

## Preliminary communication

---

### KOORDINATION VON 1,4-DIAZA-1,3-DIENEN (DAD) AN CARBONYLDI-EISEN FRAGMENTE

#### II\*. EIN EINHEITLICHES BILD ÜBER DIE ENTSTEHUNG VON (DAD)Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub> UND (DAD)Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>7</sub> DURCH <sup>13</sup>CO MARKIERUNGS-VERSUCH

HANS-WERNER FRÜHAUF\* und JOACHIM BREUER

*FB 6, Organische Chemie, der Universität (Gesamthochschule) D-4100 Duisburg  
 (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 10. September 1984)

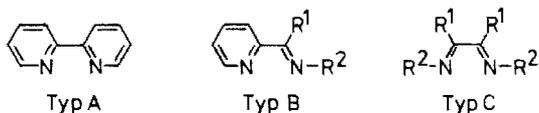
#### Summary

The binuclear hexacarbonyldiiron complexes **3** of 1,4-diaza-1,3-dienes (DAD) of types B (2-pyridineimines) and C (diazabutadienes,  $\alpha$ -diimines), (DAD)Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>, with their unsymmetrically bridging 6e coordination mode of the DAD-system ( $\sigma^2$ -N,  $\mu^2$ -N',  $\eta^2$ -C=N), are apparently formed via a CO-bridged intermediate which structurally resembles the binuclear complexes **2**, (DAD)Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>7</sub>, of DAD-type A (e.g. 2,2'-bipyridyl or 1,10-phenanthroline). This is concluded from the observation that the formation of **3** from <sup>13</sup>CO-enriched (DAD)Fe(CO)<sub>3</sub>, and Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub> with <sup>13</sup>CO in natural abundance, yields a product in which the <sup>13</sup>CO label is distributed equally between both Fe(CO)<sub>3</sub> units, while in compounds **3** no CO exchange across the Fe—Fe bond is found. This substantiates our previous opinion that, regardless of the DAD-type involved, the formation of DAD-diiron complexes follows the same scheme, and that the differences in composition and structure between compounds **2** and **3** are only due to the fact that the final transformation of **2** into a structure as in **3** (i.e. with bipyridyl, or phenanthroline, acting as a six-electron donor) would require the extra aromatization energy of one pyridine ring.

---

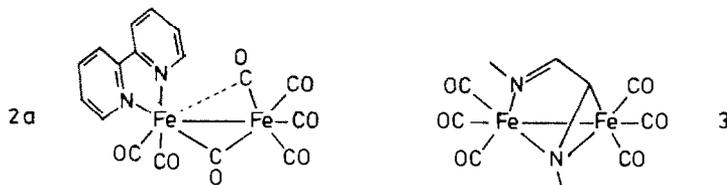
Je nach der Art des Gesamtmoleküls, in welches die N=C—C=N Partialstruktur eingebettet ist, unterscheiden wir die gezeigten drei Typen von 1,4-Diaza-1,3-dienen (DAD).

\* Teil I: siehe Lit. 1.



Diese Unterteilung ist zweckmässig, da sich die drei DAD-Typen durch ihre unterschiedlichen  $\pi$ -Systeme bezüglich ihrer Donor-Akzeptor Eigenschaften bei der Koordination an ein Übergangsmetall sehr deutlich unterscheiden [2]. Ist eine C=N-Einheit Bestandteil eines aromatischen  $6\pi$ -Systems, so finden daran weder C—C-Verknüpfungsreaktionen statt [3], noch werden Koordinationsweisen gefunden, die eine Aufgabe der aromatischen  $6\pi$ -Stabilisierung erfordern würden. Dieser letzte Aspekt ist wesentlicher Bestandteil der vorliegenden Veröffentlichung.

Vor 10 Jahren stellten Cotton und Troup [4] mit der Röntgenstrukturanalyse von **2a**,  $(2,2'$ -Bipyridyl) $\text{Fe}_2(\text{CO})_7$ , den ersten zweikernigen DAD-eisenkomplex vor, den sie ausdrücklich als unmittelbares Substitutionsprodukt von  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  („... in contradistinction of being the result of a disproportionation or other scission process“) bezeichneten. Später [5] beschrieben wir die ersten Vertreter des Verbindungstyps **3**, in welchem das DAD-System als  $6e$ -Donor fungiert, indem über die beiden Stickstoff-n-Elektronenpaare hinaus die  $\pi$ -Elektronen einer C=N-Einheit zur Koordination an ein Carbonyldi-eisen Fragment benutzt werden.



Für die Verbindungen **3** war gesichert, dass sie aus den einkernigen Vorstufen **1**,  $(\text{DAD})\text{Fe}(\text{CO})_3$ , entstehen. Wir konnten dann zeigen [1], dass tatsächlich auch die Verbindungen **2** ganz analog zu **3** über die für den DAD-Typ A bis dahin unbekanntem Verbindungen **1** [2] aus einkernigen Bruchstücken aufgebaut werden. Hier stellen wir nun spektroskopische Befunde vor, die die naheliegende Vermutung stützen, dass der erste Schritt bei der Bildung von **2** und **3** identisch ist, bzw. dass **3** über eine **2** entsprechende Struktur als Zwischenstufe mit endlicher Lebensdauer gebildet wird.

### Ergebnisse und Diskussion

Im Zusammenhang mit mechanistischen Untersuchungen der photochemischen, intramolekularen Umlagerung von phosphitsubstituierten Verbindungen des Strukturtyps **3** [6] versuchten wir, an einer  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Einheit eine selektive  $^{13}\text{C}$ -Markierung einzuführen. Von den Verbindungen **3** war aus DNMR-Untersuchungen bekannt [7], dass sie mit unterschiedlichen Aktivierungsenergien an jeder der beiden  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Einheiten einen lokalen CO-Platzwechsel zeigen. Bis zur Stabilitätsgrenze, je nach DAD-Typ bei ca.  $70$ – $90^\circ\text{C}$ , ist aber kein Hinweis auf einen CO-Austausch über die Fe—Fe-Bindung hinweg zu erkennen. Es lag daher nahe, die leichte Photosubstituierbarkeit der Verbin-

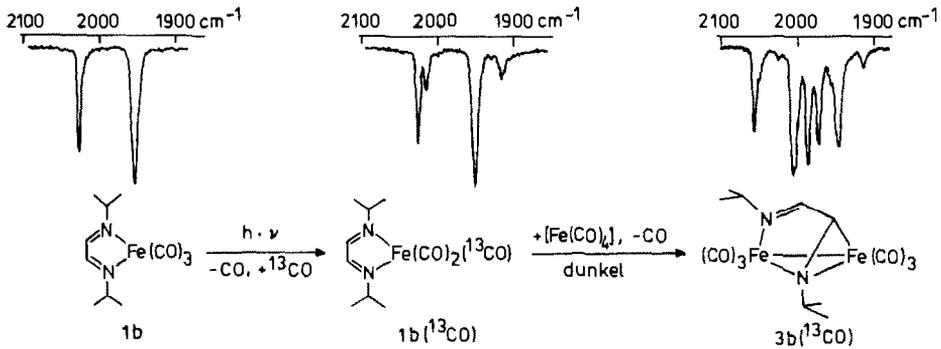


Fig. 1. Aufbau von (Glyoxal-bis-isopropylimin) $\text{Fe}_2(^{13}\text{CO})(\text{CO})_5$ ,  $3b(^{13}\text{CO})$ , aus einem  $^{13}\text{CO}$ -angereichertem Teilstück,  $1b(^{13}\text{CO})$ , und  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  mit natürlicher Isotopenverteilung; IR-Spektren ( $\nu(\text{CO})$ ) in *n*-Hexan.

dungen 1 [8] auszunutzen, um durch Belichtung in einer  $^{13}\text{CO}$ -Atmosphäre einen  $^{12}\text{CO}$ – $^{13}\text{CO}$ -Austausch zu erhalten, und dann die  $^{13}\text{CO}$  markierte Verbindung bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  zur Verbindung 3 umzusetzen (vgl. Fig. 1). Für diesen Versuch wurde als DAD Glyoxal-bis-isopropylimin gewählt, da hier bei bequemen NMR Messtemperaturen eine  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Einheit in der entsprechenden Verbindung 3b auf der NMR-Zeitskala noch keinen lokalen Austausch zeigt, während die andere sich bereits oberhalb der Koaleszenztemperatur fast im schnellen Austauschlimit befindet. Ein unterschiedlicher  $^{13}\text{CO}$ -Gehalt hätte sich somit durch unterschiedliche Signalgrößen sofort erkennen lassen. Figur 2 zeigt den Carbonylbereich der  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren von 3b, links mit natürlichem Isotopenverhältnis und rechts über die Reaktionsfolge in Fig. 1 mit  $^{13}\text{CO}$  angereichert, wobei die Aufnahmebedingungen bezüglich Messtemperatur, Pulsdauer und Relaxationsabstand identisch sind. Die angereicherte Verbindung wurde lediglich bei geringerer Konzentration kürzer akkumuliert, sodass sich nach der Normierung des Spektrums auf gleiche Signalintensität ein vergleichbares Signal-Rausch-Verhältnis ergab. Man erkennt jeweils die drei scharfen Signale der im langsamen Austausch befindlichen  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Einheit und das noch etwas verbreiterte der bereits schnell austauschenden. Die praktisch identischen Intensitätsverhältnisse zeigen eindeutig, dass die  $^{13}\text{CO}$ -Anreicherung völlig gleichmässig über beide  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Einheiten verteilt ist.

Da für die Verbindungen 3 unter thermischen Bedingungen ein CO-Austausch über die Fe–Fe-Bindung hinweg ausgeschlossen werden kann, muss die  $^{13}\text{CO}$ -

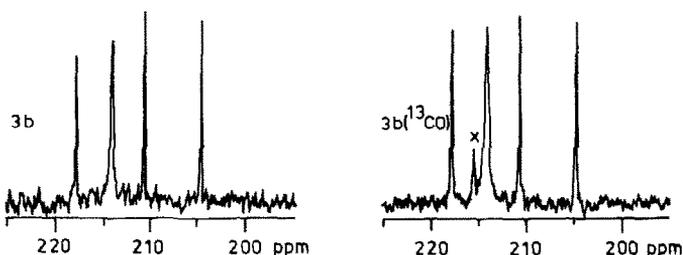


Fig. 2.  $^{13}\text{C}$ -NMR Teilspektren der Carbonyl-C-Atome in 3b und  $3b(^{13}\text{CO})$ , vgl. Text: X = Rest des prozentual sehr viel höher angereicherten  $1b(^{13}\text{CO})$ .



pisch am Zuwachs der ( $^{13}\text{CO}$ ) Satellitenbanden verfolgt. Nachdem längere Zeit keine Intensitätsänderung mehr zu beobachten war, wurde die Belichtung nach 1.5 h abgebrochen, die Lösung invers filtriert und eingedampft. Der kristalline rote Rückstand wurde im Vakuum getrocknet. Ausbeute an praktisch ausschliesslich mono- $^{13}\text{CO}$ -markiertem  $1\text{b}(^{13}\text{CO})$ : 920 mg (93%).

IR (n-Hexan;  $\nu(\text{CO})$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2027(s), 2016(m), 2002(vw), 1950(vs), 1929(vw), 1915(w).

*Darstellung von* ( $\sigma^2\text{-N}, \mu^2\text{-N}', \eta^2\text{-C=N-Glyoxal-bis-isopropylimin}$ ) $\text{Fe}_2(^{13}\text{CO})\text{-}(\text{CO})_5$ ,  $3\text{b}(^{13}\text{CO})$ . Eine Lösung von 240 mg (0.86 mmol)  $1\text{b}(^{13}\text{CO})$  in 20 ml Benzol wurde mit 400 mg (1.01 mmol)  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  in einem schwach evakuierten, lichtgeschützten Kolben bei Raumtemperatur 24 h gerührt. Dann wurde für 1 min Luft durch die Lösung gesaugt, um restliches  $1\text{b}$  oxidativ zu zerstören, invers filtriert, auf ca. 6 ml eingengt und weiterhin unter Lichtausschluss an einer Kieselgelsäule ( $1.5 \times 24$  cm, entgastes Kieselgel 60, 0.063–0.2 mm, E, Merck, Darmstadt) mit Benzol als Laufmittel chromatographiert. Das Eluat wurde eingedampft, der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute an  $3\text{b}(^{13}\text{CO})$ : 330 mg (92%).

IR (n-Hexan;  $\nu(\text{CO})$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2057(s)(sh 2050), 2025(w), 2005(s)(sh 2002), 1986(s), 1972(s), 1946(s)(sh 1955, 1935), 1913(w).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 253 K):  $\delta$  (DAD) 173.63, 66.94, 63.73, 58.91, 27.12, 26.86, 22.97, 22.18;  $\delta$  (CO) 217.83, 214.18, 210.77, 204.80 (restliches  $1\text{b}(^{13}\text{CO})$ )  $\delta$  215.50 ppm).

**Danksagung.** Diese Arbeit wurde dankenswerterweise vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Der Studienstiftung des Deutschen Volkes danken wir für ein Stipendium (an J.B.).

## Literatur

- 1 H.-W. Frühauf, *J. Chem. Research (M)*, (1983) 2023.
- 2 H.-W. Frühauf, *J. Chem. Research (M)*, (1983) 2035 und dort zit. Lit.
- 3 H.-W. Frühauf, F. Seils, M.J. Romao und R.J. Goddard, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 1014; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 992; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 1435.
- 4 F.A. Cotton und J.M. Troup, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 1233 und 3438.
- 5 H.-W. Frühauf, A. Landers, R. Goddard und C. Krüger, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 56; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 64.
- 6 H.-W. Frühauf, D. Meyer und J. Breuer, Veröffentlichung in Vorbereitung; XXIII Intern. Conf. on Coordin. Chem., Boulder, Col., 1984, Abstr. 24-1.
- 7 L.H. Staal, J. Keijsper, L.H. Polm und K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.*, 204 (1981) 101.
- 8 H.-W. Frühauf und G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 1070.
- 9 R. Hoffmann, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 725.