

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

III *. UNSYMMETRISCH SUBSTITUIERTE DIAZABUTADIENE UND ¹H-NMR-SPEKTROSKOPISCHE IDENTIFIZIERUNG DER REGIOISOMEREN (DAD)Fe₂(CO)₆-KOMPLEXE VON t-Bu-N=CH-CH=N-i-Pr

HANS-WERNER FRÜHAUF* und JOACHIM BREUER

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

(Eingegangen den 26. August 1985)

Summary

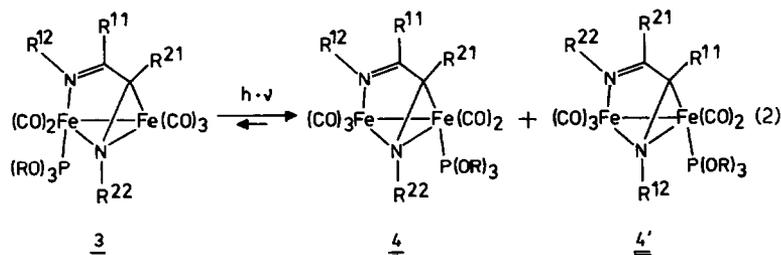
In compounds **2**, (dad)Fe₂(CO)₆, the dad ligands, as 6e-donors, unsymmetrically bridge the Fe-Fe axis in an η^1-N, μ_2-N' fashion. In the case of unsymmetrically substituted diazabutadienes, i.e., R¹²-N=C(R¹¹)-C(R²¹)=N-R²² with R¹¹/R²¹ and/or R¹²/R²² being inequivalent, two isomeric complexes of **2** are possible, depending on which nitrogen atom plays the role of N or N', respectively. With a view to further mechanistic investigations, three unsymmetrical dad, and their coordinative behavior towards the Fe₂(CO)₆ fragment have been investigated (a: R¹¹ = Me, R²¹ = H, R¹² = R²² = i-Pr; b: R¹¹ = Me, R²¹ = Et, R¹² = R²² = Et; c: R¹¹ = R²¹ = H, R¹² = i-Pr, R²² = t-Bu). Of these, only c reacted with Fe₂(CO)₉ to give both stable isomers, **2c** and **2c'**, respectively, in a ratio of 3/1. In a ¹H NMR study, also including the two symmetrically substituted diazabutadienes related to c, the structures of the isomers **2c/2c'** could be determined by answering the hitherto unresolved question of how to assign the ¹H resonances of the nitrogen substituents in **2** to the N or N' end of the dad system. This became possible by evidence presented for ⁴J(H,H) allylic coupling between R¹¹ = H, and R¹² at the η^1-N -coordinated side, thus linking R¹² to the unequivocally assigned R¹¹.

Zusammenfassung

In den Verbindungen (dad)Fe₂(CO)₆ (**2**) verbrücken die als 6e-Donor fungierenden dad-Liganden die Fe-Fe-Achse in unsymmetrischer η^1-N, μ_2-N' -Koordinationsweise. Im Fall unsymmetrischer Diazabutadiene, d.h. R¹²-N=C(R¹¹)-

* II. Mitteilung siehe Ref. 1.

Durch Substitution eines CO-Liganden in **2** durch Phosphit erhält man die Verbindungen **3**, an denen wir eine photochemisch induzierte, reversible Umlagerung der (dad)Fe₂-Einheit nach **4** beobachteten (siehe Gl. 2; gezeigt ist jeweils nur ein Enantiomer der racemischen **3**, **4** und **4'**), was einen scheinbaren Platztausch von CO und Phosphit von einem Eisenatom zum anderen zur Folge hat [3].

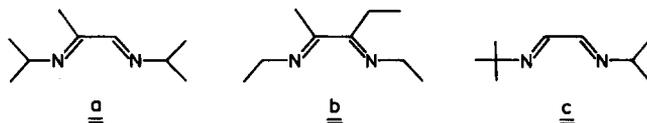


Für die mechanistische Aufklärung dieser interessanten Umlagerung war es wünschenswert erkennen zu können, ob in ihrem Verlauf die beiden dad-Hälften ihre Koordinationsweise wechseln (**3** → **4'**). Dafür waren Verbindungen **2**, bzw. **3**, mit unsymmetrisch substituierten Diazabutadienen (dad Typ C) erforderlich, und es war notwendig, die jeweilige Koordinationsweise der zwei verschiedenen dad-Hälften spektroskopisch einwandfrei identifizieren zu können.

Hier berichten wir über die Versuche zur Darstellung unsymmetrisch substituiertes Diazabutadiene, sowie ihrer Komplexe **2**, und die NMR-spektroskopisch mögliche Zuordnung der ¹H-Resonanzen der N-Alkylsubstituenten zu den beiden unterschiedlich koordinierten dad-Hälften. Damit wurde es möglich, die beiden nebeneinander entstehenden Isomeren **2c** und **2c'**, sowie die davon jeweils abgeleiteten Verbindungen **3c/c'** und **4c/c'** mit dem unsymmetrischen Diazadien Glyoxalbis(*N*-isopropyl-*N'*-*t*-butyl)imin eindeutig zu identifizieren [3].

Ergebnisse und Diskussion

Von den zwei Möglichkeiten, eine Unterscheidbarkeit der beiden dad-Hälften zu erreichen, nämlich entweder die Imin-C-, oder die Imin-N-Atome verschieden zu substituieren, ist die erstere präparativ am bequemsten, da unsymmetrische 1,2-Dicarbonylverbindungen käuflich sind, wie die von uns verwendeten, Methylglyoxal und 2,3-Pentandion. Die nachfolgend angesprochenen elektronischen und sterischen Probleme bei der Koordination der daraus erhältlichen C-Alkyl-Diazabutadiene **a**, bzw. **b**, an die Fe₂(CO)₆-Einheit machten es notwendig auch den präparativ aufwendigeren Weg zu gehen, nämlich, die beiden identischen Carbonylfunktionen von Glyoxal mit zwei verschiedenen Aminen zu **c** umzusetzen.



Diazadiene mit ungleichen Substituenten an den Imin-C-Atomen

Von Methylglyoxal abgeleitete Diazadiene wurden schon früher als Liganden verwendet. Vrieze et al. [4a] zeigten anhand von ¹H-NMR-Spektren, dass Methyl-

glyoxal-bis(isopropylimin) (**a**) im heterodimetallischen Komplex (dad)MnCo(CO)₆ nur diejenige der beiden möglichen Anordnungen einnimmt, bei welcher der Stickstoff der C(H)=N-Einheit die verbrückende Position besetzt. Die Autoren erwähnen, dass diese Regioselektivität auch in anderen hetero- und homodimetallischen Komplexen einschliesslich **2a** gefunden wird. An anderer Stelle [4b] sind ¹³C-NMR-Daten von **2a** wiedergegeben. Da eine weitere Charakterisierung bisher fehlt, schliessen wir die von uns erhaltenen Daten ein (vgl. Tab. 2 und Exp. Teil). Der für die ausgeprägte Regioselektivität bei der Koordination verantwortliche Unterschied zwischen einer C(CH₃)=N- und einer C(H)=N-Gruppe liess vermuten, dass in diesem Fall eine Umlagerung **3** ⇌ **4**, entsprechend Gl. 2, nur dann ablaufen würde, wenn in ihrem Verlauf die Koordinationsweise der beiden dad-Hälften unverändert bliebe, was sich auch bestätigte [3].

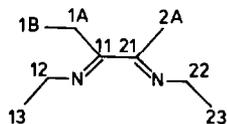
Im 2,3-Pentandion-bis(ethylimin) (**b**) sind die elektronischen Unterschiede der beiden C=N-Einheiten dadurch abgebaut, dass es sich in beiden Fällen um Ketimino-Gruppen handelt. Kalottenmodelle lassen aber erkennen, dass die vier Substituenten in solchen tetra-alkylsubstituierten Diazabutadienen zu einer erheblichen Einschränkung der konformativen Freiheit führen müssen (vgl. auch Lit. 5). Das ¹H-NMR-Spektrum von **b** bestätigt das eindrucksvoll. Das Erscheinungsbild des auf einen Verschiebungsbereich von knapp 3 ppm beschränkten Spektrums ist wegen der drei Methylen- und vier Methylgruppen in **b** zwar etwas kompliziert, es lassen sich aber alle Signale zuordnen (vgl. Tab. 1).

Die Signale der C-Ethylgruppe sind gegenüber denen der N-Ethylgruppen deutlich zu hohem Feld verschoben. Die H(12)- und H(22)-Quartetts der N-Methylen-

TABELLE 1

¹H-NMR DATEN DER UNSYMMETRISCH SUBSTITUIERTEN DIAZABUTADIENE a-c

(80 MHz, CDCl₃, Raumtemperatur. Die Numerierung der Atome folgt dem abgebildeten Schema. Chemische Verschiebungen in ppm (δ-Skala); Kopplungskonstanten in Hz)



dad	a	b	c
H(11)	–	–	7.87(s)
H(1A)	2.07(s)	2.65(q)	–
H(1B)	–	0.98(t)	–
H(12)	3.86(sept)	3.53(q)	–
H(13)	1.19(d)	1.26(t)	1.19(s)
H(21)	7.82(d)	–	7.87(s)
H(2A)	–	2.03(t)	–
H(22)	3.52(sept ^a)	3.48(q)	3.46(sept)
H(23)	1.20(d)	1.25(t)	1.17(d)
³ J(1A, 1B)	–	7.6	–
³ J(12, 13)	6.2	7.3	–
³ J(22, 23)	6.3	7.2	6.2
⁴ J(21, 22)	0.6	–	^b
⁵ J(2A, 22)	–	0.7	–

^a Die Signale sind durch nicht aufgelöste Kopplungen verbreitert. ^b Die Kopplung ist nicht beobachtbar.

protonen unterschieden sich in ihrer chemischen Verschiebung gerade so stark, dass bei 80 MHz alle Signaläste zu sehen sind. Das H(12)-Quartett bei tieferem Feld ist genauso schmal und gross wie das H(1A)-Quartett, während das H(22)-Quartett weniger intensiv und verbreitert ist, was auf eine nicht aufgelöste Kopplung hindeutet. Das H(2A)-Signal der C-Methylgruppe ist deutlich mit 0.7 Hz zu einem Triplett aufgespalten, wobei der Dacheffekt auf einen Kopplungspartner bei tieferem Feld deutet. Diese Signalbilder lassen sich durch eine homoallylische 5J -Kopplung zwischen H(2A) (C-Methylprotonen) und den N-Methylenprotonen H(22) erklären, die sich im Doppelresonanzexperiment nachweisen lässt. Beim Einstrahlen in das H(2A)-Triplett bei δ 2.03 ppm wird das verbreiterte H(22)-Quartett in Form und Intensität mit den anderen Quartetts identisch. Diese homoallylische 5J -Kopplung ist nur zwischen den H(2A)- und H(12)-, nicht aber zwischen H(1A)- und H(12)-Protonen zu beobachten. Da wohl in beiden Fällen der σ -Anteil der Kopplung vernachlässigbar klein ist, muss die Ursache für dieses unterschiedliche Verhalten in verschieden grossen π -Anteilen, also der Abhängigkeit der Kopplungskonstanten vom Torsionswinkel zu suchen sein. Am Kalottenmodell von **b** lässt sich erkennen, dass sich in der sterisch günstigsten (*s*)*trans-anti,anti*-Konformation aufgrund der freien Drehbarkeit der C-Methylgruppe zu jedem Zeitpunkt eine C–H-Bindung in Homokonjugation mit der π -C=N-Bindung befindet, der π -Anteil der Kopplung also maximal ist. Im Gegensatz dazu wird die C-Ethylgruppe, bedingt durch sterische Wechselwirkung mit den anderen Substituenten, in eine starre Position gedrängt, bei der eine Rotation praktisch unmöglich und eine Homokonjugation der H(1A)-Methylenprotonen mit dem π -System nicht gegeben ist.

Die sterischen Ansprüche der C-Ethylgruppe sind sicher auch ein Grund für den geringen Umsatz bei der Darstellungsreaktion von **b** aus 2,3-Pentandion und Ethylamin, die zu einem erheblichen Teil auf der Stufe des Mono-imins, 2-(*N*-Ethylimino)-pentan-3-on, stehen bleibt. Bei der anschliessenden Umsetzung von **b** mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, entsprechend Gl.2 wurde zwar über das Tricarbonyl **1b** der erwartete Zweikernkomplex **2b** gebildet, er liess sich aber nicht in reiner Form isolieren, sondern nur im Gemisch mit **1b**. Bereits bei -30°C in *n*-Hexan zerfällt **2b** langsam unter Abspaltung von **1b**. Diese Instabilität muss ihre Ursache auch in den sterischen Problemen durch die C-Ethylgruppe haben, denn der im Hinblick auf die elektronischen Ligandeneigenschaften vergleichbare Komplex (Diacetyl-bis-neopenitylimin) $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ ist bezüglich der Abspaltung von (dad) $\text{Fe}(\text{CO})_3$ stabil. Das IR-Spektrum von **2b** zeigt sechs CO-Valenzschwingungsbanden. Das ist insofern bemerkenswert, als es sich um das bisher einzige Beispiel mit einem rein Alkyl-substituierten Diazadien handelt. Die hier beobachtete Aufspaltung der niedrigstfrequenten Bande ist sonst nur bei *N*-Aryl-Diazadienen zu finden. Eine NMR-spektroskopische Charakterisierung und insbesondere eine chemische Umsetzung zu **3b** musste aufgrund der Labilität von **2b** unterbleiben.

Ungleiche Substituenten an den Imin-N-Atomen

Die stufenweise Kondensation der beiden Carbonylgruppen von Glyoxal, zunächst mit *t*-Butylamin und anschliessend mit Isopropylamin bei 0°C , ergibt in überraschend guter Ausbeute das gemischte Diazadien **c**, Glyoxal-bis(*N*-*t*-butyl-*N'*-isopropyl)imin. Die bei Einhalten der Reaktionsbedingungen (vgl. Exp. Teil) nur in geringer Menge entstehenden symmetrischen Diazadiene **d**, Glyoxal-bis-isopropylimin, bzw. **e**, Glyoxal-bis-*t*-butylimin, können aufgrund ihrer besseren Kristallisationsfähigkeit

aus n-Pentan bei tiefer Temperatur ohne grosse Verluste an **c** abgetrennt werden. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (80 MHz) von **c** sind nur vier Signale unterscheidbar, da die beiden Iminprotonen zufällig isochron sind. Der linke Ast des Dubletts der Isopropyl-Methylprotonen erscheint nur als Schulter des Singulets der t-Butylgruppe am anderen N-Atom.

Die Umsetzung von **c** mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ führt zu einer isolierbaren Ausbeute an den beiden regioisomeren Zweikernkomplexen **2c** und **2c'** von knapp 40%, bezogen auf das eingesetzte Diazadien, und liegt damit ganz in dem auch mit anderen Diazadienen üblichen Rahmen. Da schon bei der Bildung des intermediären **1c** ein erheblicher Teil des Diazadiens (maximal 50%) durch Imidazolbildung [6] verbraucht wird, ist diese Ausbeute sehr befriedigend. Der CO-Valenzschwingungsbereich im IR-Spektrum zeigt die üblichen fünf Banden und lässt in nichts auf das Vorliegen zweier Isomere schliessen. In Anbetracht der immer wieder gefundenen Unempfindlichkeit der $\nu(\text{CO})$ -Bandenlagen in Verbindungen **2** bezüglich der Substituenten am dad-System ist dies aber nicht erstaunlich. $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisch lässt sich am jeweils doppelten Auftreten der intensiven Signale beider N-Alkylgruppen aber unmittelbar erkennen, dass die beiden möglichen Isomere **2c** und **2c'** tatsächlich beide gebildet werden. Aus den Verhältnissen der Flächenintegrale über die jeweiligen Signalgruppen ergibt sich ein Isomerenverhältnis von ca. 3/1 ($\pm 10\%$). Versuche, die beiden Isomere durch Kristallisation oder Säulenchromatographie zu trennen, blieben erfolglos. Eine NMR-spektroskopische Unterscheidung der beiden Isomere war also möglich, aber für eine Klärung der in der Einleitung erwähnten mechanistischen Fragestellung bei der photochemischen Umlagerung der Phosphit-substituierten Komplexe **3**, bzw. **4**, war es weiter notwendig, auch die Identität der

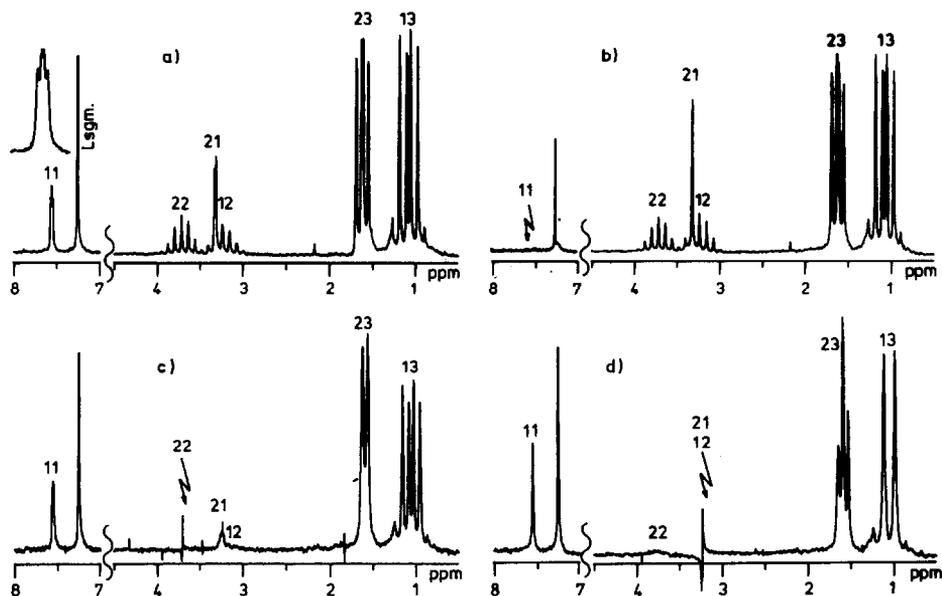


Fig. 1. $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von (Glyoxal-bis-isopropylimin)hexacarbonyldiisen (**2d**) und Doppelresonanz-Experimente (80 MHz, CDCl_3); die Blitzsymbole unter den Kernnummern (vgl. Fig. 2) kennzeichnen die durch die Zweitfrequenz gesättigten Kerne.

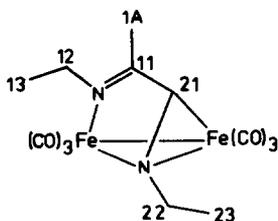


Fig. 2. Schema für die Numerierungssequenz der Positionen der Diazadiene im $(dad)Fe_2$ -Gerüst.

beiden Isomeren festzustellen. Mit Hilfe eines glücklichen Umstandes konnte auch dieses Problem 1H -NMR spektroskopisch eindeutig geklärt werden.

1H -NMR Spektren von $(dad)Fe_2(CO)_6$ und die Identität der Isomeren **2c** und **2c'**

Die 1H -NMR spektroskopischen Daten der für die folgende Diskussion relevanten Verbindungen **2c**, **2c'**, **2d** und **2e** sind in Tab.2 enthalten. Die Kennzeichnung der verschiedenen Protonensorten am $(dad)Fe_2$ -Gerüst folgt dem in Fig.2 wiedergegebenen Schema. Der Vergleich der chemischen Verschiebungen bei **2d** und **2e** zeigt die allen Verbindungen **2** mit symmetrischen Diazadienen gemeinsame Eigenschaft, dass die im freien Liganden jeweils equivalenten Protonen durch die unsymmetrische Koordination des *dad* chemisch verschieden sind [2]. Bei Diazadienen, die sich vom Glyoxal ableiten, ist die Zuordnung der Imin-H-Atome, H(11) bzw. H(21), aufgrund der Hochfeldverschiebung von H(21) gegenüber H(11) um üblicherweise rund 4 ppm zweifelsfrei möglich; diese Hochfeldverschiebung von H(21) entspricht dem sp^3 -

TABELLE 2

1H -NMR DATEN DER $(dad)Fe_2(CO)_6$ -KOMPLEXE **2c/c'**, **2d** UND **2e**

(80 MHz, $CDCl_3$, Raumtemperatur. Die Numerierung der Atome folgt dem Schema in Fig. 2. Chemische Verschiebungen in ppm (δ -Skala); Kopplungskonstanten in Hz)

Verb.	2a ^c	2c	2c'	2d	2e ^c
H(11)	–	7.62(dd)	7.57(d ^d)	7.56(dd)	8.02(d)
H(1A)	1.97(s)	–	–	–	–
H(12)	3.58(sept)	^e	–	3.24(sept)	–
H(13)	1.17(d)	1.16(d)	1.18(s)	1.14(d)	1.23(s)
	1.10(d)	1.02(d)		1.01(d)	
H(21)	3.62(s)	3.31(d)	^e	3.33(d)	3.64(d)
H(22)	3.70(sept)	–	3.69(sept)	3.72(sept)	–
H(23)	1.63(d)	1.52(s)	1.62(d)	1.66(d)	1.55(s)
	1.59(d)		1.54(d)	1.59(d)	
³ J(11, 21)	–	1.7	^e	1.3	1.7
³ J(12, 13)	6.6	6.5	–	6.7	–
³ J(22, 23)	6.5	–	6.4	6.4	–
³ J(11, 12)	–	0.6	–	0.9	–

^a Vermessen wurde das Isomerengemisch **2c/2c'** im Verhältnis von ca. 3/1. ^b Diazadiene: **d** = Glyoxal-bis-isopropylimin, $(CH_3)_2CHN=CH=CH=NCH(CH_3)_2$; **e** = Glyoxal-bis-*t*-butylimin, $(CH_3)_3CN=CHCH=NC(CH_3)_3$. ^c In Aceton- d_6 . ^d Die Signale sind durch nicht aufgelöste Kopplungen verbreitert.

^e Die Signale sind ganz oder teilweise von anderen überlagert.

ohne weiteres zu erkennen und liegt andererseits mit ca. 0.6 Hz durch die *N*-Quadrupolverbreiterung direkt an der Auflösungsgrenze, lässt sich aber bei Doppelresonanz durch die Intensitätszunahme am koppelnden Kern eindeutig belegen.

Die ^1H -NMR Spektren aller bisher untersuchten Komplexe **2** sind recht ähnlich bezüglich der chemischen Verschiebungen vergleichbarer Protonen, insbesondere was die Substituenten an den beiden *N*-Atomen betrifft, die Beispiele in Tab. 2 sind dafür durchaus repräsentativ. Die Anwendung der oben formulierten Zuordnungsregel ist daher sicher auch auf andere als die hier gezeigten Vertreter dieser Substanzklasse bedenkenlos übertragbar, auch wenn in den meisten Fällen eine $^4J(11,12)$ -Kopplung fehlt.

Experimentelles

Mit Ausnahme der Synthese der Diazadiene wurden alle Reaktionen unter Argon in luftfreien, absoluten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Spektren wurden auf folgenden Geräten gemessen: IR: Perkin–Elmer 283 (Kalibrierung der Wellenzahlen durch geeignete Eichbanden von DCl-Gas [7]); NMR: Bruker WP 80 SY WG; ^1H : 80 MHz, ^{13}C : 20.15 MHz (die Lösungsmittelsignale wurden als Sekundärstandards auf TMS bezogen; dabei wurden folgende Lösungsmittelresonanzen benutzt: ^1H -NMR: Chloroform- d_1 7.26, Aceton- d_6 2.04 ppm; ^{13}C -NMR: Aceton- d_6 77.0 ppm); MS: Varian MAT 311 A; EI- und FD-Technik.

Elementaranalysen der Diazadiene: Carlo Erba Elementaranalyse Modell 1106; Elementaranalysen der Fe-Komplexe: Mikroanalytisches Labor Dornis und Kolbe, 4330 Mühlheim a.d. Ruhr.

Synthesen

2,3-Pentandion-bis(ethylimin) (**b**)

16.75 g (260 mmol) 70%ige wässrige Ethylaminlösung und 5 ml Wasser werden in einem Eis/Kochsalz-Kühlbad auf 0°C abgekühlt. Eine Lösung von 12.57 g (126 mmol) 2,3-Pentandion in 50 ml *n*-Pentan wird langsam so zugetropft, dass die Temperatur nicht über 0°C ansteigt. Anschliessend wird die Reaktionsmischung mit weiteren 5.01 g (78 mmol) Ethylaminlösung und zwei Tropfen Ameisensäure versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Wasserphase wird abgetrennt, zweimal mit je 12 ml *n*-Pentan gewaschen und verworfen. Die vereinigten Pentanlösungen werden über 40 g Natriumsulfat getrocknet. Man gibt nochmals 6.09 g (95 mmol) Ethylaminlösung und zwei Tropfen Ameisensäure zu und erwärmt den Ansatz über Nacht unter Rückfluss (Badtemperatur 40°C, Rückflusskühler – 35°C) in Gegenwart des Trockenmittels. Die Lösung wird abfiltriert und das Lösungsmittel und überschüssiges Ethylamin im Vakuum abgezogen. Die verbleibende Flüssigkeit wird im Wasserstrahlvakuum (15 Torr) über eine Vigreux-Kolonnen (15 cm) fraktioniert destilliert. Eine bei 54°C/15 Torr destillierende gelbe Flüssigkeit besteht aus einem 1.9/1-Gemisch von **c** und 2-(*N*-Ethylimino)-pentan-3-on (Monoimin); das Mischungsverhältnis lässt sich aus dem integrierten ^1H -NMR-Spektrum entnehmen. Bei 60°C/15 Torr destilliert dann fast reines **c** als hellgelbe Flüssigkeit. Ausbeute an **c**: 1.92 g (13 mmol, 10%); **c**/Ketimin (1.9/1) 2.76 g.

IR (Film): 2980–2875s ($\nu(\text{C-H})$), 1635s ($\nu(\text{C=N})$), 1470–1440m ($\delta_{as}(\text{Et})$), 1375–1330m ($\delta_s(\text{Et})$) cm^{-1} ; ^1H -NMR (CDCl_3 ; 304 K): δ 3.53 (q, 2H), 3.48 (q, 2H),

2.65 (q,2H), 2.03 (t,3H), 1.26 (t,3H), 1.25 (t,3H), 0.98 (t,3H) ppm; MS (EI-Technik, 15 eV) m/e (rel. Int.): M^+ 154(100).

Elementaranalyse: Gef.: C, 70.34; H, 12.11; N, 18.96. $C_9H_{18}N_2$ (154.25) ber.: C, 70.08; H, 11.76; N, 18.16%.

Glyoxal-bis(N-t-butyl-N'-isopropyl)imin (c)

50.10 g (259 mmol) 30%ige wässrige Glyoxallösung und 150 ml n-Pentan werden in einem Eis/Kochsalz-Kühlbad auf 0°C abgekühlt. Eine Lösung von 18.88 g (258 mmol) t-Butylamin in 60 ml n-Pentan wird langsam unter Rühren so zugetropft, dass die Temperatur nicht über 0°C ansteigt. Ist die Zugabe des Amins abgeschlossen, so rührt man weitere 5 h bei 0°C. Anschliessend wird eine Lösung von 15.27 g (258 mmol) Isopropylamin langsam unter Rühren so zugetropft, dass die Temperatur nicht über 0°C ansteigt, dann rührt man den Ansatz über Nacht bei Raumtemperatur. Die Wasserphase wird von der Pentanphase abgetrennt, dreimal mit je 5 ml n-Pentan gewaschen und dann verworfen. Die vereinigten Pentanlösungen werden dreimal mit je 20 ml Wasser gewaschen, über 40 g Natriumsulfat getrocknet, bis auf ca. 50 ml eingeeengt und auf -30°C abgekühlt. In der Kälte kristallisieren die symmetrischen, als Nebenprodukte entstandenen Diazadiene aus und werden dann abfiltriert. Von der Lösung wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Es bleibt eine hellgelbe Flüssigkeit zurück. Im Hochvakuum (Badtemperatur 40°C, Flüssigstickstoff-Kühlfinger) sublimiert **c** in farblosen Kristallen und ist bei Raumtemperatur eine klare, farblose Flüssigkeit. Ausbeute: 17.83 g (115 mmol; 45%). IR (Film): 2980–2860s ($\nu(C-H)$), 1630s ($\nu(C=N)$), 1480–1455m ($\delta_{as}(t-Bu,i-Pr)$),

TABELLE 3

DARGESTELLTE KOMPLEXE 2, (dad)Fe₂(CO)₆

dad (g (mmol))	Produkt	Ausbeute (g (%))	Daten
a 0.70 (4.54)	2a	0.75 (38)	IR ^a : 2054, 2004, 1983, 1969, 1943 MS (FD-Techn.): m/e 434 (M^+); 406 ($M^+ - CO$); 294 ($M^+ - Fe(CO)_3$) Analyse. Gef.: C, 41.77; H, 3.96; N, 6.90. $C_{15}H_{18}Fe_2N_2O_6$ (434.01) ber.: C, 41.51; H, 4.18; N, 6.45%.
b 0.93 (6.03)	2b ^b	0.90 (34)	IR ^a : 2054, 2000, 1982, 1969, 1952, 1935
c 1.00 (6.48)	2c/c'	1.09 (39)	IR ^a : 2056, 2006, 1985, 1972, 1946 Analyse. Gef.: C, 41.68; H, 4.05; N, 6.76. $C_{15}H_{18}Fe_2N_2O_6$ (434.01) ber.: C, 41.51; H, 4.18; N, 6.45%.
d ^c 1.12 (8.0)	2d	1.28 (38)	IR ^a : 2057, 2000, 1985, 1972, 1946
e ^c 1.35 (8.0)	2e	1.08 (30)	IR ^a : 2055, 2005, 1983, 1970, 1946

^a IR in n-Hexan; $\nu(CO)$ (cm⁻¹). ^b **2b** liess sich nur im Gemisch mit dem einkernigen Tricarbonylkomplex **1b** erhalten, da es bereits auf der Säule und bei -30°C in n-Hexan unter Bildung von **1b** zerfällt.

^c Diazadiene: **d** = Glyoxal-bis-isopropylimin, $(CH_3)_2CHN=CHCH=NCH(CH_3)_2$; **e** = Glyoxal-bis-t-butylimin, $(CH_3)_3CN=CHCH=NC(CH_3)_3$.

1390–1345s,m ($\delta_s(t\text{-Bu},i\text{-Pr})$) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 305 K): δ 7.87 (s,2H), 3.46 (sept,1H), 1.19 (s,9H), 1.15 (d,6H) ppm; MS (EI-Technik 70 eV) m/e (rel. Int.): $M^+ - \text{H}$ 153 (100).

Elementaranalyse c: Gef.: C, 70.23; H, 12.39; N, 18.67. $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_2$ (154.25) ber.: C, 70.08; H, 11.76; N, 18.16%.

(dad)Fe₂(CO)₆-Komplexe (2)

6.0 mmol des Diazadiens werden in 50 ml Benzol gelöst und unter Rühren mit 13.0 mmol $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ versetzt. Mit der Wasserstrahlpumpe wird ein schwaches Vakuum gezogen und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Reste des bei der Reaktion als Zwischenprodukt entstandenen, wesentlich luftempfindlicheren $(\text{dad})\text{Fe}(\text{CO})_3$ werden oxidativ zerstört, indem man 2 Min lang Luft durch die Lösung zieht. Anschliessend wird das Lösungsmittel im Hochvakuum abgezogen. Der Rückstand wird in 10 ml Benzol gelöst und an einer Kieselgelsäule (Durchmesser 3 cm, Länge 20 cm) mit Benzol als Laufmittel chromatographiert. Das Eluat wird eingedampft und der verbleibende Rückstand mit 10 ml n-Hexan bei tiefer Temperatur umkristallisiert. Die Kristalle werden invers abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

2a: $\eta^1(\sigma^2)\text{-N}=\text{C}(\text{CH}_3)$, $\eta^2\text{-C}(\text{H})=\text{N}'$, $\mu_2\text{-N}'$ (Methylglyoxal-bis-isopropylimin)dieisenhexacarbonyl(Fe–Fe).

2c: $\eta^2\text{-C}=\text{N}$, $\mu_2\text{-N}$, $\eta^1(\sigma^2)\text{N}'$ [Glyoxal-bis(N-t-butyl-N'-isopropyl)imin]dieisenhexacarbonyl(Fe–Fe).

2c': $\eta^1(\sigma^2)\text{-N}$, $\eta^2\text{-C}=\text{N}'$, $\mu_2\text{-N}'$ [Glyoxal-bis(N-t-butyl-N'-isopropyl)imin]dieisenhexacarbonyl(Fe–Fe).

Dank

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

Literatur

- 1 Teil II: H.-W. Frühauf und J. Breuer, J. Organomet. Chem., 277 (1984) C13.
- 2 H.-W. Frühauf, A. Landers, R. Goddard und C. Krüger, Angew. Chem., 96 (1978) 56; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 17 (1978) 64.
- 3 H.-W. Frühauf, D. Meyer und J. Breuer, J. Organomet. Chem., 297 (1985) 211.
- 4 (a) L.H. Staal, J. Keijsper, G. van Koten, K. Vrieze, J.A. Cras und W.P. Bosman, Inorg. Chem., 20 (1981) 555; (b) L.H. Staal, J. Keijsper, L.H. Polm und K. Vrieze, J. Organomet. Chem., 204 (1981) 101.
- 5 H. Bock und H. tom Dieck, Chem. Ber., 100 (1967) 228.
- 6 H.-W. Frühauf, Habilitationsschrift, Universität -GH- Duisburg (1980); L.H. Staal, L.H. Polm und K. Vrieze, Inorg. Chim. Acta, 40 (1980) 165.
- 7 Tables of Wavenumbers for the Calibration of Infrared Spectrometers; Pure and Appl. Chem., 1 (1960) 537.