

Journal of Organometallic Chemistry, 178 (1979) 349–360
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

CARBONYL(1,4-DIAZA-1,3-DIEN)(1,3-DIEN)EISEN-KOMPLEXE: PHOTOCHEMISCHE DARSTELLUNG ÜBER TRICARBONYL(1,4-DIAZA-1,3-DIEN)EISEN

HANS-WERNER FRÜHAUF *, FRIEDRICH-WILHELM GREVELS und ARMIN
 LANDERS

*Gesamthochschule Duisburg, FB 6 — Organische Chemie, Bismarckstrasse 81, D-4100
 Duisburg (B.R.D.) und Institut für Strahlenchemie im Max-Planck-Institut für Kohlen-
 forschung, Stiftstrasse 34–36, D-4330 Mülheim a.d. Ruhr (B.R.D.)*

(Eingegangen den 22. März 1979)

Summary

Photolysis of tricarbonyl(1,4-diaza-1,3-diene)iron complexes in the presence of dienes (butadiene, 2,3-dimethylbutadiene, cyclohexadiene-1,3) yields the title compounds, liberating 2 moles of CO. Imines or Schiff bases of 1,2-dicarbonyl compounds and of 2-acylpyridines are suitable 1,4-diazadiene ligands, DAD, in the starting tricarbonyl complexes. The photoreaction consists of two consecutive steps, the first of which is thermally reversible. According to the spectral data (IR, ^1H NMR and UV-vis) the compounds have a square pyramidal geometry around the central iron atom with basal/basal coordination of DAD and diene. This contrasts the N,N' apical/basal coordination of the DAD ligands in the previously described compounds with diethyl muconate as the diene ligand.

Zusammenfassung

Bei der Photolyse von Tricarbonyl(1,4-diaza-1,3-dien)eisen-Komplexen in Gegenwart von Dienen (Cyclohexadien-1,3, 2,3-Dimethylbutadien, Butadien) entstehen unter Freisetzung von 2 Mol CO die entsprechenden Titelverbindungen. Als 1,4-Diazadien-Liganden (DAD) in den Ausgangsverbindungen sind Imine, bzw. Schiff'sche Basen von 1,2-Dicarbonylverbindungen sowie 2-Acylpyridinen geeignet. Die Photoreaktion erfolgt in zwei aufeinander folgenden Schritten, wovon der erste thermisch reversibel ist. Nach den Spektren (IR, ^1H -NMR, UV-Vis) besitzen die Verbindungen eine quadratisch pyramidale Struktur mit jeweils basal/basaler Koordination von DAD und Dien. Dies steht im Gegensatz zu der N,N' apikal/basalen Koordination der DAD-Liganden in den früher beschriebenen Verbindungen mit Muconsäurediethylester als Dien-Ligand.

Tabelle 1:

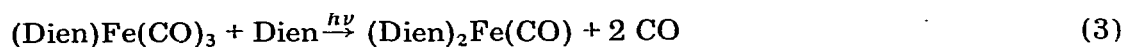
Verwendete Liganden und ihre Kennzeichnung in den Substanznummern der Komplexverbindungen (DAD)Fe(CO)₃, I und (DAD)(dien)Fe(CO), II*.

DAD-Liganden			Dien-Liganden				
DAD	R ¹	R ²	DAD	R ¹	R ²	Dien	
a	H ¹	³ H ₃ C- ¹ C- ³ CH ₃ H ²	d	C ₆ H ₅	-CH ₂ ⁴ -CH ₂ ³ -CH ₂ ² -CH ₃ ¹	x	
b	H ¹	C ₆ H ₁₁				y	
c	CH ₃ ¹					z	

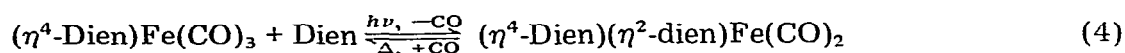
* Die kursiv gesetzten Ziffern dienen der Zuordnung der ¹H-NMR-Signale in Tab. 3.

erhalten. Sehr wichtig für den Verlauf der Reaktion scheinen dagegen die Ligandeneigenschaften der verwendeten Diene zu sein. Je ausgeprägter ihre Akzeptorqualität, desto weniger sind sie für die Darstellung der gemischten Komplexe II geeignet. Von den bisher eingesetzten Dienen Cyclohexadien-1,3 (z), 2,3-Dimethylbutadien (y), Butadien (x) und Muconsäurediethylester, ergeben die beiden ersten in glatter Reaktion die besten Ausbeuten. Die Reaktion mit Butadien ist in vielen Fällen nicht einheitlich, es treten Folge-, bzw. Zersetzungsprodukte wie (Butadien)₂Fe(CO) oder (DAD)Fe₂(CO)₆ [2] auf. Mit dem ganz ausgeprägten Akzeptordien Muconsäurediethylester bilden sich nicht die entsprechenden Komplexe II, sondern die Reaktion nimmt einen anderen Verlauf.

Die Reaktion nach Gl. 2 entspricht formal der analogen photochemischen Darstellung von Carbonyl-bis-(dien)eisen Komplexen in Gl. 3 [3].



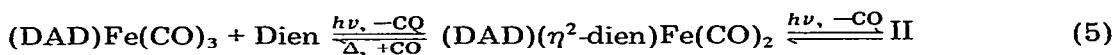
Der Ablauf dieser Reaktion wurde in zwei photochemischen Schritten formuliert, von denen der erste, Gl. 4, thermisch reversibel ist:



Die thermische Rückreaktion macht es bei der Darstellung der Bis-dien-Komplexe notwendig, durch Spülung der Belichtungslösung mit Inertgas das entbun-

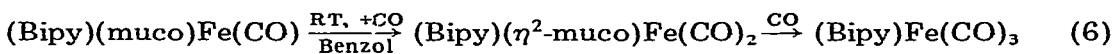
dene CO zu entfernen, damit das Gleichgewicht nach rechts verschoben und präparativ brauchbare Umsätze erhalten werden.

Bei der Reaktion nach Gl. 2 gab es zunächst keinen Hinweis auf einen thermisch reversiblen Schritt entsprechend Gl. 4. Der Ablauf der Reaktion wird nicht merklich davon beeinflusst, ob das entbundene CO während der Belichtung durch Inertgas ausgetrieben wird, oder im Reaktionsgefäß eingeschlossen bleibt, z.B. durch Verbindung mit einer Gasbürette. Erst die Beobachtung einer ausgeprägten Abhängigkeit der Reaktion von der eingestrahelten Lichtintensität zeigte, dass auch bei der Bildung der Verbindungen II zwei aufeinander folgende photochemische Schritte ablaufen, von denen der erst thermisch reversibel ist, Gl. 5:



Beim Unterschreiten einer gewissen Intensität kommt die Reaktion anscheinend überhaupt nicht in Gang, bzw. wieder zum Erliegen. Dies ist leicht verständlich durch die Konkurrenz der thermischen Rückreaktion mit dem zweiten photochemischen Schritt. Erst wenn bei genügend hoher Lichtintensität eine ausreichende stationäre Konzentration der Zwischenstufe aufgebaut wird, kann der zweite Photoprozess zum Produkt führen. Inzwischen konnte auch in einem Fall IR-spektroskopisch ein Hinweis auf das Auftreten der Zwischenstufe erhalten werden (vgl. Exp. Teil, Darst. von II-az).

Die gebildeten Verbindungen II sind gegen CO völlig stabil. Dies ist insofern erstaunlich, als wir inzwischen fanden [4], dass bei dem nach Gl. 1 gebildeten (2,2'-Bipyridyl)(muconsäurediethylester)Fe(CO) schon bei Raumtemperatur und Normaldruck das Dien durch CO verdrängt wird, etwa gemäss Gl. 6:



Die Dicarboxyl-Zwischenstufe ist isolierbar. Der DAD-Ligand in dem bisher unbekanntem Bipyridyl-tricarbonylisen kann anschliessend unter verschärften Bedingungen ebenfalls verdrängt werden, wobei schliesslich wieder Pentacarbonylisen gebildet wird.

IR-Spektren

In den IR-Spektren der Verbindungen II erscheint im Bereich zwischen 1950 und 1920 cm^{-1} jeweils eine einzelne CO-Valenzschwingungsbande (vgl. Tab. 2).

TABELLE 2

IR-DATEN: CO-STRECKSCHWINGUNGEN VON VERBINDUNGEN I UND II IN n-HEXAN (cm^{-1}) UND DARAUS BERECHNETE KRAFTKONSTANTEN k (N m^{-1}) FÜR II

Verb.	$\nu(\text{CO})$	Verb.	$\nu(\text{CO})$	k
Ia	2022, 1949	II-ax	1947	1532
		II-ay	1940	1521
		II-az	1935	1513
Ib	2026, 1952	II-by	1939	1519
Ic	2032, 1965, 1954	II-cy	1932	1508
Id	2012, 1940	II-dy	1923	1494
		II-dz	1920	1490

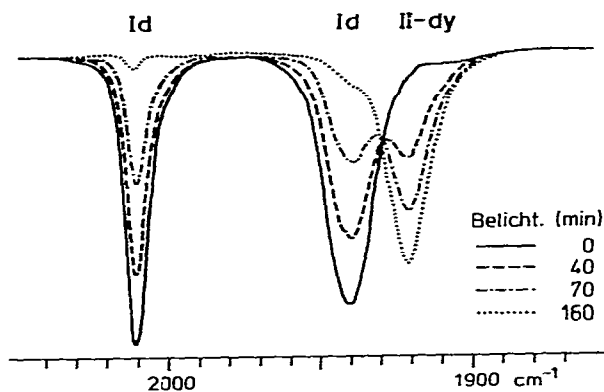


Fig. 1. IR-Reaktionsspektrum ($\nu(\text{CO})$ -Bereich) Id \rightarrow II-dy (Lösungsmittel n-Hexan/2,3-Dimethylbutadien).

Sie liegt in den meisten Fällen bei deutlich niedrigerer Wellenzahl als die zwei, bzw. drei Banden der Ausgangsverbindung I. Damit lässt sich durch die Beobachtung der zeitlichen Veränderung aller Banden die Darstellungsreaktion Gl. 2 IR-spektroskopisch sehr schön verfolgen, besonders in n-Hexan als Lösungsmittel. Ein Beispiel dafür gibt die Fig. 1.

Das durch die unterschiedlichen Donor–Akzeptor-Qualitäten der DAD- und Dien-Liganden beeinflusste Ausmass an Rückbindung in die beiden orthogonalen π^* -Orbitale des CO-Liganden wird durch die unterschiedlichen Frequenzen der CO-Valenzschwingungsbanden wiedergegeben. Ein geringeres Akzeptor-, bzw. grösseres Donorvermögen der DAD- und/oder Dien-Liganden bedeutet also eine Frequenzabnahme, bzw. kleinere Kraftkonstante.

In der Reihe der Verbindungen II-ax bis z, also dem Wechsel von Butadien zu 2,3-Dimethylbutadien und Cyclohexadien-1,3 mit konstantem DAD, spiegelt sich die in dieser Reihenfolge insgesamt steigende Donorqualität der Dien-Liganden im Absinken der Wellenzahl um 7, bzw. 5 cm^{-1} .

Variiert man bei konstantem Dien den DAD-Liganden, wie in der Reihe der Verbindungen II-ay bis dy, so zeigen die Verschiebungen in den $\nu(\text{CO})$ -Bandenlagen auch hier die je nach DAD-Typ und Substitutionsweise in den einzelnen Positionen unterschiedlichen Donor–Akzeptor-Eigenschaften.

Die Lage der CO-Valenzschwingung des einzelnen CO-Liganden in II ist eine sehr empfindliche Sonde für die Elektronendichte am Eisen, also für die Summe aus Donor- und Akzeptorqualität der weiteren Liganden. Es wird daher sehr interessant sein, die $\nu(\text{CO})$ -Lage und evtl. die ^{57}Fe -Mössbauer-Spektren in einer grösseren Reihe von II als bisher bei gleichem Dien und einer möglichst systematischen Variation der DAD-Liganden zu untersuchen. Dies, zusammen mit unabhängigen Kriterien für das Donorvermögen der DAD-Liganden, wie $\text{p}K_{\text{a}}$ -Werte und PE-Spektren, sollte eine umfassende Kenntnis über die elektronischen Ligandeneigenschaften der DAD und die Verhältnisse im Komplex vermitteln.

$^1\text{H-NMR}$ Spektren und Struktur

Die $^1\text{H-NMR}$ Spektren der Verbindungen II sind in Tab. 3 und Fig. 2 wiedergegeben. In den Spektren der Verbindungen mit symmetrischen DAD- und

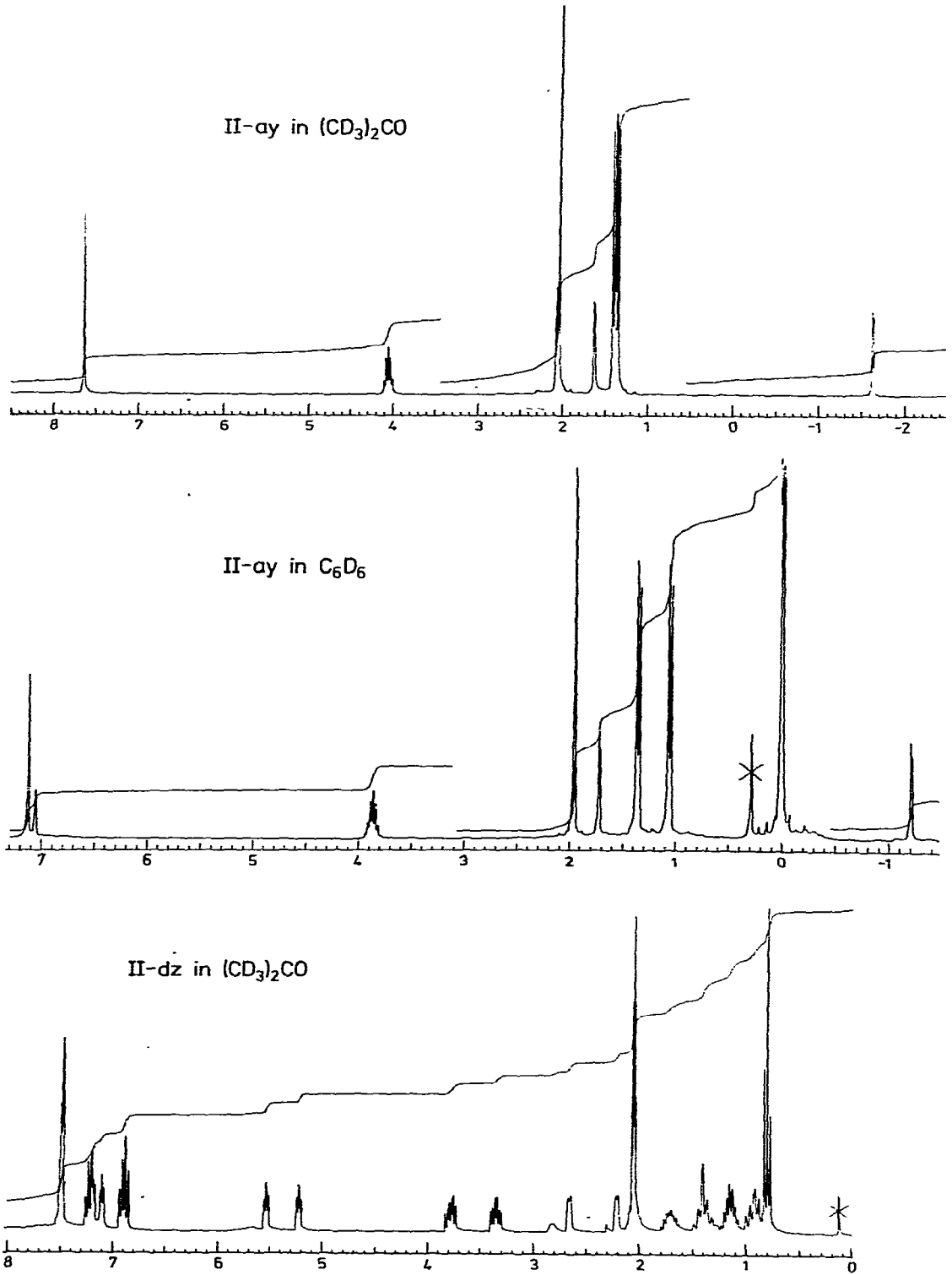


Fig. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (270 MHz; Deuterium-Lock; δ -Skala).

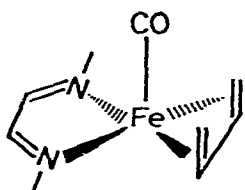
TABELLE 3

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN EINDEUTIG ZUGEORDNETER RESONANZEN IN DEN $^1\text{H-NMR}$ SPEKTREN VON VERBINDUNGEN (DAD)(dien)Fe(CO), II *

Verbindung	Lsgm.	DAD-Ligand δ (ppm) ^a		Dien-Ligand δ (ppm) ^a	
II-ax	C_6D_6	1	7,10	1	5,46
		2	3,75	2	1,70
		3	1.21/0.99	3	-1.13
II-ay	C_6D_6 [(CD_3) $_2$ CO]	1	7.10 [7.62]	1	1.95 [2.05] ^b
		2	3.85 [4.07]	2	1.70 [1.63]
		3	1.35 [1.41]	3	-1.21 [-1.63]
II-az	C_6D_6	3	1.05 [1.37]		
		1	7.25	1	5.55
		2	3.87	2	2.77
II-by	C_6D_6	3	1.29/1.10		
		1	7.20	1	2.02
				2	1.79
II-cy	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$			3	-1.18
		1	1.66	1	1.79
		2	6.7-7.5	1	0.71
II-dy	C_6D_6	3	3.78	3	-1.68
		1	0.79	1	1.59/1.93
		2	0.94-1.22	2	1.38/1.61
II-dz	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	3	1.9/2.3	3	-1.05/-1.01
		4	3.31/3.69		
		5	8.48		
		1	0.79	1	5.21/5.53
		2	1.13	2	2.66/2.21
		3	1.71/2.05 ^b		
		4	3.36/3.78		
		5	8.48		

^a Für die Kennzeichnung der Liganden und Zuordnung der Signale vgl. Tab. 1. ^b Teilweise vom Aceton-signal überdeckt.

Dien-Liganden sind auch im Komplex jeweils beide Hälften beider Liganden chemisch äquivalent. Das ist bei Voraussetzung einer statischen Struktur (s.u.) nur möglich in der gezeigten quadratisch pyramidalen Struktur mit apikal gebundenem CO-Liganden, also C_s -Symmetrie.



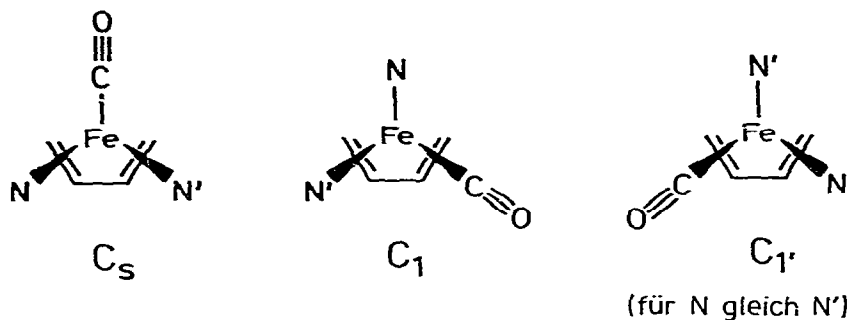
II

Diese steht im Gegensatz zur Struktur der nach Gl. 1 erhaltenen Verbindungen, welche ebenfalls quadratisch pyramidal, jedoch durch N,N' apikal/basale Koordination der DAD-Liganden in ihrer Symmetrie auf C_1 reduziert sind.

Den Titelverbindungen analoge Dien-carbonyleisen Komplexe, welche statt des DAD zwei einzählige [5,6] oder auch einen zweizähligen [7] Phosphor-

liganden am Eisen gebunden enthalten, zeigen bei gleicher Geometrie oft temperaturabhängige Gleichgewichte zwischen den Isomeren mit C_s - und C_1 -Symmetrie. Analysen der Bandenform in den temperaturabhängigen ^{31}P -NMR Spektren einer Reihe solcher Verbindungen ergaben, dass die jeweils beobachtete Fluxionalität der C_1 -Isomeren überwiegend auf einem Rotationsmechanismus mit dem C_s -Isomeren als Zwischenstufe beruht [5]; in einem Fall [7] scheint ein direkter Austausch der beiden apikal/basal gebundenen Phosphoratome schneller zu sein als die Äquilibrierung über die C_s -Struktur.

Im Gegensatz zu dieser Beweglichkeit der analog gebauten Phosphorkomplexe besitzen die Titelverbindungen allem Anschein nach bei Raumtemperatur stereochemisch starre Strukturen. Die nach Gl. 1 erhaltenen Verbindungen zeigen in ihren ^1H -NMR-Spektren bei Raumtemperatur im Einklang mit der Röntgenstruktur C_1 -Symmetrie [1]. Im Spektrum von (2,2'-Bipyridyl)(muconsäurediethylester)carbonyleisen ist auch bis $+80^\circ\text{C}$ kein Zeichen einer beginnenden Fluxionalität zu erkennen; bei dieser Temperatur beginnt jedoch schon die thermische Zersetzung des gelösten Komplexes, was man am Anwachsen von Signalen der unkoordinierten Liganden auf Kosten der Signalintensität der koordinierten erkennen kann. In diesem Fall kann also auf Grund der Asymmetrie der direkte Beweis geführt werden, dass die Struktur in Lösung bis zur beginnenden thermischen Zersetzung stereochemisch starr ist. Es ist jedoch bekannt [8], dass durch π -Akzeptorliganden im Fall der Tricarbonyleisen Komplexe die sonst sehr niedrige Energiebarriere für die äquilibrierende Pseudorotation der CO-Liganden wesentlich erhöht wird. Es wäre also denkbar, dass auch im obigen Fall der Muconester-Ligand als ausgesprochenes Akzeptordien für die stereochemische Starrheit der C_1 -Struktur bestimmend ist, und dass die fehlende Signalaufspaltung in den Verbindungen II nicht auf einer statischen C_s -Symmetrie beruht, sondern auf einer dynamischen Mittelung über alle drei durch cyclische Vertauschung von N, N' , CO erzeugten Strukturen:



Tieftemperaturspektren von II-ay in Aceton- d_6 geben jedoch bis -80°C , wo viskositätsbedingte Signalverbreiterung deutlich wird, keinen Anhaltspunkt für ein Einfrieren dieser Strukturen. Dies und die unterschiedliche Reaktivität von II und dem N, N' apikal/basalen (Bipy)(muco)Fe(CO) gegenüber CO, sowie die Tatsache, dass alle Verbindungen II ausnahmslos nur eine CO-Valenzschwingungsbande in ihren IR Spektren (siehe dort) zeigen, machen die Annahme einer starren N, N' basal/basalen Struktur ziemlich sicher. Bei ähnlicher Population beider Strukturen in einem dynamischen Prozess wäre für den CO-Liganden in basaler Position eine zweite, um ca. 10 cm^{-1} verschobene Bande zu erwarten.

Letzte Sicherheit bezüglich der N,N' basal/basalen Anordnung dürfte eine zukünftige Röntgenstrukturanalyse bringen.

In den Verbindungen II-dy und -dz tritt infolge des unsymmetrischen DAD-Liganden eine Verdopplung der Signale im Dien-Teil des Spektrums auf (vgl. Fig. 2). Im DAD-Teil tritt jedoch keine Signalverdopplung auf, was im Einklang mit der gezeigten Struktur steht. Wären die beiden unterschiedlichen N-Atome nicht an äquivalenten Stellen gebunden, so wären die durch Platztausch von N gegen N' entstehenden Diastereomeren zu erwarten. Die Kompliziertheit der n-Butylsignale hat ihren Grund in der diastereotopen Aufspaltung der dreimal zwei Methylenprotonen. Zwei Signale erhält man ebenfalls für die diastereotopen Methylgruppen der iso-Propylreste im DAD-Liganden der Verbindungen II-ax und -ay. Die Spektren von II-ay in Abb. 2 zeigen beim Wechsel von Benzol zu Aceton die starke Lösungsmittelabhängigkeit für die Grösse der diastereotopen Aufspaltung.

Elektronenspektren

Tabelle 4 zeigt die elektronenspektroskopischen Daten für Carbonyleisen-Komplexe der beiden unterschiedlichen DAD-Typen Glyoxal-bis-isopropylimin (a) und 2-Benzoylpyridin-n-butyl-imin (d). Dabei sind den Tricarbonyl-Komplexen (Ia, Id) jeweils die Monocarbonyl-2,3-dimethylbutadien- (II-ay, II-dy) und die Monocarbonyl-cyclohexadien-1,3-Komplexe (II-az, II-dz) gegenübergestellt. Die luftempfindlichen Substanzen mussten direkt in einem 50 ml Messkolben mit Schwanzhahnansatz eingewogen werden. Die Ungenauigkeit der Einwägen kann bis $\pm 20\%$ betragen, was beim Vergleich von Extinktionswerten beachtet werden muss. Um keine falsche Präzision vorzutäuschen, sind die Mantissen der molaren Extinktionskoeffizienten daher nur auf zwei Stellen angegeben.

TABELLE 4

ELEKTRONENSPEKTROSKOPISCHE DATEN VON VERBINDUNGEN I UND II (n-Hexan, Raumtemperatur)

Verbindung	$\lambda_{\max.} (\log \epsilon)^a$	Verbindung	$\lambda_{\max.} (\log \epsilon)^a$
Ia	501 nm (3.78)	Id	599 nm (3.84)
	371 nm (3.59)		(sh) 381 nm (3.46)
	(sh) 298 nm (3.62)		267 nm (4.17)
	(sh) 245 nm (4.06)		
	209 nm (4.39)		
II-ay	489 nm (3.98)	II-dy	604 nm (3.98)
	(sh) 309 nm (3.33)		485 nm (3.58)
	(sh) 245 nm (4.05)		392 nm (3.64)
	222 nm (4.16)		256 nm (4.15)
II-az	489 nm (3.97)	II-dz	603 nm (3.63)
	(sh) 402 nm (3.32)		480 nm (3.20)
	(sh) 326 nm (3.27)		368 nm (3.22)
	265 nm (3.96)		265 nm (3.76)
	223 nm (4.18)		221 nm (4.06)

^a Bzgl. der Genauigkeit vgl. Text.

In allen Spektren fällt die starke Absorptionsbande im Sichtbaren auf, deren Lage von der Art des DAD-Liganden abhängt. Sie wird bei den bekannten Verbindungen I genau wie bei den sehr gründlich untersuchten $(\text{DAD})\text{Mo}(\text{CO})_4$ -Komplexen [9] einer Metall \rightarrow DAD CT-Anregung zugeordnet. Der Ersatz zweier CO- gegen die verschiedenen Dien-Liganden in der Darstellungsreaktion $\text{I} \rightarrow \text{II}$ hat nur einen geringen Einfluss auf die Lage dieser Bande. Dies belegt den visuellen Eindruck, dass bei der Darstellungsreaktion, Gl. 2, kaum Farbänderungen auftreten. Zweitens stützt es die Zuordnung dieser Bande zu einer reinen Fe \rightarrow DAD CT-Anregung, was durch die Beobachtung weiter bestätigt wird, dass Einstrahlung in diese Bande nicht zur CO-Substitution führt. Belichtet man unter sonst völlig gleichen Bedingungen wie bei der Darstellung für II-dy statt durch einen Quarzschacht durch einen Kantenfilter FW 161 ($T = 0$ für $\lambda < 467$ nm), so lassen sich IR-spektroskopisch bis zum völligen Verschwinden des Tricarbonyls Id nur Spuren von II-dy nachweisen. Diese für die Verbindungen I und II charakteristische Fe(d) \rightarrow DAD(π^*) CT-Absorption ist bei den nach Gl. 1 gebildeten Verbindungen mit N, N' apikal/basaler Koordination nicht zu beobachten. Die Ähnlichkeit der Elektronenspektren von I und II legt nahe, dass in beiden Verbindungstypen gleiche Symmetrieverhältnisse vorliegen und ist somit eine weitere Stütze für die getroffene Strukturzuordnung.

Experimentelles

Die DAD-Liganden wurden nach bekannten Methoden durch Kondensation der Carbonylverbindungen mit den entsprechenden Aminen dargestellt und durch Destillation, Kristallisation oder Sublimation gereinigt.

Die Dien-Liganden Butadien (Messer Griesheim), Cyclohexadien-1,3 (E. Merck, Darmstadt) und 2,3-Dimethylbutadien (Fluka, Neu-Ulm) wurden nach Umkondensation ohne weitere Reinigung verwendet.

Sämtliche Arbeiten mit Eisenkomplexen wurden unter Argon durchgeführt. Die dafür benötigten Lösungsmittel wurden zuvor durch Destillation unter Argon über Lithiumaluminiumhydrid getrocknet und entlüftet.

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

Physikalische Messungen

Die Spektren wurden auf folgenden Gerätetypen aufgenommen: IR: Perkin—Elmer 257 und 283; NMR: Bruker WH 270; MS: Varian MAT CH-5; UV-Vis.: Brückl HRS 4001 C und Perkin—Elmer 554.

Synthesen

Tricarbonyl(1,4-diaza-1,3-dien)eisen (I). Die benötigten Ausgangsverbindungen I wurden routinemässig zunächst auf folgende Weise dargestellt (vgl. Lit. 3): DAD und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ im Molverhältnis 1/0.8 bis 1/1.3 wurden in Benzol 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration der Reaktionslösung wurde das Lösungsmittel und gebildetes $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in eine Kühlfalle abdestilliert und der Rückstand an einer Kieselgelsäule chromatographiert (Kieselgel 60, 230–400 mesh ASTM, E. Merck, Laufmittel Benzol), um entstandenes Imidazol und evtl. nicht umgesetztes DAD abzutrennen. Das Benzoleluat mit dem Gemisch

aus I und $(\text{DAD})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ wurde direkt in einen Autoklaven überführt und durch 24-stündiges Schütteln unter 50 bar CO-Druck bei 50°C in reines I und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ umgewandelt. Benzol und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ wurden anschliessend im Vakuum abgezogen und das zurückbleibende I aus n-Hexan umkristallisiert.

Diese CO-Druckreaktion zur Rückverwandlung der jeweils gebildeten zweikernigen Komplexe in I und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ läuft bei uns seit einiger Zeit jedoch aus noch ungeklärten Gründen nicht mehr ab. Die Suche nach einem die Reaktion ursprünglich katalysierenden oder jetzt inhibierenden Stoff war bisher vergeblich. Daher müssen wir gegenwärtig bei der Umsetzung mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ einen 5- bis 10-fachen Überschuss an DAD einsetzen, um die Bildung von $(\text{DAD})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ möglichst weitgehend zu unterdrücken. Der grösste Teil des überschüssigen DAD muss aus dem Eindampfrückstand der filtrierten Reaktionslösung vor der anschliessenden Chromatographie durch Destillation, Kristallisation oder Sublimation abgetrennt werden. Bei der Elution der Eisenkomplexe werden die ersten ml der Fraktion IR-spektroskopisch auf den Gehalt an $(\text{DAD})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ untersucht, welche jeweils einen geringfügig höheren R_f -Wert als die entsprechenden I haben. Kleine Mengen an $(\text{DAD})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ stören bei der Belichtung der I mit Dien nicht; sie lassen sich von den II durch Umkristallisation auch leichter abtrennen als von I.

Die Darstellung von I mit vom 2-Benzoylpyridin abgeleiteten DAD-Liganden ist problemlos, da hierbei weder Imidazolone noch zweikernige Komplexe gebildet werden.

Carbonyl(1,4-diaza-1,3-dien)(1,3-dien)eisen (II). Für die Belichtungen wurde eine 110 ml fassende Tauchlampenapparatur mit Quarzschacht und zusätzlichem Aussenkühlmantel verwendet. Die DAD-eisen-tricarbonyl I wurden in einer Lösung von Toluol oder n-Hexan und dem 50- bis 100-fachen molaren Überschuss an Dien mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe, Philips HPK 125 W, bei den angegebenen Temperaturen belichtet. Der Fortschritt der Reaktion wurde IR-spektroskopisch, oder durch eine mit der Apparatur verbundene Gasbürette und Messung der entbundenen Menge an CO verfolgt. Nach Belichtungsende wurde die Reaktionslösung bei ca. 10^{-3} mbar eingedampft und der Rückstand ein- oder zweimal aus dem angegebenen Lösungsmittel umkristallisiert.

Butadien(carbonyl)(glyoxal-bis-isopropylimin)eisen, II-ax: 835 mg (2.98 mMol) Ia und 16 g Butadien in 90 ml Toluol; Belichtung bei -40°C über Nacht. Entbundene Menge an CO: 147 Nml (110% d.Th.). Ausbeute 415 mg (1.49 mMol) aus Benzol (50%), Schmp. $70-71^\circ\text{C}$ (Zers.). Analyse, gef.: C, 56.47; H, 7.30; N, 10.14; Fe, 20.20; MG (massenspektrometr.), 278. $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{OFe}$ ber.: C, 56.13; H, 7.79; N, 10.07; Fe, 20.08%; MG 278.18.

Carbonyl(2,3-dimethylbutadien)(glyoxal-bis-isopropylimin)eisen, II-ay; 385 mg (1.37 mMol) Ia und 15.5 ml 2,3-Dimethylbutadien in 90 ml Toluol; Belichtung bei -10°C über Nacht. Entbundene Menge an CO: 66 Nml (107% d.Th.). Ausbeute 305 mg (1.0 mMol) aus n-Hexan (73%), Schmp. 80°C (Zers.). Analyse, gef.: C, 58.92; H, 8.37; N, 9.23; Fe, 18.28; MG (massenspekt.) 306. $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{OFe}$ ber.: C, 58.83; H, 8.56; N, 9.15; Fe, 18.24; MG, 306.24.

Carbonyl(cyclohexadien-1,3)(glyoxal-bis-isopropylimin)eisen, II-az: 1.0 g (3.57 mMol) Ia und 24 ml Cyclohexadien-1,3 in 80 ml n-Hexan; Belichtung bei 15°C für 2.75 h. Bei der IR-spektroskopischen Kontrolle des Reaktionsverlaufs trat intermediär eine CO-Valenzschwingungsbande bei 1919 cm^{-1} auf.

Ausbeute 770 mg (2.53 mMol) aus n-Hexan (71%) intensiv smaragdgründ glänzende Kristalle. Analyse, gef.: C, 58.95; H, 8.28; N, 9.22; Fe, 18.26. $C_{15}H_{24}N_2OFe$ ber.: C, 59.22; H, 7.95; N, 9.21; Fe, 18.36; MG, 304.22.

Carbonyl(2,3-dimethylbutadien)(glyoxal-bis-cyclohexylimin)eisen, II-by: 710 mg (1.97 mMol) Ib und 22 ml 2,3-dimethylbutadien in 85 ml Toluol. Belichtung bei $-10^{\circ}C$ für 5 h. Entbundene Menge an CO: 86 Nml (97% d. Th.). Ausbeute 465 mg (1.2 mMol) aus n-Hexan (61%), Schmp. $116^{\circ}C$. Analyse, gef.: C, 62.85; H, 8.60; N, 7.08; Fe, 13.75. $C_{21}H_{34}N_2OFe$ ber.: C, 65.28; H, 8.67; N, 7.25; Fe, 14.25%; MG, 386.36.

Carbonyl(diacetyl-bis-p-methoxyanil)(2,3-dimethylbutadien)eisen, II-cy: 650 mg (1.49 mMol) Ic und 16 ml 2,3-Dimethylbutadien in 90 ml Toluol. Belichtung bei $-10^{\circ}C$ über Nacht. Entbundene Menge an CO: 70 Nml (105% d. Th.). Ausbeute 435 mg (0.94 mMol) aus Toluol (63%), Schmp. $138^{\circ}C$ (Zers.). Analyse gef.: C, 65.23; H, 6.32; N, 6.03; Fe, 12.24, MG (massenspektr.), 462. $C_{25}H_{30}N_2O_3Fe$ ber.: C, 64.94; H, 6.54; N, 6.06; Fe, 12.08%; MG, 462.38.

2-Benzoylpyridin-n-butylimin (carbonyl)(2,3-dimethylbutadien)eisen, II-dy: 450 mg (1.19 mMol) Id und 12 ml 2,3-Dimethylbutadien in 80 ml n-Hexan. Nach 3.5 h Belichtungsdauer bei $15^{\circ}C$ war IR-spektroskopisch kein Id mehr zu erkennen. Ausbeute 320 mg (0.79 mMol) aus n-Hexan (67%). Analyse, gef.: C, 67.26; H, 7.19; N, 7.20; Fe, 13.16%. $C_{23}H_{28}N_2OFe$ ber.: C, 68.26; H, 6.98; N, 6.93; Fe, 13.16%; MG, 404.34.

2-Benzoyl-pyridin-n-butylimin(carbonyl)(cyclohexadien-1,3)eisen, II-dz; 1.04 g (2.75 mMol) Id und 25 ml Cyclohexadien-1,3. Belichtung bei $10^{\circ}C$ für 4 h. Ausbeute 780 mg (1.94 mMol) aus Toluol/n-Hexan ca. 1/10 (71%). Analyse gef.: C, 68.86; H, 6.30; N, 6.94; Fe, 13.82. $C_{23}H_{26}N_2OFe$ ber.: C, 68.66; H, 6.51; N, 6.96; Fe, 13.88%; MG, 402.32.

Literatur

- 1 M.A. De Paoli, H.-W. Frühauf, F.-W. Grevels, E. Koerner von Gustorf, W. Riemer und C. Krüger, *J. Organometal. Chem.*, 136 (1977) 219.
- 2 H.-W. Frühauf, A. Landers, R. Goddard und C. Krüger, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 56; *Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 64.
- 3 J. Bruchkremer, Diss. Ruhr-Universität, Bochum, 1973; E. Koerner von Gustorf, Z. Pfajfer und F.-W. Grevels, *Z. Naturforsch. B*, 26 (1971) 66.
- 4 H.-W. Frühauf, unveröffentlicht.
- 5 Th.A. Whitesides und R.A. Budnik, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 664.
- 6 U. Feldhoff, F.-W. Grevels und E. Koerner von Gustorf, unveröffentlicht; U. Feldhoff, *Chem.-Ing. Arbeit*, Gesamthochschule Essen, 1975.
- 7 C.B. Ungermann und K.G. Caulton, *J. Organometal. Chem.*, 94 (1975) C9.
- 8 J.W. Faller, *Adv. Organometal. Chem.*, 16 (1977) 211 und dort zit. Lit.; L. Kruczynski und J. Takats, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 3140.
- 9 H. tom Dieck und W. Renk, *Angew. Chem.*, 82 (1970) 805 und *Chem. Ber.* 104 (1971) 110; D. Walther und P. Hallpap, *Z. Chem.*, 13 (1973) 387; H. tom Dieck und A. Orlopp, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 246.