**Übergangsmetallkomplexe von
Diazenen, XIV [1]
Photochemische Darstellung und
Reaktionen von**

(η^1 -2,3-Diazanorbornen) $\text{Fe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_3$

Transition Metal Complexes of Diazenes,
XIV [1]

Photochemical Synthesis and Reactions of
(η^1 -2,3-Diazanorbornene) $\text{Fe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_3$

R. Battaglia, P. Mastropasqua und H. Kisch*

Institut für Strahlenchemie im
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,
D-4330 Mülheim a. d. Ruhr, Stiftstraße 34-36

Z. Naturforsch. **35b**, 401-402 (1980);
eingegangen am 18. Dezember 1979

Diazene Complexes

Irradiation of ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) $\text{Fe}_2(\text{CO})_4$ in the presence of 2,3-diazanorbornene affords (η^1 -2,3-diazanorbornene)- $\text{Fe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_3$ (**1**) and small amounts of (η^1 -2,3-diazanorbornene) $\text{Fe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_2$ (**2**). **1** is converted into **2** upon heating but not upon photolysis.

Im Zuge der Darstellung von σ -Komplexen aus Eisencarbonylen und cyclischen Diazenen [2] haben wir auch das System $\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4$, $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ und 2,3-Diazanorbornen untersucht. Bei thermischer Versuchsführung wird im Bereich von 30–60 °C innerhalb von 25 h keine Bildung eines Diazenkomplexes beobachtet. Durch Belichten ($\lambda \geq 290$ nm) erhält man dagegen bei Raumtemperatur als Hauptprodukt das erwartete (η^1 -2,3-Diazanorbornen)- $\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_3$ (**1**) und als Nebenprodukt (η^1 -2,3-Diazanorbornen)- $\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_2$ (**2**). Der letztere Komplex wurde unabhängig auch von Ackermann *et al.* durch fünftägiges Kochen der beiden Ausgangsverbindungen in Toluol dargestellt [3].

Zur Synthese von **1** belichtet man $\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4$ in Toluol oder Tetrahydrofuran (THF) in Gegenwart einer äquimolaren Menge von 2,3-Diazanorbornen,

bis nur mehr Spuren des eingesetzten Eisencarbonyls vorhanden sind. Der in Lösung rote Komplex entsteht in einer Ausbeute von 48% und kristallisiert aus Ether in Form brauner Kristalle, die sich bei 260 °C zersetzen. In geringer Menge (0,5%) wird auch der in Lösung grüne Komplex **2** gebildet. Die Struktur von **1** ergibt sich aus folgenden physikalischen Daten. Das Massenspektrum zeigt das Molekülion und den sukzessiven Verlust von drei CO-Gruppen. Das IR-Spektrum, in Toluol, enthält die Banden verbrückender CO-Gruppen bei 1783 w, 1744 vs und 1712 w, cm^{-1} , und eine sehr starke terminale $\nu(\text{CO})$ -Bande bei 1933 cm^{-1} mit einer Schulter bei 1943 cm^{-1} . Die Zahl der Banden deutet auf das Vorliegen von Isomeren [4]. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt die Signale je einer C_5H_5 -Gruppe bei 4,68 und 4,5 δ (CDCl_3); von den charakteristischen Ligandenprotonen H(1,4) beobachtet man nur ein Singulett bei 4,84 δ (1H), da das zweite, fehlende Signal vermutlich unter den Absorptionen der Cyclopentadienylgruppen liegt. Das ^{13}C -NMR-Spektrum bestätigt dies und damit die η^1 -Koordination des Diazenliganden; die Brückenkopfkohlenstoffatome C(1,4) ergeben zwei Signale bei 84,9 und 76,17 ppm, ebenso wie C(5,6), welche bei 22,54 und 21,8 ppm (C_6D_6 , TMS = 0 ppm) erscheinen; das Signal von C(7) liegt bei 41,15 ppm. Diese Werte entsprechen den Daten des analogen Komplexes (η^1 -2,3-Diazanorbornen) $\text{Fe}(\text{CO})_4$ [2b].

Der rote Komplex **1** ergibt beim Erhitzen auf 120 °C (10 h) in Toluol, oder bei der Thermolyse im Vakuum, den grünen Komplex **2**. Dies deutet zunächst darauf hin, daß bei der direkten thermischen Darstellung von **2** aus $\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4$ und 2,3-Diazanorbornen, (5 Tage, siedendes Toluol) [3] der Komplex **1** als Intermediat auftritt. IR-spektroskopische Verfolgung dieser Reaktion ergibt jedoch keinen Hinweis auf die Anwesenheit von **1**. Da, laut IR-Spektroskopie, auch beim Erhitzen von **1** in Toluol nicht direkt die Banden von **2** (1780 w, 1741 vs), sondern zunächst die von $\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4$ gebildet werden, folgern wir, daß **1** in der thermischen Bildung von **2** nicht als Intermediat auftritt. Das gleiche trifft auch für die photochemische Bildung von **2** zu, da die Photolyse von **1** nicht zu **2** führt.

Experimenteller Teil

Für eine allgemeine Beschreibung der Arbeitsmethode und verwendeten Geräte siehe l.c. [5]. 2,3-Diazanorbornen wurde nach l.c. [6] synthetisiert, $\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4$ war ein käufliches Produkt, welches aus THF umkristallisiert wurde. Belichtungen wurden mit der Lampe Philips HPK 125 W in einer Tauchlampenapparatur aus Solidex ($\lambda \geq 290$ nm) durchgeführt.

Darstellung von **1**

1,6 g (4,5 mmol) $\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4$ wird in Gegenwart von 0,5 g (5 mmol) 2,3-Diazanorbornen in 200 ml THF 25 h belichtet. Laut Dünnschichtchromato-

* Sonderdruckanforderungen an Dr. H. Kisch.
0340-5087/80/0300-0401/\$ 01.00/0

graphie sind zu diesem Zeitpunkt nur mehr Spuren von $\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4$ vorhanden. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, und der Rückstand mit Ether aufgenommen. Es löst sich der grüne Komplex **2** (10 mg, 0,5%), der von dem braunen, festen Rückstand abfiltriert wird. Dessen Kristallisation aus Ether ergibt bei -30°C braune Kristalle von **1**; 0,92 g (48%), Schmp. = 260°C , Zers.; Elementaranalyse;

$\text{C}_{18}\text{Fe}_2\text{H}_{18}\text{O}_3$

Gef.	C 51,60	Fe 26,15	H 4,50	N 6,80,
Ber.	C 51,18	Fe 26,64	H 4,26	N 6,63.

UV-VIS (Toluol, kK, ϵ [$\text{l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$]): 22,0 (3969), 28,5 (4939), 35,0 (10003).

Darstellung von **2** aus **1**

Methode A: 95 mg (0,22 mmol) **1** werden in 90 ml Toluol 10 h auf 120°C erhitzt. Nach dieser Zeit ist die Lösung grün und enthält laut IR kein **1** mehr. Das Toluol wird im Vakuum entfernt und der Rückstand aus Ether/Hexan kristallisiert. Bei -20°C

erhält man 23 mg (30%) **2** in Form schwarzer Kristalle.

Methode B: 0,15 g (0,35 mmol) **1** werden in einem liegenden Sublimationsrohr (0,01 Torr) 10 min auf 160°C erhitzt. Es sublimieren geringe Mengen einer gelben und zweier schwarzer Verbindungen. Der Rückstand wird in Toluol aufgenommen, filtriert und aus Ether/Hexan kristallisiert; 0,064 g (45%) **2**.

Versuche zur photochemischen Synthese von **2**

Aus **1**: Belichtung von **1** in THF oder Toluol ergibt kein **2**, sondern nichtidentifizierte Zersetzungsprodukte.

Aus $\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4 + 2,3\text{-Diazanorbornen}$: Auch Belichtung unter gleichzeitigem Durchleiten von Ar (zur Entfernung von abgespaltenem CO) führt nicht zu höheren Ausbeuten an **2**. Hauptprodukt bleibt **1**, welches sich bei längeren Belichtungszeiten (3 Tage) zersetzt.

Frau A. Riemer danken wir für experimentelle Mitarbeit.

-
<p>[1] XIII. Mitt.: R. Battaglia, H. Matthäus und H. Kisch, J. Organomet. Chem. 1980, im Druck.</p> <p>[2] a) H. Kisch, J. Organometal. Chem. 38, C 19, (1972).
 b) A. Albini und H. Kisch, Angew. Chem. 87, 206 (1975).
c) Übersichtsartikel: A. Albini und H. Kisch, Top. Current Chem. 65, 105 (1976).</p> <p>[3] M. N. Ackermann, L.-J. Kou, J. M. Richter und R. M. Willet, Inorg. Chem. 16, 1298 (1977).</p>	[4] <i>Cis-trans</i> Isomere oder Konformere, die durch Rotation um die Fe-N-Bindung entstehen, siehe l. c. [2b] sowie: C. C. Frazier III und H. Kisch, Inorg. Chem. 17, 2736 (1978). [5] A. Albini und H. Kisch, J. Organometal. Chem. 101, 231 (1975). [6] P. G. Gassman und K. T. Mansfield, Org. Synth. 49, 1 (1969).