

KOORDINATION VON 1,4-DIAZA-1,3-DIENEN (DAD) AN CARBONYLDIEISEN FRAGMENTE

IV *. DARSTELLUNG VON (DAD)(TRIALKYLPHOSPHIT-Fe(1))- PENTACARBONYLDIEISEN UND MECHANISMUS DER INTRAMOLEKULAREN PHOTOCHEMISCHEN UMLAGERUNG UNTER SCHEINBARER WANDERUNG DES PHOSPHITLIGANDEN VON Fe(1) NACH Fe(2) **

HANS-WERNER FRÜHAUF*, DIETER MEYER und JOACHIM BREUER

*FB 6 - Fachgebiet Organische Chemie der Universität -GH- Duisburg, Lotharstrasse 1, D-4100 Duisburg 1
(Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 7. Juni 1985)

Summary

The binuclear complexes $(dad)Fe_2(CO)_6$ (**1**), in which diazadiene ligands bridge the Fe–Fe axis in an unsymmetrical 6e coordination mode, are found to be unreactive with respect to photochemical CO ligand substitution. Thermally, one CO at Fe(1), the iron atom connected to both dad-N atoms, can be substituted for trialkyl phosphites. Subsequently, with excess phosphite, another CO at Fe(2) may be substituted. On irradiation, the mono-phosphite complexes $(dad)Fe_2(CO)_5-[P(OMe)_3-Fe(1)]$ (**2**) and $(dad)Fe_2(CO)_5-[P(O-i-Pr)_3-Fe(1)]$ (**5**) of diazabutadienes undergo an intramolecular, photochemically reversible rearrangement to give isomeric complexes $(dad)Fe_2(CO)_5-[P(OMe)_3-Fe(2)]$ (**4**) and $(dad)Fe_2(CO)_5-[P(O-i-Pr)_3-Fe(2)]$ (**6**) in which, seemingly, the phosphite from Fe(1) has exchanged place with a CO ligand at Fe(2). The photostationary equilibrium composition lies far on the side of **4** and **6** and is governed by steric factors, i.e., predominantly by the bulkyness of the phosphite ligand. The rearrangement consists of a valence isomerization of the $(dad)Fe_2$ frame via a postulated intermediate X in which the dad is symmetrized with respect to the Fe–Fe axis. Out of three different conceivable modes by which the dad from X may change to the unsymmetrical coordination in the rearranged products, the employment of unsymmetrically substituted diazabutadienes shows two of the three rearrangement modes to be operative. The chosen pathway apparently depends on the electronic properties of the respective dad ligand. The rearrangement shows that electronic excitation energy remains localized in the dad

* III. Mitteilung siehe Lit. 11.

** Teilweise vorgetragen auf der XXIII Intern. Conf. on Coordin. Chem., Boulder, Col., 1984, Abstr. 24-1 und der Chemedozententagung 1984, Konstanz, Abstr. B 12.

ligand, i.e., Fe-Fe or Fe-CO antibonding states are not populated. Thus the missing photoreactivity in complexes **1** can be rationalized.

Zusammenfassung

Die Zweikernkomplexe $(dad)Fe_2(CO)_6$ (**1**), in denen das Diazadien die Fe-Fe-Achse als $6e$ -Ligand unsymmetrisch überbrückt, sind photochemisch gegenüber CO-Ligandsubstitution inert. Mit Trialkylphosphiten kann in thermischer Reaktion zunächst an dem mit beiden *dad*-N-Atomen verbundenen Fe(1) und danach auch an Fe(2) je ein CO verdrängt werden. Die Belichtung der Monophosphit-Komplexe $(dad)Fe_2(CO)_5[P(OMe)_3-Fe(1)]$ (**2**) und $(dad)Fe_2(CO)_5[P(O-i-Pr)_3-Fe(1)]$ (**5**) Diazabutadienen ergibt in einer intramolekularen, photochemisch reversiblen Umlagerungsreaktion die dazu isomeren Komplexe $(dad)Fe_2(CO)_5[P(OMe)_3-Fe(2)]$ (**4**) und $(dad)Fe_2(CO)_5[P(O-i-Pr)_3-Fe(2)]$ (**6**), in denen der Phosphit-Ligand an Fe(1) scheinbar mit einem CO-Liganden an Fe(2) den Platz getauscht hat. Die Gleichgewichtszusammensetzung im photostationären Zustand liegt weit auf der Seite von **4**, bzw. **6**, und wird von sterischen Faktoren, insbesondere dem Raumbedarf des Phosphit-Liganden bestimmt. Die Umlagerung besteht in einer Valenzisomerisierung des $(dad)Fe_2$ -Gerüsts über ein postuliertes Intermediat X, in dem der *dad*-Ligand bezüglich der Fe-Fe-Achse symmetrisch angeordnet ist. Von drei denkbaren Alternativen, nach denen das Diazadien aus X in die unsymmetrische Koordinationsweise zurückklappen kann, lassen sich zwei durch die Verwendung von unsymmetrisch substituierten Diazabutadienen nachweisen. Die Wahl des Umlagerungsmodus wird offenbar von den elektronischen Eigenschaften des *dad*-Liganden bestimmt. Die Umlagerungsreaktion zeigt, dass die elektronische Anregungsenergie im *dad*-Liganden lokalisiert bleibt, dass also Fe-Fe, bzw. Fe-CO antibindende Zustände nicht besetzt werden. Damit wird auch die fehlende Photoreaktivität der Verbindungen **1** verständlich.

Einleitung

Die unsymmetrische $6e$ -Koordinationsweise in Zweikernkomplexen von 1,4-Di-aza-1,3-dienen (*dad*), in welcher ausser den Stickstoff-*n*-Elektronenpaaren die π -Elektronen einer der beiden C=N-Einheiten zur Koordination benutzt werden, wurde von uns zuerst am Beispiel der Eisenkomplexe **1** beschrieben [1] und dann auch mit anderen Metallen in homo- und heterodinuclearen Komplexen gefunden [2].

Eine der häufigsten photochemischen Reaktionen von Übergangsmetall-Carbonylkomplexen ist die Entkoordinierung von CO, daneben tritt bei mehrkernigen Verbindungen die Spaltung von Metall-Metall-Bindungen. Photochemische CO-Substitutionsreaktionen mit Olefinen, bzw. 1,3-Dienen verlaufen bei den einkernigen Komplexen $(dad)Fe(CO)_3$ mit hoher Effizienz [3]. Unsere Versuche, auf entsprechende Weise organische π -Liganden in die Verbindungen **1** einzuführen, blieben jedoch erfolglos. Die Zweikernkomplexe erwiesen sich, unabhängig von der Art des *dad*-Liganden, als photochemisch vollkommen inert. Mit *n*-Donatoren reagieren sie dagegen unter thermischen Bedingungen. Zugesezte Diazadiene führen so für bestimmte *dad*-Kombinationen unter Spaltung der Fe-Fe-Bindung zur Bildung zweier $(dad)Fe(CO)_3$, während mit Trialkylphosphiten ein oder zwei CO-

TABELLE 1

LAGE DER CO-VALENZSCHWINGUNGSBANDEN ($\nu(\text{CO})$ in cm^{-1}) IN DEN IR-SPEKTREN VON VERBINDUNGEN **1**, **2** UND **3** IN *n*-HEXAN

$(\text{dad})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$	1a	1b	1c	1d ^a	1e ^b
	2057	2055	2057	2054	2056
	2006	2005	2006	2004	2006
	1991	1983	1986	1983	1985
	1975	1970	1972	1969	1972
	1949	1946	1946	1943	1946
	1943				
$(\text{dad})\text{Fe}_2(\text{CO})_5[\text{P}(\text{OMe})_3\text{-Fe}^1]$	2a	2b	2c	2d ^a	2e ^b
	2025	2023	2024	2021	2024
	1978	1971	1975	1972	1974
	1955	1950	1952	1948	1952
	1928	1932	1931	1936	1932
				1928	
$(\text{dad})\text{Fe}_2(\text{CO})_4[\text{P}(\text{OMe})_3\text{-Fe}^1, \text{Fe}^2]$	3a	3b ^a	3c		
	1992	1992	1992		
	1939	1937	1936		
	1928	1929	1928		
	1891	1887	1887		

^a Es entsteht nur das Isomer mit der Methylgruppe am sp^2 -hybridisierten Imin-C-Atom (C(11)).^b Isomerengemisch ca. 3/1; Hauptisomer mit der Isopropylgruppe am sp^2 -Stickstoff (siehe Text).^c Isomerengemisch ca. 5/1; Hauptisomer mit der Isopropylgruppe am sp^2 -Stickstoff (siehe Text).^d Dargestellt über **4b**; vgl. Lit. 5.

CO-Liganden (π -Akzeptor) gegen Phosphit (*n*-Donor) die Rückbindung vom Metall in die C-O-antibindenden Akzeptororbitale der verbleibenden CO-Liganden zunimmt. Es fällt auf, dass das Bandenmuster sehr charakteristisch für den jeweiligen Verbindungstyp ist, von der Art des Diazadien-Liganden aber wenig beeinflusst wird.

Die Konstitution der Verbindungen **2** und **3**, d.h., die Frage an welchem der beiden Eisenatome die CO-Substitution jeweils stattgefunden hat, ist aus den IR-Spektren nicht zu klären. Eine eindeutige Antwort geben jedoch die in den ¹H-NMR-Spektren erkennbaren Kopplungen (vgl. Tab. 2). Die Signale der beiden an die Imin-C-Atome C(11), bzw. C(21) (vgl. Fig. 1) gebundenen Protonen in **2b** und **c**

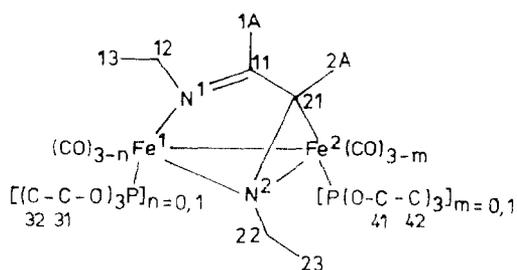
Fig. 1. Kennzeichnungsschema für die Atome in den Verbindungen **1-6**. H-Atome tragen die Nummer der mit ihnen verbundenen C-Atome.

TABELLE 2

¹H-NMR DATEN FÜR MONO- (**2**, **4**), BZW. BIS-TRIMETHYLPHOSPHIT (**3**) SUBSTITUIERTE KOMPLEXE MIT SYMMETRISCH SUBSTITUIERTEN DIAZADIENEN (**b**, **c**) (Numerierung der Atome entsprechend Fig. 1. Chemische Verschiebungen (δ) und *J*-Werte in ppm, bzw. Hz)

Verb.	2b	2c	4b	4c	3b	3c
Lsgm.	(CD ₃) ₂ CO	CDCl ₃	(CD ₃) ₂ CO	CDCl ₃	CDCl ₃	(CD ₃) ₂ CO
H(11)	7.86(dd, 1H)	7.54(d, 1H)	7.90(dd, 1H)	7.48(s ^a , 1H)	7.74(ddd, 1H)	7.67(m ^b , 1H)
H(21)	3.65(d, 1H)	3.42(s ^a , 1H)	3.31(dd, 1H)	3.01(dd, 1H)	3.51(ddd, 1H)	3.20(dd, 1H)
H(12)	–	3.18(sept ^a , 1H)	–	3.43(sept ^a , 1H)	–	3.17(m ^a , 1H)
H(22)	–	^c	–	^c	–	^c
H(13)	1.17(s, 9H)	0.90(d, 3H)	1.20(s, 9H)	0.99(d, 3H)	1.16(s, 9H)	0.91(d, 3H)
		1.18(d, 3H)		1.20(d, 3H)		1.20(d, 3H)
H(23)	1.55(s, 9H)	1.55(d, 3H)	1.51(s, 9H)	1.51(d, 3H)	1.54(s, 9H)	1.54(d, 3H)
		1.58(d, 3H)		1.63(d, 3H)		1.62(d, 3H)
H(31)	3.87(d, 9H)	3.76(d, 9H)	–	–	3.82(d, 9H)	3.79(d, 9H)
H(41)	–	–	3.65(d, 9H)	3.61(d, 9H)	3.61(d, 9H)	3.57(d, 9H)
<i>J</i> (11, 21)	1.9	0.9	1.9	1.5	1.9	1.4
<i>J</i> (12, 13)	–	6.6	–	6.6	–	6.6
<i>J</i> (22, 23)	–	6.4	–	6.3	–	6.5
<i>J</i> (P(1), 11)	5.2	5.2	–	–	5.1	5.2
<i>J</i> (P(1), 21)	^d	^d	–	–	0.9	^d
<i>J</i> (P(2), 21)	–	–	15.7	15.4	15.4	16.9
<i>J</i> (P(2), 11)	–	–	1.0	^d	0.9	^d
<i>J</i> (P(1), 31)	10.6	10.8	–	–	10.5	10.6
<i>J</i> (P(2), 41)	–	–	11.1	11.4	11.0	11.2

^a Die Signale sind durch nicht aufgelöste Kopplungen verbreitert. ^b Die beiden durch *J*(P(1), 11) verursachten Äste zeigen jeweils eine pseudo-Quintett-Struktur durch Kopplungen zu H(21), H(12) und P(2). ^c Die Signale sind ganz oder teilweise von anderen überlagert. ^d Die Kopplung ist nicht aufgelöst, bzw. ^c trifft zu.

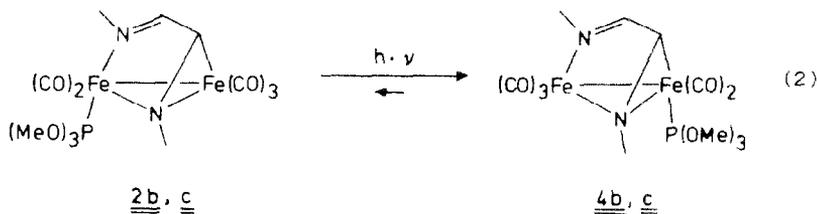
zeigen deutlich verschiedene Phosphor-Kopplungen: *J*(P, H(11)) beträgt rund 5 Hz, während *J*(P, H(21)) höchstens 1 Hz erreicht. Entsprechende Kopplungen finden sich in **3b** und **c**; zusätzlich zeigen die bis-Phosphit-Komplexe aber eine *J*(P, H(21))-Kopplung von 15 bis 16 Hz. Das ¹H³¹P-NMR-Spektrum von **3c** zeigt zwei chemisch nicht äquivalente, miteinander koppelnde P-Atome (vgl. Exp. Teil); das Signal bei höherer Feldstärke ist bei Raumtemperatur stark austauschverbreitert [6]. In **3a** ist dieses Signal bei Raumtemperatur koaleszenzbedingt nicht zu sehen. Daraus lässt sich eindeutig schliessen, dass der erste Phosphit-Ligand in **2** an Fe(1) [7] und der zusätzliche in **3** an das andere Eisenatom, Fe(2), gebunden ist.

Belichtung von **2b** mit organischen π -Liganden

Das besonders leicht rein darstellbare **2b** [5] wurde in Benzol mit einem mehrfachen Überschuss an Acrylsäuremethylester (ASM) als bewährtem organischen π -Liganden belichtet, um festzustellen, ob die gegenüber **1** durch den zusätzlichen Donorliganden veränderten elektronischen Verhältnisse im Komplex eine photochemische Substitution von CO ermöglichen. Die Reaktion wurde IR-spektroskopisch verfolgt. Die im Bereich der CO-Valenzschwingungsbanden beobachtbaren Veränderungen liessen auf eine sehr effiziente Reaktion schliessen. Eine CO-Entwicklung war nicht zu erkennen. Das nach beendeter Reaktion durch Umkristallisation aus n-Hexan gereinigte Produkt **4b** erwies sich nach Elementaranalyse und ¹H-NMR-Spektrum

als Isomeres von **2b**. Die Bildung eines CO-Substitutionsprodukts von **2b** unter Einbau von ASM liess sich nicht erkennen. Auch bei Belichtung von **2b** in Gegenwart von überschüssigem 2-Butin, Isopren, oder 2,3-Dimethylbutadien waren neben **4b** keine Substitutionsprodukte nachweisbar. Erwartungsgemäss verlief die Umwandlung von **2b** in **4b** dann auch ohne zugesetzte π -Liganden auf völlig gleiche Weise.

Die IR-spektroskopische Verfolgung der Belichtung von **2c** in Benzol oder n-Hexan liess die gleichen Änderungen im Bereich der CO-Valenzschwingungsbanden wie bei **2b** erkennen und auch $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch zeigte die isolierte Verbindung **4c** die selben Charakteristika wie **4b** (vgl. Tab. 2), d.h. in **4b** und **c** sind die Resonanzen der Wasserstoffkerne H(21) am sp^3 -hybridisierten Imin-C-Atom gegenüber **2** um 0.3 bis 0.4 ppm nach tiefem Feld verschoben und zeigen eine Phosphorkopplung von mehr als 15 Hz. Ferner ist die Phosphorkopplung von H(11) am sp^2 -hybridisierten Imin-C-Atom zurückgegangen und nur bei **4b** überhaupt noch aufgelöst. Daraus war zu schliessen, dass der in **2** an Fe(1) gebundene Phosphitligand in **4** an Fe(2) gebunden ist (Gl. 2).



IR: $\nu(\text{CO})$ in n-Hexan (cm^{-1}): **2b**: 2023, 1971, 1950, 1932; **2c**: 2024, 1975, 1952, 1931; **4b**: 2036, 1970, 1962, 1904; **4c**: 2037, 1973, 1962, 1905.

Zusätzlich bestätigt wird diese Strukturzuordnung dadurch, dass die thermische Reaktion von **2c** und **4c** mit überschüssigem Phosphit zu dem identischen bis-Phosphitkomplex **3c** führt. Ferner reagiert **4b** im Gegensatz zu **2b** [5] glatt mit überschüssigem Phosphit zu **3b**, dessen spektroskopische Eigenschaften (vgl. Tab. 1 und 2) völlig denen von **3c** entsprechen.

Mechanismus der Umlagerung

Zwei grundlegend verschiedene Alternativen für die Umwandlung von **2** in **4** waren in Betracht zu ziehen.

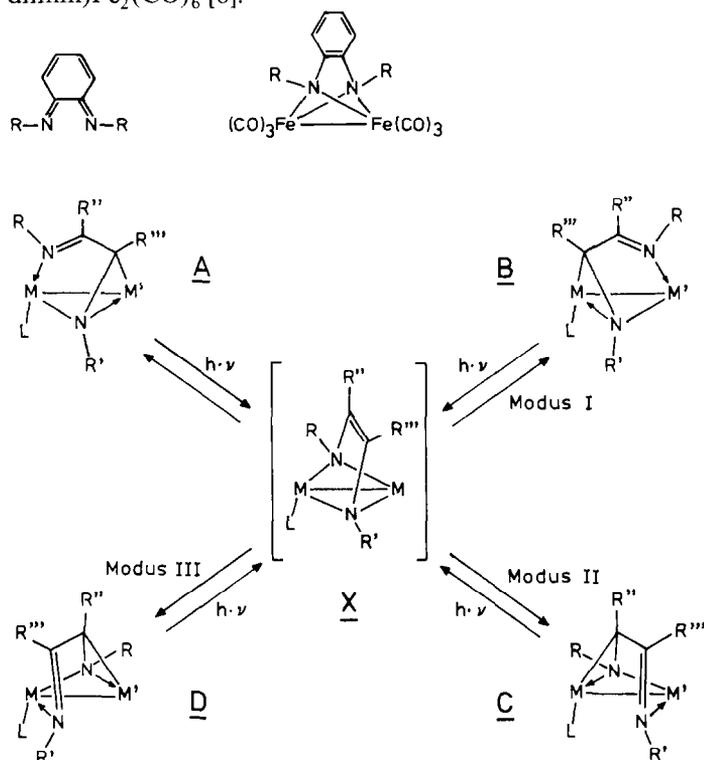
Erstens, eine Dissoziation des P-Liganden, worauf in der entstandenen koordinativ ungesättigten Spezies eine Verschiebung eines CO-Liganden von Fe(2) über eine verbrückende Position nach Fe(1), und schliesslich die Rekoordination eines Phosphits an Fe(2) folgen würde. Diese Möglichkeit wurde als wenig wahrscheinlich angesehen, da, wie schon erwähnt, in Gegenwart der verschiedenen π -Liganden keinerlei konkurrierende Substitutionsprodukte nachgewiesen werden konnten. Bei der Belichtung von **2c** zeigte sich ferner, dass die Reaktion nicht völlig in Richtung auf **4c** abließ, sondern nach rund 90% Umsatz zum Stillstand kam. Auch im rohen, nicht umkristallisierten **4b** waren selbst nach extrem langen Belichtungszeiten konstant ca. 7% **2b** vorhanden. Die Belichtung von reinem **4c** zeigte schliesslich, dass die Reaktion zu einem echten photostationären Gleichgewicht führt, denn auch aus dieser Richtung stellte sich sehr schnell die 9/1 Zusammensetzung ein. Auch die photochemische Stabilität des Systems nach Erreichen der Gleichgewichtszusam-

mensetzung, d.h. das Ausbleiben von Zersetzungserscheinungen bei fortgesetzter Belichtung, sprach gegen die Beteiligung eines dissoziativen Prozesses.

Bei der zweiten Alternative, einer (reversiblen) intramolekularen Umlagerung, musste man davon ausgehen, dass die bestehende Fe–P-Bindung im Verlauf der Reaktion niemals gelöst wird. Die Umwandlung von **2** in **4**, oder umgekehrt, bedeutet formal den wechselseitigen Austausch eines CO- und Phosphit-Liganden zwischen den beiden miteinander verbundenen Metallatomen. Für CO-Liganden ist der Wechsel von einer M–M'-terminalen Position zur anderen über eine verbrückende Stellung hinweg auch ein geläufiger und vielfach dokumentierter Vorgang. Einem Phosphit-Liganden steht dieser Weg aber nicht offen.

Demnach war anzunehmen, dass die beobachtete photochemische Umlagerung zwischen den Verbindungen **2** und **4** auf einer Valenzisomerisierung der unsymmetrisch über der Fe–Fe-Achse liegenden *dad*-Einheit beruht. Da die Reaktion von beiden Seiten zu dem selben photostationären Zustand, also einem dynamischen Gleichgewicht zwischen **2** und **4** führt, muss es ein gemeinsames Intermediat geben. Ein solches Intermediat müsste plausiblerweise einen bezüglich der Fe–Fe-Achse symmetrisierten *dad*-Liganden besitzen. Diese Symmetrisierung des *dad*-Liganden muss nicht schon im elektronisch angeregten Zustand erreicht sein, sondern könnte sich bei der Relaxation zu einem energiereichen elektronischen Grundzustand X ausbilden, von welchem aus die umgelagerten Endprodukte über eine kleine Aktivierungsschwelle erreicht werden.

Reale Beispiele für die mögliche Struktur einer solchen reaktiven Zwischenstufe X (vgl. Schema 1) finden sich in der Literatur in den Komplexen des Typs (*o*-Chinondiimin)Fe₂(CO)₆ [8].



SCHEMA 1

Im Gegensatz zu den hier betrachteten Diazadienen ist bei den *o*-Chinondiimininen die bezüglich der Fe–Fe-Achse symmetrische Anordnung des *dad*-Systems durch die besonderen Randbedingungen, d.h. den Energiegewinn beim Übergang vom *o*-chinoiden zum benzoiden System begünstigt. Die Zwischenstufe X kann nun, wie in Schema 1 gezeigt, auf verschiedene Weisen in die energieärmeren Strukturen mit unsymmetrisch koordinierten Diazadien umklappen.

Stereochemische Analyse der möglichen dad-Umlagerungsmodi

Die in Schema 1 gezeigten Strukturen **A–D** besitzen allein aufgrund der unsymmetrischen *dad*-Koordination nur C_1 -Symmetrie, also auch dann, wenn wie in **1a** oder **1b** ($L = CO$, $R = R'$, $R'' = R'''$) die beiden Hälften des *dad*-Systems und der Fe–Fe-Achse jeweils für sich untereinander identisch sind. Der Übersichtlichkeit halber ist jeweils nur ein Enantiomer für **A–D** gezeigt, obwohl alle beschriebenen Verbindungen als Racemate vorliegen.

Wählt man willkürlich Struktur **A** als Ausgangssituation für die Umlagerung, so hat X neben der Rückreaktion zu **A** maximal drei weitere, als Modus I–III gekennzeichnete Alternativen in eine Struktur mit unsymmetrischer *dad*-Koordination überzugehen. Nach Modus I entsteht **B** aus **A** dadurch, dass die beiden *dad*-Hälften unter Beibehaltung ihrer ursprünglichen Koordinationsweise die Metallatome wechseln. Nach Modus II entsteht **C** aus **A** dadurch, dass beide C=N-Einheiten ihre Koordinationsweise wechseln, und nach Modus III entstünde **D** aus **A** dadurch, dass die beiden C=N-Einheiten sowohl ihre Koordinationsweise wie die Metallatome wechseln.

Das System $(dad)Fe_2(CO)_5L$ kann nun ganz allgemein für vier nach den Symmetrieeigenschaften des *dad*, bzw. der Fe–Fe-Achse unterscheidbare Fälle bezüglich der stereochemischen Konsequenzen der drei Umlagerungsmodi in Schema 1 analysiert werden. Daraus ergeben sich Möglichkeiten zum Nachweis der verschiedenen Umlagerungsmodi.

Fall 1: symmetrisches Diazadien (Typ **C** mit $R = R'$ und $R'' = R'''$); symmetrische Fe–Fe-Achse ($L = CO$); Beispiele: **1a**, **1b**.

Die Strukturen **A** und **C** sind identisch und enantiomer zu **B** und **D**, die ebenfalls miteinander identisch sind. Ausgehend von einem Racemat ist daher keiner der drei Umlagerungsmodi beobachtbar.

Fall 2: symmetrisches Diazadien wie in Fall 1; unsymmetrische Fe–Fe-Achse ($L \neq CO$); Beispiele: **2b**, **2c**, bzw. **4b**, **4c**.

Die Strukturen **A** und **D**, sowie **B** und **C** stellen konstitutionell verschiedene Enantiomerenpaare dar, d.h., **A** = ent-**D** und **B** = ent-**C**. Da **A** und **D** im Racemat gemeinsam vorliegen, ist eine Umlagerung nur beobachtbar, wenn sie nach Modus I und/oder II abläuft. Modus I und II sind nicht unterscheidbar.

Fall 3: unsymmetrisches Diazadien (Typ **B**, bzw. Typ **C** mit $R \neq R'$ und/oder $R'' \neq R'''$); symmetrische Fe–Fe-Achse ($L = CO$); Beispiele: **1a**, **1d**, **1e**, **1e'** (s.w.u.).

Die Strukturen **A** und **B**, sowie **C** und **D** stellen konstitutionell verschiedene Enantiomerenpaare dar, d.h., **A** = ent-**B** und **C** = ent-**D**. Eine Umlagerung wäre nur nach Modus II und/oder III beobachtbar, wobei die beiden Modi nicht unterscheidbar wären.

Fall 4: unsymmetrisches Diazadien wie in Fall 3; unsymmetrische Fe–Fe-Achse wie in Fall 2; Beispiele: **2a**, **2d**, **2e**, **2e'** (s.w.u.).

$(\pm)\mathbf{A}$, $(\pm)\mathbf{B}$, $(\pm)\mathbf{C}$ und $(\pm)\mathbf{D}$ sind vier konstitutionell verschiedene Racemate. Modus I, II und III wären grundsätzlich beobachtbar und ggf. unterscheidbar.

Nachweis der Umlagerungsmodi I und II

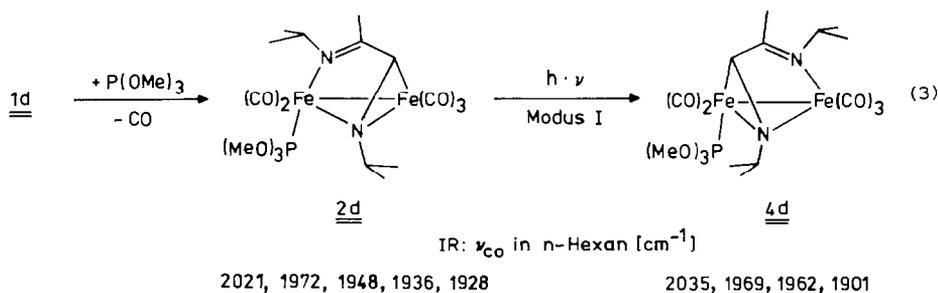
Wie die stereochemische Analyse des Falles 2 zeigte, ist mit den Symmetrieeigenschaften der Verbindungen **2b**, **c**, bzw. **4b**, **c** nicht unterscheidbar, ob die beobachtete Umlagerung entsprechend Modus I oder II abläuft. Die im Fall 2 enantiomeren Strukturen **B** und **C** wären aber dann zu unterscheiden, wenn die beiden Hälften des *dad*-Liganden verschieden wären, also im Fall 4.

Bei 2-Pyridinaldehyd-*n*-butylimin (**a**) als Vertreter des a priori unsymmetrischen *dad*-Typs **B** ist die Koordinationsweise der beiden verschiedenen *dad*-Hälften in den Zweikernkomplexen eindeutig festgelegt, da die Aromatizität des Pyridinrings nicht aufgegeben wird [9] und somit nur die Aldiminogruppe die verbrückende Position einnehmen kann. Einer Umlagerung von **2a** stünde somit auch nur der Modus I offen, bei welchem die Koordinationsweise der beiden *dad*-Hälften unverändert bleibt. Verbindung **2a** erwies sich jedoch als photostabil; eine Umlagerung findet nicht statt. Das Ausbleiben der Umlagerung war im Rahmen des postulierten Mechanismus nur so zu erklären, dass für **2a** bereits das Intermediat X nicht erreichbar ist, da in diesem ebenfalls das aromatische 6π -System des Pyridinrings aufgehoben wäre. Diese Interpretation wird durch das positive Ergebnis des Versuchs mit **2d** (s.u.) bestätigt.

In den Zweikernkomplexen von Diazadienen des Typs **C** können die *dad*-Hälften durch jeweils verschiedene Reste an den beiden Imin-C- und/oder -N-Atomen unterscheidbar gemacht werden.

Mit dem vom Methylglyoxal abgeleiteten Diazadien **d** bildet sich von den beiden möglichen Isomeren der Verbindung **1d** nur dasjenige, welches die Methylgruppe am sp^2 -hybridisierten Imin-C-Atom trägt, bzw. das H-Atom am sp^3 -hybridisierten Imin-C der verbrückenden C=N-Einheit. Dies geht unmittelbar aus der chemischen Verschiebung des Imin-H-Atoms (δ 3.62 ppm) im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von **1d** hervor. Diese ganz ausgeprägte Regioselektivität bei der Koordination wurde auch schon bei entsprechenden Zweikernkomplexen mit anderen Metallen gefunden [10]. Sie beruht wohl vor allem auf elektronischen Effekten, d.h. der energetischen Anhebung der Grenzorbitale der $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}$ -Einheit gegenüber der $\text{C}(\text{H})=\text{N}$ -Hälfte.

Durch thermische Substitution eines CO-Liganden an Fe(1) in **1d** durch Trimethylphosphit wurde das einheitliche Regioisomer **2d** dargestellt. Die durch die Methylgruppe an einem der beiden Imin-C-Atome bewirkte Regioselektivität für die Koordination des *dad* liess erwarten, dass eine mögliche Umlagerung von **2d** aufgrund der gleichen Argumente wie oben bei **2a** nach Modus I ablaufen sollte. Im Gegensatz zu **2a** spricht hier kein energetisches Hindernis gegen das Erreichen der Zwischenstufe X (Gl. 3).



Die IR-spektroskopische Kontrolle der Belichtung von **2d** liess unmittelbar

TABELLE 3

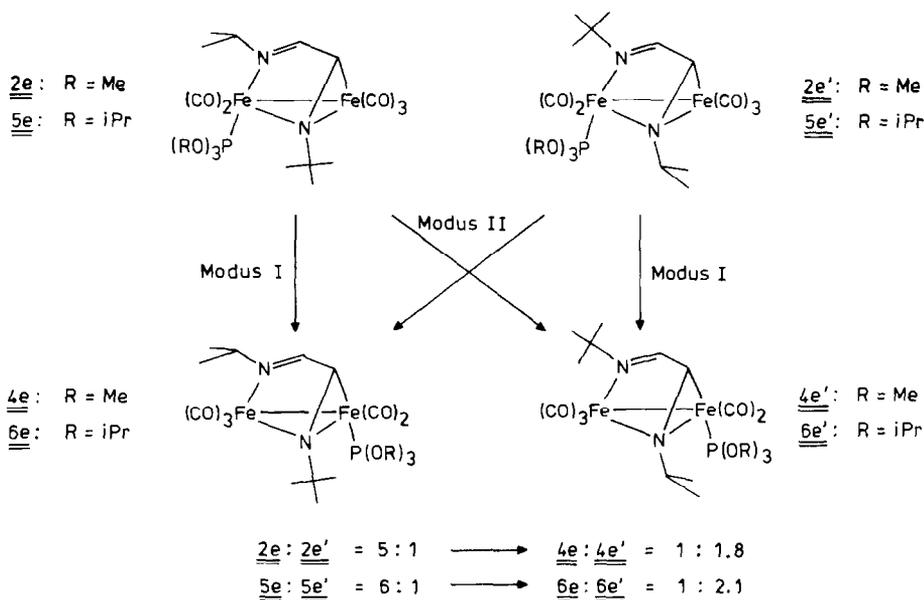
¹H-NMR DATEN DER KOMPLEXE **2**, (dad)Fe₂(CO)₅[P(OMe)₃-Fe(1)], UND **4**, (dad)Fe₂(CO)₅-[P(OMe)₃-Fe(2)] MIT UNSYMMETRISCH SUBSTITUIERTEN DIAZADIENEN (**d**, **e**) (Numerierung der Atome entsprechend Fig. 1, Chemische Verschiebungen (δ) und *J*-Werte in ppm, bzw. Hz)

Verb.	2d	4d	2e	2e'	4e'	4e
Lsgm.	(CD ₃) ₂ CO	CDCl ₃	CDCl ₃	CDCl ₃	CDCl ₃	CDCl ₃
H(11)	–	–	7.56(d ^a , 1H)	^b	7.53(s ^c , 1H)	^b
H(1A)	1.94(d, 3H)	1.75(s, 3H)	–	–	–	–
H(12)	^b	3.34(sept ^b , 1H)	3.16(sept ^b , 1H)	–	–	^b
H(13)	1.24(d, 3H)	1.13(d, 3H)	1.21(d, 3H)	1.13(s, 9H)	1.15(s, 9H)	1.16(d, 3H)
	1.11(d, 3H)	1.11(d, 3H)	0.89(d, 3H)	–	–	1.01(d, 3H)
H(21)	3.58(s ^a , 1H)	2.96(d, 1H)	3.36(s ^a , 1H)	^b	3.04(dd, 1H)	^b
H(22)	^b	^b	–	^b	3.42(sept, 1H)	–
H(23)	1.56(d, 6H)	1.61(d, 3H)	1.49(s, 9H)	^b	1.62(d, 3H)	1.49(s, 9H)
	–	1.47(d, 3H)	–	–	1.51(d ^b , 3H)	–
H(31)	3.86(d, 9H)	–	3.79(d, 9H)	3.76(d, 9H)	–	–
H(41)	–	3.62(d, 9H)	–	–	3.61(d, 9H)	3.65(d, 9H)
<i>J</i> (11, 21)	–	–	^c	^c	1.7	^c
<i>J</i> (12, 13)	6.9	6.4	6.7	–	–	6.7
<i>J</i> (22, 23)	6.3	6.2	–	^c	6.3	–
<i>J</i> (P(1), 11)	–	–	5.4	^c	–	–
<i>J</i> (P(1), 1A)	1.7	–	–	–	–	–
<i>J</i> (P(2), 21)	–	16.7	–	–	15.9	–
<i>J</i> (P(1), 31)	10.7	–	10.5	10.7	–	–
<i>J</i> (P(2), 41)	–	11.3	–	–	11.3	11.2

^a Die Signale sind durch nicht aufgelöste Kopplungen verbreitert. ^b Die Signale sind ganz oder teilweise von anderen überlagert. ^c Die Kopplung ist nicht aufgelöst, bzw. ^b trifft zu.

erkennen, dass eine Umlagerung stattfand. Das nach Umlagerungsmodus I erwartete **4d** stellte das einzig nachweisbare Produkt dar. Seine Konstitution ergibt sich eindeutig aus dem ¹H-NMR-Spektrum (vgl. Tab. 3). Die Resonanz von H(21) am *sp*³-hybridisierten, Fe-gebundenen Imin-C-Atom ist in **4d** gegenüber **2d** um rund 0.6 ppm zu hoher Feldstärke verschoben. Dies ist auf die Nähe des jetzt am selben Fe-Atom befindlichen Phosphit-Liganden zurückzuführen. Die P, H(21)-Kopplung, die in **2d** nicht mehr ganz aufgelöst erscheint (über 5 Bindungen), beträgt in **4d** 16.7 Hz (über 3 Bindungen), während die in **2d** vorhandene P, H(1A)-Kopplung in **4d** nicht mehr auftritt. Umlagerungsprodukte von **2d** nach Modus II oder III, die die Imin-H-Resonanz durch den Wechsel in der C(H)=N-Koordinationsweise bei etwa 7.5 ppm zeigen müssten, waren nicht nachweisbar.

Nach diesen Ergebnissen schien der Nachweis eines anderen als des Umlagerungsmodus I nur dann möglich, wenn dad-Liganden zur Verfügung ständen, deren C=N-Einheiten NMR-spektroskopisch unterscheidbar, in ihren elektronischen Eigenschaften aber so ähnlich wären, dass die beiden dad-Hälften bezüglich ihres Koordinationsverhaltens fast gleichwertig bleiben. Zusätzlich war zu fordern, dass sich die unterschiedliche Koordinationsweise der C=N-Einheiten an deutlichen Verschiebungsunterschieden für die Signale der daran gebundenen Substituenten R erkennen lässt. Als möglicherweise geeignete Diazadiene des Typs C untersuchten wir die Darstellbarkeit und koordinativen Eigenschaften von Glyoxal-bis(*N*-i-propyl-*N'*-*t*-butyl)imin (**e**) und 2,3-Butandion-bis(diethylimin) (**f**) [11]. Das an den



SCHEMA 2

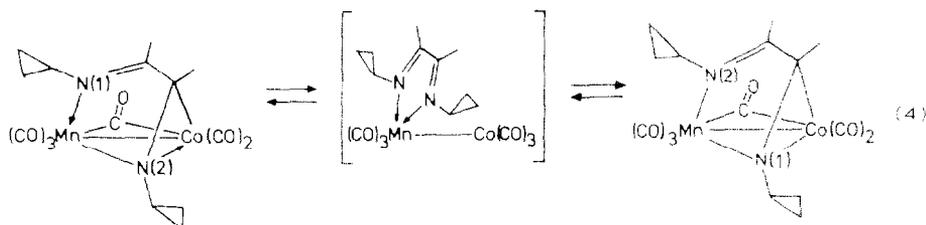
beiden Imin-C-Atomen unterschiedlich (Me, Et) substituierte Diazadiene **f** erwies sich wegen der geringen thermischen Stabilität seines $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ -Komplexes als ungeeignet, während **e** allen Anforderungen entsprach. Bei der Umsetzung mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ entstanden die beiden Regioisomeren **1e** und **1e'** im Verhältnis 3/1 [12]. Nach $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Vergleichen [11] mit Komplexen symmetrisch substituiertes Diazadiene befindet sich im Hauptisomer **1e** die t-Bu-Gruppe am Stickstoff in der Fe-Fe-verbrückenden Position, da sie bei etwa 0.4 ppm niedrigerer Feldstärke zur Resonanz kommt als in **1e'**. Da eine Trennung von **1e** und **1e'** nicht gelang, wurden sie gemeinsam mit einem Äquivalent Trimethylphosphit zu den Isomeren **2e** und **2e'** umgesetzt, die in einem Verhältnis von 5/1 [12] isoliert wurden. Als Folge der Reinigungsschritte bei der Aufarbeitung von **2e/e'** ist hier die Zusammensetzung weiter in Richtung auf das Hauptisomer verschoben als bei **1e/e'**.

Die Belichtung des 5/1 Isomerengemischs von **2e/2e'** führte zur Umlagerung in ein Isomerengemisch von **4e/4e'** im Verhältnis 1/1.8 [12]. Über Modus I hätte das 5/1 Verhältnis erhalten bleiben und nach Modus II sich genau umkehren müssen (vgl. Schema 2). Das beobachtete Produktverhältnis ergibt sich, wenn sowohl **2e** wie **2e'** gleichermassen zu je 29% nach Modus I und 71% nach Modus II umlagern.

Die Umsetzung des Gemisches **1e/e'** mit dem gegenüber Trimethylphosphit (Kegelwinkel 107°) sperrigeren Tri-isopropylphosphit (Kegelwinkel 130°) ergab ein isoliertes Isomerengemisch von **5e/5e'** im Verhältnis 6/1 [12]. Dessen Belichtung führte zur Umlagerung in **6e/6e'** im Verhältnis 1/2.1, was sich ergibt, wenn rund 25% nach Modus I und 75% nach Modus II umlagern. Diese Werte sind innerhalb der Fehlergrenzen identisch mit denen der Trimethylphosphitkomplexe.

Eine Umlagerung nach Modus III (vgl. Schema 1), also unter gleichzeitigem Wechsel der Koordinationsweise und des koordinierten Metallatoms für beide C=N-Einheiten, war in keinem der untersuchten Fälle erkennbar. Es ist möglich, dass ein solcher Vorgang nicht auf der nach photochemischer Anregung erreichten

Energiehyperfläche, also über das postulierte Intermediat X ablaufen kann. Einen Hinweis darauf bietet die Tatsache, dass eine solche Umlagerung als thermischer Prozess der DNMR-spektroskopisch beobachteten Fluxionalität des dad-Liganden in [Diacetyl-bis(cyclopropylimin)]MnCo(CO)₆ zugrunde liegt [13]. Die unterschiedlichen elektronischen Verhältnisse in diesem hetero-dinuclearen *d⁷, d⁹*-Komplex bedingen eine CO-verbrückte Struktur. Die für den Austausch der dad-Hälften vorgeschlagene intermediäre Struktur, in der die Verbrückung aufgehoben und das dad an ein Metallatom (Mn) σ, σ -koordiniert ist, unterscheidet sich somit von der für X angenommenen (Gl. 4).



Elektronische und sterische Einflüsse auf das Umlagerungsverhalten

Der Vergleich der Ergebnisse mit **2d** und **2e/e'**, bzw. **5e/e'** zeigt, dass die Wahl des Umlagerungsmodus sehr ausgeprägt von den elektronischen Eigenschaften des dad-Liganden abhängt, dass aber sterische Faktoren, wie der Raumbedarf des Phosphit-Liganden, hierauf keinen nennenswerten Einfluss haben. Für die Gleichgewichtszusammensetzung im photostationären Zustand dagegen spielen sterische Effekte offenbar die entscheidende Rolle. In allen untersuchten Trimethylphosphitkomplexen kann man in der photostationären Zusammensetzung IR- und zum Teil auch NMR-spektroskopisch neben **4** bis zu 10% **2** erkennen. Dieser höchste Wert wurde bei **2e** gefunden (s.o.). Durch den Ersatz der *N*-Isopropylgruppen in **2c** gegen den sperrigeren *t*-Butylrest in **2b** wird dessen Anteil wie erwähnt auf etwa 7% reduziert. Der Gleichgewichtsanteil von **2e** liegt im selben Bereich, ist allerdings wegen der NMR-Bandenüberlagerungen mit **4e/e'** nur IR-spektroskopisch zu erkennen. Mit dem sperrigeren Tri-isopropylphosphit in **5e/e'** ist dagegen auch IR-spektroskopisch nach Belichtungsende neben **6e/e'** keinerlei restliches **5e** mehr nachweisbar. Um diesen ausgeprägten sterischen Einfluss des Phosphit-Liganden zu überprüfen, wurde zusätzlich **5c**, das Tri-isopropylphosphit-Analogen zu **2e** dargestellt. Auch hier lag nach der Belichtung neben **6c** der Gleichgewichtsanteil an **5c** unterhalb der Nachweisgrenze.

Photochemisches Verhalten der Hexacarbonylkomplexe I

Das ungewöhnliche, bereits in der Einleitung erwähnte Fehlen jeder photochemischen Reaktivität der Hexacarbonylkomplexe **I** wäre in Kenntnis der hier beschriebenen Photo-Umlagerungen plausibel damit zu erklären, dass die elektronische Anregung auch in **I** nur die (dad)Fe₂-Einheit betrifft und somit keine Fe-CO- oder Fe-Fe-antibindenden Zustände erreicht werden. Dann sollte aber bei Vorliegen der geeigneten Symmetrieeigenschaften möglicherweise auch eine Umlagerung nachweisbar sein. Den Symmetrie-Fall **2**, mit dem die Umlagerungsmodi I und II erkennbar würden, wollten wir durch die selektive ¹³CO-Markierung an einer der beiden Fe(CO)₃-Einheiten in **1c** verwirklichen. Der stufenweise Aufbau durch

Umsetzung von markiertem $(\text{dad})\text{Fe}(\star\text{CO})_3$ mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ im Dunkeln führte aber zu einem Produkt, in dem die Markierung statistisch über beide $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Einheiten verteilt war [14]. Dies war sehr aufschlussreich bezüglich der Bildungsweise der Komplexe **1**, für die gegenwärtige Fragestellung aber ein Fehlschlag. In den Verbindungen **1a**, **1d** und **1e/e'** ist der Symmetrie-Fall 3 verwirklicht, mit dem die Umlagerungsmodi II und/oder III erkennbar wären. Eine Umlagerung von **1d** nach Modus II oder III war aufgrund der elektronischen Argumente wie bei **2d** nicht zu erwarten. Insbesondere bei **1e/e'** war aber nach den Ergebnissen bei **2e/e'** und **5e/e'** eine Umlagerung nach Modus II denkbar. In keinem der Fälle war aber bei Belichtung eine spektroskopische Veränderung erkennbar, und die Ausgangsverbindungen wurden unverändert praktisch quantitativ zurückgewonnen. Es scheint daher so, dass für das tatsächliche Umklappen des dad in X ein sterischer Zwang nötig ist, der durch die Phosphit-Liganden in **2** und **5** vorhanden ist, in **1** aber fehlt. Der Unterschied in den photostationären Gleichgewichtslagen mit den verschiedenen Phosphiten (vgl. **2c** und **5c**) legt dies nahe.

Wir versuchen gegenwärtig mit Hilfe der Blitzlichtspektroskopie und schneller IR-Detektion das Intermediat X zunächst in einer im photostationären Zustand befindlichen Mischung aus **2c** und **4c** als Transient direkt nachzuweisen und so den vorgeschlagenen Mechanismus abzusichern. In **2a** sollte ein solches Transient dann nicht auftreten. Sein Nachweis in Verbindungen **1** würde ihre fehlende Photoreaktivität klären und die Erleichterung sterischen Zwangs als Triebkraft für die Umlagerung von **2** und **5** stützen.

Experimenteller Teil

Die dad-Liganden (Typ **B**, **C**) wurden nach üblichen Methoden [15] durch sauer katalysierte Kondensation der Carbonylverbindungen mit den entsprechenden Aminen dargestellt und durch Destillation (**a**, **e**), bzw. Sublimation gereinigt. Die Darstellung von Glyoxalbis(*N*-isopropyl-*N'*-*t*-butyl)imin (**e**), sowie die Darstellung und Strukturermittlung der daraus im Gemisch erhältlichen regioisomeren Hexacarbonylkomplexe **1e/1e'** werden in Lit. [11] beschrieben. Trimethyl- und Triisopropylphosphit (E. Merck, Darmstadt) wurden in der käuflichen Reinheit verwendet.

Die Arbeiten mit Eisenkomplexen wurden in Schwanzhahn-Apparaturen unter Argon in luftfreien, absoluten Lösungsmitteln durchgeführt. Für die Belichtungen wurden 100–200 ml fassende Tauchlampen-Apparaturen mit Glasschacht und Hg-Hochdrucklampen (Philips HPK 125 W) verwendet.

Die Spektren wurden auf folgenden Gerätetypen gemessen: IR: Perkin–Elmer 283; die Kalibrierung der Wellenzahlen erfolgte auf jedem Spektrum durch geeignete Eichbanden von DCI-Gas [16]. NMR: Bruker WP 80 SY WG; ^1H -Resonanzen bezogen auf TMS als internem Standard; ^{31}P -Resonanzen: ppm-Werte positiv tiefelfeld von $\text{P}(\text{OMe})_3$ im selben Lösungsmittel bei entsprechender Temperatur. Die Elementaranalysen führte das Mikroanalytische Labor Dornis und Kolbe, Mülheim a. d. Ruhr, durch. Wegen der vorhandenen spektroskopischen Reinheitskriterien wurden von den jeweils analogen Vertretern der verschiedenen Verbindungstypen aus Kostengründen nicht in jedem Fall Elementaranalysen angefertigt.

Darstellung der Monophosphit-Fe(I) Komplexe 2, bzw. 5

Die Hexacarbonyl-Komplexe **1** werden in Benzol gelöst (ca. 20 ml Benzol pro mmol **1**) und mit einer äquivalenten Menge des betreffenden Phosphits versetzt. Der

TABELLE 4
DARGESTELLTE MONO-PHOSPHIT-Fe(I) KOMPLEXE: 2. BZW. 5

g (mmol)	Edukt	Phosphit	Produkt	Ausbeute		IR (n-Hexan); $\nu(\text{CO})$ (cm ⁻¹)	Summenformel (M.W.)	Analysen (Gef. (ber.) (%))		
				g	(%)			C	H	N
1.77 (4.0)	1a	P(OMe) ₃	2a	1.25	(57.9)	2025, 1978, 1955, 1928	2b C ₁₈ H ₂₉ Fe ₂ N ₂ O ₈ P (544.11)	39.46 (39.73)	5.78 (5.37)	5.46 (5.15)
1.79 (4.0)	1b	P(OMe) ₃	2b	1.40	(64.3)	2023, 1971, 1950, 1932				
1.68 (4.0)	1c	P(OMe) ₃	2c	1.52	(73.7)	2024, 1973, 1951, 1931	2d C ₁₇ H ₂₇ Fe ₂ N ₂ O ₈ P (530.08)	38.62 (38.52)	5.16 (5.13)	5.37 (5.28)
0.32 (0.74)	1d	P(OMe) ₃	2d	0.34	(87)	2021, 1972, 1048, 1936, 1928				
0.34 (0.78)	1e/1e'	P(OMe) ₃	2e/2e'	0.31	(75)	2024, 1974, 1952, 1932	5c 5e/5e'			
0.20 (0.46)	1c	P(O-i-Pr) ₃	5c	0.16	(58)	2022, 1967, 1947, 1929				
0.12 (0.28)	1e/1e'	P(O-i-Pr) ₃	5e/5e'	0.11	(64)	2024, 1969, 1949, 1930				

Kolben wird vor Licht geschützt, schwach evakuiert und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird invers filtriert, und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird mehrmals mit wenig n-Hexan gewaschen, bis die Verbindung IR-spektroskopisch rein ist. Evtl. noch vorhandenes **1**, oder bereits gebildete bis-Phosphit-Komplexe sind in n-Hexan viel besser löslich. Die Kristalle werden im Hochvakuum getrocknet.

Dargestellte Verbindungen (exp. Daten vgl. Tab. 4; $^1\text{H-NMR}$ Daten vgl. Tab. 2, 3 und 6):

2a: Pentacarbonyl(2-pyridinaldehyd-n-butylimin)(trimethylphosphit-Fe(1))dieisen

2b: Pentacarbonyl(glyoxal-bis-t-butylimin)(trimethylphosphit-Fe(1))dieisen

2c: Pentacarbonyl(glyoxal-bis-isopropylimin)(trimethylphosphit-Fe(1))dieisen

2d: Pentacarbonyl(methylglyoxal-bis-isopropylimin)(trimethylphosphit-Fe(1))dieisen

2e/2e': Pentacarbonyl[glyoxal-bis(*N*-t-butyl-*N'*-isopropyl)imin](trimethylphosphit-Fe(1))dieisen (Isomerengemisch)

5c: Pentacarbonyl(glyoxal-bis-isopropylimin)(triisopropylphosphit-Fe(1))dieisen

5e/5e': Pentacarbonyl[glyoxal-bis(*N*-t-butyl-*N'*-isopropyl)imin](triisopropylphosphit-Fe(1))dieisen (Isomerengemisch)

Darstellung der bis-Trimethylphosphit Komplexe **3**

Als Ausgangsverbindungen zur Darstellung von **3** sind die Hexacarbonylkomplexe **1**, oder die mono-Phosphit Komplexe **2**, bzw. **4** geeignet. Für **3b** ist es unbedingt nötig, das zunächst erhaltenen **2b** photochemisch in **4b** umzulagern, bevor es mit weiterem Phosphit umgesetzt werden kann [5].

Die jeweiligen Ausgangsverbindungen werden in Benzol gelöst (ca. 40 ml pro mmol), mit einem 10–15 fachen Überschuss an Trimethylphosphit versetzt und unter einem leichten Argonstrom auf ca. 40°C erwärmt. Der Reaktionsfortschritt lässt sich IR-spektroskopisch im Bereich der CO-Valenzschwingungsbanden gut verfolgen (vgl. Tab. 1). Benzol und überschüssiges Phosphit werden im Vakuum in eine Kühlfalle abgezogen. Der Rückstand wird in möglichst wenig n-Hexan gelöst, invers filtriert und mehrmals aus n-Hexan umkristallisiert. Je nach dem noch vorhandenen Restanteil an den in n-Hexan schlechter löslichen Edukten schwanken die Reinausbeuten an **3** sehr, etwa zwischen 10 und 60%.

Tetracarbonyl(2-pyridinaldehyd-n-butylimin)bis(trimethylphosphit-Fe(1),Fe(2))dieisen (3a). IR (n-Hexan): $\nu(\text{CO})$ 1992, 1939, 1928, 1891 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6): δ 7.76 (d, 1H, py-H(6)), 7.20 (mc, 1H, py-H(4)), 6.80 (d, 1H, py-H(3)), 6.44 (mc, 1H, py-H(5)), 3.60 (d, $J(\text{P}, \text{H}(31))$ 11.0 Hz), 3.57 (d, $J(\text{P}, \text{H}(41))$ 11.4 Hz).

Tetracarbonyl(glyoxal-bis-t-butylimin)bis(trimethylphosphit-Fe(1),Fe(2))dieisen (3b). IR (n-Hexan): $\nu(\text{CO})$ -Bandenlagen siehe Tab. 1; $^1\text{H-NMR}$ -Daten (Aceton- d_6): siehe Tab. 2.

Tetracarbonyl(glyoxal-bis-isopropylimin)bis(trimethylphosphit-Fe(1),Fe(2))dieisen (3c). IR (n-Hexan): $\nu(\text{CO})$ -Bandenlagen siehe Tab. 1; $^1\text{H-NMR}$ -Daten (Aceton- d_6): siehe Tab. 2; $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P-NMR}$: (Aceton- d_6 , 305 K) δ 19.68 (d, breit), 40.72 (d, scharf) ppm tieffeld von $\text{P}(\text{OMe})_3$, $^3J(\text{P}, \text{P})$ 60.8 Hz (bestimmt im langsamen Austauschlimit bei 243 K). Analyse **3c**: Gef.: C, 35.39; H, 5.56; N, 4.45; P, 10.01. $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{Fe}_2\text{N}_2\text{O}_{10}\text{P}_2$ (612.12) ber.: C, 35.32; H, 5.60; N, 4.58; P, 10.12%.

TABELLE 5
 PHOTOCHEMISCHE UMLAGERUNG ZWISCHEN DEN MONO-PHOSPHIT-KOMPLEXEN 2 UND 4, B/W 5 UND 6

g (mmol)	Edukt	Produkt	Ausbeute g (%)	E: P ^a	IR (in-Hexan; $\nu(\text{C})$ (cm ⁻¹))	Summenformel (M.W.)	Analysen (Gel. (ber.) (%))
							C H N
1,36 (2,5)	2b	4b	0,48 (35) ^a	7,93	2036, 1970, 1962, 1904	4b C ₁₈ H ₁₅ Fe ₂ N ₃ O ₈ P (544,11)	39,86 (5,37) 5,09 (5,14)
0,20 (0,39)	2c	4c	0,09 (45) ^b	10,90	2037, 1973, 1962, 1905	4c C ₁₇ H ₁₃ Fe ₂ N ₃ O ₈ P (516,05)	37,10 (4,88) 5,00 (5,43)
0,16 (0,31)	2c	4c	0,12 (74)	90/10			
0,06 (0,12)	4c	2c	0,05 (83)	9,91	2035, 1969, 1962, 1901	4c 4e' C ₁₇ H ₁₃ Fe ₂ N ₃ O ₈ P (530,08)	39,12 (5,13) 5,03 (5,28)
0,34 (0,64)	2d	4d	0,28 (83)	9,91 ^d	2036, 1969, 1963, 1905	6c C ₁₇ H ₁₃ Fe ₂ N ₃ O ₈ P (600,21)	43,86 (6,21) 6,28 (4,67)
0,30 (0,57)	2e/2e''	4e/4e''	0,28 (93)	0,100	2035, 1969, 1959, 1899		
0,16 (0,27)	5c	6c	0,12 (75)	0,100	2035, 1969, 1959, 1899		
0,09 (0,15)	5c/5c''	6e/6e''	0,05 (55)	0,100	2034, 1966, 1959, 1899		

^a Prozentuale Anteile von Edukt und Produkt im photostationären Gleichgewicht. ^b Nach Umkristallisation aus n-Hexan frei von Edukt. ^c Begl. der jeweiligen Isomerenverhältnisse durch Vertauschung von N'/N'' siehe Text. ^d Verhältnis unsicher.

Photochemische Darstellung der mono-Phosphit-Fe(2) Komplexe 4, bzw. 6

Die Lösungen der Phosphit-Fe(1) Komplexe **2**, bzw. **5**, in 100 ml Benzol werden 0.5–1.5 h belichtet. Die Umlagerungsreaktion lässt sich IR-spektroskopisch im Bereich der CO-Valenzschwingungsbanden verfolgen. Nach Erreichen des photostationären Zustands wird die Lösung invers filtriert und im Vakuum zur Trockene eingedampft. Die Kristalle werden im Hochvakuum getrocknet. Da die Komplexe **4**, bzw. **6**, generell in n-Hexan leichter löslich sind als **2**, bzw. **5**, wurden die Reaktionsprodukte für die Ermittlung der Zusammensetzung im photostationären Gleichgewicht nicht umkristallisiert. Reines **4b** und **4c** wurden durch Umkristallisation der photostationären Mischungen aus n-Hexan bei -30°C erhalten. Die Tri-isopropylphosphitkomplexe **6c** und **6e/6e'** enthalten bei Belichtungsende keine nachweisbaren Eduktanteile mehr.

Erhaltene Umlagerungsprodukte (exp. Daten vgl. Tab. 5: $^1\text{H-NMR}$ Daten vgl. Tab. 2, 3 und 6):

4b: Pentacarbonyl(glyoxal-bis-t-butylimin)(trimethylphosphit-Fe(2))diesien

4c: Pentacarbonyl(glyoxal-bis-isopropylimin)(trimethylphosphit-Fe(2))diesien

4d: Pentacarbonyl(methylglyoxal-bis-isopropylimin)(trimethylphosphit-Fe(2))diesien

TABELLE 6

$^1\text{H-NMR}$ DATEN DER TRIISOPROPYLPHOSPHIT KOMPLEXE **5** UND **6**^a (Numerierung der Atome entsprechend Fig. 1. Chemische Verschiebungen (δ) und J -Werte in ppm, bzw. Hz)

Verb. Lsgm.	5c (CD_3) ₂ CO	6c CDCl ₃	5e CDCl ₃	5e' CDCl ₃	6e' CDCl ₃	6e CDCl ₃
H(11)	7.52(d ^b , 1H)	7.40(s ^b , 1H)	7.54(d ^b , 1H)	^c	7.48(s ^b , 1H)	7.41(s ^b , 1H)
H(12)	3.19(sept ^b , 1H)	3.19(sept ^b , 1H)	3.18(sept ^b , 1H)	–	–	^c
H(13)	1.21(d, 3H)	1.11(d, 3H)	1.25(d, 3H)	1.19(s, 9H)	1.14(s, 9H)	1.17(d ^c , 3H)
	0.95(d, 3H)	0.97(d, 3H)	0.94(d, 3H)			1.01(d, 3H)
H(21)	3.36(s ^b , 1H)	3.05(dd, 1H)	3.33(s ^b , 1H)	^c	3.10(dd, 1H)	^c
H(22)	3.82(sept, 1H)	3.51(sept, 1H)	–	^c	3.52(sept, 1H)	–
H(23)	1.62(d, 3H)	1.65(d, 3H)	1.53(s, 9H)	^c	1.65(d, 3H)	1.51(s, 9H)
	1.52(d, 3H)	1.46(d, 3H)			1.47(d ^c , 3H)	
H(31)	4.77(dsept, 3H)	–	4.79(dsept, 3H)	^c	–	–
H(32)	1.35(d, 18H)	–	1.36(d, 18H)	^c	–	–
H(41)	–	4.64(dsept, 3H)	–	–	4.64(dsept, 3H)	^c
H(42)	–	1.26(d, 18H)	–	–	1.27(d, 18H)	^c
$J(11, 21)$	^d	1.3	^d	^c	1.7	^d
$J(12, 13)$	6.7	6.6	6.7	–	–	6.7
$J(22, 23)$	6.5	6.3	–	^c	6.3	–
$J(\text{P}(1), 11)$	5.3	–	5.3	^c	–	–
$J(\text{P}(1), 31)$	9.2	–	9.1	^c	–	–
$J(31, 32)$	6.1	–	6.1	^c	–	–
$J(\text{P}(2), 11)$	–	^d	–	–	^d	^d
$J(\text{P}(2), 21)$	–	15.0	–	–	15.4	^c
$J(\text{P}(2), 41)$	–	9.0	–	–	9.1	^c
$J(41, 42)$	–	6.1	–	–	6.1	^d

^a Die regioisomeren Komplexe **5e/5e'**, bzw. **6e/6e'** wurden jeweils im Gemisch vermessen. Bzgl. der jeweiligen Isomerenverhältnisse vgl. Text. ^b Die Signale sind durch nicht aufgelöste Kopplungen verbreitert. ^c Die Signale sind ganz oder teilweise von anderen überlagert. ^d Die Kopplung ist nicht aufgelöst, bzw. ^c trifft zu.

4e/4e': Pentacarbonyl[glyoxal-bis(*N*-*t*-butyl-*N'*-isopropyl)imin](trimethylphosphit-Fe(2))dieisen

6e: Pentacarbonyl(glyoxal-bis-isopropylimin)(triisopropylphosphit-Fe(2))dieisen

6e/6e': Pentacarbonyl[glyoxal-bis(*N*-*t*-butyl-*N'*-isopropyl)imin](triisopropylphosphit-Fe(2))dieisen

Dank

Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Die Gewährung eines Stipendiums der Studienstiftung des Deutschen Volkes (an J. B.) wird dankend anerkannt.

Literatur

- 1 H.-W. Frühauf, A. Landers, R. Goddard und C. Krüger, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 56; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 64
- 2 Übersichtsartikel: G. van Koten und K. Vriese, *Adv. Organomet. Chem.*, 21 (1982) 151.
- 3 H.-W. Frühauf und G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 1070.
- 4 Die Reaktion ist nicht auf Trimethylphosphit beschränkt. Sie verläuft völlig gleichartig auch mit Triethyl- oder Triisopropylphosphit (vgl. Verb. 5).
- 5 Bei **2b** ist eine unmittelbare Zweitsubstitution nicht möglich. Die sperrigen *t*-Butylreste an den Stickstoffatomen des dad-Liganden schirmen offenbar Fe(2) [7] gegen den Angriff eines Phosphit von aussen völlig ab. **3b** ist aber über **4b** erhältlich, da hier der Angriff wieder auf Fe(1) erfolgt.
- 6 Der Austauschprozess durch Platzwechsel eines der Phosphit- mit den beiden CO-Liganden am selben Fe-Atom ist nicht ganz überraschend; auch von den Hexacarbonylkomplexen I ist bekannt [13,14], dass die beiden Fe(CO)₃-Einheiten in den ¹³C-NMR-Spektren jede für sich und mit jeweils sehr unterschiedlichen Aktivierungsenergien lokalen CO-Platzwechsel zeigen.
- 7 Die Kennzeichnung der beiden Eisenatome als Fe(1) bzw. Fe(2) bezieht sich immer auf ihre Priorität nach Cahn, Ingold und Prelog in den jeweils zugrunde liegenden unsubstituierten Verbindungen I. Fe(1) ist also immer das mit beiden N-Atomen verbundene Eisenatom.
- 8 M.M. Bagga, W.T. Flannigan, G.R. Knox und P.L. Pauson, *J. Chem. Soc. (C)*, (1969) 1534; Röntgenstrukturanalyse von (*N*-Phenyl-*o*-chinondimin)Fe₂(CO)₆; P.H. Balkie und O.S. Mills, *Inorg. Chim. Acta*, 1 (1967) 55
- 9 Teil I: H.-W. Frühauf, *J. Chem. Research (M)*, (1983) 2023.
- 10 L.H. Staal, J. Keijsper, G. van Koten, K. Vriese, J.A. Cras und W.P. Bosman, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 555.
- 11 Teil III: H.-W. Frühauf und J. Breuer, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- 12 Die Isomerenverhältnisse in den Gemischen **1e/1e'**, **2e/2e'**, **4e/4e'**, **5e, 5e'** und **6e, 6e'** wurden aus den ¹H-NMR Spektren über die Flächenverhältnisse geeigneter, gut integrierbarer Signalgruppen bestimmt. Die Annahme einer Fehlerbreite von ±10% erscheint realistisch.
- 13 L.H. Staal, J. Keijsper, L.H. Polm und K. Vriese, *J. Organomet. Chem.*, 204 (1981) 101.
- 14 Teil II: H.-W. Frühauf und J. Breuer, *J. Organomet. Chem.*, 277 (1984) C13.
- 15 H. tom Dieck, K.D. Franz und W. Majunke, *Z. Naturforsch. B*, 30 (1975) 922.
- 16 Tables of Wavenumbers for the Calibration of Infrared Spectrometers: *Pure and Appl. Chem.*, 1 (1960) 537.