Reaktionen von Eisenallenyliden-Verbindungen mit Triphenylphosphan und Pyridin

Reactions of Allenylidene Iron Compounds with Triphenylphosphane and Pyridine

Heinz Berke*, Ulrich Größmann, Gottfried Huttner und Olli Orama

Universität Konstanz, Fakultät für Chemie, D-7750 Konstanz

Z. Naturforsch. **39b**, 1759–1766 (1984); eingegangen am 1. August 1984

Allenylidene Iron Complexes, Electrophilic Reactivity, Substitution Reactions

The reactivity of a di-*tert*-butylallenylidene tetracarbonyliron complex (**1**) and a μ -di-*tert*-butylallenylideneoctacarbonyldiiron (**2**) compound towards triphenylphosphane and pyridine were investigated. The reaction of **1** with PPh_3 results in the formation of an ylid complex, di-*tert*-butylallenylidenetriphenylphosphorane tetracarbonyliron (**3**). **2** reacts with $\text{L} = \text{PPh}_3$ with substitution of one or two CO molecules to give $(t\text{Bu})_2\text{C}_3\text{Fe}_2(\text{CO})_7\text{L}$ **4** and $(t\text{Bu})_2\text{C}_3\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{L}_2$ **5** compounds. Pyridin (py) causes initial displacement of one CO ligand in **2** but subsequent rearrangement results in the formation of 3-*t*-butyl-4-dimethyl-2-(2-pyridino)pent-2-ene-1-ylideneheptacarbonyldiiron(0) system (**7**).

In zwei früheren Arbeiten konnten wir zeigen, daß Komplexe mit einem terminal gebundenen Allenyliden-Liganden, wie metallgebundene Carbenreste [1], eine ausgeprägte elektrophile Reaktivität besitzen [2, 3]. Eine typische Reaktionsweise dieser Verbindungen stellt deshalb die Addition von Lewisbasen dar. Da diese Systeme nach der Resonanzstruktur-Darstellung zwei elektrophile Zentren aufweisen, für die zudem noch unterschiedlicher Charakter angenommen werden muß, sind grundsätzlich zwei Angriffsmöglichkeiten gegeben – am Ende der cumulierten Kette oder am metallgebundenen C-Atom. Die Umsetzung mit verschiedenen Nucleophilen könnte deshalb auch zu unterschiedlichen Produkten führen:

B = Lewisbase, L_nM = Übergangsmetalligand-Fragment

In dieser Arbeit wird das Verhalten von Eisenallenyliden-Komplexen [4] gegenüber Donorgruppierungen untersucht.

Ergebnisse und Diskussion

Als Edukte wurden ein Di-*tert*-butylallenyliden-tetracarbonyleisen(0)-Komplex (**1**) und eine μ -Di-*tert*-butylallenylidenoctacarbonyldiisen-Verbindung (**2**) mit einem terminalen bzw. brückenständigen Allenylidenliganden ausgewählt. Als nucleophile Reagenzien wurden das weichere Triphenylphosphan und das härtere Pyridin-System eingesetzt.

Die Reaktion von **1** mit Triphenylphosphan führt in Petrolether bei Raumtemp. nach Gl. (1) zu einer gelben Verbindung, einem Tetracarbonyl(di-*tert*-butylallenylidentriphenylphosphoran)eisen-Komplex (**3**).

Aus der analog zu Gl. (1) durchgeführten Reaktion mit Pyridin konnte nur Ausgangsverbindung isoliert werden. Die Reaktionsträgheit dieses Elektronendonors gegenüber dem Metallallenyliden-System ist vermutlich auf kinetische Barrieren zurückzuführen. Ähnliche Beobachtungen konnten bei der Umsetzung von $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}_3\text{Ph}_2$ mit elektronegativeren Donatoren gemacht werden [2].

* Sonderdruckanforderungen an Priv.-Doz. Dr. H. Berke.
0340–5087/84/1200–1759/\$ 01.00/0

Ein Versuch der Einwirkung von Pyridin auf **1** bei erhöhter Temperatur kam nicht in Betracht, da **1** oberhalb 30 °C nicht stabil ist [4].

Das IR-Spektrum von **3** zeigt eine im Vergleich zu **1** lagekonstante Cumulen-Bande (vgl. Tab. I), die sich gut mit denjenigen von metallsubstituierten Allenylsystemen vergleichen läßt [3]. Im Bereich der endständigen Kohlenoxid-Schwingungen ist das beobachtete Bandenmuster nur mit einer $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Gruppierung mit lokaler C_{3v} -Symmetrie vereinbar. Durch den Angriff des Triphenylphosphan-Teilchens wurde der Allenligand demnach von der äquatorialen Position in **1** in die axiale Stellung von **3** überführt.

Tab. I. IR-Spektren der Komplexe **3–4** und **7** im Bereich von 2100–1800 cm^{-1} .

Verb.	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ [cm^{-1}] (Intensität)	$\nu(\text{C}=\text{C}=\text{C})$ bzw. $\nu(>\text{C}=\text{O})$ [cm^{-1}] (Intensität)	Lösung
3	2023 (s), 1903 (sst)	1926 (Sch)	CH_2Cl_2
4	2078 (m), 2010 (st), 1985 (st), 1953 (m)	1882 (ss)	<i>n</i> -Hexan
5	2077 (ss), 2038 (s), 1977 (Sch), 1964 (sst)	1878 (s)	CH_2Cl_2
7	2061 (m), 2019 (st), 1980 (m), 1976 (st)	1880 (s)	<i>n</i> -Hexan

Der Allenligand in **3** besitzt im Vergleich zu dem Cumulenyliden-System in **1** keine nennenswerten π -Akzeptoreigenschaften mehr und bevorzugt deshalb als starker σ -Donor die axiale Stellung einer trigonalen Bipyramide.

Das tieffeldverschobene ^{31}P -NMR-Signal der PPh_3 -Einheit von **3** (vgl. Tab. II) belegt die Bildung einer tetrakoordinierten Phosphonium-Struktur. Die relative Hochfeldlage schließt Metallkoordination von Triphenylphosphan aus. Durch Vergleich mit ^{31}P -NMR-Daten von $\text{Cr}(\text{CO})_5$ - [3] und $\text{CpMn}(\text{CO})_2$ -Allensystemen [2] kann in **3** der Angriff des Nucleophils in Nachbarschaft zum Metallzentrum abgeleitet werden. Auch durch das ^1H -NMR-Spektrum wird der Aufbau von **3** bestätigt. Neben den Protonen für die aromatischen Ringsysteme findet man nur ein *tert*-Butyl-Signal, das die chemische Äquivalenz beider Gruppierungen anzeigt (vgl. Tab. II).

Zur Unterscheidung des reaktiven Verhaltens von Komplexen mit terminalen und brückenständigen Allenylidenresten wurde nun die stabilere Zweikern-Verbindung **2** mit Triphenylphosphan in Petrolether gemäß Gl. (2) umgesetzt.

Neben dem Ausgangskomplex **2** konnten zwei weitere rote Verbindungen gewonnen werden. Sie erwiesen sich als Mono- bzw. Disubstitutionsprodukte von Kohlenoxidliganden in **2**, nämlich als μ -Allenylidenheptacarbonyltriphenylphosphandieisen (**4**), bzw. μ -Allenylidenhexacarbonylbis(triphenylphosphan)dieisen (**5**).

Die Zusammensetzungen und Konstitutionen von **4** und **5** konnten aus elementaranalytischen und spektroskopischen Daten abgeleitet werden. Die IR-spektroskopische Untersuchung von **4** und **5** legt die Anwesenheit eines Allenylidenrestes in Brückenstellung durch das Auftreten jeweils einer $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{C}=\text{C})$ -Bande nahe (vgl. Tab. I). Aufgrund ihrer Lage könnten diese Absorptionen jedoch auch verbrückenden oder halbverbrückenden Kohlenoxidliganden zugeordnet werden (vgl. Verbindung **7** und [5]).

Verb.	^1H -NMR, 23 °C, D^6 -Aceton δ [ppm] rel. TMS (Multiplizität, J_{HH} [Hz], (Gruppierung))	^{31}P -NMR, CH_2Cl_2 , 0 °C ^1H -breitbandenkoppelt δ [ppm] rel. H_3PO_4
3	1,06 (<i>t</i> Bu), 7,67–7,83 (Ph)	25,24
4	1,28, 1,29 (<i>t</i> Bu), 7,24–7,60 (Ph)	67,78
5	1,27 (<i>t</i> Bu), 7,50–7,64 (Ph)	71,37
7	1,08, 1,74 (s, <i>t</i> Bu), 8,81 (d, 5,2, H6 (py)), 8,28 (s, CH), 7,79–7,74 (m, H3, H4 (py)), 7,35 (t, 5,2, H5 (py))	

Tab. II. ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren der Komplexe **3–6**.

Im Gegensatz zur Umsetzung von **1** mit Triphenylphosphan wurden hier die Allenylidenreste nicht angegriffen. Die $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Bandenmuster geben nur insofern Aufschluß über den Aufbau dieser Verbindungen, als jeweils relativ niedrigsymmetrische $\text{Fe}_2(\text{CO})_n$ -Anordnungen vorliegen müssen. Für **4** beobachtet man im ^1H -NMR-Spektrum zwei *t*-Butylsignale, aus denen sich die chemische Inäquivalenz dieser Gruppierungen ableiten läßt. Diese spricht

eindeutig für die Substitution des Phosphandonors in axialer Stellung einer $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Einheit von **2**. Ein Beleg für die Bindung der Phosphangruppen zu den Eisenzentren in **4** und **5** ist die chemische Verschiebung der Phosphorkerne um 70 ppm relativ zu H_3PO_4 .

Die beiden Phosphorliganden und die *t*-Butylreste in **5** sind chemisch äquivalent. Für **5** sind daher folgende drei Stellungsisomere denkbar:

Es sollte jedoch aus folgenden Gründen ausschließlich das Isomere **a** vorliegen:

1. Für die vergleichbaren Komplexe **4** und **7** sind die axialen Stellungen der Donorsubstituenten in den $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Einheiten zweifelsfrei geklärt. Dieser generellen Substitutionspräferenz folgend muß bei Disubstitution eine diaxiale Anordnung resultieren. **5** muß außerdem als Folgeprodukt von **4** angesehen werden, was nur für die Struktur **a** zutreffen würde.

2. Bei Substitution von $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{X}$ -Systemen (z.B. $\text{X} = \text{C}_2\text{H}_4, \text{H}_2$), die mit **2** durch die isolobale Analogie vergleichbar sind, werden primär nur die axialen Positionen ausgetauscht.

3. Aufgrund der isoelektronischen Analogie von **5** zu **7** und einem $\text{Fe}_2(\text{CO})_8=\text{C}=\text{CPh}_2$ -System [6], für das eine Röntgenstrukturbestimmung vorliegt, muß für **2** mit folgender Konformation bei Blickrichtung entlang der Eisen–Eisen-Bindung gerechnet werden.

Unter der Voraussetzung, daß Triphenylphosphan-Substitution an den sterisch am besten zugänglichen Carbonylpositionen der $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Fragmente (durch Pfeile angedeutet) erfolgt, muß sich eine axiale Anordnung wie in **a** ergeben.

Die Einwirkung von Pyridin auf **2** führt vermutlich wie die Umsetzung von Triphenylphosphan mit **2** zunächst zu einem Monosubstitutionsprodukt μ -Allenylidenheptacarbonylpyridindieisen (**6**) (vgl. Gl. (2)). Diese Verbindung ist jedoch instabil und unterliegt bei Raumtemperatur einer intramolekularen Umlagerung. Der Allenylidenligand in **6** greift die Pyridingruppierung nucleophil an, eine anschließende 1,3-Hydridverschiebung vom Pyridinkern auf das metallgebundene Carben-Kohlenstoffatom führt zum braunroten Komplex **7**, dessen Aufbau durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert wurde.

Die IR-spektroskopischen Daten von **7** (vgl. Tab. I) unterscheiden sich im $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Bereich von denjenigen von **4** nach Anzahl und Intensität der Banden nur wenig, woraus auf ein isostrukturelles $\text{Fe}_2(\text{CO})_7$ -Gerüst geschlossen werden kann. Bei 1880 cm^{-1} beobachtet man eine sehr schwache Absorption, die verbrückenden CO-Gruppierungen zugeordnet wird. Das ^1H -NMR-Spektrum von **7** weist für den Pyridino-Rest **4** gekoppelte Resonanzen im Bereich zwischen 7 und 9 ppm aus. Ein Singulett-signal bei $\delta = 8,28\text{ ppm}$ wird dem Proton der brückenständigen Methyleinheit zugeschrieben [7].

Die räumliche Fixierung der beiden *t*-Butylgruppen im Pentenylidenrest von **7** in chemisch inäquivalenten Positionen verursacht einen vergleichsweise großen Unterschied in den Verschiebungen ihrer Protonensignale.

Strukturermittlung von **7***

Der Aufbau der Verbindung **7** konnte aus elementaranalytischen und spektroskopischen Daten nicht

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 00000, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Raumgruppe	$P2_1/c$
$a[\text{pm}]$	1059,9(4)
$b[\text{pm}]$	1507,4(6)
$c[\text{pm}]$	2083,0(7)
$\beta[^\circ]$	136,55(2)
Z	4
$V[10^3\text{pm}^3]$	2289
$\rho[\text{g/cm}^3]$	1,56
$\mu_{\text{Mo-K}\alpha}[\text{cm}^{-1}]$	13,5
F_{000}	1104
T	-60°C

Tab. III. Zellkonstanten der Verbindung **7**.

gesichert abgeleitet werden, da das auf dem Weg zu **7** primär gebildete Pyridin-Substitutionsprodukt **6** (vgl. Gl. (2)) isomer zu **7** ist und vergleichbare spektroskopische Eigenschaften aufweisen sollte. **7** wurde deshalb röntgenographisch untersucht. Geeignete Kristalle konnten durch langsames Abkühlen einer Petroletherlösung auf -80°C erhalten werden. Die Ermittlung der Zellkonstanten erfolgte an einem Syntex-P3-Diffraktometer (vgl. Tab. III).

Am gleichen Gerät erfolgte bei -60°C die Sammlung der Einkristallbeugungsreflexe mit folgenden weiteren Parametern: ω -scan, $\Delta\omega 1^\circ$, $2,2 < \dot{\omega} < 29,3\text{ grad/min}$, $2^\circ < \theta < 42^\circ$, Mo-K α , Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,069\text{ pm}$.

Abb. 1. Strukturmodell von **7**.

Tab. IV. Lageparameter und Temperaturfaktoren [10^4 pm] der Verbindung **7**. Die Atomkennzeichnung folgt dem Strukturmodell Abb. 1. In Klammern angegebene Zahlen entsprechen Standardabweichungen in Einheiten der jeweils letzten Dezimalstelle. Die anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} beziehen sich auf: $T = \exp [2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + 2hka^*b^*U_{12} + \dots)]$.

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Fe1	0,46359(8)	0,32708(4)	0,44276(4)	0,0224(3)	0,0191(3)	0,0237(3)	−0,0013(3)	0,0174(3)	0,0005(3)
Fe2	0,33142(8)	0,20014(4)	0,32367(4)	0,0230(3)	0,0211(3)	0,0229(3)	−0,0028(3)	0,0171(3)	−0,0042(3)
C11	0,3961(6)	0,3603(3)	0,4966(3)	0,020(2)	0,028(3)	0,027(2)	−0,000(2)	0,013(2)	0,000(2)
O11	0,3582(5)	0,3844(2)	0,5329(2)	0,050(2)	0,053(2)	0,052(2)	−0,009(2)	0,044(2)	0,002(2)
C12	0,4659(6)	0,2151(3)	0,4759(3)	0,038(3)	0,029(3)	0,028(3)	−0,004(2)	0,026(2)	−0,002(2)
O12	0,4818(5)	0,1574(2)	0,5169(2)	0,068(2)	0,028(2)	0,038(2)	0,002(2)	0,042(2)	−0,003(2)
C13	0,3509(6)	0,4275(3)	0,3733(3)	0,027(3)	0,030(3)	0,030(3)	−0,005(2)	0,021(2)	−0,001(2)
O13	0,2797(5)	0,4910(2)	0,3314(3)	0,053(2)	0,034(2)	0,061(2)	0,019(2)	0,042(2)	0,019(2)
C14	0,7031(6)	0,3523(3)	0,5358(3)	0,036(3)	0,025(2)	0,033(3)	0,003(2)	0,028(2)	0,007(2)
O14	0,8545(4)	0,3681(2)	0,5946(2)	0,022(2)	0,062(2)	0,035(2)	−0,004(2)	0,013(2)	−0,007(2)
C21	0,2038(6)	0,1075(3)	0,3110(3)	0,028(2)	0,037(3)	0,028(2)	−0,004(2)	0,021(2)	−0,005(2)
O21	0,1207(5)	0,0510(2)	0,3002(2)	0,053(2)	0,052(2)	0,049(2)	−0,008(2)	0,037(2)	−0,028(2)
C22	0,1409(6)	0,2719(3)	0,2663(3)	0,031(3)	0,036(3)	0,032(2)	−0,007(2)	0,025(2)	−0,010(2)
O22	0,0102(4)	0,3123(2)	0,2226(2)	0,026(2)	0,054(2)	0,042(2)	0,002(2)	0,021(2)	0,009(2)
C23	0,2737(6)	0,1857(3)	0,2196(3)	0,025(2)	0,021(2)	0,033(2)	−0,001(2)	0,021(2)	−0,000(2)
O23	0,2332(4)	0,1820(2)	0,1521(2)	0,048(2)	0,046(2)	0,027(2)	0,000(2)	0,028(2)	0,004(2)
N31	0,5729(5)	0,1327(2)	0,4090(2)	0,031(2)	0,015(2)	0,022(2)	0,000(1)	0,020(2)	0,000(2)
C32	0,6119(7)	0,0540(3)	0,4506(3)	0,051(3)	0,017(2)	0,038(3)	0,000(2)	0,037(3)	0,002(2)
C33	0,7875(8)	0,0233(3)	0,5213(4)	0,055(4)	0,023(3)	0,042(3)	0,012(3)	0,038(3)	0,011(3)
C34	0,9302(8)	0,0755(4)	0,5540(4)	0,038(3)	0,033(3)	0,028(3)	0,010(2)	0,019(3)	0,014(3)
C35	0,8920(6)	0,1550(3)	0,5101(3)	0,031(3)	0,025(2)	0,028(2)	0,002(2)	0,021(2)	0,004(2)
C36	0,7111(5)	0,1800(3)	0,4345(3)	0,025(2)	0,017(2)	0,021(2)	−0,002(2)	0,018(2)	0,000(2)
C1	0,4961(5)	0,3009(3)	0,3578(3)	0,023(2)	0,016(2)	0,024(2)	−0,002(2)	0,018(2)	−0,001(2)
H1	0,439(7)	0,345(4)	0,311(4)						
C2	0,6537(5)	0,2630(3)	0,3819(3)	0,020(2)	0,013(2)	0,019(2)	−0,004(2)	0,013(2)	−0,003(2)
C3	0,7230(5)	0,2914(3)	0,3503(3)	0,018(2)	0,018(2)	0,021(2)	−0,002(2)	0,013(2)	0,001(2)
C4	0,7964(6)	0,2258(3)	0,3250(3)	0,031(2)	0,020(2)	0,034(2)	−0,001(2)	0,026(2)	0,001(2)
C41	0,7388(7)	0,1280(3)	0,3162(4)	0,062(4)	0,020(3)	0,051(3)	−0,009(2)	0,047(3)	−0,004(2)
C42	0,7008(7)	0,2458(3)	0,2257(3)	0,053(3)	0,036(3)	0,040(3)	−0,003(2)	0,038(3)	−0,001(3)
C43	1,0043(6)	0,2267(3)	0,3925(4)	0,035(3)	0,037(3)	0,056(3)	0,001(2)	0,035(3)	0,008(2)
C5	0,7121(6)	0,3930(3)	0,3294(3)	0,037(3)	0,015(2)	0,040(3)	0,007(2)	0,032(3)	0,005(2)
C51	0,7341(7)	0,4492(3)	0,3987(3)	0,055(3)	0,015(2)	0,059(3)	−0,004(2)	0,050(3)	−0,002(2)
C52	0,8747(7)	0,4249(3)	0,3475(4)	0,065(4)	0,020(3)	0,077(4)	−0,001(2)	0,061(3)	−0,005(2)
C53	0,5310(7)	0,4184(3)	0,2293(4)	0,064(3)	0,033(3)	0,057(3)	0,021(3)	0,050(3)	0,019(3)

Die Kristallstruktur von **7** wurde aus 2567 unabhängigen Reflexen ($I \geq 2\sigma$) bestimmt. Die Lösung des Phasenproblems erfolgte mit direkten Methoden (Programmsystem SHELXTL), mit deren Hilfe das Schweratomgerüst ermittelt werden konnte. Die Wasserstofflagen ließen sich zum Teil aus Differenz-Fourier-Analysen entnehmen. Die Lagen derjenigen H-Atome, die auf diese Weise nicht lokalisiert werden konnten, wurden unter Annahme idealer Geometrie der Organylgruppen berechnet. Die Streubeiträge der Wasserstoffatome wurden bei den Anpassungsrechnungen berücksichtigt, ihre Parameter wurden jedoch nicht verfeinert. In den nachfolgenden Tabellen und bei der Diskussion wird nur der Wasserstoffsubstituent am Carbenbrückenatom einbezogen. Eine Absorptionskorrektur wurde nicht

durchgeführt. Nach abschließender Verfeinerung konnte ein *R*-Wert von 0,035 erreicht werden. In Tab. IV sind die Lageparameter und die Temperaturfaktoren des Komplexes **7** wiedergegeben.

7 baut sich aus einem Eisen/Eisen-gebundenen Fe_2L_8 -Gerüst ($d_{\text{Fe-Fe}}$ im Einfachbindungsbereich [6, 8, 9]) auf, wobei 7 Ligandpositionen durch CO und eine durch den Pyridylrest eingenommen werden (vgl. Abb. 1). In Brückenstellung zur Metall/Metall-Bindung befindet sich eine substituierte Methylen-gruppierung. Die FeL_4 -Einheiten in **7** stehen nicht auf Deckung, sondern sind $49,3^\circ$ gegeneinander verdreht. Einen ähnlichen Aufbau zeigen μ -Vinyliden-, μ -CROC₂H₅- und μ -Methylen- Fe_2L_8 -Verbindungen [6, 8, 9] mit Verdrehungswinkeln von $36,7^\circ$ bzw. $43,9^\circ$ für die ersten beiden Komplexe.

Abb. 2. Projektionen ausgewählter Molekülteile in Vorzugebenen von **7**.

Diese Deformation gegenüber einer idealen ekliptischen Anordnung (vgl. yz-Projektion in Abb. 2), die in μ^2 -Alkylydenverbindungen häufig beobachtet wird, kann als Jahn-Teller-Effekt 2. Ordnung interpretiert werden [10]. In **7** und in dem erwähnten μ -CROC₂H₅-System [8] mit relativ großen Verdrehungswinkeln läßt sich als weitere Triebkraft für diese Verzerrung die nun räumlich mögliche Kontaktnahme jeweils einer CO-Gruppierung zu den gegenüberliegenden Eisenzentren in Form einer beginnenden Semiverbrückung erkennen. So liegt der Abstand von C22 zu Fe1 bzw. C12 zu Fe2 bei 276,6 bzw. 236,0 pm, die Winkel Fe2–C22–O22 bzw. Fe1–C12–O12 betragen entsprechend 160,8° bzw. 173,5° (vgl. Tab. V).

Eine weitere Abweichung von einer idealisierten Fe₂L₈-Geometrie wird durch die xy-Projektion von **7** in Abb. 2 deutlich. Die Fe(CO)₄- bzw. Fe(CO)₃-Einheit, gemessen an den axialen CO-Gruppen an Fe1 und Fe2 (C12O12, C13O13 und C22O22) und die Methylenebene (H1, C1, C2) erscheinen bei dieser Draufsicht gegenüber der Fe1–Fe2-Verbindungsachse gleichsinnig verdreht. Die Drehung der Methylenebene könnte als Ringspannungseffekt des Fe2, C1, C2, C36, N31-Ringes erklärt werden. Vermutlich wird diese Deformation jedoch ganz oder teilweise, wie die Drehungen des Fe(CO)₄- bzw. Fe(CO)₃-Rests in xy- und yz-Projektion durch den erwähnten Jahn-Teller-Effekt 2. Ordnung verursacht.

Die Überlagerung der beschriebenen Deformationen beider Projektionen ergibt eine Drehklippbewegung der Fe(CO)₄- bzw. Fe(CO)₃-Einheit aus der

idealen Fe₂L₈-Anordnung auf Deckung, die als Atombewegungen in Richtung auf die Ausbildung einer Fe₂(CO)₉-analogen Struktur angesehen werden können. Vergleichbare Verzerrungen, wie die in Abb. 2 ausgewiesenen, würden für **6** räumlich günstige Voraussetzungen schaffen, welche die spontane Überführung von **6** nach **7** zwanglos erklären.

Die Eisen-Kohlenoxid-Abstände und die Eisen-Stickstoff-Bindungslänge in **7** liegen im Erwartungsbereich [11] (vgl. Tab. V).

Die trans-ständigen CO-Liganden im Fe(CO)₄-Rest erscheinen wie in allen C_{2v}-d⁸-ML₄-Fragmenten schwächer gebunden ($d_{\text{Fe}-\text{C12},\text{C13}} > d_{\text{Fe}-\text{C11},\text{C14}}$). Die Anordnung des Pyridinrestes in axialer Stellung an Fe2 trans zu C22 folgt den Substitutionsregeln in pentakoordinierten d⁸-Komplexen, wobei die (OC)₄Fe1C1-Einheit z. B. als pseudo-Olefinligand (isolobale Analogie [10]) die fünfte Koordinationsstelle besetzen würde.

Das Methylen-Kohlenstoffatom C1 ist ungleich an die Eisenzentren gebunden. Die Bindung zu dem durch Pyridylsubstitution elektronenreicheren Eisenzentrum Fe2 ist stärker ausgeprägt. Durch die Einbindung in den Fünfring ist das Pyridinstickstoffatom mit beträchtlicher Asymmetrie (Fe2,N31,C32- bzw. Fe2,N31,C36-Winkel 127,4° bzw. 113,5°) an das Eisenzentrum Fe2 gebunden. Diese Winkelverzerrung, die dem freien Elektronenpaar an N31 nicht erlaubt, die optimale Bindungsrichtung zum Eisenzentrum einzunehmen, drückt Ringspannungskräfte im Fe2,C1,C2,C36,N31-Ring aus, die allerdings wegen der relativen „Weichheit“ einer solchen Eisenstickstoff-Bindung nicht groß sein müssen.

Bindung	Bindungslänge	Winkel	Größe	Winkel	Größe
Fe1–Fe2	2,595(2)	Fe1–C11–Fe2	128,5(1)	Fe2–C23–C22	92,1(3)
Fe1–C11	1,784(8)	Fe1–C12–Fe2	61,8(2)	Fe2–N31–C22	169,8(2)
Fe1–C12	1,817(5)	Fe1–C13–Fe2	105,5(2)	Fe2–C1–C22	92,8(2)
Fe1–C13	1,818(5)	Fe1–C14–Fe2	123,8(2)	Fe2–N31–C23	96,0(2)
Fe1–C14	1,789(4)	Fe1–C1–Fe2	49,6(1)	Fe2–C1–C23	88,1(2)
Fe1–C1	2,071(7)	Fe1–C12–C11	85,6(3)	Fe2–C1–N31	81,4(2)
Fe1–C22	2,766(6)	Fe1–C13–C11	86,3(3)	Fe2–C22–O22	173,5(4)
Fe2–C12	2,360(6)	Fe1–C14–C11	99,2(3)	C11–O11–Fe1	177,0(4)
Fe2–C21	1,825(6)	Fe1–C1–C11	168,9(2)	C12–O12–Fe1	160,8(5)
Fe2–C22	1,781(5)	Fe1–C13–C12	153,7(2)	C12–O12–Fe2	123,4(4)
Fe2–C23	1,788(7)	Fe1–C14–C12	99,7(2)	C13–O13–Fe1	178,0(7)
Fe2–N31	2,034(4)	Fe1–C1–C12	100,5(3)	C14–O14–Fe1	180,0(8)
Fe2–C1	2,014(5)	Fe1–C14–C13	106,3(2)	C21–O21–Fe2	177,8(4)
C11–O11	1,14(1)	Fe1–C1–C13	84,2(3)	C22–O22–Fe2	173,5(4)
C12–O12	1,143(7)	Fe1–C1–C14	88,9(3)	C23–O23–Fe2	175,6(4)
C13–O13	1,135(5)	Fe2–C12–Fe1	42,7(1)	N31–C32–Fe2	127,4(4)
C14–O14	1,130(5)	Fe2–C21–Fe1	122,1(2)	N31–C36–Fe2	113,5(2)
C21–O21	1,124(7)	Fe2–C22–Fe1	75,9(1)	N31–C36–C32	118,4(4)
C22–O22	1,135(6)	Fe2–C23–Fe1	136,1(2)	C36–C35–C2	124,1(5)
C23–O23	1,135(8)	Fe2–N31–Fe1	94,0(1)	C36–N31–C2	114,4(3)
N31–C32	1,345(6)	Fe2–C1–Fe1	51,6(2)	C1–Fe2–Fe1	78,8(3)
N31–C36	1,344(7)	Fe2–C21–C12	85,9(2)	C1–H1–Fe1	112(6)
C32–C33	1,367(7)	Fe2–C22–C12	97,4(3)	C1–H1–Fe2	115(4)
C33–C34	1,37(1)	Fe2–C23–C12	169,0(2)	C1–H1–C2	110(6)
C34–C35	1,377(8)	Fe2–N31–C12	74,0(2)	C2–C1–C36	109,7(5)
C35–C36	1,384(5)	Fe2–C1–C12	86,0(2)	C2–C3–C36	123,3(5)
C36–C2	1,473(6)	Fe2–C22–C21	90,4(2)	C2–C3–C1	126,3(4)
C1–H1	0,94(6)	Fe2–C23–C21	99,6(3)	C3–C4–C2	122,6(4)
C1–C2	1,467(8)	Fe2–N31–C21	94,3(2)	C3–C5–C2	118,9(5)
C2–C3	1,36(1)	Fe2–C1–C21	171,6(2)	C3–C5–C4	118,3(6)
C3–C4	1,568(9)				
C3–C5	1,574(6)				
C4–C41	1,556(7)				
C4–C42	1,534(9)				
C4–C43	1,528(7)				
C5–C51	1,54(1)				
C5–C52	1,55(1)				
C5–C53	1,538(5)				

Tab. V. Bindungslängen [Å], Bindungs- und Interplanarwinkel [°] des Komplexes **7**. Die in Klammern angegebenen Zahlen bezeichnen die Standardabweichung in Einheiten der jeweils letzten Dezimalstelle.

Ebenen	Winkel
(Fe1, C11, C14)(Fe2, C23, C21)	49,3
(Fe1, C1, Fe2) (H1, C1, C2)	80,1

Experimenteller Teil

Die Reaktionen wurden unter Sauerstoff- und Wasserausschluß durchgeführt. Der verwendete Petrolether siedete im Bereich 40–60 °C. Als stationäre Phase wurde Aluminiumoxid Akt. II–III der Firma Merck verwendet. Die Chromatographiesäule hatte einen Durchmesser von 3 cm, Füllhöhe 30 cm.

Geräte: ¹H-NMR: Bruker Typ HX90FT bzw. WM250FT; ³¹P-NMR: WP80FT, 32,34 MHz; MS: Finnigan MAT312.

1. Di-tert-butylallenylidentriphenylphosphorantetracarbonyleisen (**3**)

0,3 g **1** (1 mmol) werden in Petrolether gelöst. Dazu gibt man 0,28 g Triphenylphosphan (1,1 mmol). Man rührt 15 min und dekantiert anschließend das Lösungsmittel von der ausgefallenen Verbindung **3**

ab. Anschließend wird aus Toluol/Petrolether umkristallisiert.

Ausbeute: 516 mg (89%). Schmp. 151 °C (Zers.). (MS: $m/e = 580 [M]^+$, $m/e = 524 [M-2CO]^+$, $m/e = 496 [M-3CO]^+$, $m/e = 468 [M-4CO]^+$, $m/e = 412 [M-4CO, C_4H_8]^+$, $m/e = 318 [M-PPh_3]^+$).

$C_{33}H_{33}FeO_4P$ (580,45)

Ber. C 68,29 H 5,73,

Gef. C 67,91 H 6,02.

2. μ -Di-tert-butylallenylidenheptacarbonyltriphenylphosphandieisen (**4**) und μ -Di-tert-butylallenylidenhexacarbonylbis(triphenylphosphan)dieisen (**5**)

Man löst 1 g (2 mmol) **2** in Petrolether und gibt 0,52 g (2 mmol) Triphenylphosphan hinzu. Nach 3 h wird über eine Aluminiumoxidsäule (Akt. II–III) chromatographiert. Mit Petrolether/CH₂Cl₂ 7:1 elu-

iert man **4** und mit Petrolether/CH₂Cl₂ 4:1 **5** als rote Zonen. **4** wird aus Petrolether und **5** aus Petrolether/Toluol bei -80 °C umkristallisiert.

4: Ausbeute 430 mg (29,8%). Schmp. 105 °C.

(MS: $m/e = 692$ [M-CO]⁺, $m/e = 664$ [M-2CO]⁺, $m/e = 636$ [M-3CO]⁺, $m/e = 608$ [M-4CO]⁺, $m/e = 580$ [M-5CO], $m/e = 552$ [M-6CO]⁺, $m/e = 374$ [M-3CO, PPh₃]⁺, $m/e = 346$ [M-4CO, PPh₃]⁺, $m/e = 318$ [M-5CO, PPh₃]⁺).

C₃₆H₃₃Fe₂O₇P (720,3)

Ber. C 60,03 H 4,62,

Gef. C 60,34 H 4,21.

5: Ausbeute 1,1 g (57,6%). Schmp. 155 °C.

C₅₃H₄₈Fe₂O₆P₂ (954,6)

Ber. C 66,69 H 5,07,

Gef. C 66,87 H 4,91.

3. 3-*t*-Butyl-4-dimethyl-2-(2-pyridono)pent-2-en-1-ylidenheptacarbonyldieisen(0) (**7**)

1 g **2** (2 mmol), in 50 ml Petrolether gelöst, wird mit einem zehnfachen Überschuß an Pyridin versetzt

und 3 h bei Raumtemp. gerührt. Die Chromatographie über eine Aluminiumoxid-Säule liefert mit Petrolether/CH₂Cl₂ 3:1 **7** als rote Zone. Nach Abziehen des Lösungsmittelgemisches wird das zurückbleibende mikrokristalline Pulver mit Petrolether gewaschen.

Ausbeute: 660 mg (61%). Schmp. 135 °C (Zers.).

(MS: $m/e = 537$ [M]⁺, $m/e = 509$ [M-CO]⁺, $m/e = 481$ [M-2CO]⁺, $m/e = 453$ [M-3CO]⁺, $m/e = 425$ [M-4CO]⁺, $m/e = 397$ [M-5CO]⁺, $m/e = 341$ [M-5CO, Fe]⁺, $m/e = 262$ [Fe(CO)₂C₃(*t*Bu)₂]⁺, $m/e = 150$ [C₃(*t*Bu)₂]⁺).

C₂₃H₂₃Fe₂NO₇ (537,14)

Ber. C 51,43 H 4,16,

Gef. C 51,20 H 4,25.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung. O. O. dankt der Finnischen Akademie (Suomen Akatemia) für ein Stipendium.

- [1] F. J. Brown, *Progr. Inorg. Chem.* **27**, 1 (1980).
- [2] H. Berke, G. Huttner und J. v. Seyerl, *Z. Naturforsch.* **36b**, 1277 (1981).
- [3] H. Berke, P. Härter, G. Huttner und J. v. Seyerl, *J. Organomet. Chem.* **219**, 317 (1981).
- [4] H. Berke, U. Größmann, G. Huttner und L. Zsolnai, *Chem. Ber.* **117**, (1984), im Druck.
- [5] E. O. Fischer, V. Kiener und R. D. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **16**, P 60 (1969).
- [6] O. S. Mills und A. D. Redhause, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 1282.
- [7] W. A. Herrmann, *Adv. Organomet. Chem.* **20**, 152 (1982).
- [8] G. Huttner und D. Regler, *Chem. Ber.* **105**, 2726 (1972).
- [9] C. E. Sumner Jr., P. E. Riley, R. E. Davis und R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 1752 (1980).
- [10] R. G. Pearson, *Symmetry Rules für Chemical Reactions*, Wiley Interscience, New York 1976 und dortige Zitate; H. Berke, P. Härter, G. Huttner und L. Zsolnai, *Chem. Ber.* **115**, 695 (1982).
- [11] C. Krüger, B. L. Barnett und D. Brauer in *The Organic Chemistry of Iron*, Bd. 1, Herausg. E. A. Körner v. Gustorf, F.-W. Grevels und I. Fischer, S. 1, Acad. Press, London 1978.
- [12] R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **94**, 725 (1982).