,5% des Komplexes **2** und einem unbekanntem Komplex «X» in ca. 12% Ausbeute eine neue Verbindung, die nach dem Umlösen aus Hexan in rotgefärbten Prismen vom Doppel-Smp.  $105^\circ$  und  $109\text{--}110^\circ$  anfiel (Schema 3), der wir aufgrund der noch zu besprechenden Resultate die Struktur **10** zuschreiben. Die Molekularformel  $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{Fe}_2\text{NO}_{10}$  folgte aus den Analysen und dem Massenspektrum. Das IR.-Spektrum (KBr) lässt neben den Banden für die sechs  $\text{C}=\text{O}$ -Gruppen noch Absorptionen bei  $1733$  und  $1720/1710$  (Doppelbande)  $\text{cm}^{-1}$  erkennen, die einer  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Estergruppierung zugeschrieben werden können (vgl.  $\bar{\nu}(\text{C}=\text{O})$  von Maleinsäureester =  $1723\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CCl}_4$ )). Die neue Verbindung enthält somit je ein Azirin- und ein Acetylendicarbonsäureester-Teil. Aus den NMR.-Spektrn lässt sich für den Komplex die Teilstruktur  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{N}-\text{C}(\text{COOCH}_3)=\dot{\text{C}}(\text{COOCH}_3)$  (**d**) ableiten. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) erkennt man bei  $7,16$  ppm ein schmales  $s$  ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ),

Schema 3



<sup>10</sup>) Im IR.-Spektrum ( $\text{CHCl}_3$ ) von **8** liegen die entsprechenden Banden bei  $1630, 950$  und  $895\text{ cm}^{-1}$ .

bei 3,48 und 3,34 ppm zwei *s* für die zwei CH<sub>3</sub>O- und bei 1,69 und 1,16 ppm zwei *s* für =C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>11)</sup>. Im <sup>1</sup>H-rauschentkoppelten <sup>13</sup>C-NMR.-Spektrum (Tab. 1) können die Resonanzen bei 141,8, 139,5, 129,6, 128,7, 128,5 und 126,0 ppm und bei 22,5 und 20,4 ppm wieder dem «Enamin»-Fragment in **a** zugeordnet werden: Die Signale der Methylgruppen bei 22,5 und 20,4 ppm zeigen im unentkoppelten Spektrum die für geminale Methylgruppen zu erwartende *qa*-Feinstruktur mit Kopplungskonstanten von 4,5 bzw. 4,3 Hz. Das Signal von C(3) (126,0 ppm) erscheint im unentkoppelten <sup>13</sup>C-Spektrum wiederum als Septuplett (<sup>3</sup>*J*(C, H)=6,2 Hz), während C(2) (139,5 ppm) als breites *m* erscheint, welches durch selektive <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-Entkopplung der Phenylprotonen zum erwarteten Septuplett (<sup>3</sup>*J*(C, H)=5,7 Hz) vereinfacht wird. Mit Hilfe dieses Entkopplungsexperimentes kann auch das Signal von C(6) (141,8 ppm) zugeordnet werden. Bei den Signalen bei 129,6, 128,7 und 128,5 ppm handelt es sich um jene der *o*-, *m*- und *p*-C-Atome des Phenylringes. Die chemischen Verschiebungen von C(2) und C(3) (vgl. Fussnoten 7 und 8) lassen wiederum eine Beanspruchung des freien Elektronenpaares des Stickstoffatoms durch das Eisen (Donorbindung) vermuten. Die übrigen Signale können dem Fragment -C(COOCH<sub>3</sub>)=C(COOCH<sub>3</sub>)- zugeordnet werden. Die quaternären C-Atome C(12) und C(13) (125,8/112,0 ppm) erscheinen im unentkoppelten Spektrum als scharfe *s*, wogegen die Estercarbonylsignale (170,1/161,1 ppm) je als *qa* mit einer Aufspaltung von 4,1 Hz beobachtet werden. Die Signale bei 52,6 und 52,4 ppm schliesslich entsprechen den beiden CH<sub>3</sub>O-Gruppen. Für die beiden nicht äquivalenten Fe(CO)<sub>3</sub>-Gruppen beobachtet man bei der Messtemperatur von +32° nur *ein* scharfes Signal bei 208,6 ppm. Dies bedeutet, dass entweder die chemische Verschiebung der sechs Carbonylgruppen zufällig gleich ist und sie nur einem *intranuclearen* (am selben Fe-Atom) Austausch unterworfen sind, oder dass die CO-Gruppen *internuclear* (d.h. zwischen den beiden Fe-Atomen) ihre Stelle wechseln. Um zwischen diesen beiden Möglichkeiten zu unterscheiden, wurde eine Anzahl von <sup>13</sup>C-NMR.-Tiefstemperaturspektren gemessen. Die Carbonylregion von **10** bei mehreren Temperaturen zwischen -130° und +32° ist in *Figur 1* abgebildet. Allein schon das Spektrum bei -50° schliesst die Möglichkeit eines zufälligen Aufeinanderfallens der beiden Fe(CO)<sub>3</sub>-Gruppen aus, da in diesem Falle ein scharfes Signal einem austauschverbreiterten Signal überlagert sein müsste. Gleichzeitige Koaleszenz zweier unabhängiger Fe(CO)<sub>3</sub>-Gruppen kann ebenfalls ausgeschlossen werden, da dann bei weiterem Abkühlen die einzelnen Carbonylsignale sichtbar werden müssten. Daraus folgt, dass für das scharfe Carbonylsignal bei +32° ein *internuclearer* Austauschprozess verantwortlich sein muss.

Die <sup>13</sup>C-NMR.-Tiefstemperaturspektren (*Fig. 1*) können wie folgt gedeutet werden: Bei -130° beobachtet man für die Carbonylgruppen 5 Signale, wobei die Signale bei 210,9 (2 CO) und 205,1 ppm (1 CO) der einen Eisentricarbonylgruppe A, jene bei 209,6, 208,8 und 210,9 ppm (je 1 CO) der anderen Eisentricarbonylgruppe B zugeordnet werden. Beim Erwärmen auf -120° bis -110° koaleszieren die Signale der Fe(CO)<sub>3</sub>-Gruppe A, wobei das ausgemittelte Signal mit einem Signal der Fe(CO)<sub>3</sub>-Gruppe B (208,8 ppm) zusammenfällt (vgl. Spektrum bei -100°). Weiteres Erwärmen führt zur Koaleszenz aller Signale bei *ca.* -50°. Dieser

<sup>11)</sup> Spektrum in CCl<sub>4</sub>: 7,5-7,0 (*m*) und je ein *s* bei 3,83, 3,75, 1,70 und 1,37 ppm.

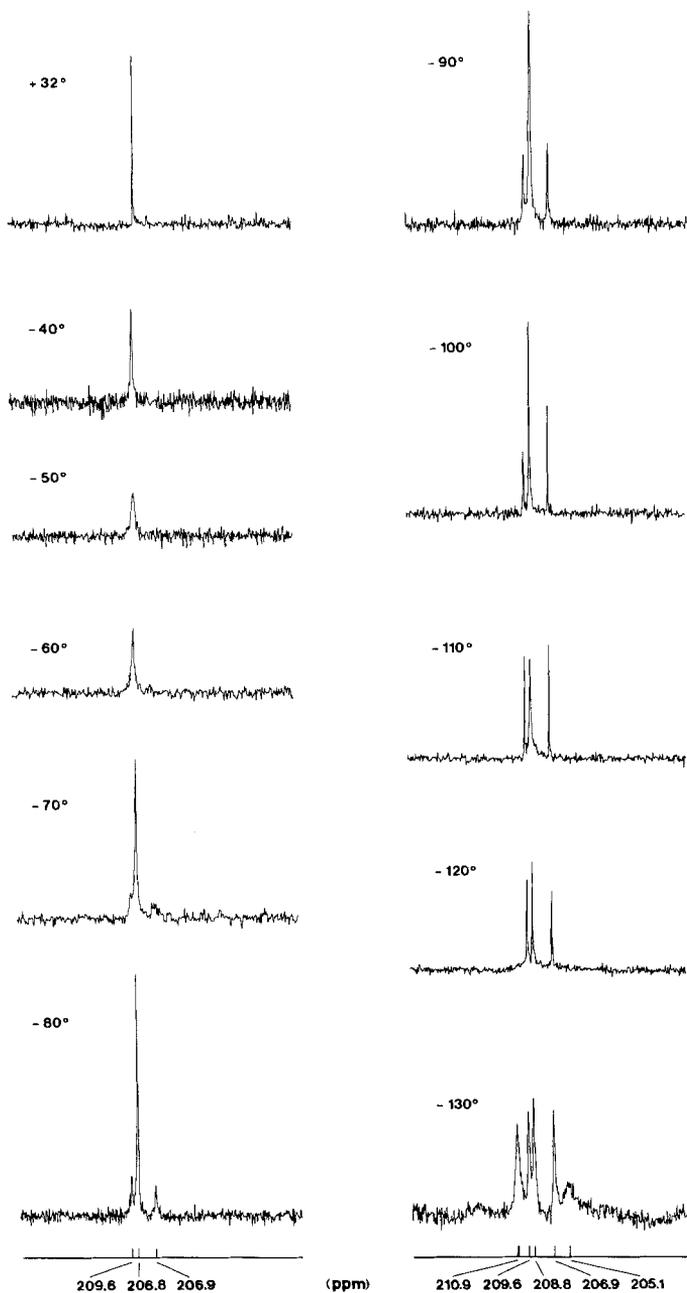


Fig. 1.  $^{13}\text{C}$ -NMR.-Spektren der Carbonylregion des Komplexes **10** im Temperaturbereich von  $+32^\circ$  bis  $-130^\circ$ . Spektren von  $+32^\circ$  bis  $-90^\circ$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , von  $-90^\circ$  bis  $-130^\circ$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CHCl}_2\text{F}$  1:2.

Befund muss als internuclearer Austausch zwischen den beiden  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppen gedeutet werden. Es fällt auf, dass offenbar am Eisenatom der Gruppe A die Carbonylgruppen *untereinander*, während jene der Eisentricarbonylgruppe B nur gegen die Carbonylgruppen der Gruppe A ausgetauscht werden können. Ähnliche internucleare Austauschprozesse wurden vor kurzem im Azulen-dieisen-pentacarbonyl-Komplex [7b] [9] [10] und im Azulen-ruthenium-pentacarbonyl-Komplex [9] beobachtet.

Aus den voranstehend diskutierten Daten lassen sich für den Komplex die Formel **10** oder, wie oben erwähnt, eine weniger befriedigende Alternative schreiben, in der die  $\pi$ -Elektronen der Enamin-C, C-Doppelbindung eine Bindung zum Eisen bewirken, woraus der sterisch stark gespannte Komplex **e** (Schema 3) resultieren würde. Die in einem folgenden Abschnitt aufgeführte Röntgenkristallstrukturanalyse beweist die Formel **10**.

Ein zu **10** sehr wahrscheinlich analog gebauter Komplex wurde aus der Umsetzung eines (1:2)-Gemisches des Azirins **1** und Diphenylacetylen mit Dieisenehexacarbonyl in Benzol gewonnen. Die neue, in 11% Ausbeute erhaltene Verbindung vom Smp.  $145^\circ$  besitzt die Molekularformel  $\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{Fe}_2\text{NO}_6$  (Schema 3). Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CCl}_4$ ) finden sich bei 7,6–6,9 ppm ein *m* ( $3 \text{ C}_6\text{H}_5$ ) und bei 1,23 und 1,18 ppm die *s* der  $=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe. Der Verbindung  $\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{Fe}_2\text{NO}_6$  schreiben wir die Struktur **11** zu. Die UV.-Spektren von **10** und **11** sind einander sehr ähnlich (siehe exper. Teil).

**Kristallstrukturbestimmung des Dieisen-hexacarbonyl-Komplexes 10.** - *Kristalldaten.* Formel  $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{Fe}_2\text{NO}_{10}$ , Formelgewicht 567,10; Kristallsystem orthorhombisch, Raumgruppe  $\text{Pbc}2_1$ ; Zellkonstanten (Å):  $a = 8,999 \pm 0,003$ ,  $b = 17,320 \pm 0,006$ ,  $c = 31,544 \pm 0,010$ ; die Elementarzelle von  $4916,6 \text{ \AA}^3$  enthält 8 Molekeln;  $\rho_{\text{ber.}} = 1,532 \text{ g/cm}^3$ ,  $\rho_{\text{gem.}} = 1,514 \text{ g/cm}^3$ , Kristalle dunkelrot. Diese Raumgruppe hat die Punktlagen  $x, y, z$ ;  $\bar{x}, \bar{y}, 1/2+z$ ;  $\bar{x}, 1/2+y, z$ ;  $x, 1/2-y, 1/2+z$  und ist eine Umorientierung der Raumgruppe  $\text{Pca}2_1$  (Nr. 39).

*Intensitätsmessungen und Strukturbestimmung.* Die Beugungsintensitäten wurden mit einem Computer-gesteuerten Vierkreisdiffraktometer (Hilger & Watts Y290 PDP8) mit  $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung im  $\omega/2\theta$ -Verfahren gemessen ( $\theta = 0-25^\circ$ ). Von insgesamt 4425 gemessenen Reflexen wurden 3726 Reflexe mit einer Nettointensität von mehr als dem 2,2fachen Wert der Standardabweichung als beobachtet angenommen und zur Strukturbestimmung verwendet. Die Struktur wurde mit der Schweratommethode (Patterson) bestimmt und mit einem «Vollmatrix kleinste Quadrate Verfahren» [11] bis zu einem R-Wert von 10,0% verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden nicht berücksichtigt. Resultate: siehe Tabellen 2–5 und Figuren 2 und 3.

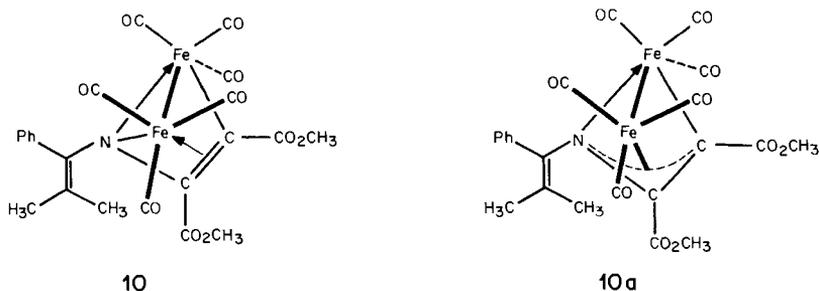


Fig. 2. Alternativstrukturen des Komplexes **10**

Tabelle 2. Koordinaten der Atome (Standardabweichungen  $\times 10000$ ) und isotrope Temperaturfaktoren

| Atom  | X            | Y           | Z           | B   | Atom   | X            | Y           | Z            | B   | Atom   | X           | Y           | Z           | B   |
|-------|--------------|-------------|-------------|-----|--------|--------------|-------------|--------------|-----|--------|-------------|-------------|-------------|-----|
| Fe(1) | 0,4916 (3)   | 0,5288 (2)  | 0,2500 (0)  | a)  | Fe(36) | 0,4902 (3)   | 0,2186 (2)  | 0,0735 (1)   | a)  | Fe(37) | 0,3329 (3)  | 0,3332 (1)  | 0,0602 (1)  | a)  |
| Fe(2) | 0,3412 (2)   | 0,4129 (1)  | 0,2626 (1)  | a)  | 0(38)  | 0,6387 (20)  | 0,0723 (12) | 0,0594 (7)   | 6,2 | 0(39)  | 0,7328 (20) | 0,2890 (12) | 0,1198 (7)  | 5,9 |
| 0(3)  | 0,6349 (22)  | 0,6782 (12) | 0,2654 (7)  | 7,5 | 0(40)  | 0,3317 (22)  | 0,1728 (12) | 0,1495 (7)   | 7,0 | 0(41)  | 0,0741 (25) | 0,3269 (12) | 0,1184 (7)  | 6,7 |
| 0(4)  | 0,7412 (14)  | 0,4642 (7)  | 0,1987 (4)  | 4,1 | 0(42)  | 0,4744 (22)  | 0,4466 (14) | 0,1165 (7)   | 7,7 | 0(43)  | 0,2268 (22) | 0,4487 (12) | -0,0019 (7) | 7,7 |
| 0(5)  | 0,3231 (19)  | 0,5767 (11) | 0,1743 (6)  | 5,1 | 0(44)  | 0,6337 (19)  | 0,4050 (10) | -0,0094 (6)  | 5,8 | 0(45)  | 0,7687 (20) | 0,3232 (9)  | 0,0249 (6)  | 5,4 |
| 0(6)  | 0,0738 (24)  | 0,4214 (12) | 0,2066 (7)  | 6,7 | 0(46)  | 0,6217 (17)  | 0,2179 (9)  | -0,0465 (6)  | 4,6 | 0(47)  | 0,4725 (16) | 0,1224 (8)  | -0,0261 (4) | 4,2 |
| 0(7)  | 0,4900 (21)  | 0,3069 (13) | 0,2044 (7)  | 5,1 | 0(48)  | 0,3236 (15)  | 0,2263 (7)  | 0,0309 (4)   | 2,7 | 0(49)  | 0,1872 (25) | 0,2423 (14) | -0,0535 (7) | 4,6 |
| 0(8)  | 0,2182 (26)  | 0,3029 (13) | 0,3246 (7)  | 6,0 | N(68)  | 0,1367 (18)  | 0,1846 (10) | -0,0194 (5)  | 2,2 | 0(50)  | 0,1367 (18) | 0,1846 (10) | -0,0194 (5) | 2,2 |
| 0(9)  | 0,7816 (23)  | 0,4296 (12) | 0,2981 (7)  | 6,5 | 0(51)  | 0,0094 (30)  | 0,1434 (19) | -0,0294 (10) | 5,4 | 0(52)  | 0,2009 (18) | 0,1819 (10) | 0,0186 (6)  | 2,2 |
| 0(10) | 0,6496 (21)  | 0,3539 (12) | 0,3360 (7)  | 6,9 | 0(53)  | 0,1431 (18)  | 0,1269 (10) | 0,0521 (6)   | 2,3 | 0(54)  | 0,0227 (30) | 0,1420 (17) | 0,0744 (9)  | 4,5 |
| 0(11) | 0,6280 (15)  | 0,5285 (8)  | 0,3680 (5)  | 4,4 | 0(55)  | -0,0253 (28) | 0,1003 (15) | 0,1070 (8)   | 5,6 | 0(56)  | 0,0317 (34) | 0,0305 (16) | 0,1161 (9)  | 5,4 |
| 0(12) | 0,4719 (17)  | 0,6205 (9)  | 0,3497 (5)  | 5,1 | 0(57)  | 0,1644 (30)  | 0,0079 (15) | 0,0914 (9)   | 4,9 | 0(58)  | 0,2168 (24) | 0,0578 (13) | 0,0586 (8)  | 4,5 |
| 0(13) | 0,3240 (16)  | 0,5141 (8)  | 0,2904 (5)  | 2,2 | 0(59)  | 0,4590 (21)  | 0,2409 (11) | 0,0107 (6)   | 3,2 | 0(60)  | 0,5149 (20) | 0,3077 (12) | 0,0283 (7)  | 3,5 |
| 0(14) | 0,2021 (34)  | 0,4987 (17) | 0,3756 (13) | 6,0 | 0(61)  | 0,5209 (23)  | 0,1920 (12) | -0,0237 (7)  | 2,5 | 0(62)  | 0,6617 (20) | 0,3520 (12) | 0,0127 (6)  | 3,1 |
| 0(15) | 0,1505 (27)  | 0,5535 (14) | 0,3434 (8)  | 4,3 | 0(63)  | 0,8999 (30)  | 0,3599 (15) | 0,0043 (9)   | 4,6 | 0(64)  | 0,5335 (29) | 0,0770 (15) | -0,0604 (8) | 4,6 |
| 0(16) | 0,0136 (27)  | 0,6150 (16) | 0,3584 (9)  | 5,3 | 0(65)  | 0,5767 (26)  | 0,1296 (14) | 0,0614 (8)   | 4,8 | 0(66)  | 0,6395 (11) | 0,2405 (6)  | 0,1076 (3)  | 4,5 |
| 0(17) | 0,2099 (21)  | 0,5624 (11) | 0,3038 (6)  | 3,3 | 0(67)  | 0,3768 (25)  | 0,1923 (14) | 0,1215 (8)   | 5,2 | 0(68)  | 0,1746 (27) | 0,3258 (13) | 0,0948 (8)  | 3,6 |
| 0(18) | 0,1481 (21)  | 0,6174 (11) | 0,2708 (6)  | 4,0 | 0(69)  | 0,1746 (27)  | 0,3258 (13) | 0,0948 (8)   | 3,6 | 0(70)  | 0,2620 (26) | 0,4018 (13) | 0,0243 (8)  | 3,4 |
| 0(19) | 0,0164 (19)  | 0,5942 (11) | 0,2475 (6)  | 3,0 |        |              |             |              |     |        |             |             |             |     |
| 0(20) | -0,0353 (31) | 0,6428 (16) | 0,2153 (9)  | 5,3 |        |              |             |              |     |        |             |             |             |     |
| 0(21) | 0,0379 (35)  | 0,7121 (17) | 0,2108 (10) | 6,3 |        |              |             |              |     |        |             |             |             |     |
| 0(22) | 0,1592 (30)  | 0,7360 (18) | 0,2311 (10) | 6,1 |        |              |             |              |     |        |             |             |             |     |
| 0(23) | 0,2127 (24)  | 0,6876 (13) | 0,2639 (8)  | 3,6 |        |              |             |              |     |        |             |             |             |     |
| 0(24) | 0,4625 (21)  | 0,5065 (11) | 0,3113 (6)  | 3,0 |        |              |             |              |     |        |             |             |             |     |
| 0(25) | 0,5194 (23)  | 0,4347 (14) | 0,2956 (8)  | 3,0 |        |              |             |              |     |        |             |             |             |     |
| 0(26) | 0,5360 (24)  | 0,5499 (12) | 0,3470 (6)  | 3,7 |        |              |             |              |     |        |             |             |             |     |
| 0(27) | 0,6690 (27)  | 0,4073 (14) | 0,3081 (8)  | 5,2 |        |              |             |              |     |        |             |             |             |     |
| 0(28) | 0,8015 (46)  | 0,3260 (23) | 0,3494 (15) | 9,1 |        |              |             |              |     |        |             |             |             |     |
| 0(29) | 0,5302 (34)  | 0,6758 (17) | 0,3798 (10) | 6,2 |        |              |             |              |     |        |             |             |             |     |
| 0(30) | 0,5746 (22)  | 0,6202 (12) | 0,2587 (7)  | 3,6 |        |              |             |              |     |        |             |             |             |     |
| 0(31) | 0,6566 (24)  | 0,4727 (13) | 0,2207 (7)  | 3,1 |        |              |             |              |     |        |             |             |             |     |
| 0(32) | 0,3914 (27)  | 0,5492 (15) | 0,2038 (8)  | 0,4 |        |              |             |              |     |        |             |             |             |     |
| 0(33) | 0,1730 (26)  | 0,4181 (13) | 0,2269 (8)  | 4,2 |        |              |             |              |     |        |             |             |             |     |
| 0(34) | 0,4250 (26)  | 0,3459 (13) | 0,2282 (7)  | 3,7 |        |              |             |              |     |        |             |             |             |     |
| 0(35) | 0,2666 (32)  | 0,3512 (17) | 0,3010 (9)  | 5,5 |        |              |             |              |     |        |             |             |             |     |

a) Anisotrope Temperaturfaktoren siehe Tabelle 3.

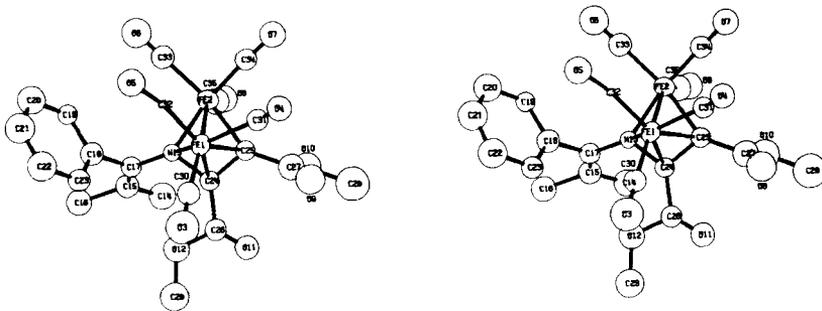
Fig. 3. Stereoprojektion von **10** mit willkürlicher Numerierung der Atome

Tabelle 3. Anisotrope Temperaturfaktoren  
 $T = \exp - (B_{11}h^2 + B_{22}k^2 + B_{33}l^2 + B_{23}kl + B_{13}hl + B_{12}hk)$

| Atom   | B <sub>11</sub> | B <sub>22</sub> | B <sub>33</sub> | B <sub>23</sub> | B <sub>13</sub> | B <sub>12</sub> |
|--------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Fe(1)  | 0,0090          | 0,0028          | 0,0006          | 0,0004          | -0,0001         | 0,0010          |
| Fe(2)  | 0,0129          | 0,0024          | 0,0009          | -0,0003         | -0,0008         | -0,0001         |
| Fe(36) | 0,0085          | 0,0021          | 0,0008          | 0,0000          | 0,0003          | -0,0013         |
| Fe(37) | 0,0091          | 0,0023          | 0,0009          | -0,0001         | 0,0007          | -0,0002         |

Tabelle 4. Bindungslängen (Å) (Standardabweichungen × 1000)

| Atome       | Länge      | Atome         | Länge      |
|-------------|------------|---------------|------------|
| Fe(1)-Fe(2) | 2,453 (4)  | Fe(36)-Fe(37) | 2,473 (4)  |
| Fe(1)-N(13) | 1,991 (15) | Fe(36)-N(48)  | 2,015 (13) |
| Fe(2)-N(13) | 1,967 (14) | Fe(37)-N(48)  | 2,070 (12) |
| Fe(1)-C(24) | 1,989 (19) | Fe(36)-C(59)  | 2,037 (19) |
| Fe(1)-C(25) | 2,187 (25) | Fe(36)-C(60)  | 2,112 (22) |
| Fe(2)-C(25) | 1,949 (22) | Fe(37)-C(60)  | 1,973 (20) |
| Fe(1)-C(30) | 1,772 (21) | Fe(36)-C(65)  | 1,768 (24) |
| Fe(1)-C(31) | 2,001 (22) | Fe(36)-C(66)  | 1,763 (10) |
| Fe(1)-C(32) | 1,750 (25) | Fe(36)-C(67)  | 1,882 (25) |
| Fe(2)-C(33) | 1,888 (24) | Fe(37)-C(68)  | 1,799 (25) |
| Fe(2)-C(34) | 1,758 (23) | Fe(37)-C(69)  | 1,790 (25) |
| Fe(2)-C(35) | 1,749 (29) | Fe(37)-C(70)  | 1,761 (24) |
| O(3)-C(30)  | 1,161 (29) | O(38)-C(65)   | 1,142 (31) |
| O(4)-C(31)  | 1,039 (25) | O(39)-C(66)   | 1,249 (22) |
| O(5)-C(32)  | 1,211 (31) | O(40)-C(67)   | 1,029 (33) |
| O(6)-C(33)  | 1,100 (32) | O(41)-C(68)   | 1,172 (33) |
| O(7)-C(34)  | 1,166 (31) | O(42)-C(69)   | 1,151 (34) |
| O(8)-C(35)  | 1,203 (37) | O(43)-C(70)   | 1,203 (32) |
| O(9)-C(27)  | 1,130 (32) | O(44)-C(62)   | 1,153 (27) |
| O(11)-C(26) | 1,123 (25) | O(46)-C(61)   | 1,242 (27) |
| O(10)-C(27) | 1,288 (33) | O(45)-C(62)   | 1,305 (26) |
| O(10)-C(28) | 1,511 (46) | O(45)-C(63)   | 1,490 (32) |
| O(12)-C(26) | 1,354 (26) | O(47)-C(61)   | 1,284 (25) |
| O(12)-C(29) | 1,448 (34) | O(47)-C(64)   | 1,446 (29) |
| N(13)-C(17) | 1,390 (24) | N(48)-C(52)   | 1,400 (21) |

Tabelle 4 (Fortsetzung)

| Atome       | Länge      | Atome       | Länge      |
|-------------|------------|-------------|------------|
| N(13)-C(24) | 1,416 (24) | N(48)-C(59) | 1,399 (23) |
| C(14)-C(15) | 1,465 (43) | C(49)-C(50) | 1,538 (28) |
| C(15)-C(16) | 1,696 (36) | C(50)-C(51) | 1,385 (33) |
| C(17)-C(18) | 1,518 (27) | C(52)-C(53) | 1,514 (25) |
| C(15)-C(17) | 1,368 (31) | C(50)-C(52) | 1,332 (24) |
| C(24)-C(25) | 1,433 (31) | C(59)-C(60) | 1,379 (28) |
| C(18)-C(19) | 1,450 (26) | C(53)-C(54) | 1,317 (32) |
| C(18)-C(23) | 1,364 (29) | C(53)-C(58) | 1,384 (28) |
| C(19)-C(20) | 1,400 (34) | C(54)-C(55) | 1,329 (38) |
| C(20)-C(21) | 1,376 (41) | C(55)-C(56) | 1,364 (38) |
| C(21)-C(22) | 1,333 (42) | C(56)-C(57) | 1,440 (40) |
| C(22)-C(23) | 1,415 (39) | C(57)-C(58) | 1,429 (36) |
| C(24)-C(26) | 1,508 (28) | C(59)-C(61) | 1,485 (21) |
| C(25)-C(27) | 1,481 (33) | C(60)-C(62) | 1,461 (27) |

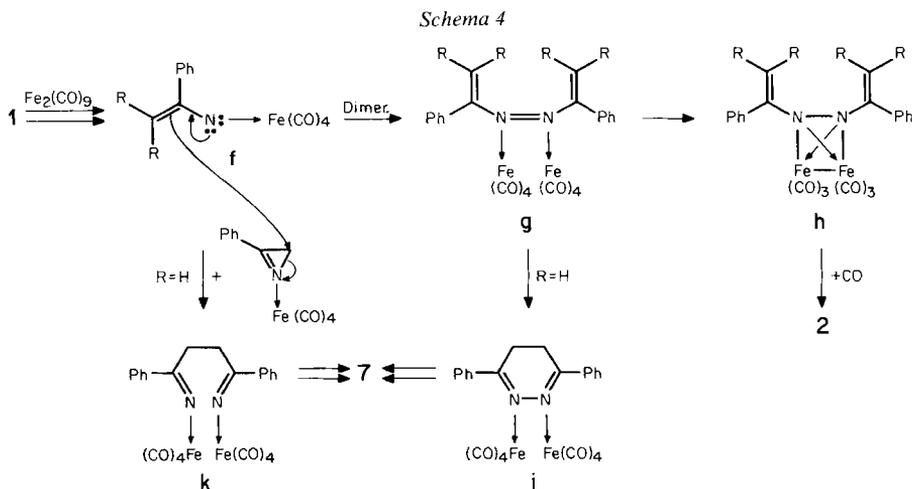
Tabelle 5. Wichtige Bindungswinkel mit Standardabweichungen (Grad)

| Atome             | Winkel      | Atome              | Winkel      |
|-------------------|-------------|--------------------|-------------|
| C(27)-O(10)-C(28) | 107,4 (0,2) | C(62)-O(45)-C(63)  | 113,6 (0,2) |
| C(26)-O(12)-C(29) | 118,9 (0,2) | C(61)-O(47)-C(64)  | 115,1 (0,2) |
| C(17)-N(13)-C(24) | 124,4 (0,2) | C(52)-N(48)-C(59)  | 131,4 (0,1) |
| C(14)-C(15)-C(16) | 116,3 (0,2) | C(49)-C(50)-C(51)  | 114,9 (0,2) |
| C(14)-C(15)-C(17) | 125,6 (0,2) | C(49)-C(50)-C(52)  | 121,7 (0,2) |
| C(16)-C(15)-C(17) | 117,9 (0,2) | C(51)-C(50)-C(52)  | 123,0 (0,2) |
| N(13)-C(17)-C(15) | 119,9 (0,2) | N(48)-C(52)-C(50)  | 124,9 (0,2) |
| N(13)-C(17)-C(18) | 116,2 (0,2) | N(48)-C(52)-C(53)  | 115,0 (0,1) |
| C(15)-C(17)-C(18) | 123,7 (0,2) | C(50)-C(52)-C(53)  | 120,1 (0,2) |
| C(17)-C(18)-C(19) | 118,2 (0,2) | C(52)-C(53)-C(54)  | 122,0 (0,2) |
| C(17)-C(18)-C(23) | 120,8 (0,2) | C(52)-C(53)-C(58)  | 118,8 (0,2) |
| C(19)-C(18)-C(23) | 121,0 (0,2) | C(54)-C(53)-C(58)  | 119,2 (0,2) |
| C(18)-C(19)-C(20) | 118,2 (0,2) | C(53)-C(54)-C(55)  | 125,0 (0,3) |
| C(19)-C(20)-C(21) | 116,1 (0,3) | C(54)-C(55)-C(56)  | 120,6 (0,3) |
| C(20)-C(21)-C(22) | 127,9 (0,3) | C(55)-C(56)-C(57)  | 117,1 (0,3) |
| C(21)-C(22)-C(23) | 116,5 (0,3) | C(56)-C(57)-C(58)  | 119,4 (0,2) |
| C(18)-C(23)-C(22) | 120,0 (0,2) | C(53)-C(58)-C(57)  | 118,1 (0,2) |
| N(13)-C(24)-C(25) | 103,6 (0,2) | N(48)-C(59)-C(60)  | 106,6 (0,2) |
| N(13)-C(24)-C(26) | 133,4 (0,2) | N(48)-C(59)-C(61)  | 123,9 (0,2) |
| C(25)-C(24)-C(26) | 122,3 (0,2) | C(60)-C(59)-C(61)  | 129,5 (0,2) |
| C(24)-C(25)-C(27) | 120,7 (0,2) | C(59)-C(60)-C(62)  | 126,2 (0,2) |
| O(11)-C(26)-O(12) | 125,2 (0,2) | O(46)-C(61)-O(47)  | 123,7 (0,2) |
| O(11)-C(26)-C(24) | 126,8 (0,2) | O(46)-C(61)-C(59)  | 119,4 (0,2) |
| O(12)-C(26)-C(24) | 108,0 (0,2) | O(47)-C(61)-C(59)  | 116,7 (0,2) |
| O(9)-C(27)-O(10)  | 124,0 (0,3) | O(44)-C(62)-O(45)  | 122,5 (0,2) |
| O(9)-C(27)-C(25)  | 129,1 (0,2) | O(44)-C(62)-C(60)  | 124,9 (0,2) |
| O(10)-C(27)-C(25) | 106,8 (0,2) | O(45)-C(62)-C(60)  | 112,5 (0,2) |
| Fe(1)-C(30)-O(3)  | 176,6 (0,2) | Fe(36)-C(65)-O(38) | 170,6 (0,2) |
| Fe(1)-C(31)-O(4)  | 157,0 (0,2) | Fe(36)-C(66)-O(39) | 147,7 (0,1) |
| Fe(1)-C(32)-O(5)  | 168,4 (0,2) | Fe(36)-C(67)-O(40) | 169,8 (0,2) |
| Fe(2)-C(33)-O(6)  | 179,1 (0,2) | Fe(37)-C(68)-O(41) | 174,6 (0,2) |
| Fe(2)-C(34)-O(7)  | 173,6 (0,2) | Fe(37)-C(69)-O(42) | 175,5 (0,2) |
| Fe(2)-C(35)-O(8)  | 173,5 (0,3) | Fe(37)-C(70)-O(43) | 173,7 (0,2) |

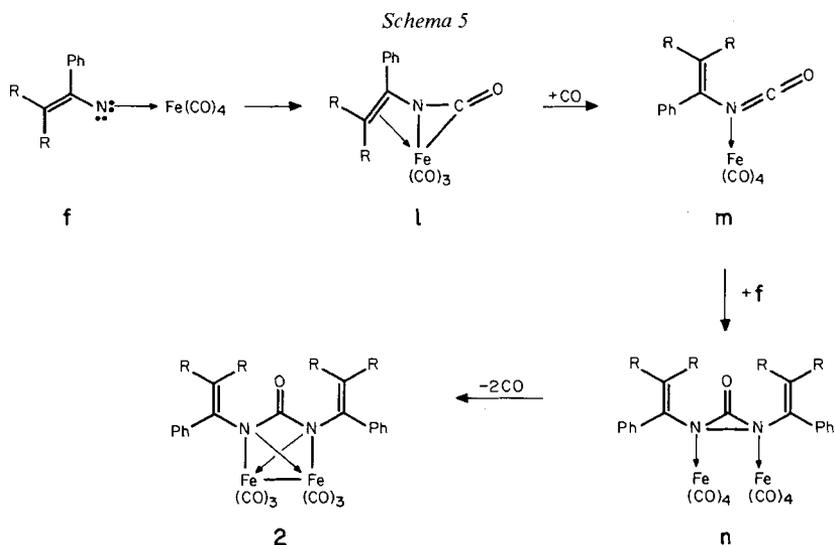
*Diskussion der Molekelstruktur.* Die Koordinaten (Tab. 2) der beiden Molekeln in der asymmetrischen Einheit sind ungefähr über die Transformation  $x_{na} = x_{nb}$ ,  $y_{na} = 0,75 - y_{nb}$ ,  $z_{na} = 0,32 - z_{nb}$  verwandt, d. h. man beobachtet Pseudosymmetrieelemente, z. B. eine Pseudo-Zweierachse parallel zu  $a$  und ein Pseudo-Symmetriezentrum, in der Einheitszelle.

Da die zwei unabhängigen Molekeln sehr ähnlich sind, wird nur das eine mit den Atomen Fe(1) bis C(35) betrachtet. Die Verbindung **10**, die eine  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ -Einheit mit einer Fe-Fe-Bindung besitzt, ist verwandt mit den in ihren Strukturen bekannten Dieisencarbonyl-Komplexen  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  [12],  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2)$  [13],  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\text{CHC}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2][\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$  [14] und  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{C}_8\text{H}_{10})$  [15], die alle eine Fe-Fe-Bindung sowie eine oder mehrere überbrückende Gruppen aufweisen. In der vorliegenden Molekel **10** nimmt die  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ -Einheit eine nahezu ekliptische Konformation ein<sup>12</sup>); der Fe(1), Fe(2)-Abstand von 2,45 Å ist einer der kürzesten bisher beobachteten [17]. Ausser den Carbonylgruppen sind dem Fe(1)-Atom die drei Atome N(13), C(24) und C(25) innerhalb von Bindungsabständen benachbart, während Fe(2) zu den Atomen N(13) und C(25) Bindungsabstände aufweist (Tab. 4). Der viergliedrige Ring, gebildet aus den Atomen Fe(2), N(13), C(24) und C(25), ist fast planar; die Abweichungen der Atome von einer besten Ebene sind maximal 0,03 Å. Diesen Daten werden die Strukturen **10** und **10a** (Fig. 2) gerecht, wobei in **10a** zwischen Fe(1) und den Atomen N(13), C(24) und C(25) eine  $\pi$ -Allylbindung besteht, während Fe(2) *via*  $\sigma$ -Bindungen mit N(13) und C(25) verknüpft ist.

**Diskussion.** - Die Bildung des Dieisen-hexacarbonyl-Komplexes **2** (Schema 1) bei der Umsetzung des 2*H*-Azirins **1** mit Dieisen-enneacarbyl in Benzol sowie der übrigen bei dieser Reaktion isolierten Produkte (vgl. [3]) wurde kürzlich über eine primäre Komplexierung des 2*H*-Azirins, gefolgt von Spaltung der N(1), C(2)-



<sup>12)</sup> Eine ekliptische Konformation der  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ -Gruppierung weist auch der aus 2,2,4,4-Tetramethylthietan-3-on und  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  erhaltenen Dieisen-hexacarbonyl-Komplex auf [16].



Bindung zum Nitren-Komplex **f** (Schema 4) erklärt [3]. Dimerisierung zum Azo-Komplex **g** führt dann *via* **h** und Insertion einer CO-Gruppe in die N,N-Bindung (vgl. dazu [18]) zu **2**. Ein Alternativmechanismus für die Bildung von **2** ist in Schema 5 skizziert: Insertion des Stickstoffatoms des Nitren-Komplexes **f** in eine Fe, CO-Bindung führt zum Isocyanat-Komplex **m**. Eine analoge Einschiebereaktion unter Ausbildung eines Isocyanat-überbrückten Dieisen-hexacarbonyl-Komplexes wurde vor kurzem bei der Umsetzung von 3,3-Dimethyl-3-*H*-diazirin mit Dieisen-enneacarbonyl erhalten [19]<sup>13</sup>. Das Zwischenprodukt **m** könnte dann mit dem Nitren-Komplex **f** oder mit einer zweiten Molekel **m** unter Decarboxylierung *via* **n** zum Dieisen-harnstoff-Komplex **2** führen. Ähnliche Reaktionsfolgen sind schon seit längerer Zeit bekannt [21] [22] (vgl. auch [18]). Dabei wurde für die Bildung der Harnstoff-Komplexe aus Isocyanaten auch die Reaktion eines Zwischenproduktes vom Typ **m** mit einem Nitren-Komplex vom Typ **f**, welcher durch Decarboxylierung eines Isocyanat-Komplexes entstanden sein müsste, in Betracht gezogen [21]. Der in Schema 5 diskutierte Reaktionsweg gewinnt dadurch an Bedeutung, dass Vinylisocyanat (**8**) mit Dieisen-enneacarbonyl den zu **2** analogen Komplex **9** liefert (Schema 2).

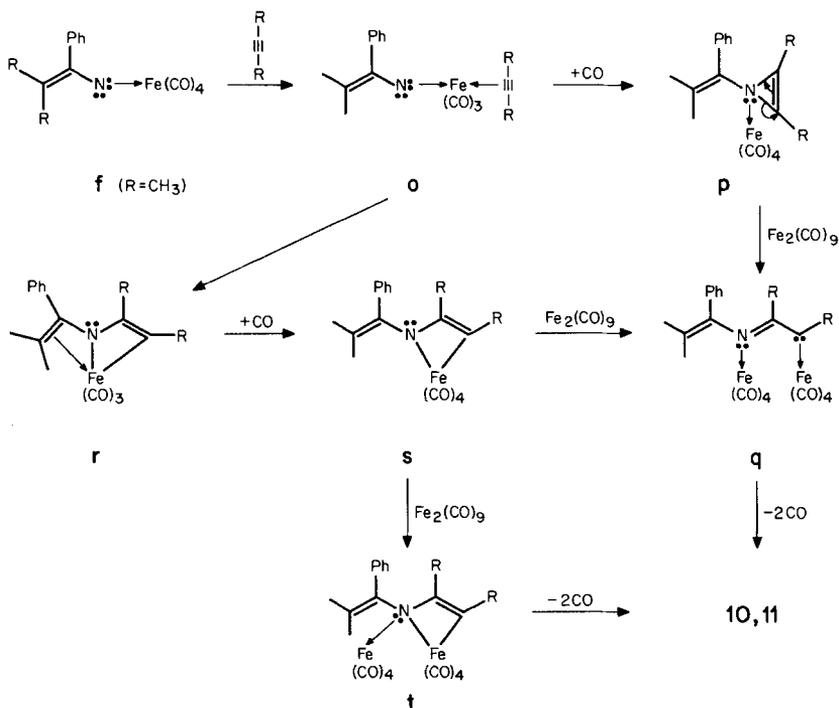
Es ist bemerkenswert, dass der von *Alper & Prickett* [3] aus der Umsetzung von 3-Phenyl-2-*H*-azirin mit Dieisen-enneacarbonyl erhaltene Komplex **6** (Schema 1) in vergleichbarer Ausbeute bei der Photolyse von 1-Phenyl-1-vinylazid (**5**) und Eisenpentacarbonyl gebildet wird. Dabei ist es möglich, dass aus dem Azid **5** photolytisch gebildetes Vinylnitren vor der Bildung von 3-Phenyl-2-*H*-azirin (vgl. [6]) zum Nitren-Komplex vom Typ **f** komplexiert wird.

Die Bildung des bei der Photolyse von 1-Phenyl-1-vinylazid (**5**) in Gegenwart von Eisenpentacarbonyl in geringer Menge entstandenen 3,6-Diphenylpyridazins

<sup>13</sup>) Die Entstehung von Isocyanat-Komplexen aus Aziden und Metallcarbonylen wird ebenfalls über Nitren-Komplexe, gefolgt von Insertion in die Fe, CO-Bindung formuliert [20].

(7, *Schema 1*) kann zwanglos aus dem Azokomplex *g* (*Schema 4*) erklärt werden. Elektrocyclisierung führt zum Dihydropyrazin-Komplex *i*, der unter Dehydrierung 7 liefert. Als weiterer Bildungsweg für 7 kann die Reaktion des Nitren-Komplexes *f* mit einem 2*H*-Azirin zu *k*, gefolgt von Ringschluss und Dehydrierung formuliert werden. Beide Mechanismen können den Befund erklären, wonach das Pyridazin-derivat nur dann gebildet wird, wenn im Nitren-Komplex *f*  $R=H$  ist, nicht aber beim Dimethyl-Derivat (*f*,  $R=CH_3$ ). Sterische Hinderung sollte im Falle  $R=CH_3$  sowohl den Ringschluss  $g \rightarrow i$  als auch die Kupplungsreaktion  $f \rightarrow k$  erschweren. Mit dem gleichen Argument kann im Falle des Dimethylazirins **1** das Fehlen aller Produkte, die durch die Verknüpfung der  $sp^3$ -hybridisierten C-Atome des Azirins gebildet werden müssten, erklärt werden (vgl. [3]).

Schema 6

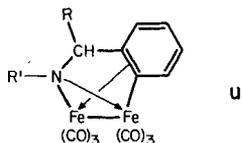


Von besonderem Interesse sind die Umsetzungen von 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2*H*-azirin (**1**) mit Dieisen-enneacarbonyl in Gegenwart von Acetylenen (*Schema 3*). In den Komplexen **10** und **11** sind die beiden organischen Reaktandmolekeln durch eine N,C-Bindung verknüpft<sup>14</sup>), wobei im Azirin **1** wie in den vorher beschriebenen Reaktionen die N(1),C(2)-Bindung gespalten worden ist. Mögliche Mechanismen für die Bildung von **10** und **11** sind in *Schema 6* skizziert: Der Nitren-Komplex **f** könnte *via* Ligandaustauschreaktionen über **o** zum 1*H*-Azirin-Komplex **p** abreagie-

<sup>14</sup>) Über weitere N,C-Bindungsbildungen mittels Metallcarbonylen soll in Kürze berichtet werden.

ren<sup>15</sup>). Ringöffnung unter Spaltung einer der N,C-Bindungen müsste dann entweder zu einem Carben führen, das erneut komplexiert wird (**p**→**q**) und unter CO-Verlust die Komplexe **10** bzw. **11** liefert, oder *via* den eisenhaltigen viergliedrigen Heterocyclus **s** und erneute Komplexbildung zu den Produkten **10** bzw. **11** führen. Das Zwischenprodukt **s** könnte jedoch auch ohne Bildung des 1*H*-Azirin-Komplexes **p** auf dem Wege **o**→**r**→**s** entstehen.

Eine mit der zuletzt beschriebenen Kupplungsreaktion verwandte Insertion von Acetylenen in Fe,N-Bindungen wurde bei der Umsetzung von Eisencarbonyl-Komplexen von *cis*-Azoverbindungen mit Alkinen beobachtet [27]. Dieisen-hexacarbonyl-Komplexe vom Typ **u**, die strukturell mit den Komplexen **10** und **11** verwandt sind, wurden aus aromatischen *Schiffschen* Basen und Dieisen-enneacarbonyl erhalten [28].



Wir danken unserer analytischen Abteilung (Leitung *H. Frohofer*) für IR.-Spektren und Elementaranalysen, Herrn Prof. *M. Hesse* und Mitarbeitern für Massenspektren und Herrn Dr. *W. Klüwi*, Anorganisch-chemisches Institut der Universität Zürich, für wertvolle Diskussionen. Herrn Prof. Dr. *W. von Philipsborn* sei für Anregungen und die Durchsicht des Manuskriptes gedankt. Die vorliegende Arbeit wurde wiederum in dankenswerter Weise vom *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* unterstützt.

### Experimenteller Teil

**Allgemeine Bemerkungen.** - Siehe [29]. UV.-Spektren in Äthanol; IR.-Spektren in KBr.

**1. Umsetzung von 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2*H*-azirin (**1**) mit Dieisen-enneacarbonyl.** - 1,0 g (6,9 mmol) **1** und 1,5 g (4,1 mmol) Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> wurden in 20 ml trockenem Benzol unter Argon 1 Std. gerührt. Nach Zugabe einiger Tropfen Wasser wurde weitere 2 Std. gerührt, das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand an 50 g Kieselgel zuerst mit Hexan/Benzol 1:1, dann mit reinem Benzol eluiert. Die Benzolfraktion wurde eingedampft; nach Umkristallisation aus Hexan wurde der Komplex **2** in 5% Ausbeute (102 mg) als rotbraun gefärbte Prismen vom Smp. 134-135° isoliert (vgl. [3])<sup>16</sup>). - UV.: λ<sub>max</sub> 323 (4.27); λ<sub>min</sub> 290 (3.94). - IR.: 2080, 2030, 1995, 1990 und 1980 (C≡O), 1730 (C=O), 765, 753 und 700 (monosubst. Aromat). - <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR.: siehe theoret. Teil. - MS.: 598 (M<sup>+</sup>, 2), 570 (4), 542 (7), 514 (4), 486 (7), 458 (12), 430 (C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>OFe<sub>2</sub><sup>+</sup>, 22), 402 (1,5), 363 (5), 302 (10), 298 (6), 287 (4), 285 (430-C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>N, 4), 231 (9), 215 (8), 199 (18), 173 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)NCO<sup>+</sup>, 30), 144 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C≡N-C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>, 30), 131 (C<sub>10</sub>H<sub>11</sub><sup>+</sup>, 100), 129 (34), 115 (47), 105 (39), 104 (50), 103 (37), 91 (54), 77 (43).

C<sub>27</sub>H<sub>22</sub>Fe<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (597,99) Ber. C 54,21 H 3,71 N 4,68% Gef. C 54,72 H 3,94 N 4,91%

<sup>15</sup>) Das antiaromatische 1*H*-Azirinsystem, das bis heute noch nicht isoliert werden konnte (zu Versuchen zur Herstellung von 1*H*-Azirinen über Nitren-Additionen an Acetylene vgl. z.B. [23]), könnte in Analogie zu anderen instabilen organischen Verbindungen wie z.B. Cyclobutadien [24], *o*-Chinodimethan [25] oder NH-Iminen [26] durch die Komplexbildung mit Metallcarbonylen stabilisiert werden.

<sup>16</sup>) Über die nicht eisenhaltigen, organischen Produkte soll später berichtet werden (vgl. auch [3]).

Eine Lösung von 100 mg (0,17 mmol) des Komplexes **2** und 0,5 g (6,7 mmol) Trimethylaminoxid in 10 ml Benzol wurde 1 Std. bei RT. gerührt (vgl. [30]). Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels und präp. DC. an Kieselgel (Chloroform/Aceton 95:5) wurden 19 mg (35%) *N,N'*-Bis(2-methyl-1-phenylpropen-1-yl)-harnstoff (**3**) vom Smp. 155–157° (Hexan/Benzol) erhalten (vgl. [3]). - UV.:  $\lambda_{\max}$  247 (4,21). - IR. (CHCl<sub>3</sub>): 3410 (NH), 1677 (C=O), 1605, 1500 (Phenyl, Enamid), 925. - <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 7,25 (schmales *m*, 10 aromat. H); 5,80 (br. *s*, verschwindet mit D<sub>2</sub>O, 2 NH); 1,77 (*s*, 2 =C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). - MS.: 320 (*M*<sup>+</sup>, 28), 173 (C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>NO<sup>+</sup>, 14), 147 (C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N<sup>+</sup>, 100), 146 (69), 132 (C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>N<sup>+</sup>, 35), 115 (15), 104 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CNH<sup>+</sup>, 36), 103 (30), 91 (25), 78 (16), 77 (24).

C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O (320,43) Ber. C 78,71 H 7,54 N 8,74% Gef. C 78,49 H 7,57 N 9,02%

Bei der Umsetzung des Harnstoffderivates **3** mit Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> in Benzol bei 20–50° bildete sich der Komplex **2** nicht (DC.-Evidenz).

Eine Suspension von 160 mg (0,27 mmol) **2** und 1,2 g (2 mmol) Cer(IV)ammonium-nitrat in 30 ml Aceton wurde 20 Min. bei RT. gerührt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde mit Wasser versetzt, mit Chloroform extrahiert, getrocknet und das Lösungsmittel erneut abgedampft. Der Rückstand wurde an Kieselgel chromatographiert (präp. DC., Chloroform); es resultierten 20 mg (18%) 1-Benzoyl-1-methyl-äthylnitrat (**4**), das nach Umkristallisation aus Hexan einen Smp. von 37–39° aufwies. - UV.:  $\lambda_{\max}$  276 S (3,15), 244 (4,28). - IR. (CHCl<sub>3</sub>): 1690 (C=O), 1640, 1330 (ONO<sub>2</sub>). - <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 8,2–8,0 (*m*, 2 aromat. H); 7,65–7,4 (*m*, 3 aromat. H); 1,80 (*s*, 2 CH<sub>3</sub>). - MS.: kein *M*<sup>+</sup>, 105 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO<sup>+</sup>).

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>4</sub> (209,20) Ber. N 6,69% Gef. N 6,61%

**2. Photolyse von 1-Phenyl-1-vinylazid (5) in Gegenwart von Eisenpentacarbonyl.** - Eine Lösung von 4,0 g (0,028 mol) des Azids **5** und 11 g (0,056 mol) Eisenpentacarbonyl in 140 ml Hexan wurde unter Argon mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe (TQ-150, Hanau) 15 Std. bei 10° bestrahlt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand an 70 g Kieselgel chromatographiert, wobei mit Hexan/Benzol 1:1 Fraktion 1, mit Benzol Fraktion 2, mit Benzol/Äther 9:1 Fraktion 3 und mit reinem Äther Fraktion 4 eluiert wurde. Aus Fraktion 1 wurden 980 mg (25%) unverändertes Azid **5** zurückgewonnen (IR.-Evidenz). Fraktion 2 enthielt 105 mg (1,4%) des Komplexes **6**, der nach Umkristallisation aus Hexan als rotorange gefärbte Nadeln vom Smp. 109–110° anfiel (vgl. [3]). - UV.:  $\lambda_{\max}$  330 (4,13);  $\lambda_{\min}$  295 (3,70). - IR.: 2080, 2050, 2040, 2015, 2010, 1990, 1965 (schwach) und 1950 (schwach, C≡O), 1723 (C=O), 1630 (C=C), 890 (C=CH<sub>2</sub>). - <sup>1</sup>H-NMR. (CCl<sub>4</sub>): 7,38 (br. *s*, 10 aromat. H); 5,23 und 5,10 (2 *s*, je 2 Vinyl-H). - MS.: 542 (*M*<sup>+</sup>, 10), 514 (1), 486 (37), 458 (12), 430 (26), 402 (100), 374 (40), 271 (80), 231 (49), 186 (19), 168 (31), 158 (13), 145 (5), 133 (16), 126 (30), 112 (20), 103 (40), 83 (11), 76 (37), 56 (57).

C<sub>23</sub>H<sub>14</sub>Fe<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (542,09) Ber. C 50,96 H 2,61 N 5,17% Gef. C 51,16 H 2,83 N 5,16%

Fraktion 3 gab nach Kugelrohrdestillation (60°/15 Torr) 600 mg (18%) Acetophenon (IR.-Evidenz), aus Fraktion 4 wurden nach dem Eindampfen 138 mg (1,1%) 3,6-Diphenylpyridazin (**7**) [7] gewonnen, das nach Umlösen aus Äthanol/Benzol einen Smp. von 223–225° aufwies<sup>17)</sup>. - UV.:  $\lambda_{\max}$  277 (4,51). - IR.: 1585, 1550 (Phenyl), 1452, 1448, 1410. - MS.: 232 (*M*<sup>+</sup>, 70), 204 (*M*<sup>+</sup>–N<sub>2</sub>, 12), 102 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C≡CH<sup>+</sup>, 100).

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub> (232,28) Ber. C 82,73 H 5,20 N 12,06% Gef. C 82,55 H 5,22 N 12,31%

**3. Umsetzung von Vinylisocyanat (8) mit Dieisen-eneacarbonyl.** - 450 mg (6,5 mmol) **8** und 1,0 g (2,8 mmol) Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> in 3 ml Benzol wurden 2 Std. bei 40° gerührt. Nach Chromatographie an 30 g Kieselgel (Hexan/Benzol 1:3) wurden 24 mg (1,9%) des Komplexes **9** isoliert, der nach Umkristallisation aus Hexan einen Smp. von 102–103° aufwies (orangerote Prismen). - UV.:  $\lambda_{\max}$  440 S (3,31), 326 (4,09), 302 (4,07);  $\lambda_{\min}$  313 (4,06), 280 (4,04). - IR.: 2085, 2050, 2040, 1995 (C≡O), 1725 (C=O), 1635 (C=C), 1240, 955, 905 und 890 (–CH=CH<sub>2</sub>). - <sup>1</sup>H-NMR. (CCl<sub>4</sub>): 7,0–6,3 (*m*, 2 H); 4,97 (br. *d*, *J* ≈ 13, 2 H); 4,77

<sup>17)</sup> 3,4-Diphenylpyridazin: Smp. 106–107° [31], 4,5-Diphenylpyridazin: Smp. 164–164,5 [32]. 3,6-Diphenylpyridazin (**7**) wurde durch direkten Vergleich mit unabhängig synthetisiertem Material [7] identifiziert.

(br.  $d. J \approx 8.2$  H). - MS.: 390 ( $M^+$ , 5), 362 (6), 334 (14), 306 (12), 278 (13), 250 (31), 222 (32), 195 (14), 173 (9), 166 (9), 153 (14), 121 (20), 118 (25), 107 (19), 105 (12), 103 (18), 94 (29), 91 (14), 84 (21), 69 ( $\text{CH}_2=\text{CHNCO}^+$ , 52), 67 (41), 41 ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}^+$ , 100).

$\text{C}_{11}\text{H}_6\text{Fe}_2\text{N}_2\text{O}_7$  (389,87) Ber. N 7,19% Gef. N 7,12%

**4. Umsetzung von 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2H-azirin (1) mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester und Di Eisen-enneacarbonyl.** - Eine Mischung von 1,5 g (10 mmol) **1**, 3,3 g (23 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester und 4,5 g (12 mmol)  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  in 10 ml trockenem Benzol wurde 7 Std. bei 40° unter Argon gerührt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand an 80 g Kieselgel chromatographiert, wobei mit Hexan/Benzol 3:1 Fraktion 1, mit reinem Benzol Fraktion 2 und mit Benzol/Äther 9:1 Fraktion 3 erhalten wurde. Aus Fraktion 1 wurden nach Abdampfen des Lösungsmittels und Abdestillieren des überschüssigen Acetylendicarbonsäure-dimethylesters bei 50°/0,2 Torr (Luftbad) 80 mg (2,5%) des Komplexes **2** (IR.-Evidenz) erhalten (Smp. nach Umkristallisation aus Hexan 134–135°, rot-braune Prismen); Fraktion 2 gab 427 mg des Komplexes **10**, von dem nach erneuter Chromatographie der Fraktion 3 (20 g Kieselgel, Hexan/Aceton 95:5) weitere 260 mg erhalten wurden. Gesamtausbeute an **10**: 687 mg (11,7%). Aus Fraktion 3 erhielt man noch 442 mg einer Verbindung, die nach Umkristallisation aus Hexan den noch unbekanntem Komplex X als orange-rote Nadeln ergab.

Zur Reinigung des Komplexes **10** wurde dieser aus Hexan umkristallisiert, dabei wurden rote Prismen erhalten, die bei 105° schmolzen. Bei 100° erstarrte die Schmelze wieder zu Prismen, die einen Smp. von 109–110° aufwiesen. - UV.:  $\lambda_{\text{max}}$  440 S (3,38), 327 (br., 3,95);  $\lambda_{\text{min}}$  296 (3,89). - IR.: 2080, 2050, 2037, 2020, 1990, 1980 ( $\text{C}\equiv\text{O}$ ), 1733, 1720 und 1710 ( $\text{COOCH}_3$ ). -  $^1\text{H-NMR}$ . und  $^{13}\text{C-NMR}$ .: siehe theoret. Teil. - MS.: 567 ( $M^+$ , 5), 539 (8), 511 (2), 483 (3), 455 (36), 427 (45), 399 (100), 384 (17), 371 (16), 369 (13), 367 (22), 356 (11), 342 (15), 339 (12), 326 (13), 311 (10), 281 (9), 225 (9), 131 ( $\text{C}_{10}\text{H}_{11}^+$ , 21), 115 (22), 105 (18), 103 ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}^+$ , 26), 91 (34), 77 (20).

$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{Fe}_2\text{NO}_{10}$  (567,10) Ber. C 46,59 H 3,03 N 2,47% Gef. C 46,76 H 2,99 N 2,40%

**5. Umsetzung von 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2H-azirin (1) mit Diphenylacetylen und Di Eisen-enneacarbonyl.** - Eine Mischung von 145 mg (1 mmol) **1**, 360 mg (2 mmol) Diphenylacetylen und 364 mg (1 mmol)  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  in 3 ml trockenem Benzol wurde unter Argon 4 Std. bei 30° gerührt, dann das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand an 20 g Kieselgel (Hexan/Benzol 3:1) chromatographiert. Die ersten Fraktionen enthielten Diphenylacetylen und den Komplex **11**, die nachfolgenden neben wenig Azirin **1** einen Komplex, der auch aus  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  und Diphenylacetylen allein gebildet wird. Nach präp. DC. (Kieselgel, Hexan/Benzol 95:5) erhielt man aus den ersten Fraktionen 65 mg (11%) des Komplexes **11** als rot-orange Nadeln; Smp. 145° (Hexan). - UV.:  $\lambda_{\text{max}}$  440 S (3,37), 326 (4,02);  $\lambda_{\text{min}}$  314 (4,01). - IR.: 2080, 2030, 2015, 1992, 1980, 1965 (schwach,  $\text{C}\equiv\text{O}$ ), 1650, 778, 743, 711. -  $^1\text{H-NMR}$ . ( $\text{CCl}_4$ ): 7,6–6,9 (*m*, 15 arom. H); 1,23 und 1,18 (2 s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ). - MS.: 603 ( $M^+$ , 6), 575 (3), 547 (30), 519 (4), 491 (12), 463 (100), 435 (37), 377 (9), 370 (15), 290 (22), 234 (52), 217,5 (22), 178 (64), 131 ( $\text{C}_{10}\text{H}_{11}^+$ , 56), 112 (42), 103 ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}^+$ , 48), 56 (68).

$\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{Fe}_2\text{NO}_6$  (603,22) Ber. C 59,73 H 3,52 N 2,32% Gef. C 59,73 H 3,65 N 2,27%

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P. Gilgen, H. Heimgartner, H. Schmid & H.-J. Hansen, *Heterocycles* 6, 143 (1977).
- [2] U. Schmid, H. Heimgartner, H. Schmid & W.E. Oberhänsli, *Helv.* 59, 2768 (1976); B.P. Chandra-sekhar, H. Heimgartner & H. Schmid, *Helv.* 60, 2270 (1977).
- [3] H. Alper & J.E. Prickett, *Inorg. Chemistry* 16, 67 (1977).
- [4] J.T. Clerc, E. Pretsch & S. Sternhell, « $^{13}\text{C}$ -Kernresonanzspektroskopie», Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt 1973.
- [5] W. Schwotzer, Universität Zürich, persönliche Mitteilung.
- [6] G. Smolinsky, *J. org. Chemistry* 27, 3557 (1962); F.W. Fowler, A. Hassner & L.A. Levy, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 2077 (1967).

- [7] a) *J. H. Boyer, W. E. Krueger & R. Modler*, *Tetrahedron Letters* 1968, 5979; b) *C. Paal & H. Schulze*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 33, 3784 (1900); c) *C. Weygand & W. Lanzendorf*, *J. prakt. Chem.* 151, 204 (1938).
- [7a] *G. O. Schenk, E. Koerner von Gustorf & M. J. Inn*, *Tetrahedron Letters* 1962, 1059.
- [7b] *K. Bachmann*, Dissertation Universität Zürich, 1977.
- [8] *M. L. Wolfrom, G. H. Fadden & A. Chaney*, *J. org. Chemistry* 26, 2597 (1961).
- [9] *F. A. Cotton, B. E. Hanson, J. R. Kolb & P. Lahuerta*, *Inorg. Chemistry* 16, 89 (1977).
- [10] *D. G. Leppard, H.-J. Hansen, K. Bachmann & W. von Philipsborn*, *J. organometal. Chemistry* 110, 359 (1976).
- [11] Programm-System SHELX von Dr. *G. M. Sheldrick*, Universität Cambridge, England.
- [12] *H. M. Powell & R. V. G. Evans*, *J. chem. Soc.* 1939, 286; *F. A. Cotton & J. M. Troup*, *J. chem. Soc. (Dalton)* 1974, 800.
- [13] *A. A. Hock & O. S. Mills*, *Acta crystallogr.* 14, 139 (1961).
- [14] *A. J. Carty, N. J. Taylor, H. N. Paik, W. Smith & J. G. Yule*, *J. chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 41.
- [15] *F. A. Cotton & W. T. Edwards*, *J. Amer. chem. Soc.* 91, 843 (1969).
- [16] *B. Czauderna, K. H. Jogun, J. J. Stezowski & B. Föhlisch*, *J. Amer. chem. Soc.* 98, 6696 (1976).
- [17] *M. I. Bruce*, *Organometal. Chem. Rev. B6*, 937 (1970).
- [18] *M. Dekker & G. R. Knox*, *Chem. Commun.* 1967, 1243.
- [19] *A. Albini & H. Kisch*, *J. organometal. Chemistry* 94, 75 (1975).
- [20] *J. P. Collman, M. Kubota & J. W. Hosking*, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 4809 (1967); *W. Beck, H. Werner, H. Engelmann & H. S. Smedal*, *Chem. Ber.* 101, 2143 (1968); *A. T. McPhail, G. R. Knox, C. G. Robertson & G. A. Sim*, *J. chem. Soc. (A)* 1971, 205; *G. LaMonica, S. Cenini & M. Freni*, *J. organometal. Chemistry* 76, 355 (1974).
- [21] *W. T. Flanning, G. R. Knox & P. L. Pauson*, *Chemistry & Ind.* 1967, 1094.
- [22] *J. A. J. Jarvis, B. E. Job, B. T. Kilbourn, R. H. B. Mais, P. G. Owston & P. F. Todd*, *Chem. Commun.* 1967, 1149.
- [23] *D. J. Anderson, T. L. Gilchrist & C. W. Rees*, *J. chem. Soc. Perkin I* 1973, 550.
- [24] *R. Pettit & G. F. Emerson*, *Adv. organometal. Chemistry* 1, 1 (1964); *P. M. Maitlis*, *ibid.* 4, 95 (1966); *G. F. Emerson, L. Watts & R. Pettit*, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 131 (1965); *A. Efraty*, *J. organometal. Chemistry* 57, 1 (1973).
- [25] *W. Roth & J. D. Meier*, *Tetrahedron Letters* 1967, 2053.
- [26] *R. B. King & W. M. Douglas*, *J. Amer. chem. Soc.* 95, 7528 (1973).
- [27] *A. Albini & H. Kisch*, *J. organometal. Chemistry* 101, 231 (1975); vgl. auch *idem.*, *Topics in Current Chemistry* 65, 105 (1976).
- [28] *M. M. Bagga, W. T. Flannigan, G. R. Knox & P. L. Pauson*, *J. chem. Soc. (C)* 1968, 36; vgl. auch *S. Otsuka, T. Yoshida & A. Nakamura*, *Inorg. Chemistry* 6, 20 (1967).
- [29] *Y. Nakamura, R. Hollenstein, J. Zsindely & H. Schmid*, *Helv.* 58, 1949 (1975).
- [30] *Y. Shvo & E. Hazum*, *J. chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 336.
- [31] *G. K. Almström*, *Liebigs Ann. Chem.* 400, 139 (1913).
- [32] *R. W. Berry & A. Burawoy*, *J. chem. Soc. (C)* 1970, 1316.