

ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXE MIT N-HALTIGEN LIGANDEN

VIII*. HEPTACARBONYL-DIEISEN-KOMPLEXE $\text{Fe}_2(\text{CO})_7\text{L}$ MIT CYCLISCHEN AZOVERBINDUNGEN UND 1,2-DIAZINEN

MAX HERBERHOLD und KONRAD LEONHARD

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität, München (Deutschland)
 (Eingegangen den 19. April 1974)

Summary

Binuclear complexes of the type $\text{Fe}_2(\text{CO})_7\text{L}$ ($\text{L} = \text{a-e}$) can be obtained by the reaction of enneacarbonyldiiron, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, with the heterocyclic systems 2,3-diazabicyclo[2.2.1]heptene-2 (a), 2,2,5,5-bis(pentamethyleno)-1,3,4-thiadiazoline (b), benzo[c]cinnoline (c), phthalazine (d) and pyridazine (e). The IR and ^1H NMR spectra of these complexes indicate that the 1,2-diaza group of the heterocyclic compound L functions as a bridging four-electron ligand which is coordinated to the iron atoms through the lone pairs of electrons at the two nitrogen atoms. Furthermore, the complexes contain a CO bridge. The formation of the binuclear $\text{Fe}_2(\text{CO})_7\text{L}$ complexes ($\text{L} = \text{a-e}$) proceeds via the mononuclear complexes $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}$. Decarbonylation of $\text{Fe}_2(\text{CO})_7\text{L}$ to give $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{L}$ succeeds only with complexes with the cyclic azo ligands $\text{L} = \text{a, b}$ or c , but not with complexes with the aromatic 1,2-diazines $\text{L} = \text{d}$ or e .

Zusammenfassung

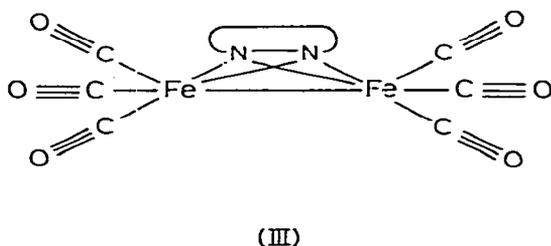
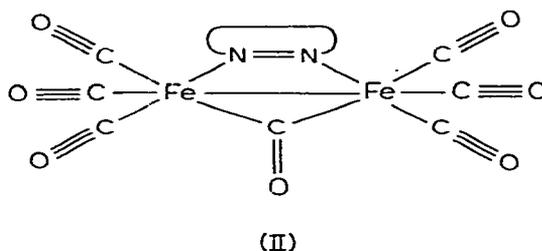
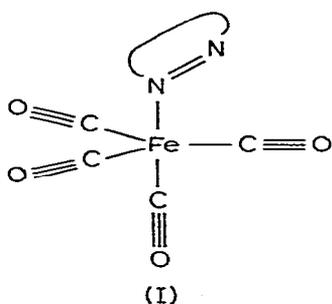
Bei der Umsetzung von Enneacarbonyl-dieisen, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, mit den Heterocyclen 2,3-Diaza-bicyclo[2.2.1]hepten-2 (a), 2,2,5,5-Bis(pentamethyleno)-1,3,4-thiadiazolin (b), Benzo[c]cinnolin (c), Phthalazin (d) und Pyridazin (e) können zweikernige Komplexe des Typs $\text{Fe}_2(\text{CO})_7\text{L}$ ($\text{L} = \text{a-e}$) erhalten werden. Aus den IR- und ^1H -NMR-Spektren dieser Komplexe ergibt sich, dass die 1,2-Diaza-Gruppierung des heterocyclischen Systems L als verbrückender Vierelektronenligand wirkt, der an die Eisenatome über die freien Elektronenpaare der beiden Stickstoffatome koordiniert ist. Ausserdem enthalten die Komplexe eine CO-Brücke. Die Bildung der zweikernigen $\text{Fe}_2(\text{CO})_7\text{L}$ -Komplexe ($\text{L} = \text{a-e}$) verläuft über die einkernigen Komplexe des Typs $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}$. Eine Decarbonylierung von $\text{Fe}_2(\text{CO})_7\text{L}$

* Mitteilungen V–VII siehe Ref. 1–3.

zu $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{L}$ gelingt nur bei Komplexen mit den cyclischen Azoliganden $\text{L} = \text{a}$, b oder c , nicht jedoch bei Komplexen mit den aromatischen 1,2-Diazinen $\text{L} = \text{d}$ oder e .

Einleitung

Die Umsetzung von Carbonyl-eisen-Komplexen [$\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ bzw. $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$] mit cyclischen Azoverbindungen und 1,2-Diazinen ist seit 1970 mehrfach untersucht worden [4-16]. Dabei lassen sich 3 Typen von Koordinationsverbindungen (I-III) beobachten, in denen der heterocyclische Ligand L unverändert vorliegt; weitere Produkte können unter Ringspaltung entstehen (vgl. Ref. 16).



Einkernige Komplexe der Struktur $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}$ (I) sind mit $\text{L} = \text{Pyridazin}$ [13], 3,6-Dimethylpyridazin [13], Phthalazin [16] und mit 1-Pyrazolinen [10, 11] erhalten worden. Die Röntgenstrukturanalyse eines 1-Pyrazolin-Komplexes ergab [11], dass es sich um ein axial substituiertes Derivat des Pentacarbonyl-eisens handelt. Der heterocyclische Ligand L fungiert dabei als einzähliger Zweielektronenligand. Zweikernige Komplexe der Struktur $\text{Fe}_2(\text{CO})_7\text{L}$ (II) sind bisher für $\text{L} = \text{Phthalazin}$ [16] und 2,2,5,5-Bis(cyclopentamethyleno)-1,3,4-thiadiazolin [8] bekannt; in diesen Koordinationsverbindungen tritt der Heterocyclus L als verbrückender Vierelektronenligand auf, wie es auch bei Derivaten des Hexacarbonyl-chroms ($\text{Cr}_2(\text{CO})_8\text{L}_2$ und $\text{Cr}_2(\text{CO})_6\text{L}_3$) mit $\text{L} = 2,3\text{-Diazabicyclo}[2.2.1]\text{-hepten-2}$ [2,7] bzw. Pyridazin [2] beobachtet wird. Auch das Ketazin 3,5-Diphenyl-4,4-dimethyl-1,2-diazacyclopentadien-2,5 bildet einen Komplex des Typs $\text{Fe}_2(\text{CO})_7\text{L}$ [17]. Am ausführlichsten untersucht und in einigen Fällen auch durch Röntgenstrukturanalyse [5,6] belegt sind die zweikernigen Komplexe der

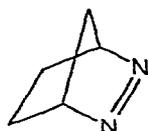
Zusammensetzung $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{L}$ (III), in denen die 1,2-Diaza-Gruppierung als verbrückender Sechselektronenligand koordiniert ist; als Liganden L wurden etwa 2,3-Diaza-bicyclo[2.2.1]hepten-2 [4,6,7], 2,2,5,5-Bis(cyclopentamethyleno)-1,3,4-thiadiazolin [8], 1-Pyrazoline [9,10], Benzo[c]cinnolin [4,5] und einige seiner ring-substituierten Derivate [4] sowie 3,6-Diphenylpyridazin [12,14,15] verwendet.

Der Zusammenhang zwischen den Komplextypen I, II und III ist bisher nicht geklärt; sowohl $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}$ (I) wie auch $\text{Fe}_2(\text{CO})_7\text{L}$ (II) kommen als Vorstufen für die Bildung der thermisch besonders stabilen Komplexe $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{L}$ (III) in Frage.

Diskussion der Ergebnisse

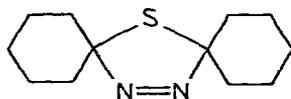
(1) Darstellung der $\text{Fe}_2(\text{CO})_7\text{L}$ -Komplexe

Wir haben beobachtet, dass die zweikernigen Heptacarbonyl-eisen-Komplexe $\text{Fe}_2(\text{CO})_7\text{L}$ (II) unter milden Bedingungen gebildet werden, wenn eine Aufschlammung von Enneacarbonyl-eisen, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, in n-Hexan mit einer cyclischen Azoverbindung oder einem 1,2-Diazin reagiert. Als typische Liganden wurden die 5 Heterocyclen L = a-e eingesetzt:



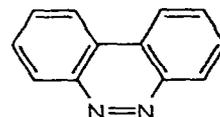
2,3-Diaza-
bicyclo[2.2.1]hepten-2

(a)



2,2,5,5-Bis(cyclo-
pentamethyleno)-
1,3,4-thiadiazolin

(b)



Benzo[c]cinnolin
[=Dibenzo[c,e]-
pyridazin]

(c)



Phthalazin
[=Benzo[d]-
pyridazin]

(d)



Pyridazin

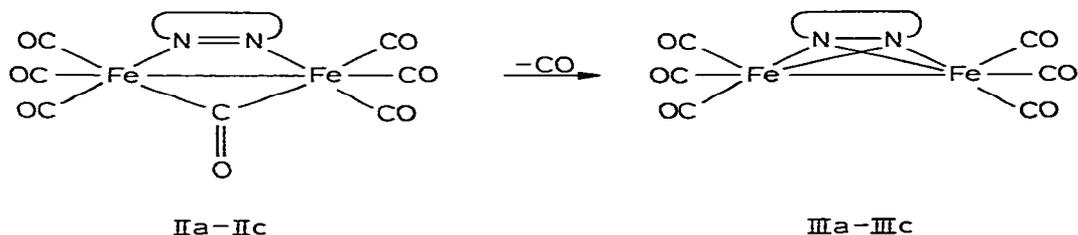
(e)

Während in den cyclischen Azoverbindungen a und b eine isolierte N=N-Doppelbindung vorliegt, kann für die 1,2-Diazine (Pyridazin (e), Benzo[d]pyridazin (d) und Dibenzo[c,e]pyridazin (c)) formal eine N=N-Doppelbindung geschrieben werden, die in ein aromatisches System integriert ist.

Bei der Umsetzung von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ mit den aromatischen Liganden c, d und e fallen die $\text{Fe}_2(\text{CO})_7\text{L}$ -Komplexe IIc-IIe wegen ihrer Schwerlöslichkeit in n-Hexan bereits während der Reaktion als kristalline Produkte an und können daher leicht in guter Ausbeute isoliert werden. Dagegen bleiben die $\text{Fe}_2(\text{CO})_7\text{L}$ -Komplexe IIa und IIb, die nicht-aromatische Liganden enthalten, im Reaktions-

gemischt gelöst und müssen anschliessend durch Umkristallisation oder Chromatographie von den leichter löslichen Nebenprodukten abgetrennt werden. Als Nebenprodukt der Reaktion von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ mit den heterocyclischen Liganden $\text{L} = \text{a-e}$ entsteht in allen Fällen $\text{Fe}(\text{CO})_5$; weiterhin werden entweder Komplexe des Typs I, $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}$, oder des Typs III, $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{L}$, gebildet.

Die Heptacarbonyl-Komplexe IIa, IIb und IIc können Kohlenmonoxid abspalten und in die entsprechenden Hexacarbonyl-Komplexe IIIa, IIIb und IIIc übergehen:



Die Decarbonylierung lässt sich sowohl thermisch als auch photolytisch durchführen, sie erfolgt besonders leicht bei IIa und IIb. Bei der Darstellung der Heptacarbonyl-Komplexe IIb und IIc in Lösung bei Raumtemperatur fallen die Hexacarbonyl-Verbindungen IIIb bzw. IIIc in vergleichbarer Ausbeute an; mit steigender Temperatur tritt die Bildung der Heptacarbonyl-Komplexe (II) in den Hintergrund. Die Umsetzung von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ mit 2,3-Diaza-bicyclo[2.2.1]hepten-2 (a) führt bei 20-25° ausschliesslich [7] zu $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2)$ (IIIa), erst bei Kühlung auf 10° entstehen IIa und IIIa nebeneinander.

Im Gegensatz zu den Heptacarbonyl-Komplexen IIa-IIIc lassen sich die entsprechenden Verbindungen des Phthalazins und des Pyridazins (IIId und IIe) nicht zu Komplexen des Typs III decarbonylieren. Auch bei der Darstellung von IIId und IIe konnten, trotz weiter Variation der Lösungsmittel und der Temperatur, keine Hexacarbonyl-Komplexe $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{L}$ beobachtet werden (vgl. dagegen Ref. 13). Bei der Umsetzung von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ mit Pyridazin (e) oder Phthalazin (d) in n-Hexan entstehen neben den schwerlöslichen $\text{Fe}_2(\text{CO})_7\text{L}$ -Komplexen (IIId und IIe) in geringer Menge die einkernigen Koordinationsverbindungen der Struktur $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}$ (Id bzw. Ie). In Solvenzien wie Benzol [13,16] oder Tetrahydrofuran, in denen sich auch die Heptacarbonyl-Komplexe IIId und IIe gut lösen, ist der Anteil an Id bzw. Ie wesentlich grösser. In benzolischer Lösung kann daher die Umsetzung von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ mit Phthalazin [16] oder Pyridazin [13] zur Darstellung der einkernigen $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}$ -Komplexe Id bzw. Ie verwendet werden. Es ist anzunehmen, dass die Decarbonylierung der $\text{Fe}_2(\text{CO})_7\text{L}$ -Komplexe (II) zu Verbindungen des Typs $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{L}$ (III) nur dann möglich ist, wenn der Ligand L ohne Schwierigkeiten auch als Sechselektronenligand fungieren kann. Bei den aromatischen 1,2-Diazinen Phthalazin (d) und Pyridazin (e) wäre in Komplexen der Zusammensetzung $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{L}$ (III) das aromatische System aufgehoben; die Bildung von Koordinationsverbindungen des Typs III ist daher, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Alper [16], nicht ohne Veränderung des Ringsystems möglich. Dagegen können 3,6-Diaryl-pyridazine [12,14,15] und Dibenzoc[e]pyridazin (= Benzo[c]cinnolin) [4] durchaus $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{L}$ -Komplexe bilden.

TABELLE 1
EIGENSCHAFTEN DER KOMPLEXE $\text{Fe}_3(\text{CO})_6\text{L}$ (Ia-Ie)

Komplex	Ligand L	Farbe im krist. Zustand	Farbe in THF-Lösung	Löslichkeit in n-Hexan	Sublimation im HV (°C)	Höchstes Ion im Massenp.	Zersetzung- temperatur ^b (°C)
Ia	2,3-Diaza- bicyclo[2,2,1]- hepten-2 (a)	rotviolett	rot	löslich	50-60 ^d	M (404)	74 ^c
Ib	2,2,5,5-Bis(cyclo- pentamethyleno)- 1,3,4-thiadiazolin (b)	tiefgrün	tiefgrün	löslich	-	M - CO (504)	108 ^c [8]
Ic	Benzo[c]cinolin (c)	blauschwarz	gelbgrün	unlöslich	-	M - CO (460)	132 ^c
Id	Phthalazin (d)	rotbraun	tiefrot	unlöslich	-	M - CO (410) [16]	ab 130
Ie	Pyridazin (e)	rotviolett	blaugrün	unlöslich	70-80 ^d	M (388)	126

^a Unter teilweiser Zersetzung. ^b Im Schmelzpunktsröhrchen unter Argon. ^c Unter teilweiser Decarbonylierung zum Komplex $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{L}$ (Typ III). ^d

(2) *Eigenschaften und spektroskopische Daten der Komplexe*

Die diamagnetischen Komplexe des Typs $\text{Fe}_2(\text{CO})_7\text{L}$ (IIa-IIe) sind kristalline, intensiv gefärbte und nur mässig luftempfindliche Verbindungen. Die physikalischen Eigenschaften (Farbe, Flüchtigkeit, Löslichkeit) werden weitgehend durch den Liganden L bestimmt (Tabelle 1).

Die Massenspektren der $\text{Fe}_2(\text{CO})_7\text{L}$ -Komplexe mit $\text{L} = 2,3\text{-Diaza-bicyclo-[2.2.1]hepten-2}$ (IIa) und $\text{L} = \text{Pyridazin}$ (IIe) zeigen das Molekülion und eine stufenweise Abspaltung von 7 CO-Liganden (Tabelle 2). Dagegen wurde bei den Komplexen mit 2,2,5,5-Bis(cyclopentamethyleno)-1,3,4-thiadiazolin (IIb) [8], Benzo[c]cinnolin (IIc) und Phthalazin (IId) [16] kein Molekülion beobachtet; als höchstes Fragment tritt das um eine CO-Gruppe ärmere Bruchstück auf. In allen 3 Fällen ist die schrittweise Eliminierung von 6 CO-Liganden klar zu erkennen. Bei Komplex IIa kann die leicht verlaufende Decarbonylierung zu IIIa während der Aufnahme des Massenspektrums beobachtet werden: beim Aufwärmen der Probe verschwindet das Molekülion $\text{Fe}_2(\text{CO})_7(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2)^+$ (m/e 404), und nach deutlichem Druckanstieg (CO-Entwicklung) bleibt das für $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{L}$ (IIIa) charakteristische Fragmentierungsmuster erhalten. Demgegenüber ändert sich das Massenspektrum von IIe während der Messung nicht; das Molekülion $\text{Fe}_2(\text{CO})_7(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)^+$ (m/e 388) bleibt über längere Zeit beobachtbar. Bei den offenbar schwerer flüchtigen $\text{Fe}_2(\text{CO})_7\text{L}$ -Komplexen IIb und IIc tritt die Decarbonylierung bereits während der Aufheizperiode ein, so dass nur die Massenspektren der $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{L}$ -Komplexe IIIb und IIIc erhalten wurden.

In den IR-Spektren der $\text{Fe}_2(\text{CO})_7\text{L}$ -Komplexe IIa-IIe in THF-Lösung lassen sich jeweils 4 Absorptionen im Bereich endständiger $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Schwingungen beobachten. Daneben tritt eine charakteristische Absorption bei $1770\text{-}1820\text{ cm}^{-1}$ auf, die einem brückenständigen CO-Liganden zugeordnet werden kann. Die Frequenzen der $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Absorptionen werden von den Donor-Akzeptor-Eigenschaften der heterocyclischen Liganden L beeinflusst; offensichtlich nimmt die Metall \rightarrow CO-Rückbindung in der Reihe $\text{IIb} < \text{IIa} < \text{IIc} < \text{IId} < \text{IIe}$ zu, was auf eine steigende Ladungsdichte im Komplex in dieser Reihenfolge hindeutet. Der Ladungsübergang vom Liganden L auf das Fragment $[\text{Fe}_2(\text{CO})_7]^+$ ist bei den aroma-

TABELLE 2

MASSENSPEKTREN^a DER KOMPLEXE IIa UND IIe

$\text{Fe}_2(\text{CO})_7(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2)$ (IIa)		$\text{Fe}_2(\text{CO})_7(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)$ (IIe)		Zuordnung ^c
m/e^b	Rel. Int. (%)	m/e^b	Rel. Int. (%)	
404	22	388	2	$[\text{M}]^+$
376	33	360	11	$[\text{M} - \text{CO}]^+$
348	12	332	27	$[\text{M} - 2\text{CO}]^+$
320	32	304	8	$[\text{M} - 3\text{CO}]^+$
292	38	276	16	$[\text{M} - 4\text{CO}]^+$
264	100	248	25	$[\text{M} - 5\text{CO}]^+$
236	80	220	34	$[\text{M} - 6\text{CO}]^+$
208	52	192	53	$[\text{M} - 7\text{CO}]^+ = [\text{Fe}_2\text{L}]^+$
112	56	112	34	$[\text{Fe}_2]^+$
		80	100	$[\text{L}]^+$
		56	54	$[\text{Fe}]^+$

^a Atlas CH4, Ofenionenquelle TO4. ^b Bezogen auf ^{56}Fe . ^c $[\text{M}]^+$ = Molekülion, $[\text{L}]^+$ = Ligandion.

TABELLE 3

CHARAKTERISTISCHE IR-FREQUENZEN DER KOMPLEXE $\text{Fe}_2(\text{CO})_7\text{L}$ (IIa-IIe)^a

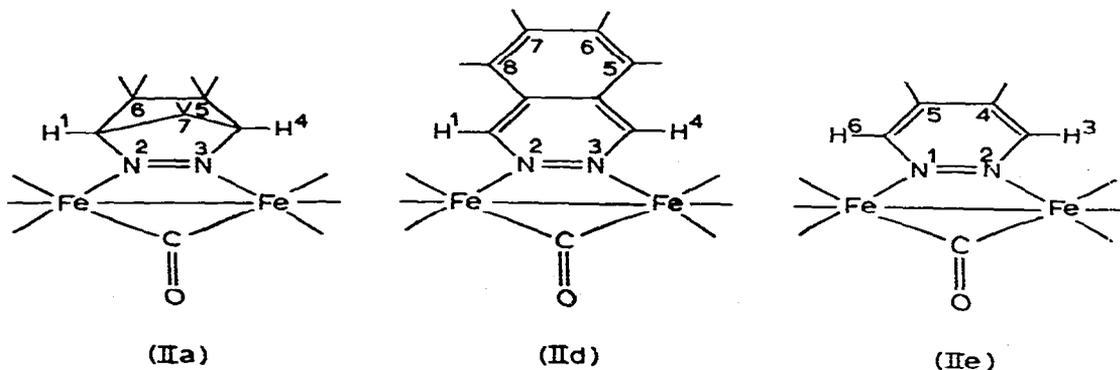
Komplex	Ligand L	$\nu(\text{CO})$ (cm^{-1}) in THF-Lösung ^b	$\nu(\text{CO})$ (cm^{-1}) (Brücke) in KBr ^c
IIa	2,3-Diaza-bicyclo-[2.2.1]hepten-2 (a)	2057 2004/1984/1969 1802	1777
IIb	2,2,5,5-Bis(cyclopentamethyleno)-1,3,4-thiadiazolin (b)	2062 2009/1996/1963 1812	1784
IIc	Benzo[c]cinnolin (c)	2049 2004/1982/1963 1792	1767
IId	Phthalazin (d)	2047 1995/1973/1950 1775 (1936(Sch.))	1745
IIe	Pyridazin (e)	2040 1989/1968/1949 1775	1751

^a Perkin-Elmer, Modell 21. ^b LiF-Optik. ^c NaCl-Optik.

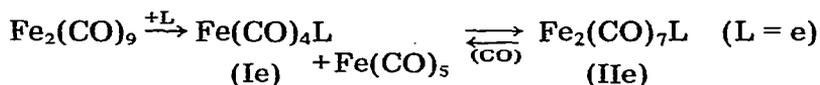
tischen Systemen Phthalazin (d) und Pyridazin (e) am stärksten ausgeprägt, wie sich insbesondere auch aus der Frequenz der Brückencarbonylschwingung ergibt (Tabelle 3).

Das IR-Spektrum des Pyridazin-Komplexes $\text{Fe}_2(\text{CO})_7(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)$ (IIe) zeigt im Bereich von $1400\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ eine charakteristische Änderung der Ligandabsorptionen, die für Koordinationsverbindungen mit symmetrisch gebundener Pyridazinbrücke (wie $\text{Cr}_2(\text{CO})_8(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)_2$ und $\text{Cr}_2(\text{CO})_6(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)_3$) [2] typisch ist. Die im freien Pyridazin bei $1566, 1445$ und 1414 cm^{-1} (Flüssigspektrum) auftretenden Absorptionen bleiben in den Komplexen mit einzähnigen, über ein N-Atom gebundenen Pyridazin-Liganden (wie $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)$, *cis*- $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)_2$ bzw. *fac*- $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)_3$) [2]) sowohl in der Frequenzlage als auch in den relativen Intensitäten fast unverändert. Demgegenüber wird in den Spektren der Komplexe mit Pyridazinbrücke eine sehr starke Bande bei $1435 \pm 3\text{ cm}^{-1}$ (KBr) beobachtet, während alle anderen Absorptionen im Bereich von $1400\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ nur noch geringe Intensität aufweisen.

Aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der $\text{Fe}_2(\text{CO})_7\text{L}$ -Komplexe (II) (in Aceton- d_6) lassen sich nur dann eindeutige Informationen über die Koordination des Liganden L ableiten, wenn, wie bei IIa, IId und IIe, die zur 1,2-Diaza-Gruppierung benachbarten C-Atome Wasserstoffatome tragen. In allen 3 Fällen wird für die α -Protonen nur ein einziges Signal beobachtet, wie es auch für die freien Liganden (a, d und e) charakteristisch ist (Tabelle 4). Das bedeutet, dass die Liganden L in diesen Komplexen symmetrisch koordiniert sind.



thermisch noch photolytisch zu einem Komplex des Typs $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{L}$ decarboxyliert werden:



In Gegenwart von gasförmigem CO lässt sich $\text{Fe}_2(\text{CO})_7(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)$ (IIe) unter UV-Strahlung oder in siedendem Benzol in $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)$ (Ie) zurückverwandeln.

Beschreibung der Versuche

Alle Umsetzungen wurden unter Argon als Schutzgas durchgeführt, die Lösungsmittel waren absolut und Ar-gesättigt.

Enneacarbonyl-dieisen, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, und die Liganden Benzo[*c*]cinnilin (c), Phthalazin (d) bzw. Pyridazin (e) waren käufliche Produkte, die ohne weitere Reinigung eingesetzt werden konnten. Die Liganden 2,3-Diaza-bicyclo[2.2.1]-hepten-2 (a) [19,20,21] und 2,2,5,5-Bis(cyclopentamethyleno)-1,3,4-thiadiazolin (b) [22,23] wurden nach Literaturvorschriften erhalten.

Darstellung der Komplexe

(1) Dieisen-heptacarbonyl-(2,3-diaza-bicyclo[2.2.1]hepten-2) (IIa)

In einem Schlenkgefäß mit Kühlmantel wurde eine Aufschlämmung von 1.1 g (3 mMol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in 100 ml n-Hexan mit 0.1 g 2,3-Diaza-bicyclo-[2.2.1]-hepten-2 (a) versetzt und 24 Stdn. bei 10° gerührt. Danach wurde die Reaktionslösung vom nicht umgesetzten $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ dekantiert, und das Solvens n-Hexan wurde zusammen mit dem gebildeten $\text{Fe}(\text{CO})_5$ abkondensiert. Aus dem tiefroten, öligen Rückstand liessen sich mit n-Hexan (250 ml) die beiden Komplexe $\text{Fe}_2(\text{CO})_7(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2)$ (IIa) und $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2)$ (IIIa) herauslösen. Die Lösung wurde bis zur beginnenden Kristallisation eingeeengt und 2 Stdn. bei -30° gehalten. Die dunklen Nadeln des auskristallisierten Komplexes IIa wurden zur Entfernung öligler Produkte mit wenig n-Hexan gewaschen, dann aus n-Hexan umkristallisiert und schliesslich bei Raumtemperatur am HV getrocknet. Ausbeute 0.05 g (12.4%). (Gef.: C, 35.76; H 2.04; Fe, 27.80; N, 7.19; Mol.-Gew. 404 (massenspektroskop., bez. auf ^{56}Fe). $\text{Fe}_2\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_7$ ber.: C, 35.69; H, 2.00; Fe, 27.65%; N, 6.94; Mol.-Gew. 403.90).

Die Mutterlauge enthält den bekannten Komplex $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2)$ (IIIa) [4,7], Ausbeute 0.045 g (12%).

Die Umsetzung von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ mit der bicyclischen Azoverbindung a lässt sich in ähnlicher Weise in THF als Solvens durchführen. Ausbeute an IIa 0.14 g (35%).

(2) Dieisen-heptacarbonyl-[2,2,5,5-bis(cyclopentamethyleno)-1,3,4-thiadiazolin] (IIb) [8]

Eine Aufschlämmung von 2.00 g (5.5 mMol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in 100 ml n-Hexan wurde in Gegenwart von 0.41 g (1.8 mMol) des heterocyclischen Liganden b bei Raumtemperatur 24 Stdn. unter Lichtausschluss gerührt. Das Lösungsmittel und das gebildete $\text{Fe}(\text{CO})_5$ wurden in eine Kühlfalle abkondensiert, der Rückstand

dann rasch über eine kurze, mit Aluminiumoxid (4% H₂O) gefüllte Säule chromatographiert. Mit n-Hexan liess sich zunächst der orange Hexacarbonyl-Komplex IIIb eluieren [8]. Luftbeständige Kristalle, Schm.p. 116-117°. Ausbeute 0.39 g (42%). Gef.: C, 43.02; H, 3.96; Fe, 21.99; N, 5.75; Mol.-Gew. 504 (massenspektroskop.). Fe₂C₁₈H₂₀N₂O₆S ber.: C, 42.89; H, 4.00; Fe, 22.16; N, 5.56%; Mol.-Gew. 504.12). Mit Methylenchlorid wurde anschliessend der tiefgrüne Heptacarbonyl-Komplex IIb ausgewaschen; das Produkt wurde aus CH₂Cl₂/n-Hexan bei -78° umkristallisiert. Ausbeute 0.54 g (55%). (Gef.: C, 43.15; H, 3.83; Fe, 20.82; N, 5.24; Mol.-Gew. 545 (osmometr. in Benzol). Fe₂C₁₉H₂₀N₂O₇S ber.: C, 42.89; H, 3.79; Fe, 20.99; N, 5.26%; Mol.-Gew. 532.13).

(3) *Di Eisen-heptacarbonyl-(benzo[c]cinnolin) (IIc)*

Eine Aufschlammung von 1.1 g (3 mMol) Fe₂(CO)₉ in 100 ml n-Hexan wurde nach Zugabe von 0.18 g (1 mMol) Benzo[c]cinnolin (c) 24 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Der während der Reaktion auskristallisierende Komplex IIc wurde abgetrennt, mit n-Hexan ausgewaschen und aus THF/n-Hexan umkristallisiert. Ausbeute 0.20 g (41%). (Gef.: C, 46.64; H, 1.88; Fe, 22.96; N, 5.89. Fe₂C₁₉H₁₈N₂O₇ ber.: C, 46.77; H, 1.65; Fe, 22.89; N, 5.74%).

Aus der Reaktionslösung konnten 0.11 g (24%) Di Eisen-hexacarbonyl-(benzo[c]cinnolin) (IIIc) [4] erhalten werden.

(4) *Di Eisen-heptacarbonyl-phthalazin (IId) [16]*

In Analogie zu der unter (3) beschriebenen Vorschrift wurde IId dargestellt. Rotbraune Kristalle, Ausbeute 0.42 g (96%).

(5) *Di Eisen-heptacarbonyl-pyridazin (IIe)*

Diese Verbindung wurde ebenfalls in Analogie zu der unter (3) beschriebenen Vorschrift dargestellt.

Rotviolette Kristalle, Ausbeute 0.26 g (67%). (Gef.: C, 34.35; H, 1.15; Fe, 29.00; N, 7.36; Mol.-Gew. 388 (massenspektroskop.): Fe₂C₁₁H₄N₂O₇ ber.: C, 34.06; H, 1.04; Fe, 28.80; N, 7.22%; Mol.-Gew. 387.86).

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Förderung unserer Untersuchungen, Herrn Dr. H. Kisch, Mülheim/Ruhr, für anregende Diskussionen.

Literatur

- 1 M. Herberhold und W. Golla, Chem. Ber., 107 (1974), im Druck.
- 2 M. Herberhold, W. Golla und K. Leonhard, Chem. Ber., 107 (1974), im Druck.
- 3 M. Herberhold, K. Leonhard und C.G. Kreiter, Chem. Ber., 107 (1974), im Druck.
- 4 R.P. Bennett, Inorg. Chem., 9 (1970) 2184.
- 5 R.J. Doedens, Inorg. Chem., 9 (1970) 429.
- 6 R.G. Little und R.J. Doedens, Inorg. Chem., 11 (1972) 1392.
- 7 M. Herberhold und W. Golla, J. Organometal. Chem., 26 (1971) C27.
- 8 W. Golla, Dissertation TU München, 1972.
- 9 H. Kisch, J. Organometal. Chem., 30 (1971) C25.
- 10 H. Kisch, J. Organometal. Chem., 38 (1972) C19.

- 11 C. Krüger, *Chem. Ber.*, 106 (1973) 3230.
- 12 A.N. Nesmeyanov, L.V. Rybin, M.I. Rybinskaya, A.V. Arutyunyan, N.T. Gubenko und P.V. Petrovskii, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1971) 1574; *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, 20 (1971) 1478.
- 13 L.V. Rybin, A.V. Arutyunyan, P.V. Petrovskii und M.I. Rybinskaya, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.*, (1972) 190; *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, 21 (1972) 184.
- 14 L.G. Kuz'mina, N.G. Bokii, Yu.T. Struchkov, A.V. Arutyunyan, L.V. Rybin und M.I. Rybinskaya, *Zh. Strukt. Khim.*, 12 (1971) 875; *J. Struct. Chem. (USSR)*, 12 (1971) 801.
- 15 H.A. Patel, A.J. Carty, M. Mathew und G.J. Palenik, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1972) 810.
- 16 H. Alper, *J. Organometal. Chem.*, 50 (1973) 209.
- 17 H. tom Dieck, I.W. Renk und H.-P. Brem, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 379 (1970) 169.
- 18 H. Kisch, Mülheim/Ruhr, persönliche Mitteilung (1974).
- 19 O. Diels, J.H. Blom und W. Koll, *Liebigs Ann. Chem.*, 443 (1925) 242.
- 20 S.G. Cohen, R. Zand und C. Steel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 2895.
- 21 Vgl. P.G. Gassman und K.T. Mansfield, *Organic Syntheses*, 49 (1969) 1.
- 22 R.M. Kellogg und S. Wassenaar, *Tetrahedron Letters*, (1970) 1987.
- 23 D.H.R. Barton, E.H. Smith und B.J. Willis, *Chem. Commun.*, (1970) 1226.