

Eisencarbonyl-induzierte *o*-Semidin-Umlagerung von 1-Alkyl-2-aryldiazenen

Horst Kisch*, Peter Reißer und Falk Knoch

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen – Nürnberg,
Egerlandstraße 1, W-8520 Erlangen

Eingegangen am 14. November 1990

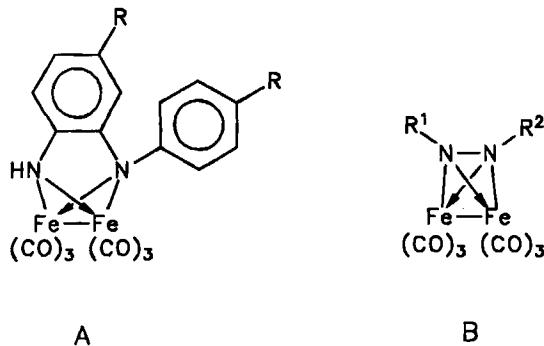
Key Words: Ironcarbonyl complexes / *ortho*-Metallation / *o*-Semidine rearrangement

Iron Carbonyl Induced *o*-Semidine Rearrangement of 1-Alkyl-2-aryldiazenes

Irradiation of pentacarbonyl iron in the presence of $\text{Me}_3\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}$ ($\text{Ar} = \text{phenyl}, p\text{-tolyl}, p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$) produces in the first step *ortho*-metallated complexes of the type $\text{Me}_3\text{C}-\text{N}(\text{H})\text{RC}_6\text{H}_4\text{Fe}(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{CO})_3$ (**2a–c**, $\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{MeO}$). In a thermal consecutive step these intermediates undergo an *o*-semidine rearrangement to $\text{Me}_3\text{C}-$

$\text{NFe}(\text{CO})_3-\text{Fe}(\text{CO})_3\text{N}(\text{H})\text{RC}_6\text{H}_4$ (**1a–c**). The structure of **1a** has been elucidated by X-ray structure analysis. Dynamic ^{13}C -NMR spectra indicate restricted rotation of the Me_3C group and hindered carbonyl scrambling for the latter and former complexes, respectively.

Umsetzungen von 1,2-Diaryldiazenen mit Eisencarbonylen verlaufen abhängig von der Natur der Arylgruppen und den Reaktionsbedingungen. Im allgemeinen entstehen zweikernige Hexacarbonylkomplexe **A** ($\text{R} = \text{H}, \text{OCH}_3$), die ein *o*-Semidin (*o*-Aminodiphenylamin)-Gerüst besitzen²⁾.



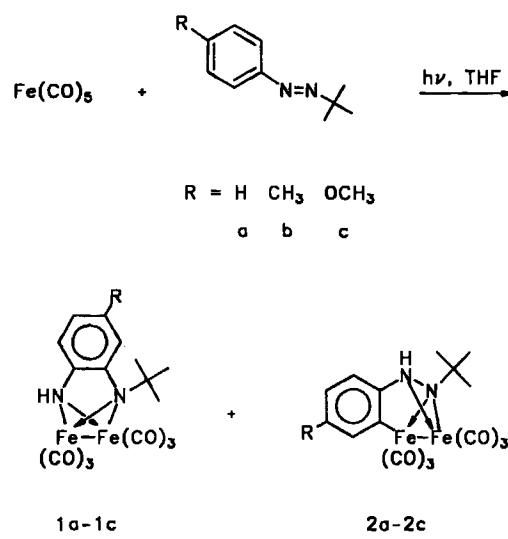
die Umsetzung von 1-*tert*-Butyl-2-aryldiazenen mit Eisen-carbonylen untersucht.

Die *tert*-Butylgruppe als Alkylsubstituent am Diazen wurde vor allem im Hinblick auf eine photochemische Versuchsführung ausgewählt. 1-*tert*-Butyl-2-aryldiaznen zeigt einerseits ein ähnliches photochemisches Verhalten wie Azobenzol – photochemische *cis-trans*-Isomerisierung – andererseits unterliegt das *cis*-Isomer im Gegensatz zu Benzyl- oder Allyldiazenen keiner thermischen Zersetzung⁶⁾.

Ergebnisse und Diskussion

Bei der Belichtung einer Lösung von 1-*tert*-Butyl-2-aryldiaznen in THF in Gegenwart eines dreifachen Überschusses

Schema 1



Diese als *o*-Semidin-Umlagerung bekannte Reaktion ist auch bei Umsetzungen mit Ruthenium-, Cobalt- oder Rhodiumverbindungen beobachtet worden³⁾. Über den Mechanismus gibt es bisher jedoch kaum Untersuchungen. Formal umfaßt die Reaktion die Spaltung der $\text{N}=\text{N}$ -Bindung, Wanderung des *ortho*-Wasserstoffatoms über einen postulierten cyclometallierten Hydridokomplex zu einem Stickstoffatom und Einschub des Phenylnitrens in die Metall-Kohlenstoff-Bindung⁴⁾.

Da bei der Reaktion von Eisencarbonylen mit 1,2-dialkylsubstituierten Diazenen diese Umlagerung nicht stattfindet, sondern die gut bekannten zweikernigen $\mu\text{-N,N'-cis}$ -Diazekomplexe **B** ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$; $\text{R}^1 = \text{CH}_3, \text{R}^2 = \text{CCH}_3 = \text{CH}_2$)⁵⁾ entstehen, ist es ungeklärt, ob für den Ablauf der *o*-Semidin-Umlagerung zwei Arylgruppen oder nur eine anwesend sein müssen. In diesem Zusammenhang haben wir

an Pentacarbonyleisen können zwei isomere Produkte **1** und **2** als rote Feststoffe isoliert werden (Schema 1). In einem unpolaren Solvens wie *n*-Hexan wird dagegen lediglich Enneacarbonyldeisen gebildet, und es kommt zu keiner Umsetzung mit dem Diazen. Die thermische Umsetzung mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in THF bei Raumtemperatur führt zu einem Produktgemisch, in dem der Anteil von **1** und **2** nur etwa 10% beträgt. Das Verhältnis von **1**:**2** bei der photochemischen

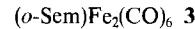
Reaktion ist von der Natur des Arylsubstituenten im Diazin abhängig. In der Reihe **a/b/c** beträgt es nach 24 h Reaktionsdauer 1:8, 1:10 und 4:1.

Spektroskopische Daten (Tab. 1) und Röntgenstrukturanalyse von **1a** stimmen sehr gut mit denen von (*o*-Sem)- $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ (**3**)²⁾ (*o*-Sem = Dihydrosemidinato) überein, das wir aus Azobenzol und Tricarbonylbis(*cis*-cycloocten)eisen mit 55% Ausbeute synthetisierten; das publizierte Verfahren liefert dagegen nur eine Ausbeute von 6%²⁾.

Tab. 1. ^1H -NMR-, IR und UV/VIS-Daten von **1a–2c** und **3**

Verb.	^1H -NMR ^a	
1a	1.35 (s, 3H), 1.50 (s, 6H), 2.59 (s, 1H), 6.19 (m, 3H), 6.58 (d, 1H)	
1b	1.33 (s, 3H), 1.47 (s, 6H), 2.05 (s, 3H), 2.63 (s, 1H), 5.94 (d, 1H), 6.07 (d, 1H), 6.42 (s, 1H)	
1c	1.32 (s, 3H), 1.48 (s, 6H), 2.68 (s, 1H), 3.63 (s, 3H), 5.57 (d, 1H), 6.06 (d, 1H), 6.24 (s, 1H)	
2a	1.53 (s, 9H), 5.08 (s, 1H), 6.78 (m, 3H), 7.45 (d, 1H)	
2b	1.47 (s, 9H), 2.19 (s, 3H), 5.08 (s, 1H), 6.51 (d, 1H), 6.67 (d, 1H), 7.25 (s, 1H)	
2c	1.46 (s, 9H), 3.68 (s, 3H), 5.19 (s, 1H), 6.17 (d, 1H), 6.72 (d, 1H), 6.97 (s, 1H)	
3^e	2.77 (s, 1H), 5.22 (dd, 1H), 6.12 (m, 3H), 7.20 (m, 5H)	
Verb.	IR(ν_{CO}) ^b	
	IR(ν_{NH}) ^c	
	UV ^d ($\epsilon \cdot 10^3 \text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	
1a	2072 m, 2039 sst, 1993 st, 1979 st	3370 267 (22.5), 327 (12.4), 445 (2.8)
1b	2067 m, 2035 sst, 1990 st, 1976 st	3372 271 (22.4), 328 (10.3), 434 (2.4)
1c	2067 m, 2035 sst, 1990 st, 1976 st	3368 279 (24.5), 323 (12.3), 449 (2.7)
2a	2065 st, 2021 sst, 1994 sst, 1975 st, 1959 m	3310
2b	2064 st, 2020 sst, 1991 sst, 1973 st, 1958 m	3309
2c	2064 st, 2020 sst, 1992 sst, 1974 st, 1958 m	3241
3^e	2076 m, 2041 sst, 1996 st, 1992 st, 1982 sh	3380 257 (21.2), 328 (14.9), 435 (3.2)

^{a)} In CD_2Cl_2 ; **1a–c**, **3** bei Raumtemp. **2a–c** bei -30°C ; δ gegen TMS_{ext.} – ^{b)} [cm^{-1}], in *n*-Hexan; sst: sehr stark, st: stark, m: mittelstark, sh: Schulter. – ^{c)} [cm^{-1}], in KBr. – ^{d)} [nm], in *n*-Hexan. – ^{e)} **3** = (*o*-Sem) $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$; s. Lit.²⁾.



Charakteristisch für die Komplexe des Typs **1** ist das Auftreten von vier $\nu(\text{CO})$ -Banden im IR-Spektrum zwischen 2080 und 1970 cm^{-1} . Das Vorliegen einer NH-Gruppe kann sowohl im Festkörper-IR als scharfe Bande bei 3370 cm^{-1} als auch im ^1H -NMR-Spektrum durch ein verbreitertes Singulett im Bereich von $\delta = 2.59 - 2.68$ nachgewiesen werden.

Bemerkenswert ist, daß im ^1H -NMR-Spektrum für die *tert*-Butylgruppe von **1a** zwei Singulette bei $\delta = 1.35$ und 1.50 im Intensitätsverhältnis 3:6 auftreten. Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheinen zwei Signale bei $\delta = 29$ und 41 für diese drei Methylgruppen, während für das quartäre C-Atom nur ein Signal beobachtet wird. Diese Befunde deuten darauf hin, daß die freie Drehbarkeit der Methylgruppen eingeschränkt ist. Bestätigt wird diese Annahme durch Hochtemperaturaufnahmen von **1b** in $[\text{D}_8]$ -Dioxan. Bei Temperaturen $\geq 60^\circ\text{C}$ koaleszieren die beiden Signale der *tert*-Butylgruppe im ^1H -NMR zu einem einzigen Peak bei $\delta = 1.39$. Im ^{13}C -Sepktrum werden die ursprünglich scharfen Signale der Methylgruppen stark verbreitert. Beim erneuten Abkühlen der Substanzprobe wird das ursprüngliche Spektrum wiedererhalten. Ein weiterer Hinweis für die Unterdrückung der Rotation der Methylgruppen um das quartäre C-Atom ergibt sich aus der Kristallstrukturanalyse von **1a**. Der Abstand der Wasserstoffatome an C17 bzw. C19 und C11 beträgt lediglich 185 pm, was zu einer beträchtlichen Überlappung der van der Waals-Radien der beiden H-

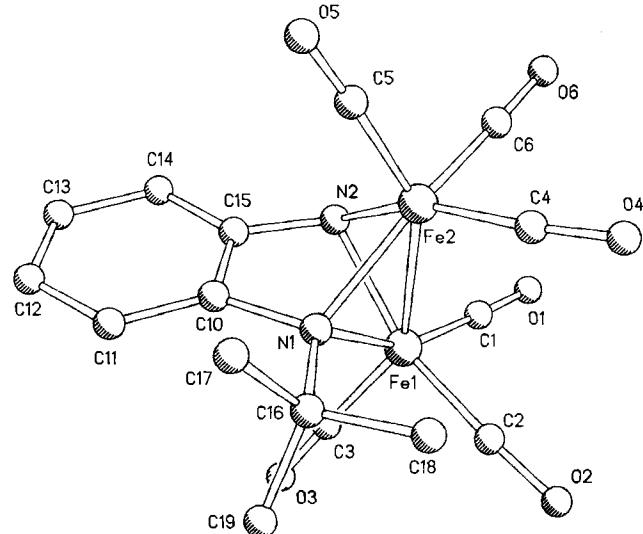


Abb. 1 Molekülstruktur von **1a**

Atome und damit zur sterischen Rotationshinderung führen sollte.

Die Massenspektren von **1a–c** sind durch das Auftreten von Molekül-Ionen und den daraus erfolgenden sukzessiven Verlust von sechs CO-Gruppen charakterisiert.

Abb. 1 zeigt das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse von **1a**, und in Tab. 2 sind ausgewählte Atomabstände und Bindungswinkel zusammengefaßt.

Tab. 2 Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [$^{\circ}$] von **1a**

Bindungsabstände			
Fe(1)-Fe(2)	238.4(1)	Fe(1)-C(1)	175.6(7)
Fe(1)-C(2)	176.3(8)	Fe(1)-C(3)	182.2(8)
Fe(1)-N(1)	206.2(5)	Fe(1)-N(2)	196.3(6)
Fe(2)-C(4)	178.7(8)	Fe(2)-C(5)	180.7(8)
Fe(2)-C(6)	175.5(8)	Fe(2)-N(1)	206.6(5)
Fe(2)-N(2)	196.3(5)	N(1)-C(10)	147.6(7)
N(1)-C(16)	151.4(7)	N(2)-C(15)	142.1(7)

Bindungswinkel			
C(2)-Fe(1)-Fe(2)	108.3(2)	C(3)-Fe(1)-Fe(2)	147.2(3)
N(1)-Fe(1)-Fe(2)	54.8(1)	N(1)-Fe(1)-C(1)	156.1(3)
N(1)-Fe(1)-C(3)	100.2(3)	N(2)-Fe(1)-Fe(2)	52.6(2)
N(2)-Fe(1)-C(1)	90.6(3)	N(2)-Fe(1)-C(3)	103.1(3)
N(2)-Fe(1)-N(1)	72.9(2)	C(4)-Fe(2)-Fe(1)	105.1(2)
C(5)-Fe(2)-Fe(1)	147.5(2)	C(5)-Fe(2)-C(4)	98.6(3)
C(6)-Fe(2)-C(4)	85.5(4)	N(1)-Fe(2)-Fe(1)	54.6(1)
N(1)-Fe(2)-C(5)	98.1(3)	N(2)-Fe(2)-Fe(1)	52.6(2)
N(2)-Fe(2)-N(1)	72.8(2)	C(16)-N(1)-C(10)	113.0(5)
C(14)-C(15)-N(2)	126.4(6)	C(10)-C(15)-N(2)	111.0(6)
C(15)-C(10)-N(1)	109.6(5)	C(11)-C(10)-N(1)	131.8(6)

Die Strukturdaten entsprechen weitgehend denen des *o*-Semidinkomplexes **3**, dessen Daten im folgenden zum Vergleich in Klammern angeführt werden⁷; der Ersatz einer Phenylgruppe durch die sperrige *tert*-Butylgruppe führt lediglich zu einer Streckung aller an N1 beteiligten Bindungen um bis zu 7 pm. Das typische Fe_2N_2 -Gerüst ist tetragonal verzerrt, der lange Abstand N1···N2 von 239 (240) pm schließt das Vorliegen einer N–N-Bindung aus. Die Fe–N-Bindungslängen liegen im Bereich von 196–206 (198–202) pm, der Abstand der beiden Eisenatome beträgt 238 (237) pm und ist damit geringfügig kürzer als die für Fe_2N_2 -Gerüste mit einer intakten N–N-Bindung in Komplexen des Typs (*cis*-Diazen) $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ gefundenen Werte von 239–250 pm⁸. Die Stickstoffatome liegen fast in der Ebene des Benzolringes, da sein Interplanarwinkel mit der Fläche N1–N2–C10–C15 2.5° beträgt. Auf dieser Ebene steht die durch Fe1, Fe2 und den Mittelpunkt der Bindung C10–C15 gegebene Ebene senkrecht, wie durch den entsprechenden Interplanarwinkel von 90° angezeigt wird. Die beiden durch Fe1, Fe2 und N1 bzw. N2 definierten Ebenen sind zueinander um 95° geneigt. Aus den Torsionswinkeln von 4°, 6° und 9° – gegeben durch C1–Fe1–Fe2–C6, C2–Fe1–Fe2–C4 und C3–Fe1–Fe2–C5 – läßt sich auf eine ekliptische Anordnung der vicinalen $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppen schließen.

Im Gegensatz zu den Komplexen des Typs **1** weisen die IR-Lösungsspektren der Verbindungen **2** fünf v(CO)-Banden auf (Tab. 1). Eine scharfe Bande bei 3310 cm^{-1} deutet auf das Vorliegen einer sekundären Amingruppe in **2a** hin, ist aber im Vergleich zu **1a** um 60 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erscheint das NH-Proton als breites Signal bei $\delta = 5.08$. Dies ist gegenüber **1a** um 2.4 ppm tieffeldverschoben und entspricht der zum Phenylring α -ständigen NH-Gruppe in Phenylhydrazin ($\delta = 5.20$).

Die *tert*-Butylgruppe von **2a** erscheint im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum im Unterschied zu **1a** als ein einzelnes Singulett bei $\delta = 1.53$. Für den substituierten Komplex **2b** bzw. **2c** lässt sich das Singulett bei $\delta = 7.25$ bzw. 6.97 dem zum metallierten C-Atom α -ständigen Proton zuordnen; die beiden Doublets bei $\delta = 6.51$ und 6.67 bzw. 6.17 und 6.72 entsprechen den zwei vicinalen Protonen. Die im Vergleich zu den freien Diazenliganden aufgetretene Hochfeldverschiebung um etwa 0.8 ppm wurde auch in cyclometallierten Eisenkomplexen von Azobenzol beobachtet^{9,10}.

Das ^{13}C -Spektrum von **2a** bei -30°C besitzt im Gegensatz zu **1a** nur ein Signal bei $\delta = 30.5$ für die Methylgruppen der *tert*-Butylgruppe; das dazugehörige quartäre C-Atom absorbiert bei $\delta = 66.1$. Die Signale bei $\delta = 110.6, 123.0, 124.6$ und 140.4 repräsentieren vier unsubstituierte C-Atome des Phenylringes. Die beiden Signale bei $\delta = 154.6$ und 158.2 lassen sich den zwei C-Atomen des Aromaten zuordnen, die einerseits *N*-substituiert, andererseits an ein Fe-Atom koordiniert vorliegen. Im CO-Bereich erkennt man vier Signale bei $\delta = 207.2, 209.3, 211.1$ und 218.3, wobei sich das Signal bei $\delta = 211.1$ deutlich von den übrigen drei scharfen unterscheidet. Dieses „CO-Muster“ tritt auch bei den substituierten Komplexen des Typs **2** auf. Eine Tieftemperaturaufnahme von **2a** bei -90°C in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ zeigt bei sonst unverändertem Spektrum für die sechs CO-Liganden fünf scharfe Signale bei $\delta = 205.1, 207.6, 209.8, 210.9$ und 218.5 mit dem Intensitätsverhältnis 1:1:1:1:2.

In den Massenspektren von **2a–c** erscheinen die Molekül-Ionen als sehr schwache Signale, die sukzessive Abspaltung von sechs CO-Liganden ist dagegen wie bei den Komplexen des Typs **1** deutlich zu erkennen.

Die Bildung der Komplexe **2** kann somit als *ortho*-Metallierung des aromatischen Ringes mit gleichzeitiger 1,3-Verschiebung des Wasserstoffs zum α -ständigen Stickstoff beschrieben werden. Typische Beispiele für solche Cyclometallierungen sind die Reaktionen von Schiff-Basen mit Enneacarbonyldieisen¹¹ sowie von Azobenzol mit $\text{MnPh}(\text{CO})_5$ ¹². Mit den Verbindungen **2** konnten erstmalig zweikernige Eisencarbonylkomplexe hergestellt werden, in denen ein cyclometalliertes Diazengerüst vorliegt.

Dünnschichtchromatographische Verfolgung des Reaktionsverlaufs zeigt, daß zuerst die *ortho*-metallierten Komplexe **2** und erst später die umgelagerten Verbindungen **1** gebildet werden. Dies deutet darauf hin, daß **2a–c** Zwischenprodukte in der Bildung von **1a–c** darstellen. Im Einklang damit isomerisieren die Komplexe **2** beim Lösen in *n*-Hexan schnell, in THF langsam zu den Produkten **1**. Dies erschwert auch die Reinigung durch Umkristallisation und macht die schlechten Elementaranalysen verständlich. Abb. 2 enthält die UV/VIS-spektroskopische Verfolgung der Umlagerung **2b** zu **1b**.

Sowohl die Lagen als auch die Intensitäten der Absorptionsbanden von **2b** bei 281 (sh), 321, 364 (sh) und 459 (sh)

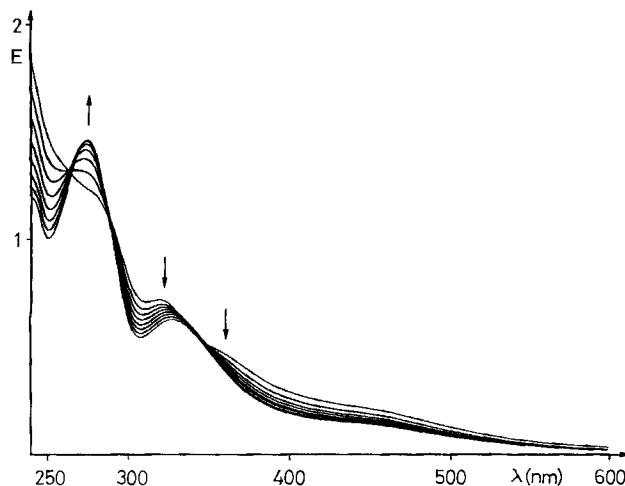


Abb. 2 UV/VIS-spektroskopische Verfolgung der Isomerisierung von **2b** zu **1b** bei Raumtemperatur; das erste Spektrum wurde 5 min nach Lösen in *n*-Hexan ($c \approx 1.8 \cdot 10^{-4}$ mol/l), die weiteren nach je 20 min gemessen

nm verändern sich mit zunehmender Zeitdauer. Am auffälligsten ist die Bildung eines Absorptionsmaximums bei 274 nm, während die Absorptionsbande bei 321 nm unter Intensitätsverringerung bathochrom verschoben wird ($\lambda_{\text{max}} = 329$ nm); die Schulter bei 364 nm ist im UV/VIS-Spektrum von **1b** nicht mehr vorhanden. Das Auftreten dreier isosbestischer Punkte bei 264, 290 und 342 nm läßt auf eine einheitliche Reaktion schließen.

Diese Ergebnisse zeigen, daß die Eisencarbonyl-induzierte *o*-Semidin-Umlagerung auch mit Monoaryldiazinen abläuft, und daß dabei ein *ortho*-metallierter Komplex als Zwischenstufe gebildet wird.

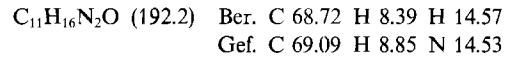
Der Volkswagen-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für großzügige Förderung sowie Herrn Dr. M. Moll für die Aufnahmen der Kernresonanzspektren.

Experimenteller Teil

Sämtliche Reaktionen wurden unter N₂-Schutz durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden mit Na-Sand getrocknet, destilliert und stickstoffgesättigt. — Säulenchromatographie: Kieselgel 60 (230–400 mesh ASTM), Fa. Merck. — Belichtungsversuche: 150W-Hg-Hochdrucklampe der Fa. Heraeus, Pyrex-Glasapparatur, $\lambda \geq 290$ nm. — IR: Perkin-Elmer-983-Spectrophotometer. — UV/VIS: Shimadzu-260- und Shimadzu-3101PC-Spectrophotometer. — NMR: Jeol-GX270 (externer Standard TMS) und Jeol-PMX 60 (interner Standard TMS). — MS: Varian MAT 212 (70 eV). — Schmelzpunkte wurden, falls nicht anders vermerkt, in einem abgeschmolzenen Rohr bestimmt und sind nicht korrigiert.

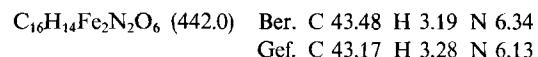
Die Darstellung der bekannten Alkylaryldiazene **a**, **b** und der neuen Verbindung **c** erfolgte analog der Vorschrift von Curtin und Ursprung¹³⁾ mit der Ausnahme, daß die entsprechenden Diazoniumsalze¹⁴⁾ zu einer gerührten Suspension von *tert*-Butylzinkchlorid gegeben wurden. Auf diese Weise wurden erhalten: **a** (1-*tert*-Butyl-2-phenyldiazien), 29%, Sdp. 32–35°C/0.05 Torr; ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 1.33$ (s, 9H, C₄H₉), 7.1–7.8 (m, 5H, aromat. H); UV (*n*-Hexan): $\lambda_{\text{max}} = 415$ nm ($\epsilon = 151$; n→π*)^{13,15)}, **b** (1-*tert*-Butyl-2-*p*-tolyldiazien), 33%, Sdp. 52–55°C/1.5 Torr; ¹H-NMR(CCl₄): $\delta = 1.38$ (s, 9H, C₄H₉), 2.30 (s, 3H, CH₃), 7.09 (d, 2H, Ph), 7.58 (d, 2H,

Ph); UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}} = 404$ nm ($\epsilon = 125$; n→π*)¹⁶⁾ und **c** [1-*tert*-Butyl-2-(4-methoxyphenyldiazien)], 56%, Schmp. 28–30°C, Sdp. 64–68°C/0.05 Torr; ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 1.30$ (s, 9H, C₄H₉), 3.75 (s, 3H, OCH₃), 6.85 (d, 2H, Ph), 7.66 (d, 2H, Ph); UV (*n*-Hexan): $\lambda_{\text{max}} = 410$ nm ($\epsilon = 200$; n→π*).

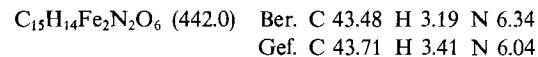


Pentacarbonyleisen wurde dankenswerterweise von der Fa. BASF zur Verfügung gestellt.

1a: 810 mg (5.0 mmol) 1-*tert*-Butyl-2-phenyldiazien (**a**) und 2.0 ml (15.2 mmol) Fe(CO)₅ werden in 100 ml THF 24 h in einer Tauchlampenapparatur belichtet. Das während der Reaktion freiwerdende CO vertreibt man mit einem schwachen N₂-Strom. Die entstandene tiefrote Lösung wird filtriert, im Öl pumpenvakuum vom Lösungsmittel befreit und zur chromatographischen Aufarbeitung in 15 ml des Elutionsmittels (*n*-Hexan/THF = 5:1, v/v) und 5 ml THF aufgenommen. Nach dem schwach gelben Vorlauf, bestehend aus nicht umgesetztem Diazien und überschüssigem Fe(CO)₅, folgt eine kräftigrote Fraktion, von der nach Entfernen des Solvens i. Vak. ein schwarzrotes Öl **1a** zurückbleibt. Zur Umkristallisation wird es in einigen ml *n*-Hexan bei Raumtemp. gerührt. Bis zur vollständigen Auflösung wird tropfenweise mit Et₂O versetzt. Nach inverser Filtration wird die klare Lösung bei –20°C aufbewahrt. Nach 2 d fallen feine rotviolette Kristallnadeln aus, die im Hochvakuum getrocknet werden; 200 mg (9%) **1a**, Schmp. 95°C (Zers.). Einer dieser Kristalle wurde für die Röntgenstrukturanalyse verwendet. — MS: m/z (%) = 442 (9) [M⁺], 414 (16) [M⁺ – CO], 386 (29) [M⁺ – 2 CO], 358 (25) [M⁺ – 3 CO], 330 (53) [M⁺ – 4 CO], 302 (100) [M⁺ – 5 CO], 274 (62) [M⁺ – 6 CO], 258 (20) [C₉H₁₀Fe₂N₂⁺], 217 (33) [C₆H₅Fe₂N₂⁺]. — ¹³C-NMR (CD₂Cl₂): $\delta = 28.8$ (2 CH₃, tBu), 41.2 (CH₃, tBu), 61.3 (quart. C, tBu), 110.1, 117.9, 119.7, 120.2 (4 aromat. CH), 158.0, 161.8, (2 CN, aromat. C), 209.0 (6 CO).



2a: Im Anschluß an die Fraktion von **1a** wird die ebenfalls tiefrote Hauptfraktion von der Säule eluiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. isoliert man einen dunkelroten Feststoff **2a**, der durch erneute Chromatographie bei –15°C nachgereinigt wird. Kristallisativer Versuche zeigten bis zu diesem Zeitpunkt keinen Erfolg, da entweder Isomerisierung zu **1a** und/oder Zersetzung eintrat; 1.63 g (73%) rotblaues Pulver **2a**, Schmp. 108°C (Zers.). — MS: m/z (%) = 442 (2) [M⁺], 414 (56) [M⁺ – CO], 386 (45) [M⁺ – 2 CO], 358 (46) [M⁺ – 3 CO], 330 (54) [M⁺ – 4 CO], 302 (59) [M⁺ – 5 CO], 274 (100) [M⁺ – 6 CO], 217 (58) [C₆H₅Fe₂N₂⁺]. — ¹³C-NMR (CD₂Cl₂, –30°C): $\delta = 30.5$ (3 CH₃, tBu), 66.1 (quart. C, tBu), 110.6, 123.0, 124.6, 140.4 (4 aromat. CH), 154.6, 158.2 (CN, CF, aromat. C), 207.2, 209.3, 211.1, 218.3, (6 CO). — ¹³C-NMR ([D₈]Toluol, –90°C): $\delta = 205.1$, 207.6, 209.8, 210.9, 218.5 (6 CO).



1b: Analog zu **1a** und **2a** wird eine Lösung von 880 mg (5.0 mmol) 1-*tert*-Butyl-2-*p*-tolyldiazien und 2.0 ml (15.2 mmol) Fe(CO)₅ in 100 ml THF 22 h belichtet. Nach säulenchromatographischer Trennung (*n*-Hexan/THF = 5:1, v/v) erhält man ein rötlichbraunes Öl, das aus *n*-Hexan bei –20°C umkristallisiert wird: 140 mg (6%) dunkelrote Kristalle **1b**, Schmp. 75°C (Zers.). — MS: m/z (%) = 456 (5) [M⁺], 428 (11) [M⁺ – CO], 400 (32) [M⁺ – 2 CO], 372 (17) [M⁺ – 3 CO], 344 (42) [M⁺ – 4 CO], 316 (100) [M⁺ – 5 CO], 288 (69) [M⁺ – 6 CO], 272 (21) [M⁺ – 6 CO – CH₄],

231 (61) [$M^+ - 6 CO - C_4H_9$]. — ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 21.5$ (Ar-CH₃), 28.8 (2 CH₃, *tBu*), 41.5 (CH₃, *tBu*), 61.4 (quart. C, *tBu*), 109.4, 119.2, 119.5, 129.6 (3 CH₃, CCH₃, aromat. C), 158.1, 159.5 (2 CN, aromat. C), 209.1 (6 CO).

$C_{17}H_{16}Fe_2N_2O_6$ (456.0) Ber. C 44.78 H 3.54 N 6.14
Gef. C 44.37 H 3.55 N 5.91

2b: Die tiefrote Hauptfraktion, die nach dem Eluat von **1b** aufgefangen wird, wird wie oben beschrieben aufgearbeitet; 1.39 g (61%) rotbraunes Pulver **2b**; Schmp. 97°C. — MS: m/z (%) = 456 (2) [M^+], 428 (20) [$M^+ - CO$], 400 (17) [$M^+ - 2 CO$], 372 (26) [$M^+ - 3 CO$], 344 (57) [$M^+ - 4 CO$], 316 (88) [$M^+ - 5 CO$], 288 (100) [$M^+ - 6 CO$], 272 (22) [$M^+ - 6 CO - CH_4$], 247 (43) [$C_8H_{11}Fe_2N_2^+$]. — ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , -30°C): $\delta = 20.9$ (Ar-CH₃), 30.4 (3 CH₃, *tBu*), 66.0 (quart. C, *tBu*), 110.1, 123.5, 134.4, 141.3, (3 CH, CCH₃, aromat. C), 151.3, 157.7, (CN, CFe, aromat. C), 207.1, 209.2, 211.1, 218.0 (6 CO).

$C_{17}H_{16}Fe_2N_2O_6$ (456.0) Ber. C 44.78 H 3.54 N 6.14
Gef. C 41.79 H 3.97 N 5.31

1c: Aus 960 mg (5.0 mmol) 1-*tert*-Butyl-2-(4-methoxyphenyl)diazen und 2.0 ml (15.2 mmol) Fe(CO)₅ wie für **1a** beschrieben. Nach Chromatographie und Umkristallisation aus *n*-Hexan/Diethylether (1:1, v/v) erhält man 1.06 g (44%) schwarzviolette Kristalle **1c** als Hauptprodukt; Schmp. 145–148°C (Zers.). — MS: m/z (%) = 472 (3) [M^+], 444 (15) [$M^+ - CO$], 416 (45) [$M^+ - 2 CO$], 388 (30) [$M^+ - 3 CO$], 360 (58) [$M^+ - 4 CO$], 332 (100) [$M^+ - 5 CO$], 304 (79) [$M^+ - 6 CO$], 288 (17) [$M^+ - 6 CO - CH_4$], 248 (55) [$M^+ - 6 CO - Fe$], 194 (87) [$M^+ - 6 CO - Fe_2$]. — ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 28.8$ (2 CH₃, *tBu*), 41.2 (CH₃, *tBu*), 55.7 (OCH₃), 61.3 (quart. C, *tBu*), 99.5, 108.4, 109.1 (3 aromat. CH), 153.3, 155.3, 159.1 (2 CN, COCH₃, aromat. C), 209.1 (6 CO).

$C_{17}H_{16}Fe_2N_2O_7$ (472.0) Ber. C 43.26 H 3.42 N 5.93
Gef. C 42.66 H 3.28 N 5.62

2c: Mit erhöhtem THF-Anteil kann eine zweite Fraktion von der Säule eluiert werden, die zur weiteren Reinigung nochmals bei -30°C chromatographiert wird. Entfernen des Lösungsmittels bei -25°C und Trocknen im Hochvak. ergibt ein kräftig rotes Kristallpulver **2c**; 280 mg (11%), Schmp. 78–79°C. — MS: m/z (%) = 472 (1) [M^+], 444 (31) [$M^+ - CO$], 416 (50) [$M^+ - 2 CO$], 388 (42) [$M^+ - 3 CO$], 360 (91) [$M^+ - 4 CO$], 332 (98) [$M^+ - 5 CO$], 304 (100) [$M^+ - 6 CO$], 288 (22) [$M^+ - 6 CO - CH_4$], 248 (66) [$M^+ - 6 CO - Fe$], 194 (49) [$M^+ - 6 CO - Fe_2$]. — ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , -30°C): $\delta = 30.4$ (3 CH₃, *tBu*), 55.1 (OCH₃), 66.0 (quart. C, *tBu*), 106.7, 110.7, 126.0 (3 aromat. CH), 154.3, 155.8, 161.0, (CN, COCH₃, CFe, aromat. C), 207.4, 209.3, 211.2, 218.2 (6 CO).

$C_{17}H_{16}Fe_2N_2O_7$ (472.0) Ber. C 43.26 H 3.42 N 5.93
Gef. C 43.90 H 3.85 N 5.81

*Isomerisierung von **2** zu **1**:* 220 mg (0.48 mmol) **2b** werden in einem 50-ml-Rundkolben 4 h bei 35°C Wasserbadtemperatur in 20 ml *n*-Hexan gerührt. Die klare Reaktionslösung wird zur Trockene eingeengt und der Rückstand an Kieselgel mit *n*-Hexan/THF (5:1, v/v) chromatographiert. Neben einer kleinen Menge unverändertem **2b** erhält man als Hauptmenge 140 mg (63%) **1b**.

3: Zu einer gerührten Lösung von 1.65 g (4.58 mmol) Tricarbonylbis(*cis*-cycloocten)eisen¹⁷⁾ in 120 ml Et₂O, 30 ml *n*-Hexan und 30 ml frisch destilliertem *cis*-Cycloocten werden bei -40°C 420 mg (2.31 mmol) Azobenzol gegeben. Nach 8 h wird die dunkelrote Mutterlauge filtriert und eingeengt. Anschließend chromatographiert man mit *n*-Hexan/Toluol (3:1, v/v) an Kieselgel bei -30°C. Nach dem Vorlauf [grün: Fe₃(CO)₁₂, gelb: Azobenzol] wird die rote Hauptfraktion aufgefangen und vom Lösungsmittel befreit; 820 mg

orangebraunes Pulver; nach zweimaligem Umkristallisieren aus *n*-Hexan/Et₂O (3:1, v/v) erhält man 590 mg (55%) **3** als orange Kristallplättchen; Schmp. (offenes Rohr) 115°C (Zers.) [Lit.¹⁸⁾ 120°C (Zers.)]. — ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 110.9, 112.1, 120.7, 120.8, 127.1$

Tab. 3 Röntgenstrukturdaten zu **1a**^{a)}

Formel $C_{16}H_{14}Fe_2N_2O_6$, Molekulargewicht 441.99
Kristallgröße 0.50 · 0.15 · 0.05 mm³, Farbe rot
 $a = 8.029(2)$ Å, $b = 8.676(3)$ Å, $c = 14.289(4)$ Å; $\alpha = 83.84(3)$ °, $\beta = 79.46(2)$ °, $\gamma = 71.96(3)$ °
 $V = 928(1)$ Å³, $D_{ber.} = 1.58$ g cm⁻³
Raumgruppe P1-, Kristallsystem triklin, $Z = 2$
Diffraktometer Nicolet R3m/V, Strahlung Mo-K_α (0.71073 Å), Meßtemperatur 293 K
 2Θ -Meßbereich = 3 - 46 °
Gemessene Reflexe 2770, asymmetr. Reflexe 2592, beobacht. Reflexe 1996; [$F > 4 \sigma(F)$]
Zahl der Parameter 260
 $R = 5.8$, $R_w = 4.2$; ($w = 1/\sigma^2$)
keine Absorptionskorrektur

^{a)} Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Informationen mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320171, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 4 Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope thermische Parameter [$pm^2 \cdot 10^{-1}$] von **1a**. Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	2342(1)	1596(1)	3319(1)	40(1)
Fe(2)	3572(1)	3735(1)	3396(1)	43(1)
C(1)	2262(9)	773(8)	4495(5)	51(3)
O(1)	2249(7)	248(6)	5275(4)	84(3)
C(2)	15(10)	2380(9)	3561(5)	55(4)
O(2)	-1505(7)	2805(7)	3775(4)	92(3)
C(3)	2425(11)	-154(9)	2697(5)	65(4)
O(3)	2410(10)	-1254(7)	2322(4)	107(4)
C(4)	1727(10)	5413(10)	3804(6)	65(4)
O(4)	576(9)	6448(7)	4156(4)	116(4)
C(5)	5087(10)	4840(9)	2831(6)	59(4)
O(5)	5954(8)	5592(7)	2428(5)	99(3)
C(6)	4048(11)	3536(9)	4560(5)	63(4)
O(6)	4412(9)	3335(7)	5319(4)	101(4)
N(1)	2974(6)	3089(5)	2180(3)	35(2)
N(2)	4851(7)	1429(6)	3249(4)	46(3)
C(15)	5713(9)	1160(7)	2296(5)	41(3)
C(14)	7381(9)	118(8)	2009(6)	62(4)
C(13)	7968(11)	-38(9)	1037(6)	75(4)
C(12)	6923(11)	820(9)	408(5)	69(4)
C(11)	5234(10)	1891(8)	703(5)	53(3)
C(10)	4648(8)	2086(7)	1656(5)	39(3)
C(16)	1751(9)	4179(7)	1532(5)	43(3)
C(17)	2660(10)	5285(8)	856(5)	60(4)
C(18)	152(10)	5350(9)	2098(6)	73(4)
C(19)	1042(12)	3139(9)	1004(6)	80(5)

(5 aromat. CH), 128.9, 129.8 (4 CH, C₆H₅) 152.2, 159.2, 162.2 (3 CN, aromat. C), 205.2, 210.2 (6 CO).

CAS-Registry-Nummern

1a: 131457-30-2 / **1b:** 131457-31-3 / **1c:** 131457-32-4 / **2a:** 131457-33-5 / **2b:** 131457-34-6 / **2c:** 131457-35-7 / **3:** 18716-94-4 / **a:** 1775-83-3 / **b:** 131457-28-8 / **c:** 131457-29-9 / Fe(CO)₅: 13463-40-6 / Fe: 7439-89-6 / Tricarbonylbis(*cis*-cycloocten)eisen: 88657-71-0 / Azo-benzol: 103-33-3

- ¹⁾ XXVI. Mitteilung: P. Holzmeier, H. Kisch, J. K. Kochi, *J. Organomet. Chem.* **382** (1990) 129.
- ²⁾ M. M. Bagga, P. L. Pauson, F. J. Preston, R. I. Reed, *Chem. Commun.* **1965**, 543; M. M. Bagga, W. T. Flannigan, G. R. Knox, P. L. Pauson, *J. Chem. Soc. C* **1969**, 1534.
- ³⁾ M. I. Bruce, M. Z. Iqbal, F. G. A. Stone, *J. Organomet. Chem.* **31** (1971) 275; T. Joh, N. Hagihara, S. Murahashi, *Nippon Kagaku Zasshi* **88** (1967) 768; T. Joh, N. Hagihara, S. Murahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **40** (1967) 661.
- ⁴⁾ M. I. Bruce, B. L. Goodall in *The Chemistry of the Hydrazo, Azo and Azoxy Groups* (S. Patai, Hrsg.), Bd. 1, S. 259, Interscience Publ., London 1975.

- ⁵⁾ R. J. Doedens, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **8** (1969) 2709; S. Otsuka, T. Yoshida, A. Nakamura, *ibid.* **8** (1969) 2514.
- ⁶⁾ N. A. Porter, M. O. Funk, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 263.
- ⁷⁾ P. E. Baikie, O. S. Mills, *Inorg. Chim. Acta* **1** (1967) 55.
- ⁸⁾ R. J. Doedens, *Inorg. Chem.* **9** (1970) 429.
- ⁹⁾ M. I. Bruce, M. Z. Iqbal, G. F. A. Stone, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 3204.
- ¹⁰⁾ M. I. Bruce, *Angew. Chem.* **89** (1977) 75; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 73.
- ¹¹⁾ M. M. Bagga, W. T. Flannigan, G. R. Knox, P. L. Pauson, *J. Chem. Soc. C* **1968**, 36.
- ¹²⁾ R. L. Bennett, M. I. Bruce, B. L. Goodall, F. G. A. Stone, *Aust. J. Chem.* **27** (1974) 2131.
- ¹³⁾ D. J. Curtin, J. A. Ursprung, *J. Org. Chem.* **21** (1956) 221.
- ¹⁴⁾ D. T. Flood, *Org. Synth. Coll. Vol.* **2** (1943) 295; A. Roe, *Org. React.* **5** (1949) 193.
- ¹⁵⁾ R. O'Connor, *J. Org. Chem.* **26**, (1961) 4375; S. N. Ege, R. R. Sharp, *J. Chem. Soc. B* **1971**, 2014; P. J. Stang, M. G. Magnum, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 2597; V. Golzke, F. Groeger, A. Oberlinner, C. Rüchardt, *Now. J. Chem.* **2** (1978) 169.
- ¹⁶⁾ R. O'Connor, W. Rosenbrook, *J. Org. Chem.* **26** (1961) 5208.
- ¹⁷⁾ H. Fleckner, F. W. Grevels, D. Hess, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 2027.
- ¹⁸⁾ C. D. Campbell, C. W. Rees, *Chem. Commun.* **1969**, 537.

[375/90]