

Zur Chemie des Dimesityleisens

VII*. Die Reaktionen von Dimesityleisen mit Isocyanaten und Isothiocyanaten; Struktur des Produkts mit Phenylisocyanat **

Hardy Müller und Wolfgang Seidel

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena, August-Bebel-Str. 2, 07743 Jena (Deutschland)

Helmar Görls

Max-Planck-Gesellschaft, Arbeitsgruppe "CO₂-Chemie" an der Friedrich-Schiller-Universität Jena, Lessingstr. 10, 07743 Jena (Deutschland)

(Eingegangen den 14. Oktober 1993)

Abstract

The reaction of $[\{\text{Fe}(\text{Mes})(\mu\text{-Mes})\}_2]$ with the compounds Ph-NCO, Cy-NCO, 2-Naphth-NCO and Ph-NCS proceeds with insertion into all Fe-C-bonds. The structure of the compound $[\{\text{Fe}[\mu\text{-}(\text{Ph})\text{NC}(\text{Mes})\text{O}]_2\}_3](\text{THF})$ is determined. After hydrolysis the corresponding amides are obtained. The products of hydrolysis of the reaction from $[\{\text{Fe}[\text{O}(2,6\text{-}^t\text{Bu}_2\text{-}4\text{-MeC}_6\text{H}_2)]\mu\text{-Mes}\}_2]$ with Ph-NCO show that insertion takes place not only in the Fe-C but also in the Fe-O bond.

Zusammenfassung

Bei der Reaktion von $[\{\text{Fe}(\text{Mes})(\mu\text{-Mes})\}_2]$ mit den Verbindungen Ph-NCO, Cy-NCO, 2-Naphth-NCO und Ph-NCS kommt es zur Insertion in alle Fe-C-Bindungen. Die Verbindung $[\{\text{Fe}[\mu\text{-}(\text{Ph})\text{NC}(\text{Mes})\text{O}]_2\}_3](\text{THF})$ wurde strukturell charakterisiert. Als Hydrolyseprodukte konnten die entsprechenden Carbonsäureamide isoliert werden. Für die Verbindung $[\{\text{Fe}[\text{O}(2,6\text{-}^t\text{Bu}_2\text{-}4\text{-MeC}_6\text{H}_2)]\mu\text{-Mes}\}_2]$ wurde anhand der Hydrolyseprodukte sowohl eine Insertion in die Fe-C- als auch in die Fe-O-Bindung nachgewiesen.

Key words: Iron; Bridging ligand; Crystal structure; Insertion; Isocyanate; Mesityl

1. Einleitung

Eine kürzlich erschienene Arbeit über Reaktionen mit Dimesityleisen [1] veranlaßt uns, über die Fortführung unserer Arbeiten zu berichten. Die Reaktion von σ -Alkyl- und σ -Aryl-Übergangsmetallverbindungen mit organischen Isocyanaten ist bisher wenig untersucht worden [2,3]. Erst in den letzten Jahren konnten einige Verbindungen auch strukturell charak-

terisiert werden. Dem gegenüber steht eine Vielfalt an Ergebnissen von Reaktionen entsprechender Hauptgruppenelement-Organoverbindungen [4], wobei die Umsetzung von Lithium- und Magnesiumverbindungen mit Isocyanaten präparativ zur Darstellung von Carbonsäureamiden verwendet werden kann [5,6].

In der Literatur wurde beschrieben, daß die Anionen von Carbonsäureamiden koordinationschemisch verschiedene Möglichkeiten besitzen. So kann der Ligand chelatbildend an ein Zentralatom gebunden sein (A), z.B. $\text{Cp}_3\text{U}[\{\text{Ph}\}\text{NC}\{\text{CH}-\text{P}(\text{Ph})(\text{Me})_2\}\text{O}]$ [7]. Eine andere Koordinationsart besteht darin, daß beide Donoratome als Brücke wirken (B). Eine dritte Möglichkeit ist darin zu sehen, daß der Ligand über

Correspondence to: Prof. Dr. W. Seidel.

* VI. Mitteilung siehe Lit. [11].

** Prof. Dr. H. Werner zum 60. Geburtstag gewidmet.

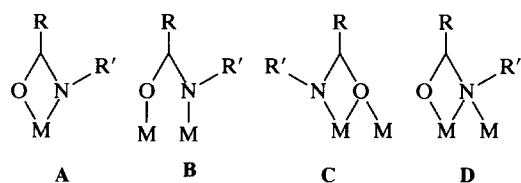


Abb. 1. Koordinationsweisen von Carbonsäureamid-Ionen.

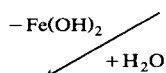
seine Donoratome sowohl chelatartig als auch verbrückend bindet (C und D). Die Koordinationsmöglichkeiten (B) und (C) sind in der Verbindung $V_2[(Ph)NC(Me)O]_4[TMEDA]$ [8] realisiert. Für (D) scheint es bisher keine Beispiele zu geben (Abb. 1).

Die Umsetzung von homoleptischen $\bar{U}M$ -Alkyl- bzw. $\bar{U}M$ -Arylverbindungen mit Isocyanaten kann wie im Falle der Reaktion von $V(Mes)_3$ mit $Cy-NCO$ oder $Ph-NCO$ zur Insertion in alle $M-C$ -Bindungen führen, wovon das Produkt $[V[(Ph)NC(Mes)O]_3(py)]$ strukturell charakterisiert wurde [9]. Entsprechend reagiert auch $Cr(Mes)_3(thf)$ mit $tBu-NCO$ [10]. Bei den Manganverbindungen $[Mn(CH_2tBu)_2]_4$ und $[Mn(CH_2CMe_2Ph)_2]_2$ ist mit $Me_3Si-NCO$ nur eine unvollständige Insertion zu beobachten [10], wobei mehrkernige Verbindungen entstehen.

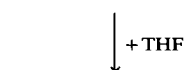
Die $Fe-C$ -Bindung des von uns charakterisierten $[Fe(Mes)(\mu-Mes)]_2$ [11] ist ebenfalls insertionsaktiv [1,12,13]. Wir berichten hier über den Einschub von Isocyanaten und Isothiocyanaten.

2. Ergebnisse und Diskussion

Dimeres Dimesityleisen $[Fe(Mes)(\mu-Mes)]_2$, ($Mes = 2,4,6-(CH_3)_3C_6H_2$) wurde in Diethylether mit den Isocyanaten $Ph-NCO$, 2-Naphth- NCO , $Cy-NCO$ ($Ph = C_6H_5$, Naphth = $C_{10}H_7$, $Cy = C_6H_{11}$) und dem Isothiocyanat $Cy-NCS$ im molaren Verhältnis von 1:4 umgesetzt. Dabei trat sofort Reaktion ein, die am Farbumschlag der Lösung und an der Ausfällung gelber bis gelbgrüner Niederschläge zu erkennen war. Die festen Reaktionsprodukte mit $Ph-NCO$ und 2-Naphth- NCO konnten durch Zugabe von Tetrahydrofuran (THF) gelöst und durch Abkühlen der Lösungen in kristalliner Form abgeschieden und isoliert werden.



| | R | Y |
|---------|----------|------|
| III, IV | Ph | O, S |
| V | 2-Naphth | O |
| VI | Cy | O |



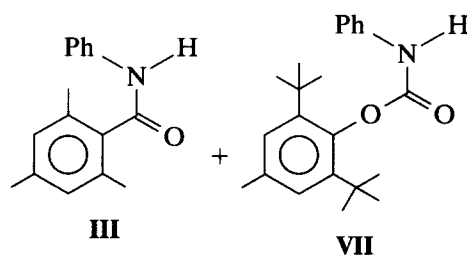
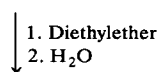
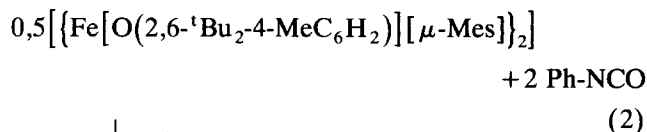
| | R | Y |
|----|----------|---|
| I | Ph | O |
| II | 2-Naphth | O |

(1)

Die elementaranalytische Charakterisierung von I und II bewies das Umsetzungsverhältnis von 1:2 ($Fe:R-NCO$). Die hydrolytische Spaltung der Verbindungen und die Identifizierung der Carbonsäureamide III und V belegten, daß bei den Umsetzungen in beide $Fe-C$ -Bindungen Isocyanat insertiert wurde. Das gleiche Ergebnis liefert die hydrolytische Aufarbeitung der Reaktionsansätze für alle genannten Beispiele.

Die kristallin isolierten Produkte I und II erwiesen sich als THF-Addukte, deren Solvensgehalt sich zu $n(I) = 0,3-0,5$ bzw. $n(II) = 1-1,25$ ergab. Das bei Raumtemperatur ermittelte magnetische Moment für I beträgt $\mu_{eff} = 4,74$ B.M.

Die ebenfalls dimere Aryloxid-mesityleisen-Verbindung $[Fe\{O(2,6-tBu_2-4-MeC_6H_2)\}[\mu-Mes)]_2$ [14] reagiert mit 4 Äquivalenten $Ph-NCO$ unter Insertion sowohl in die $Fe-C$ - als auch in die $Fe-O$ -Bindung. Als Reaktionsprodukte konnten somit sowohl das *N*-Phenylmesitylcarbonsäureamid (III) als auch der Carbaminsäureester VII des Bis(2,6-tert-butyl)-4-methylphenols nachgewiesen werden.



3. Kristallstruktur von I

Aus einer gesättigten Lösung von $Fe[(Ph)NC(Mes)O]_2$ in Diethylether unter Zusatz von wenig THF konnten für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden (Abb. 2). Die Verbindung ist

trimer und ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $[\{\text{Fe}[\mu\text{-(Ph)NC(Mes)O}]_2\}_3](\text{THF})$. Das vorhandene THF liegt im Kristall unkoordiniert vor.

In diesem Trimer werden die Eckpunkte eines gleichseitigen Dreiecks durch die Eisenatome besetzt. Oberhalb und unterhalb der Dreiecksebene werden die Eisenzentren durch je zwei NCO-Brücken pro Dreiecksseite miteinander verbunden. Das Molekül besitzt eine dreizählige Drehachse, die senkrecht durch den Mittelpunkt des zentralen Dreiecks verläuft. Die zweizählige kristallographische Achse bewegt sich entlang des Lots von Fe2 auf die Seite Fe1-Fe1*. Jedes Eisenatom ist stark verzerrt tetraedrisch von je zwei Stickstoff- und je zwei Sauerstoffatomen umgeben. Entsprechend betragen die Winkel $\langle \text{NFeN}^* \rangle 128,6(2)^\circ$, $\langle \text{OFeO}^* \rangle 149,9(2)^\circ$, $\langle \text{OFeN} \rangle 94,0(1)^\circ$ und $\langle \text{O}^*\text{FeN}^* \rangle 98,9(1)^\circ$. Die Verzerrung kommt auch in dem Winkel

TABELLE 1. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von I

| Bindungslängen (Å) | | Bindungswinkel (°) | |
|--------------------|----------|--------------------|----------|
| Fe1-O2 | 2,011(3) | O2-Fe1-O3 | 149,9(1) |
| Fe1-O3 | 2,014(3) | O2-Fe1-N1 | 93,9(1) |
| Fe1-N1 | 2,063(4) | O2-Fe1-N2* | 99,0(1) |
| Fe1-N2* | 2,062(4) | O3-Fe1-N1 | 99,1(1) |
| Fe2-O1 | 2,020(3) | O3-Fe1-N2* | 93,9(1) |
| Fe2-O1* | 2,020(3) | N1-Fe1-N2* | 128,6(2) |
| Fe2-N3 | 2,061(4) | O1-Fe2-O1* | 149,9(2) |
| Fe2-N3* | 2,061(4) | O1-Fe2-N3 | 98,8(1) |
| Fe1*-O2* | 2,011(3) | O1-Fe2-N3* | 94,1(1) |
| Fe1*-O3* | 2,014(3) | O1*-Fe2-N3 | 94,1(1) |
| Fe1*-N1* | 2,063(4) | O1*-Fe2-N3* | 98,8(1) |
| Fe1*-N2 | 2,062(4) | N3-Fe2-N3* | 128,6(2) |
| C1-O1 | 1,272(5) | Fe1-O2-C17 | 154,8(3) |
| C1-N1 | 1,309(6) | Fe1-O3-C33 | 154,8(3) |
| C17-O2 | 1,276(5) | Fe1-N1-C1 | 105,0(3) |
| C17-N2 | 1,302(6) | Fe2-O1-C1 | 155,2(3) |
| C33-O3 | 1,268(5) | Fe2-N3-C33 | 104,8(3) |
| C33-O3 | 1,268(5) | Fe1-N2-C17 | 104,8(3) |
| C1-C2 | 1,485(7) | N1-C1-O1 | 117,6(4) |
| C17-C18 | 1,498(7) | N2-C17-O2 | 118,2(4) |
| C33-C34 | 1,497(7) | N3-C33-O3 | 118,1(4) |
| N1-C11 | 1,430(6) | C1-N1-C11 | 124,2(4) |
| N2-C27 | 1,430(6) | N1-C1-C2 | 125,5(4) |
| N3-C43 | 1,429(6) | O1-C1-C2 | 117,0(4) |
| | | Fe1-N1-C11 | 130,0(3) |

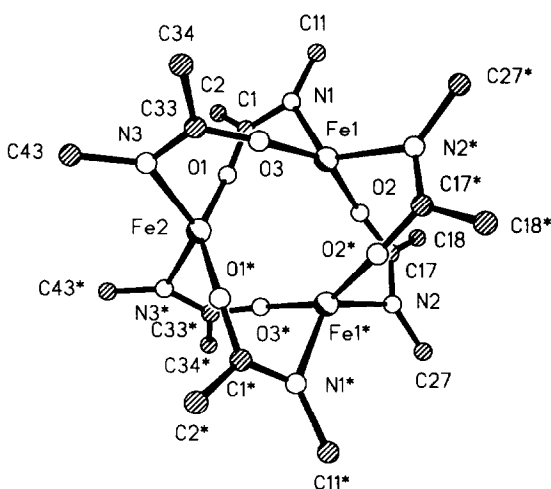
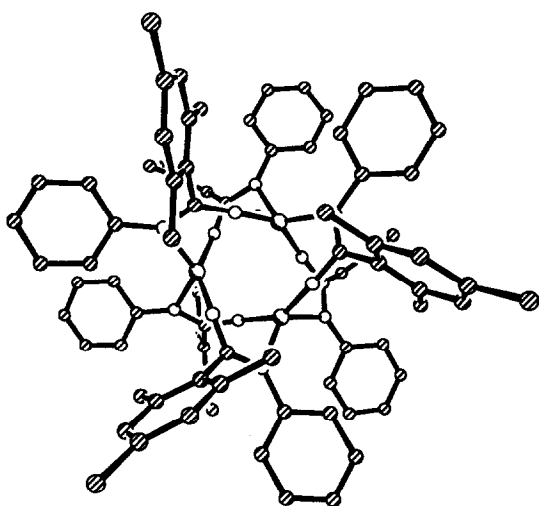


Abb. 2.

von $56,8^\circ$ zum Ausdruck, den die Ebenen (N3Fe2O1) und (N3*Fe2O1*) bzw. die Ebenen (N1Fe1O3) und (N2*Fe1O2) miteinander einschließen.

Die Verbrückung erfolgt über NCO-Brücken (η^2, μ_2), so daß nur die genannte Koordinationsweise **B** des Liganden realisiert ist. Die Fe-N- bzw. Fe-O-Abstände sind jeweils innerhalb der Fehlergrenze gleich und betragen rund 2,062(4) Å bzw. 2,016(3) Å. Die O-C- und N-C-Bindungslängen sind sehr ausgeglichen und liegen bei 1,274(5) Å bzw. 1,305(6) Å. Sie sprechen für die Delokalisierung der π -Bindung.

Der Abstand der Eisenatome untereinander beträgt rund 3,075(3) Å. Eine Wechselwirkung ist entsprechend auch dem magnetischen Moment zwischen ihnen auszuschließen. Die Bindungswinkel an den Haftatomen sind deutlich verschieden und betragen für $\langle \text{FeNC}_{\text{br}} \rangle 104,9(3)^\circ$ und für $\langle \text{FeOC}_{\text{br}} \rangle 154,9(3)^\circ$.

Ähnliche Strukturen weisen andere Carboxylate auf. So stellt das Palladiumacetat [15] auch ein trimeres syn-syn-verbrücktes Molekül dar. In Eisencarboxylaten wie $[\{\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\}_3\text{O}][\text{ClO}_4]$ [16] und $[\{\text{Fe}(\text{py})(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\}_3\text{O}]$ [17] findet sich das Strukturmotiv wieder. Hier ist zusätzlich an jedes Fe-Atom terminal ein Neutralligand gebunden, und im Zentrum des Dreiecks, das durch die Metallatome gebildet wird, ist ein O-Atom lokalisiert. Dadurch werden die Fe-Fe-Abstände leicht aufgeweitet, während die Fe-O-Bindungslängen nahezu gleich sind. Die Anionen der Carbonsäureamide sind in ihrem koordinativen Verhalten

TABELLE 2. Vergleich ausgewählter Strukturdaten

| Verbindung | M-M (Å) | M-O (Å) |
|---|----------|----------|
| $[\{\text{Fe}[\text{N}(\text{Ph})\text{C}(\text{Mes})\text{O}_2\}_2\}_3](\text{THF})_{1,5}$ | 3,075(3) | 2,016(3) |
| $[\{\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\}_3]$ | 3,154 | 1,99 |
| $[\{\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\}_3\text{O}]^+$ | 3,29 | 2,02 |
| $[\{\text{Fe}(\text{py})(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\}_3\text{O}]$ | 3,29 | 2,04 |

mit den Carboxylationen vergleichbar, doch besitzen sie durch den Substituenten R am Stickstoff eine zusätzliche Möglichkeit zur Einflußnahme auf die Koordinationsart und -zahl.

4. Experimenteller Teil

Die Synthesen wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt. IR-Spektren: Perkin Elmer FT-IR System 2000; NMR-Spektren: Bruker AC 200 ($^1\text{H-NMR}$ 200 MHz); Massenspektren: Finnigan MAT GC/MS SSQ 710.

4.1. Umsetzung von Dimesityleisen mit Phenylisocyanat zu I

1,8 g (6,1 mmol) FeMes_2 in 40 ml Diethylether wurden mit 1,43 (12,0 mmol) Isocyanat bei -60°C versetzt und langsam auf Raumtemperatur gebracht. Es bildete sich eine zähe Masse, die sich nach mehreren Tagen in hellgelbe Kristalle umwandelte. Das isolierte Produkt wurde aus Ether/THF umkristallisiert und bei -30°C abgetrennt. Ausbeute: 1,9 g (56%); Anal.: $\text{C}_{100}\text{H}_{104}\text{FeN}_6\text{O}_7$ (1669,5); gef.: C, 71,94; H, 6,78; N, 4,81; Fe 9,80; (ber.: C, 71,94; H, 6,28; N, 5,03; Fe, 10,04)%. IR (Verreibung, Nujol): 1612 (m), 1578 (m), 1523 (st) cm^{-1} .

Die Hydrolyse von I lieferte *N*-Phenylmesitylcarbonsäureamid (III) vom Schmp. 170°C . Anal.: $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}$ (239,30); gef.: C, 80,01; H, 6,84; N, 5,63 (ber.: C, 80,30; H, 7,16; N, 5,85)%. IR (KBr): 3281 (st), 1656 (st), 1596 (st), 1543 (st), 1502 (m), 1492 (st) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 2,28 (s, 3H, *p*-Me); 2,32 (s, 6H, *o*-Me); 6,86 (s, 2H, *m*- H_{Mes}); 7,13 (t, 1H, Ph); 7,24 (s, 1H, NH); 7,37 (q, 2H, Ph); 7,59 (d, 2H, Ph); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 18,99 (*o*-Me); 21,02 (*p*-Me); 119,88 (Ph); 124,32 (Ph); 128,16 (Mes); 128,87 (Ph); 134,11 (Mes); 134,89 (Mes); 137,95 (Mes); 138,51 (Ph) ppm.

4.2. Umsetzung mit 2-Naphthylisocyanat zu II

Entsprechend der Darstellung von I wurden 2,0 g (6,8 mmol) FeMes_2 und 2,2 g (13 mmol) Naphth-NCO umgesetzt. Bei erwärmen auf Raumtemperatur bildete sich ein gelber Niederschlag, der unter Zusatz von THF umkristallisiert wurde.

Ausbeute: 2,1 g (46%); Anal.: $\text{C}_{45}\text{H}_{46}\text{FeN}_2\text{O}_{3,2}$ (721,88); gef.: C, 74,56; H, 5,77; N, 3,74; Fe 7,75; (ber.:

C, 74,81; H, 6,42; N, 3,88; Fe, 7,77)%. IR (Verreibung, Nujol): 1612 (m), 1592 (m), 1524 (st) cm^{-1} .

Die Hydrolyse von II liefert *N*-2-Naphthylmesitylcarbonsäureamid (V) vom Schmp. $163,5^\circ\text{C}$. Anal.: $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}$ (289,36); gef.: C, 82,38; H, 6,36; N, 4,43; (ber.: C, 83,01; H, 6,62; N, 4,84)%. IR (KBr): 3263 (st), 1656 (t), 1612 (m), 1539 (st), 1503 (st) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 2,26 (s, 3H, *p*-Me); 2,35 (s, 6H, *o*-Me); 6,82 (s, 2H, *m*- H_{Mes}); 7,37–8,1 (m, 8H, Naphth; $-\text{NH}-$); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 19,20 (*o*-Me); 21,05 (*p*-Me); 120,43 ($=\text{CH}-$); 120,76 ($=\text{CH}-$); 125,65 ($=\text{CH}-$); 125,75 ($=\text{CH}-$); 125,88 ($=\text{CH}-$); 126,21 ($=\text{CH}-$); 127,05 ($=\text{C}<$); 128,28 ($=\text{CH}-$); 128,66 ($=\text{CH}-$); 132,00 ($=\text{C}<$); 134,04 ($=\text{C}<$); 134,17 ($=\text{C}<$); 134,96 ($=\text{C}<$); 138,68 ($=\text{C}<$); 169,35 ($-\text{CO}-$) ppm.

4.3. Umsetzung mit Cyclohexylisocyanat

Wie oben beschrieben wurden 2,8 g (9,5 mmol) FeMes_2 mit 2,4 g (19 mmol) Cy-NCO zur Umsetzung gebracht. Der Reaktionsansatz wurde hydrolytisch aufgearbeitet und *N*-Cyclohexylmesitylcarbonsäureamid (VI) vom Schmp. 177°C isoliert.

Ausbeute 3,4 g (73%); Anal.: $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{NO}$ (245,3); gef.: C, 76,23; H, 9,24; N, 5,18; (ber.: C, 78,32; H, 9,45; N, 5,71)%. IR (KBr): 3226 (st), 1624 (st), 1554 (st) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1,0–2,1 (m, 10H, Cy); 2,24 (2s, 9H, *o,p*-Me); 3,94 (m, 1H, $>\text{CH}-\text{NH}-$); 5,75 (s, 1H, $-\text{NH}-$); 6,75 (s, 2H, *m*- H_{Mes}); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 18,91 (*o*-Me); 20,99 (*p*-Me); 24,84 (Cy); 25,50 (Cy); 33,05 (Cy); 48,09 (Cy, $>\text{CH}-\text{NH}-$); 128,03 (Mes); 133,93 (Mes); 135,28 (Mes); 138,02 (Mes); 169,38 ($-\text{NH}-\text{CO}-\text{Mes}$) ppm.

4.4. Umsetzung mit Cyclohexylisothiocyanat

Wie oben beschrieben wurden 1,77 g (6 mmol) FeMes_2 mit 1,7 g (12 mmol) Cy-NCS umgesetzt. Nach der Hydrolyse des abgetrennten Niederschlages wurde das Thiocarbonsäureamid IV vom Schmp. 225°C isoliert.

Ausbeute: 2,35 g (75%); Anal.: $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{NS}$ (261,42); gef.: C, 72,59; H, 8,96; N, 5,50; (ber.: C, 73,51; H, 8,87; N, 5,36)%. IR (KBr) 3163 (st), 1611 (s), 1537 (st) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1,0–1,9 (m, 10H, Cy); 2,25 (s, 3H, *p*-Me); 2,27 (s, 6H, *o*-Me); 2,99 (m, 1H, $>\text{CH}-\text{NH}-$); 6,84 (s, 2H, *m*- H_{Mes}); 8,77 (d, 1H, $-\text{NH}-$); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 19,42 (*o*-Me); 20,98 (*p*-Me); 24,48 (Cy); 24,79 (Cy); 33,00 (Cy); 57,11 ($>\text{CH}-\text{NH}-$); 128,56 (Mes); 131,75 (Mes); 137,14 (Mes); 137,35 (Mes); 202,23 ($-\text{NH}-\text{CO}-\text{Mes}$) ppm.

4.5. Umsetzung von 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenolomesityleisen mit Phenylisocyanat

1,3 g (3,3 mmol) $[\text{Fe}[\text{Mes}][\text{O}(2,6\text{-}^t\text{Bu}_2\text{-4-MeC}_6\text{H}_2)]$ wurden in 30 ml Diethylether gelöst und mit 0,79 g (6,6

mmol) Ph-NCO bei -60°C umgesetzt und auf Raumtemperatur gebracht. Nur vorübergehend bildet sich ein Niederschlag. Der Reaktionsansatz wurde hydrolytisch aufgearbeitet.

Ausbeute: 1,5 g (79%) Produktgemisch (i)–(iii).

(i) HO(2,6-^tBu₂-4-MeC₆H₂) = (Phenol*): ca. 10%. $m/e = 220$ (M, 30), 205 (M-Me, 100), 105 (C₈H₉, 15), 91 (C₇H₇, 20), 77 (C₆H₅, 10), 57 (C₄H₉, 35%).

(ii) III: H(Ph)NC(Mes)O: ca. 54%. $m/e = 239$ (M, 35), 148 (MesCOH, 20), 147 (MesCO, 100), 119 (Mes, 30), 115 (C₉H₇, 10), 92 (PhNH, 25) 91 (C₇H₇, 35), 77 (C₆H₅, 20%).

(iii) VII: H[Ph]NC[O(2,6-^tBu₂-4-MeC₆H₂)]O: ca. 32%. $m/e = 339$ (M, 20), 324 (M-Me, 15), 239 (20), 220 (Phenol*, 100), 205 (Phenol*-Me, 100), 147 (MesCO, 30), 92 (PhNH, 45%).

4.6. Kristallographische Angaben

Die kristallographische Strukturbestimmung erfolgte an einem farblosen Kristall auf einem Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer mit MoK α -Strahlung ($\lambda = 0,71069$ Å, Graphit-Monochromator) bei Raumtemperatur mittels Least-Squares-Verfeinerung der 2θ -Werte von 25 Reflexen im Bereich von $21,2 \leq 2\theta \leq 37,4^{\circ}$. Röntgenintensitäten bis zu $2\theta_{\text{max}} = 54^{\circ}$ wurden in ω - 2θ Abtastung gemessen. Die Intensitäten wurden

einer Lorentz- und Polarisationskorrektur unterzogen [19]. Eine Absorptionskorrektur erfolgte nicht.

Die Struktur wurde mittels der Schweratommethode gelöst (SHELXS-86 [18]), wodurch der größte Teil der Nichtwasserstoffatome gefunden wurde. Durch Differenzfouriersynthesen konnten die restlichen Nichtwasserstoffatome ermittelt werden. Das erhaltene vorläufige Strukturmodell wurde im Voll-Matrix-LSQ-Verfahren anisotrop verfeinert [19]. Die Wasserstoffatome wurden in geometrischen idealisierten Lagen ($d(\text{C}-\text{H}) = 0,96$ Å) berechnet und in die Verfeinerung mit einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor von $B_{\text{iso}} = 8,0$ Å² einbezogen. Der abschließende R -Wert konvergierte bei 0,054 ($R_w = 0,079$). Tab. 1 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel. In der Tab. 3 sind einige kristallographische Daten zusammengefaßt.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57732, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 A. Klose, E. Solari, R. Ferguson, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Rizzoli, *Organometallics*, 12 (1993) 2414.
- 2 P. Braunstein und D. Nobel, *Chem. Rev.*, 89 (1989) 1927.
- 3 R. Noack und K. Schwetlick, *Z. Chem.*, 27 (1987) 77.
- 4 M.F. Lappert und B. Prokai, *Adv. Org. Chem.*, 5 (1967) 225.
- 5 N.A. LeBel, R.M. Cherluck und E.A. Curtis, *Synthesis*, (1973) 678.
- 6 K.A. Parker und E.G. Gibbons, *Tetrahedron Lett.*, (1975) 981.
- 7 R.E. Cramer, J. Hwa Jong und J.W. Gilje, *Organometallics*, 6 (1987) 2010.
- 8 J.J.H. Edema, A. Meetsma, F. van Bolhuis und S. Gambarotta, *Inorg. Chem.*, 30 (1991) 2056.
- 9 M. Vivanco, J. Ruiz, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Rizzoli, *Organometallics*, 12 (1993) 1794.
- 10 S.U. Koschmieder, G. Wilkinson, B. Hussain-Bates und M.B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1992) 19.
- 11 H. Müller, W. Seidel und H. Görls, *J. Organomet. Chem.*, 445 (1993) 133.
- 12 K.-J. Lattermann, W. Seidel und W. Schade, *Z. Chem.*, 24 (1984) 262.
- 13 W. Seidel, K.-J. Lattermann, W. Schade und Z. Wiss, *FSU Jena, Naturwiss. R.*, 33 (1984) 195.
- 14 Unveröffentlichte Ergebnisse.
- 15 A.C. Skapinski und M.L. Smart, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1970) 658.

TABELLE 3. Kristalldaten

| Verbindung I [(Fe[N(Ph)C(Mes)O] ₂) ₃](THF) | |
|--|---|
| Kristallmorphologie | Farblos Vielflächner |
| Summenformel | C ₁₀₀ H ₁₀₄ Fe ₃ N ₆ O ₇ |
| Molekulargewicht M _r | (g mol ⁻¹) 1669,5 |
| Kristallsystem | Monoklin |
| Raumgruppe | C2/c Nr. 15 |
| Gitterparameter | a (Å) 26,266(3) |
| | b (Å) 15,144(2) |
| | c (Å) 25,210(4) |
| | α (°) 90,0 |
| | β (°) 110,28(1) |
| | γ (°) 90,0 |
| Elementarzellvolumen V | (Å ³) 9496(2) |
| Temperatur T | (°C) 20(1) |
| Dichte (ber.) D _c | (g cm ⁻³) 1,18 |
| Fermeinheiten Z | 4 |
| Absorptionskoeffizient μ | (cm ⁻¹) 5,1 |
| (Mo K α) | |
| θ_{max} | (°) 24,7 |
| Symmetrieunabhängige Reflexe | 10752 (aus 11408) |
| Beobachtete Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ | 5572 |
| R | 0,054 |
| R _w | 0,079 |
| Restelektronendichte | (e Å ⁻³) 0,60 |

- 16 K. Anzenhofer und J.J. de Boer, *Rec. Trav. Chim. Pays.-Bas.*, 88 (1969) 286.
- 17 J. Catterick und P. Thornton, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 20 (1977) 291.
- 18 G.M. Sheldrick, *SHELXS-86, Programm zur Lösung von Kristallstrukturen*, Göttingen, 1980.
- 19 MOLEN, *An Interactive Structure Solution Procedure*, Enraf-Nonius, Delft, 1990.