

ÜBERGANGSMETALL-HETEROALLEN-KOMPLEXE

XV*. REAKTIONEN VON KETENIMINEN MIT EISENCARBONYLEN

THOMAS SIELISCH und ULRICH BEHRENS*

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, 2000 Hamburg 13 (B.R.D.)

(Eingegangen den 17. Oktober 1986)

Summary

Photolysis of triaryl ketenimines ($\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{NAr}$; Ar = Ph, *p*-tolyl) with $\text{Fe}(\text{CO})_5$ leads to organic imidazolidinone derivatives in good yields (50–60%). By-products of this reaction are dinuclear aza-allyl complexes (yield 25%). In addition reaction of the ketenimines $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{NAr}$ with $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ gives ferra-indene complexes. The dialkylketenimine $\text{Me}_2\text{C}=\text{C}=\text{NPh}$ reacts with $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ to give an aza-ferrole complex in low yield (8%). The structures of all compounds were determined from X-ray analyses.

Zusammenfassung

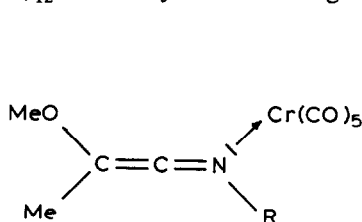
Die Photolyse von Triarylketenimininen ($\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{NAr}$; Ar = Ph, *p*-Tolyl) mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ führt in guten Ausbeuten zu organischen Imidazolidinon-Derivaten (50–60%). Nebenprodukte bei dieser Reaktion sind zweikernige Aza-allyl-Komplexe (Ausbeute 25%). Die Reaktion der Ketenimine $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{NAr}$ mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ergibt zusätzlich Ferra-inden-Komplexe. Das Dialkylketenimin $\text{Me}_2\text{C}=\text{C}=\text{N-Ph}$ reagiert mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in geringer Ausbeute (8%) zu einem Aza-ferrol-Komplex. Die Strukturen von allen Verbindungen wurden röntgenographisch bestimmt.

Einleitung

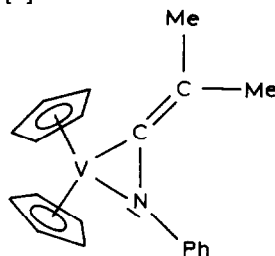
Vor einiger Zeit haben wir damit begonnen, die Komplexbildungsfähigkeit von Thioketenen ($\text{R}_2\text{C}=\text{C}=\text{S}$) und Ketenimininen ($\text{R}_2\text{C}=\text{C}=\text{NR}$) näher zu untersuchen. Bei den Ketenimininen wurden bisher vier verschiedene Koordinationsweisen beobachtet. Durch Insertion von Isonitrilen in die $\text{M}=\text{C}$ -Bindung von Chrom-Carbenkomplexen

* XIV. Mitteilung siehe Ref. 1.

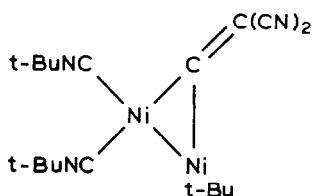
sind $\eta^1(\text{N})$ -koordinierte Verbindungen zugänglich (1) [2,3]. Ein $\eta^2(\text{C,N})$ -gebundener Keteniminligand liegt in den Komplexen 2–4 vor [3,4]. Die $\eta^2(\text{C,C})$ -Koordination findet man in den η^4 -Vinylketenimin-Eisenkomplexen 5 [5]. Verbindungen 6 mit $\eta^3(\text{C,C,N})$ -koordiniertem Ketenimin schliesslich wurden bei der Reaktion von $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ mit Diarylketeniminen gefunden [7].



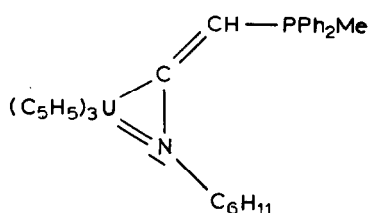
(1)



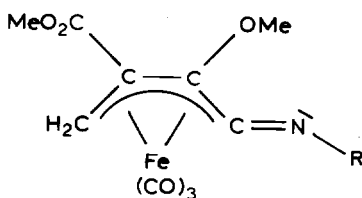
(2)



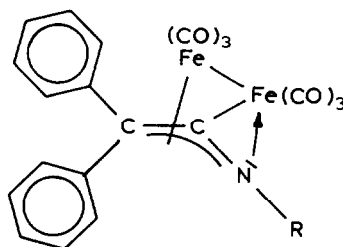
(3)



(4)

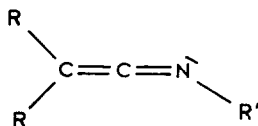


(5)



(6)

Im Rahmen unserer systematischen Untersuchungen zum Koordinationsverhalten von Heteroallenen des Typs $\text{R}_2\text{C}=\text{C}=\text{X}$ ($\text{X} = \text{S}, \text{NR}$) haben wir nun die Reaktionen der drei bekannten Eisencarbonyle $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ mit den Keteniminen 7a–c näher untersucht.

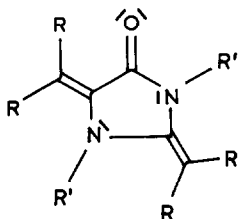


- (7a : $\text{R} = \text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$;
 7b : $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}' = p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$;
 7c : $\text{R} = \text{CH}_3$; $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$;
 7d : $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}' = \text{CH}_3$)

Präparative Ergebnisse und spektroskopische Untersuchungen

(a) Umsetzung der Ketenimine mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$

Die Triarylketenimine **7a** und **b** reagieren mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bei Bestrahlung in 50–60%iger Ausbeute zu einer rein organischen Verbindung der analytischen Zusammensetzung $(\text{Ketenimin})_2\text{CO}$. Verbindungen dieses Typs wurden bereits in Spuren bei der Umsetzung der Ketenimine **7a** und **d** mit $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ erhalten [6]. Es handelt sich um orangefarbene, kristalline Stoffe, die im IR-Spektrum eine starke $\nu(\text{CO})$ -Schwingung bei 1725 cm^{-1} aufweisen. Die für Ketenimine charakteristische Bande um 2000 cm^{-1} [$\nu(\text{C}=\text{N})$] fehlt. Da sich auch aus den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Bau der gebildeten Verbindungen nicht ableiten liess, wurde von einer der Substanzen die Struktur röntgenographisch bestimmt. Hiernach liegen Imidazolidinon-Derivate **8** vor, die sich offenbar am Metall durch Addition von zwei Keteniminmolekülen und einer Kohlenmonoxidgruppe bilden. Der zentrale heterocyclische Ring ist leicht gewellt; im Fünfring liegen reine Einfachbindungen vor.

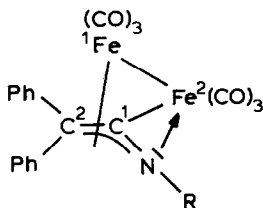


(**8a** : $\text{R} = \text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$;

8b : $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}' = p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$;

8c : $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}' = \text{CH}_3$)

Als Nebenprodukt (25% Ausbeute) entstehen bei der Reaktion der Ketenimine **7a** und **b** mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ die zweikernigen Aza-allyl-Komplexe **9a** und **b**. Verbindung **9a** sowie eine Analogverbindung **9c** wurden schon vor zwanzig Jahren in der Literatur beschrieben [6] und die Struktur anhand von **9c** röntgenographisch aufgeklärt [7]. Da die Intensitäten für die Strukturbestimmung durch visuelle Methoden bestimmt wurden und somit die erhaltenen Bindungsparameter relativ ungenau sind, haben wir an der Analogverbindung **9b** ebenfalls eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.



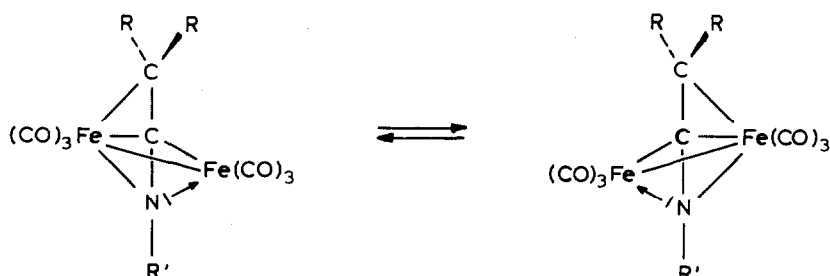
(**9a** : $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$;

9b : $\text{R} = p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$;

9c : $\text{R} = \text{CH}_3$)

Es liegt ein gewinkeltes Aza-allylssystem ($128.6(4)^\circ$) vor, an das das Atom Fe^1 koordiniert ist. Hierbei ist der $\text{Fe}^1\text{-C}^2$ -Abstand mit $245.2(5)\text{ pm}$ ungewöhnlich gross. Das zweite Eisenatom wird über eine σ -Bindung zum mittleren C-Atom und das freie Elektronenpaar am Stickstoff gebunden. Der Fe-Fe -Abstand beträgt $252.2(1)\text{ pm}$.

In den ^{13}C -NMR-Spektren von **9a** und **b** erscheint das Signal des zentralen Kohlenstoffatoms C^1 bei 148 ppm, die Resonanz von C^2 bei 127 ppm. In den freien Ketenimininen **7a** und **b** liegt das Signal für C^1 bei sehr tiefem Feld (190 ppm), während die Resonanz für C^2 bei extrem hohem Feld (78 ppm) erscheint [8]. Die Koordination an die Eisenatome bewirkt somit eine Verschiebung der Resonanzen in den normalen olefinischen Bereich. Auffallend ist, dass für die sechs CO-Gruppen nur ein Signal bei 210 ppm beobachtet wird. Im Unterschied zum bekannten CO-Austausch am selben Metallatom ist der Austausch von Carbonylgruppen über die Fe-Fe-Bindung hinweg bei Raumtemperatur unwahrscheinlich [9]. Daher wird angenommen, dass das Molekül in Lösung zwischen zwei zueinander spiegelbildlichen Konfigurationen hin- und herschwingt. Auf diese Weise treten beide Eisenatome abwechselnd in eine Bindungsbeziehung zu C^2 (siehe **10**), wodurch im ^{13}C -NMR-Spektrum zwei äquivalente $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppen beobachtet werden. Auch bei 220 K wird für die CO-Gruppen nur ein einziges Signal gefunden.



(10)

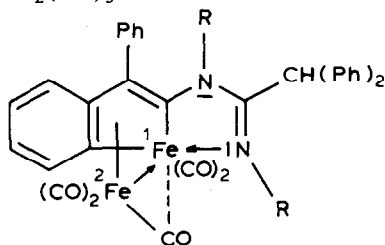
Die vollständigen spektroskopischen Daten sind im Experimentellen Teil aufgeführt.

Die Umsetzung der Ketenimine **7a** und **b** mit $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ bietet keine präparativen Vorteile. Die organischen Heterocyklen **8** entstehen nur in Spuren (1–2%), die Aza-allyl-Komplexe **9** in Ausbeuten um knapp 20%.

Bei der Umsetzung des Ketenimins **7c**, einer bei Raumtemperatur langsam polymerisierenden Flüssigkeit, mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ($h\nu$, Toluol, 20°C) bzw. $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ (Toluol, 80°C) werden nur Zersetzungsprodukte isoliert.

(b) Umsetzung der Ketenimine mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$

Die Triarylketenimine **7a** und **b** reagieren mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ebenfalls zu den Verbindungen **8** und **9**. Zusätzlich wird in 15%iger Ausbeute ein zweikerniger Eisenkomplex **11** isoliert, der die analytische Zusammensetzung $(\text{Ketenimin})_2\text{-Fe}_2(\text{CO})_5$ besitzt.



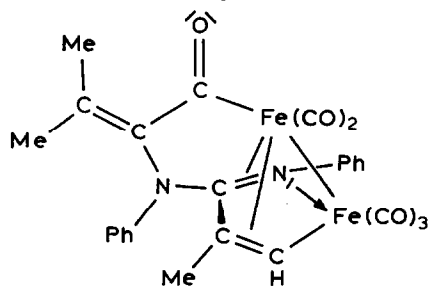
(**11a**: $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$;

11b: $\text{R} = p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$)

Die Komplexe **11** gehören zur Substanzklasse der Ferrole. Der Molekülbau wurde durch eine Röntgenstrukturbestimmung von **11a** ermittelt. Das Atom Fe^1 ist Bestandteil eines ebenen Ferrinden-Systems. Die Länge der Fe–Fe-Bindung beträgt 251.1(2) pm. Der formal bestehende Ladungsunterschied zwischen den Metallatomen wird durch eine halb-verbrückende ("semi-bridging") Carbonylgruppe abgeschwächt.

In den ^{13}C -NMR-Spektren beobachtet man in Übereinstimmung mit Literaturangaben für andere Ferrole [10] drei CO-Signale im Intensitätsverhältnis 1/1/3. Die Resonanzen mit der Intensität 1 (212 und 214 ppm) entsprechen den beiden CO-Gruppen an Fe^1 , die waagrecht bzw. senkrecht zur Ringebene liegen. Die drei CO-Liganden an Fe^2 ergeben aufgrund der freien Rotation der $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Einheit nur ein Signal bei 220 ppm. Die vollständigen spektroskopischen Daten sind im Experimentellen Teil aufgeführt.

Das Dialkylketenimin **7c** reagiert mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in mässiger Ausbeute (8%) zu einem zweikernigen Eisenkomplex der analytischen Zusammensetzung (Ketenimin) $_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ (**12**). Eine befriedigende Struktur liess sich aus den spektroskopischen Daten nicht herleiten. Im ^1H -NMR-Spektrum erscheinen bei 1.80 und 0.54 ppm zwei Singulets für Methylgruppen im Intensitätsverhältnis 2/1. Das Infrarotspektrum zeigt neben den erwarteten Carbonylabsorptionen um 2000 cm^{-1} eine Bande bei 1645 cm^{-1} , die einer Fe-Acyl-CO-Gruppe zuzuordnen ist. Das Vorliegen einer Fe-CO-R-Gruppierung wird auch durch ein ^{13}C -NMR-Signal bei 248.1 ppm bestätigt. Der exakte Bau des Zweikernkomplexes **12** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse bestimmt. Hiernach gehört die Verbindung zur Klasse der Azaferrole. Die Fe–Fe-Bindung hat eine Länge von 251.9(1) pm. Die Verknüpfung der beiden Ketenimine und der CO-Gruppe zum organischen Liganden ist ähnlich wie in den Heterocyclen **8**.



(12)

Röntgenographische Untersuchungen *

(a) Imidazolidinon-Derivat **8a**

Geeignete Kristalle wurden aus einer Lösung der Verbindung in Ether erhalten, die mit Pentan überschichtet wurde (orange-rote Kristalle).

* Die jeweils vollständigen Datensätze wurden beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter der Nr. CSD-52135 hinterlegt und können von dort unter Angabe der Hinterlegungsnummer, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Kristalldaten. $C_{41}H_{30}N_2O$; Kristallgrösse $0.4 \times 0.4 \times 0.6 \text{ mm}^3$; monoklin, $P2_1/n$, a 1410.7(2), b 983.2(2), c 2323.4(7) pm, β 103.53(2)°, V 3133(1) $\times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 4$, $d(\text{ber.})$ 1.20 g cm^{-3} , lin. Absorptionskoeff. μ 0.4 cm^{-1} .

Auf einem automatischen Vierkreis-Einkristalldiffraktometer wurden 2582 unabhängige, signifikante Reflexe [$F_0 > 4\sigma(F_0)$; Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator, $\theta/2\theta$ -Scan] im Bereich $5^\circ < 2\theta < 50^\circ$ gemessen. Die Lösung der Struktur erfolgte durch direkte Methoden. Die Positionen der H-Atome wurden berechnet (C–H-Abstand 108 pm) und ihre Beiträge zu den F_c -Werten berücksichtigt ($U_{\text{H-Atome}} = 0.095$). Die anisotrope Verfeinerung aller anderen Atome konvergierte gegen $R = 0.056$ (Einheitsgewichte). Die Atomkoordinaten von **8a** finden sich in Tab. 1. Die Tab. 2 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel. Figur 1 zeigt eine SCHAKAL-Zeichnung des Moleküls mit Angabe der Atomnumerierung.

Das Molekül enthält ein aus zwei Keteniminmolekülen gebildetes heterocyclisches Ringsystem, in das Kohlenmonoxid aus dem Metallcarbonyl als Keto-gruppe eingebaut ist. Somit liegt ein Imidazolidinon-Derivat vor [1,3-Diphenyl-2,5-bis(diphenylmethylen)imidazolidin-4-on]. Der fünfgliedrige Ring ist nur leicht gewellt. Legt man eine Ebene durch die drei Kohlenstoffatome des Fünfrings [C(1), C(8), C(28)], dann liegt N(1) fast in der Ebene (Abweichung 1.5 pm), während N(2) eine etwas grössere Abweichung aufweist (12.4 pm). Bei den Bindungen der Ring-atome untereinander findet man für die C–N-Bindungen einen mittleren Abstand von 141.3(5) pm, für die C–C-Bindung einen Wert von 148.5(6) pm. Dies deutet im Gegensatz zum Imidazol (Mittelwert C–N 135.6(5), C–C 135.8(5) pm [11]) nicht mehr auf Doppelbindungsanteile zwischen den Ringatomen hin. Der C–O-Abstand beträgt 121.0(5) pm, die exocyclischen Doppelbindungen haben eine Länge von 135.0(6) pm. Sie sind aus sterischen Gründen um etwa 15° verdreht.

Die Struktur eines ähnlichen Imidazolidinon-Derivats, bei dem nur eine der exocyclischen C=C-Doppelbindungen durch eine C=N-Bindung ersetzt ist, wurde vor einiger Zeit röntgenographisch bestimmt [12]. Dort finden sich für den zentralen Teil des Moleküls die gleichen Bindungsparameter wie bei **8a**.

(b) Aza-allyl-Komplex **9b**

Einkristalle wurden durch Abkühlen einer gesättigten Lösung der Verbindung in Pentan auf 5°C erhalten (braune Kristalle).

Kristalldaten. $C_{27}H_{17}Fe_2NO_6$; Kristallgrösse $0.3 \times 0.3 \times 0.4 \text{ mm}^3$; monoklin, $P2_1/n$, a 1081.3(2), b 937.4(2), c 2652.3(6) pm, β 102.28(1)°, V 2627(1) $\times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 4$, $d(\text{ber.})$ 1.42 g cm^{-3} , lin. Absorptionskoeff. μ 10.8 cm^{-1} .

Im Bereich $5^\circ < 2\theta < 45^\circ$ wurden 2248 unabhängige, signifikante Reflexe [$F_0 > 4\sigma(F_0)$; Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator, $\theta/2\theta$ -Scan] gemessen. Die Lösung der Struktur erfolgte durch direkte Methoden. Die Positionen der H-Atome wurden berechnet (C–H-Abstand 96 pm) und ihre Beiträge zu den F_c -Werten berücksichtigt [$U_{\text{H-Atome}} = 0.073$ (H-Phenyl), 0.169 (H-Methyl)]. Die anisotrope Verfeinerung aller anderen Atome konvergierte gegen $R = 0.043$ [$R_w = 0.037$; Gewichtung $w = (\sigma_F^2 + 0.0002 \cdot F^2)^{-1}$]. Die Atomkoordinaten von **9b** finden sich in Tab. 3. Die Tab. 4 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel. Figur 2 zeigt eine SCHAKAL-Zeichnung des Moleküls mit Angabe der Atomnumerierung.

Im Ketenimin-Komplex **9b** ist ein Eisenatom [Fe(2)] über eine σ -Bindung zum Atom C(1) (187.3(5) pm) und das freie Elektronenpaar des Stickstoffs (195.4(4) pm) gebunden. Die Koordination des Atoms Fe(1) erfolgt über ein gewinkeltes Aza-al-

TABELLE 1
ATOMKOORDINATEN VON **8a**

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
O	0.2808(2)	0.1482(4)	0.8256(1)
N(1)	0.1165(2)	0.1873(4)	0.8155(1)
N(2)	0.0684(2)	0.2124(4)	0.7167(1)
C(1)	0.2017(3)	0.1782(5)	0.7950(2)
C(2)	0.1151(3)	0.1241(5)	0.8718(2)
C(3)	0.1766(3)	0.1748(6)	0.9226(2)
C(4)	0.1755(4)	0.1128(6)	0.9764(2)
C(5)	0.1159(4)	0.0040(7)	0.9786(2)
C(6)	0.0563(4)	−0.0468(6)	0.9275(2)
C(7)	0.0554(3)	0.0129(5)	0.8731(2)
C(8)	0.0339(3)	0.2173(4)	0.7692(2)
C(9)	−0.0568(3)	0.2454(4)	0.7751(2)
C(10)	−0.0803(3)	0.2754(4)	0.8331(2)
C(11)	−0.0194(3)	0.3530(4)	0.8764(2)
C(12)	−0.0416(3)	0.3771(5)	0.9309(2)
C(13)	−0.1269(4)	0.3263(6)	0.9416(2)
C(14)	−0.1901(4)	0.2514(5)	0.8983(2)
C(15)	−0.1679(3)	0.2269(5)	0.8443(2)
C(16)	−0.1426(3)	0.2399(5)	0.7226(2)
C(17)	−0.1917(3)	0.3575(5)	0.7000(2)
C(18)	−0.2740(4)	0.3507(6)	0.6529(2)
C(19)	−0.3070(4)	0.2258(6)	0.6294(2)
C(20)	−0.2605(4)	0.1089(6)	0.6524(2)
C(21)	−0.1779(3)	0.1155(5)	0.6996(2)
C(22)	0.0226(3)	0.2928(5)	0.6653(2)
C(23)	−0.0342(3)	0.2290(5)	0.6161(2)
C(24)	−0.0728(4)	0.3060(7)	0.5662(2)
C(25)	−0.0539(4)	0.4425(7)	0.5648(2)
C(26)	0.0021(4)	0.5063(6)	0.6142(3)
C(27)	0.0412(3)	0.4305(5)	0.6648(2)
C(28)	0.1715(3)	0.2019(4)	0.7302(2)
C(29)	0.2309(3)	0.1996(5)	0.6920(2)
C(30)	0.1952(3)	0.1746(5)	0.6272(2)
C(31)	0.1552(4)	0.0490(5)	0.6074(2)
C(32)	0.1270(4)	0.0203(7)	0.5470(3)
C(33)	0.1395(4)	0.1191(8)	0.5071(2)
C(34)	0.1799(4)	0.2438(7)	0.5259(2)
C(35)	0.2083(3)	0.2715(6)	0.5860(2)
C(36)	0.3377(3)	0.2211(5)	0.7136(2)
C(37)	0.4028(3)	0.1417(5)	0.6918(2)
C(38)	0.5032(3)	0.1608(6)	0.7125(2)
C(39)	0.5383(3)	0.2606(6)	0.7534(2)
C(40)	0.4737(3)	0.3425(6)	0.7740(2)
C(41)	0.3743(3)	0.3241(5)	0.7537(2)

lyl-System (128.6(4)°), das von den drei Atomen N,C(1) und C(2) gebildet wird und formal als Drei-Elektronen- π -Donor angesehen werden kann. Im Vergleich mit anderen Allyl-Eisen-Komplexen ist die Bindung des Fe-Atoms zu N (194.5(4) pm) und C(1) (200.7(5) pm) sehr kurz, während der Abstand zu C(2) (245.2(5) pm) auffällig lang ist. Im Komplex (Thioketen)Fe₂(CO)₆ (**13**) liegt eine sehr ähnliche

TABELLE 2

AUSGEWÄHLTE BINDUNGSLÄNGEN (pm) UND -WINKEL (°) VON 8a

O-C(1)	121.0(5)	C(1)-N(1)	139.6(6)
N(1)-C(8)	141.9(4)	C(8)-N(2)	141.7(5)
N(2)-C(28)	141.8(5)	C(1)-C(28)	148.5(6)
N(1)-C(2)	145.2(6)	C(8)-C(9)	134.6(6)
N(2)-C(22)	145.1(5)	C(28)-C(29)	135.5(6)
C(4)-C(10)	149.1(6)	C(9)-C(16)	150.4(5)
C(29)-C(30)	149.2(6)	C(29)-C(36)	148.8(5)
O-C(1)-N(1)	124.4(4)	O-C(1)-C(28)	129.8(4)
N(1)-C(1)-C(28)	105.6(3)	C(1)-N(1)-C(2)	118.3(3)
C(1)-N(1)-C(8)	112.0(3)	C(2)-N(1)-C(8)	126.1(3)
N(1)-C(8)-C(9)	126.7(4)	N(1)-C(8)-N(2)	105.0(3)
C(9)-C(8)-N(2)	128.3(3)	C(8)-N(2)-C(22)	120.9(3)
C(8)-N(2)-C(28)	110.7(3)	C(22)-N(2)-C(28)	117.2(3)
N(2)-C(28)-C(29)	128.1(3)	N(2)-C(28)-C(1)	105.8(3)
C(29)-C(28)-C(1)	125.8(3)	C(8)-C(9)-C(10)	123.3(3)
C(8)-C(9)-C(16)	121.0(4)	C(10)-C(9)-C(16)	115.6(3)
C(28)-C(29)-C(30)	123.2(3)	C(28)-C(29)-C(36)	120.7(3)
C(30)-C(29)-C(36)	116.1(4)		

Koordination eines Heteroallens vor. Allerdings fehlt bei **13** eine Bindungsbeziehung zwischen Fe(1) und C(2) (Fe(1) $\cdots$ C(2) 289(1) pm) [14]. Der Abstand N-C(1) (136.4(5) pm) ist im Vergleich zum freien Ketenimin (120.6(8) pm [13]) stark

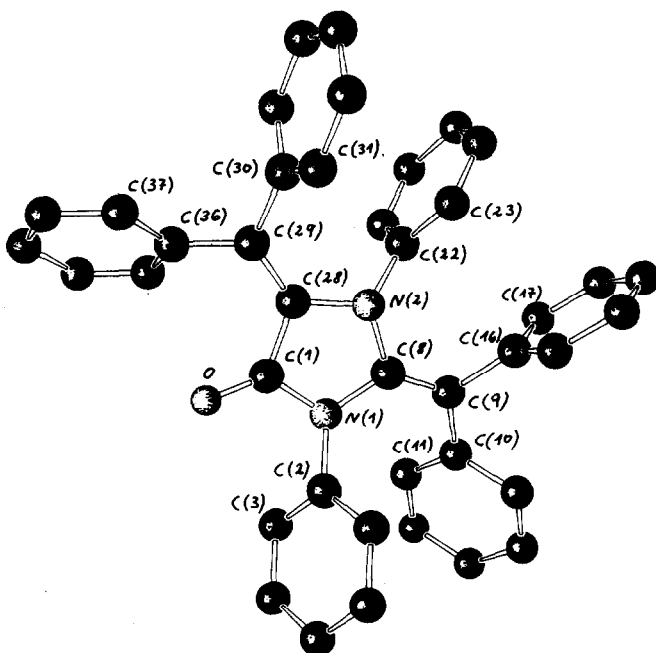


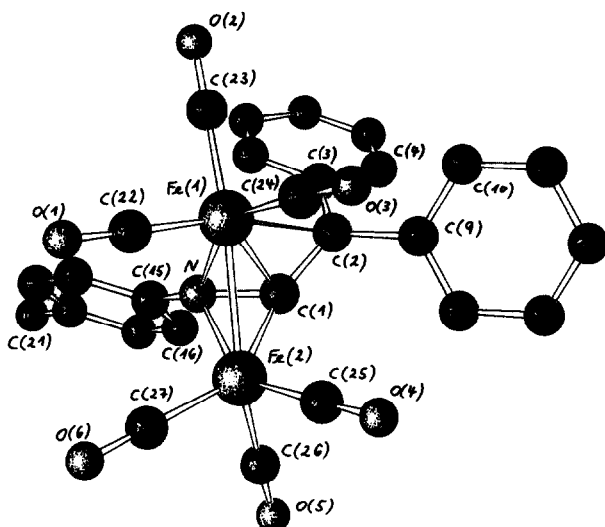
Fig. 1. SCHAKAL-Zeichnung von 8a.

TABELLE 3. ATOMKOORDINATEN VON **9b**

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
Fe(1)	0.64503(7)	0.01575(8)	0.39856(3)
Fe(2)	0.55582(7)	0.25863(8)	0.41108(3)
O(1)	0.6644(4)	−0.0445(5)	0.5082(2)
O(2)	0.8126(5)	−0.2192(6)	0.3835(2)
O(3)	0.4041(5)	−0.1345(5)	0.3627(2)
O(4)	0.2862(4)	0.1993(5)	0.3729(2)
O(5)	0.5416(5)	0.5645(5)	0.3911(2)
O(6)	0.5547(4)	0.2800(6)	0.5222(2)
N	0.7264(4)	0.2019(4)	0.4057(2)
C(1)	0.6403(4)	0.2003(5)	0.3599(2)
C(2)	0.6458(4)	0.1268(5)	0.3149(2)
C(3)	0.7656(5)	0.1040(5)	0.2956(2)
C(4)	0.7598(6)	0.1217(6)	0.2431(2)
C(5)	0.8666(7)	0.1122(7)	0.2228(3)
C(6)	0.9802(7)	0.0858(7)	0.2545(3)
C(7)	0.9900(6)	0.0678(7)	0.3067(3)
C(8)	0.8823(5)	0.0767(6)	0.3270(3)
C(9)	0.5250(5)	0.1066(6)	0.2762(2)
C(10)	0.4993(5)	−0.0193(6)	0.2489(2)
C(11)	0.3887(6)	−0.0363(7)	0.2126(2)
C(12)	0.3038(6)	0.0734(9)	0.2021(2)
C(13)	0.3272(6)	0.1986(8)	0.2285(2)
C(14)	0.4376(5)	0.2159(6)	0.2661(2)
C(15)	0.8467(5)	0.2704(6)	0.4207(2)
C(16)	0.8780(5)	0.3831(7)	0.3933(2)
C(17)	0.9943(6)	0.4499(7)	0.4083(3)
C(18)	1.0797(6)	0.4037(8)	0.4509(3)
C(19)	1.0471(6)	0.2927(9)	0.4778(3)
C(20)	0.9304(5)	0.2239(7)	0.4641(2)
C(21)	1.2078(6)	0.4761(8)	0.4683(3)
C(22)	0.6540(5)	−0.0209(7)	0.4651(2)
C(23)	0.7500(7)	−0.1253(7)	0.3886(3)
C(24)	0.4986(7)	−0.0793(7)	0.3764(2)
C(25)	0.3917(6)	0.2235(7)	0.3878(2)
C(26)	0.5473(6)	0.4458(7)	0.3992(2)
C(27)	0.5546(5)	0.2711(7)	0.4793(2)

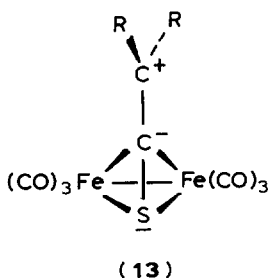
TABELLE 4. AUSGEWÄHLTE BINDUNGSLÄNGEN (pm) UND -WINKEL (°) VON **9b**

Fe(1)–Fe(2)	252.2(1)	Fe(1)–N	194.5(4)
Fe(1)–C(1)	200.7(5)	Fe(1)–C(2)	245.2(5)
Fe(2)–N	195.4(4)	Fe(2)–C(1)	187.3(5)
Fe(1)–C(22)	178.1(6)	Fe(1)–C(23)	179.8(8)
Fe(1)–C(24)	180.3(7)	Fe(2)–C(25)	178.2(6)
Fe(2)–C(26)	178.2(7)	Fe(2)–C(27)	181.7(6)
N–C(1)	136.4(5)	N–C(15)	142.9(6)
C(1)–C(2)	138.8(6)	C(2)–C(3)	150.6(7)
C(2)–C(9)	149.2(6)	C–O	113.9(6)
Fe(1)–N–Fe(2)	80.6(1)	Fe(1)–N–C(15)	142.7(3)
Fe(2)–N–C(15)	132.4(3)	C(1)–N–C(15)	131.4(4)
Fe(1)–C(1)–Fe(2)	81.0(2)	Fe(1)–C(1)–C(2)	90.6(3)
Fe(2)–C(1)–C(2)	152.1(4)	N–C(1)–C(2)	128.6(4)
C(1)–C(2)–C(3)	124.0(4)	C(1)–C(2)–C(9)	117.6(4)
C(3)–C(2)–C(9)	115.9(4)	Fe–C–O	176.4(7)–179.3(5)

Fig. 2. SCHAKAL-Zeichnung von **9b**.

aufgeweitet. Durch die Koordination vergrößert sich auch, allerdings in geringem Masse, der Abstand der Atome C(1) und C(2) von 133.1(9) pm auf 138.8(6) pm. Der Fe–Fe-Abstand beträgt 252.2(1) pm. Die Aza-allyl-Ebene bildet mit dem Vektor der Fe–Fe-Bindung einen Winkel von 26.2°.

Erwähnt sei, dass die Struktur einer Analogverbindung (**9c**) vor längerer Zeit aus Filmdaten bestimmt wurde [7]. Dort fanden sich sehr ähnliche Bindungsparameter. Eine grössere Abweichung wurde nur für die Länge der Bindung N–C(15) beobachtet (**9b**: 142.9(6), **9c**: 153 pm).



(c) Ferra-inden-Komplex **11**

Einkristalle wurden aus einer Lösung der Verbindung in Ether erhalten, die mit Pentan überschichtet wurde (schwarze Kristalle).

Kristalldaten. $C_{45}H_{30}Fe_2N_2O_5$; Kristallgrösse $0.4 \times 0.5 \times 0.5$ mm³; monoklin, $P2_1/n$, a 1443.2(6), b 1859.8(11), c 1507.4(7) pm, β 109.14(4)°, V $3822(3) \times 10^6$ pm³, $Z = 4$, $d(\text{ber.})$ 1.37 g cm⁻³, lin. Absorptionskoeff. μ 7.5 cm⁻¹.

Im Bereich $5^\circ < 2\theta < 48^\circ$ wurden 4061 unabhängige, signifikante Reflexe [$F_0 > 3\sigma(F_0)$; Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator, $\theta/2\theta$ -Scan] gemessen. Die Lösung der Struktur erfolgte über eine Patterson-Synthese. Die Positionen der

TABELLE 5
ATOMKOORDINATEN VON 11

Atom	x/a	y/b	z/c
Fe(1)	0.76492(8)	0.33119(5)	0.45398(7)
Fe(2)	0.92155(8)	0.26615(6)	0.53829(7)
O(1)	0.8762(5)	0.3586(4)	0.6746(4)
O(2)	1.1301(5)	0.2978(4)	0.6144(5)
O(3)	0.9381(5)	0.1417(4)	0.6591(5)
O(4)	0.7466(5)	0.4829(3)	0.5001(4)
O(5)	0.6621(5)	0.3416(4)	0.2540(5)
N(1)	0.7159(4)	0.1847(3)	0.4512(4)
N(2)	0.6642(4)	0.2862(3)	0.5007(4)
C(1)	0.7885(5)	0.2323(4)	0.4356(5)
C(2)	0.8647(5)	0.2116(4)	0.4038(4)
C(3)	0.9195(5)	0.2758(4)	0.3933(5)
C(4)	0.8883(5)	0.3426(4)	0.4257(5)
C(5)	0.9454(6)	0.4042(4)	0.4241(6)
C(6)	1.0214(6)	0.4020(5)	0.3909(7)
C(7)	1.0487(6)	0.3373(5)	0.3542(6)
C(8)	0.9994(6)	0.2758(4)	0.3573(5)
C(9)	0.8907(5)	0.1401(4)	0.3716(5)
C(10)	0.9717(6)	0.1014(4)	0.4234(6)
C(11)	0.9943(8)	0.0364(5)	0.3900(7)
C(12)	0.9329(8)	0.0108(5)	0.3066(8)
C(13)	0.8528(7)	0.0490(5)	0.2531(7)
C(14)	0.8321(6)	0.1150(4)	0.2858(5)
C(15)	0.6979(5)	0.1118(4)	0.4148(6)
C(16)	0.6286(7)	0.1018(5)	0.3268(7)
C(17)	0.6087(8)	0.0321(7)	0.2899(8)
C(18)	0.6575(10)	-0.0239(6)	0.3438(11)
C(19)	0.7261(9)	-0.0147(5)	0.4281(9)
C(20)	0.7481(7)	0.0546(4)	0.4685(7)
C(21)	0.6526(5)	0.2174(4)	0.4896(5)
C(22)	0.5820(6)	0.1665(4)	0.5166(5)
C(23)	0.6332(6)	0.1263(4)	0.6063(6)
C(24)	0.5919(7)	0.0615(5)	0.6196(7)
C(25)	0.6388(10)	0.0204(6)	0.6990(9)
C(26)	0.7239(10)	0.0420(8)	0.7634(8)
C(27)	0.7625(8)	0.1064(7)	0.7508(8)
C(28)	0.7160(7)	0.1461(5)	0.6725(6)
C(29)	0.4807(6)	0.1963(4)	0.5068(6)
C(30)	0.4547(7)	0.2140(5)	0.5862(6)
C(31)	0.3620(8)	0.2369(6)	0.5762(8)
C(32)	0.2930(8)	0.2409(8)	0.4898(10)
C(33)	0.3137(8)	0.2231(8)	0.4115(9)
C(34)	0.4083(7)	0.1993(6)	0.4217(7)
C(35)	0.6049(6)	0.3306(4)	0.5406(6)
C(36)	0.6309(7)	0.3426(5)	0.6332(7)
C(37)	0.5740(10)	0.3915(6)	0.6668(9)
C(38)	0.4936(11)	0.4220(7)	0.6059(11)
C(39)	0.4678(8)	0.4113(6)	0.5107(10)
C(40)	0.5243(7)	0.3653(5)	0.4772(7)
C(41)	0.8780(5)	0.3275(4)	0.6078(6)
C(42)	1.0450(7)	0.2839(5)	0.5835(5)
C(43)	0.9318(6)	0.1898(5)	0.6111(6)
C(44)	0.7539(6)	0.4235(5)	0.4842(6)
C(45)	0.6986(6)	0.3385(4)	0.3359(6)

TABELLE 6

AUSGEWÄHLTE BINDUNGSLÄNGEN (pm) UND -WINKEL (°) VON **11**

Fe(1)–Fe(2)	251.1(2)	Fe(1)–C(1)	190.6(7)
Fe(1)–C(4)	197.3(8)	Fe(1)–N(2)	199.4(7)
Fe(2)–C(1)	212.9(6)	Fe(2)–C(2)	217.2(6)
Fe(2)–C(3)	218.4(8)	Fe(2)–C(4)	214.4(8)
C(1)–C(2)	139.1(11)	C(1)–N(1)	144.9(9)
C(2)–C(3)	147.0(10)	C(2)–C(9)	150.5(10)
C(3)–C(4)	145.9(11)	C(4)–C(5)	141.7(12)
C(5)–C(6)	134.8(14)	C(6)–C(7)	143.2(13)
C(7)–C(8)	135.6(12)	C(8)–C(3)	142.6(12)
N(1)–C(21)	137.3(11)	N(1)–C(15)	145.4(9)
N(2)–C(21)	129.5(9)	N(2)–C(35)	145.5(11)
C(21)–C(22)	154.1(12)	Fe(1)–C(41)	235.9(7)
Fe(1)–C(44)	179.7(9)	Fe(1)–C(45)	172.7(8)
Fe(2)–C(41)	179.7(9)	Fe(2)–C(42)	171.8(9)
Fe(2)–C(43)	177.0(9)	C–O	116.2(11)
C(1)–Fe(1)–C(4)	81.7(3)	C(1)–Fe(1)–N(2)	80.3(3)
C(4)–Fe(1)–N(2)	159.2(3)	Fe(1)–C(1)–C(2)	121.1(5)
C(1)–C(2)–C(3)	109.0(6)	C(2)–C(3)–C(4)	114.8(6)
C(3)–C(4)–Fe(1)	112.4(6)	Fe(1)–C(1)–N(1)	113.2(5)
C(1)–N(1)–C(21)	114.5(5)	N(1)–C(21)–N(2)	114.6(7)
C(21)–N(2)–Fe(1)	116.6(5)	Fe(2)–C(41)–O(1)	158.0(7)
Fe(2)–C(42)–O(2)	178.5(8)	Fe(2)–C(43)–O(3)	178.7(8)
Fe(1)–C(44)–O(4)	177.5(8)	Fe(1)–C(45)–O(5)	173.2(8)

H-Atome wurden berechnet (C–H-Abstand 96 pm) und ihre Beiträge zu den F_c -Werten berücksichtigt. (Individuelle, isotrope Temperaturfaktoren für die H-Atome). Die anisotrope Verfeinerung aller anderen Atome konvergierte gegen $R = 0.074$ (Einheitsgewichte). Die Atomkoordinaten von **11** finden sich in Tab. 5. Die Tab. 6 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel. Figur 3 zeigt eine SCHAKAL-Zeichnung des Moleküls mit Angabe der Atomnumerierung.

Der Ferra-inden-Komplex **11** enthält einen organischen Liganden, der aus zwei Keteniminmolekülen entstanden ist, wobei ein Wasserstoffatom gewandert ist. Das Eisenatom Fe(1) verbindet zwei kondensierte heterocyclische Fünfringe. Ein Fünfring ist Teil eines Ferrainden-Systems mit einer koordinierten $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe. Damit gehört die Verbindung in die Klasse der seit 1953 bekannten Ferrole [15]. Der zweite Heterocyclus enthält neben dem Eisenatom Fe(1) noch zwei Stickstoffatome. Die Bindungsparameter sind vergleichbar mit denen in anderen röntgenographisch untersuchten Ferrolen [16]. So beträgt die Länge der Fe–Fe-Bindung 251.1(2) pm und der mittlere Abstand des Eisenatoms Fe(2) zu den C-Atomen des Ferracyclopentadienrings 215.7(7) pm. Auffällig ist, dass sich die Bindungen Fe(1)–C(1) und Fe(1)–C(4) mit 190.6(7) und 197.3(8) pm deutlich voneinander unterscheiden. Im Benzoferrol **14** sind die entsprechenden Bindungen mit 197.4(6) pm gleich lang [17]. Die Verkürzung der Bindung Fe(1)–C(1) deutet auf einen grösseren Doppelbindungsanteil hin, der sich durch die Nachbarschaft des elektronegativen Stickstoffatoms erklären lässt. Ein ähnlicher Effekt ist auch vom Sauerstoff bekannt [17]. Die drei kondensierten Ringsysteme sind annähernd planar und nur wenig gegeneinander geneigt (6°). Im Benzoring findet man alternierende

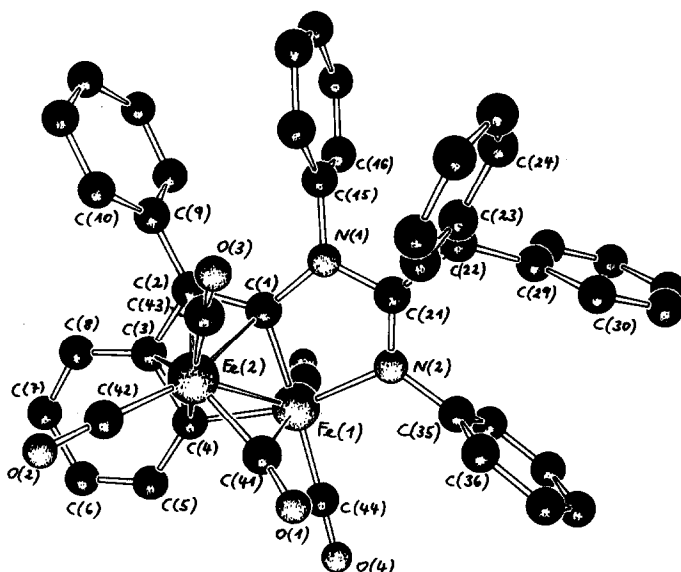
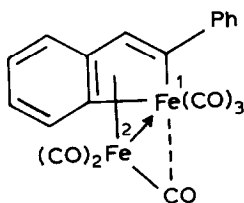


Fig. 3. SCHAKAL-Zeichnung von 11.

Bindungslängen, da die $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe an die Kohlenstoffatome C(3) und C(4) koordiniert ist. Der durch die Atome N(1), C(21) und N(2) gebildete Teil des zweiten heterocyclischen Fünfrings stellt eine Amidin-Gruppierung dar. Amidine sind die Stickstoff-Analoga der Carbonsäureester. Die für **11** erhaltenen Bindungslängen unterscheiden sich nur wenig von den für Amidine im kristallinen Zustand bekannten Werten [18]. Von den fünf Fe-CO-Gruppen sind vier annähernd linear. Die fünfte CO-Gruppe (C(41)–O(1)) ist eine halbverbrückende ("semi-bridging") Kohlenmonoxidgruppe. Sie dient zur Abschwächung einer gegebenen Ladungstrennung zwischen zwei miteinander verbundenen Metallatomen [19] und wird bei Ferrolen häufig beobachtet [16]. Mit $158.0(7)^\circ$ ist die Abknickung der halbverbrückenden CO-Gruppe in diesem Komplex besonders gross.



(14)

(d) *Aza-ferrol-Komplex 12*

Einkristalle wurden aus einer Lösung der Verbindung in Toluol erhalten, die mit Hexan überschichtet wurde (dunkelrote Kristalle).

Kristalldaten. $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{Fe}_2\text{N}_2\text{O}_6$; Kristallgrösse $0.5 \times 0.6 \times 0.6 \text{ mm}^3$, orthorhombisch, $Pnaa$, a 1225.0(5), b 1309.7(8), c 3155.2(15) pm, V 5062(4) $\times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 8$, $d(\text{ber.})$ 1.49 g cm^{-3} , lin. Absorptionskoeff. μ 11.2 cm^{-1} .

TABELLE 7
ATOMKOORDINATEN VON 12

Atom	x/a	y/b	z/c
Fe(1)	0.38956(5)	0.09769(4)	0.69263(2)
Fe(2)	0.38696(4)	0.07445(4)	0.61337(2)
O(1)	0.5343(3)	0.1270(3)	0.7653(1)
O(2)	0.2438(3)	0.2731(3)	0.7018(1)
O(3)	0.2405(3)	-0.0450(3)	0.7373(1)
O(4)	0.3314(3)	0.2049(3)	0.5416(1)
O(5)	0.1598(3)	0.0132(3)	0.6241(1)
O(6)	0.3481(3)	-0.0608(3)	0.5432(1)
N(1)	0.4684(2)	-0.0046(2)	0.6579(1)
N(2)	0.5964(2)	-0.0334(2)	0.6012(1)
C(1)	0.5440(3)	0.0335(3)	0.6292(1)
C(2)	0.5427(3)	0.1419(3)	0.6265(1)
C(3)	0.4656(3)	0.1859(3)	0.6542(1)
C(4)	0.6088(4)	0.2037(3)	0.5955(2)
C(5)	0.4723(3)	-0.1122(3)	0.6677(1)
C(6)	0.3840(4)	-0.1760(3)	0.6597(1)
C(7)	0.3913(5)	-0.2784(3)	0.6704(2)
C(8)	0.4844(5)	-0.3185(4)	0.6879(2)
C(9)	0.5712(4)	-0.2546(4)	0.6963(2)
C(10)	0.5653(4)	-0.1519(3)	0.6865(1)
C(11)	0.5222(3)	-0.0906(3)	0.5751(1)
C(12)	0.5420(3)	-0.1866(3)	0.5627(1)
C(13)	0.6402(4)	-0.2444(4)	0.5770(2)
C(14)	0.4669(4)	-0.2467(4)	0.5345(2)
C(15)	0.7071(3)	-0.0120(3)	0.5889(1)
C(16)	0.7823(3)	0.0153(3)	0.6199(1)
C(17)	0.8888(4)	0.0379(3)	0.6086(2)
C(18)	0.9208(4)	0.0347(4)	0.5673(2)
C(19)	0.8459(4)	0.0087(4)	0.5363(2)
C(20)	0.7387(4)	-0.0163(3)	0.5466(2)
C(21)	0.4771(4)	0.1141(3)	0.7371(2)
C(22)	0.2989(4)	0.2029(4)	0.7001(1)
C(23)	0.2978(4)	0.0072(4)	0.7188(2)
C(24)	0.3529(3)	0.1548(3)	0.5701(2)
C(25)	0.2493(4)	0.0375(3)	0.6206(1)
C(26)	0.4138(3)	-0.0352(3)	0.5694(1)

Im Bereich $5^\circ < 2\theta < 52^\circ$ wurden 3163 unabhängige, signifikante Reflexe [$F_0 > 4\sigma(F_0)$; Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator, $\theta/2\theta$ -Scan] gemessen. Die Lösung der Struktur erfolgte über eine Patterson-Synthese. Die Positionen der H-Atome wurden berechnet (C-H-Abstand 96 pm) und ihre Beiträge zu den F_c -Werten berücksichtigt [$U_{\text{H-Atome}} = 0.082$]. Die anisotrope Verfeinerung aller anderen Atome konvergierte gegen $R = 0.043$ [$R_w = 0.041$; Gewichtung $w = (\sigma_F^2 + 0.0003 \cdot F^2)^{-1}$]. Die Atomkoordinaten von 12 finden sich in Tab. 7. Die Tab. 8 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel. Figur 4 zeigt eine SCHAKAL-Zeichnung des Moleküls mit Angabe der Atomnumerierung.

Der Aza-ferrol-Komplex 12 enthält einen organischen Liganden, der aus zwei Keteniminmolekülen und einer Kohlenmonoxidgruppe unter Abspaltung von zwei H-Atomen entstanden ist. Strukturell besteht eine enge Verwandtschaft zu den

TABELLE 8

AUSGEWÄHLTE BINDUNGSLÄNGEN (pm) UND -WINKEL (°) VON 12

Fe(1)–Fe(2)	251.9(1)	Fe(1)–N(1)	198.2(3)
Fe(1)–C(3)	191.6(4)	Fe(2)–N(1)	201.1(3)
Fe(2)–C(1)	205.8(3)	Fe(2)–C(2)	214.3(4)
Fe(2)–C(3)	217.2(4)	N(1)–C(1)	138.9(4)
N(1)–C(5)	144.3(4)	C(1)–N(2)	140.0(4)
C(1)–C(2)	142.3(5)	C(2)–C(4)	150.6(6)
C(2)–C(3)	141.0(6)	N(2)–C(11)	143.8(4)
N(2)–C(15)	143.7(4)	C(11)–C(12)	133.9(5)
C(11)–C(26)	152.3(5)	C(26)–(6)	120.1(5)
Fe(2)–C(26)	202.4(4)	Fe(1)–C(21)	177.9(4)
Fe(1)–C(22)	178.5(4)	Fe(1)–C(23)	183.0(4)
Fe(2)–C(24)	177.3(4)	Fe(2)–C(25)	177.0(4)
N(1)–Fe(1)–C(3)	79.7(1)	Fe(1)–N(1)–C(1)	116.3(2)
N(1)–C(1)–C(2)	113.0(3)	C(1)–C(2)–C(3)	112.2(3)
C(2)–C(3)–Fe(1)	118.2(3)	C(1)–N(2)–C(11)	113.4(3)
N(2)–C(11)–C(6)	111.7(3)	C(11)–C(26)–Fe(2)	113.6(3)
O(6)–C(26)–Fe(2)	124.1(3)	O(6)–C(26)–C(11)	122.1(4)
Fe–C–O	174.5(4)– 178.5(4)		

Ferrolen [16], wobei aber ein C-Atom im Ferrolring durch ein N-Atom ersetzt ist. Die Länge der Fe–Fe-Bindung beträgt 251.9(1) pm. Sie liegt damit im für Ferrole üblichen Bereich. Der Abstand Fe(1)–C(3) ist mit 191.6(4) pm auffällig kurz. Dagegen sind die anderen Abstände und Winkel innerhalb des Aza-ferrol-Rings vergleichbar mit denen in anderen röntgenographisch untersuchte Ferrolen [16]. Das Eisenatom Fe(2) ist über eine Acylbrücke mit dem organischen Liganden verknüpft.

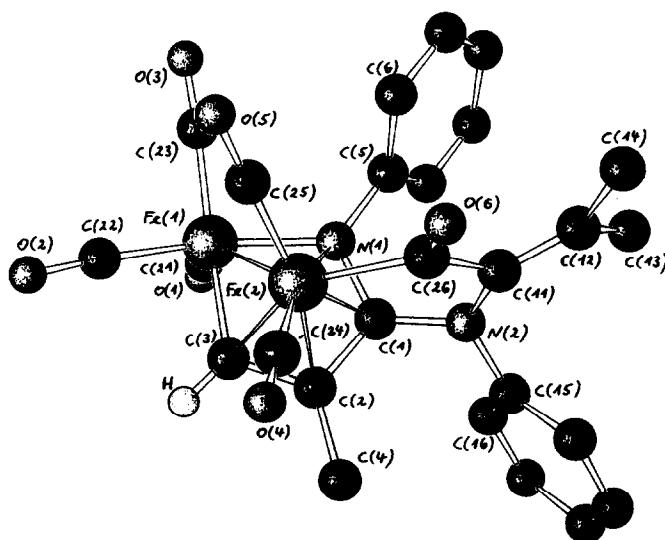


Fig. 4. SCHAKAL-Zeichnung von 12.

Der Fe(2)–C(26)-Abstand (202.4(4) pm) ist etwas länger als der in Acetyl- und Benzoyl-Komplexen des Eisens (196–197 pm) [20]. Die beiden heterocyclischen Fünfringe Fe(1), N(1), C(1), C(2), C(3) und Fe(2), C(26), C(11), N(2), C(1) stehen annähernd senkrecht aufeinander (78.5°). Der kürzeste Abstand zwischen Fe(1) und einer Carbonylgruppe an Fe(2) beträgt 295.6(5) pm [Fe(1) ··· C(25)]; der Winkel an dieser CO-Gruppe ist 178.2(4)°. Diese Werte zeigen, dass im Azaferrol (**12**) keine halbverbrückende ("semi-bridging") Carbonylgruppe vorliegt, wie sie sonst für Ferrole charakteristisch ist [16].

Experimenteller Teil

Die Ausgangsverbindungen wurden nach literaturbekannten Verfahren synthetisiert. Ketenimine [21], Fe₂(CO)₉ [22]. Alle Arbeiten wurden unter N₂-Schutz durchgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet und N₂-gesättigt. IR-Spektren: Perkin–Elmer 325, ¹H- und ¹³C-NMR Spektren: Bruker WP-80. Röntgen: Syntex P2₁. Für die Strukturbestimmungen wurden die Kristalle unter Stickstoff in Lindemann-Röhrchen eingeschmolzen. Rechnungen basieren auf folgenden Programmen: Direkte Methoden und Patterson (SHELXS [23]), Fourier-Rechnungen und LSQ-Verfeinerungen, Abstände und Winkel (SHELX [24]), LSQ-Ebenen (PARST 7 [25]), Zeichnungen (SCHAKAL [26]).

(a) Umsetzung der Triarylketenimine **7a** und **b** mit Fe(CO)₅

In einer Umlaufapparatur wird eine Lösung von 2.5 g (8.8 mmol) Ketenimin und 3.5 g (17.9 mmol) Fe(CO)₅ in 180 ml Toluol 24 h mit einer 125W-Hg-Hochdrucklampe bestrahlt. Schon nach wenigen Minuten verfärbt sich die Lösung von hellgelb nach dunkelrot. Nach Beendigung der Bestrahlung wird die tiefbraune Reaktionsmischung im Vakuum zu Trockene eingengt, der ölige Rückstand in wenig Toluol aufgenommen und an Kieselgel (20 cm) chromatographiert. Der Metallkomplex **9a** bzw. **b** lässt sich als braune Zone mit Toluol als Laufmittel abtrennen. Danach eluiert man das organische Hauptprodukt **8a** bzw. **b** als rotorange Zone mit Dichlormethan. Zur weiteren Aufarbeitung werden die Lösungen im Vakuum eingengt und die Rückstände umkristallisiert. Die Metallkomplexe kristallisieren aus n-Pentan bei –20°C. Sie bilden braune Kristalle, die in Hexan, Toluol und Dichlormethan löslich sind.

Die organischen Verbindungen **8a** und **b** werden aus n-Heptan in reiner Form erhalten. Sie kristallisieren in orangeroten Kristallen, die in Hexan mässig, in Ether, Toluol und Dichlormethan gut löslich sind.

Ausbeuten: **8a** 50%, **8b** 60%, **9a** 26%, **9b** 24%; Schmp.: **8a** 225°C, **8b** 152°C, **9a** 94°C, **9b** 118°C.

Die Verbindungen **8a** und **9a** wurden in schlechteren Ausbeuten schon bei der Umsetzung des Ketenimins **7a** mit Fe₃(CO)₁₂ erhalten [6].

IR(KBr), ν(CO) (cm^{–1}): **8a** 1725, **8b** 1723; **9a** 2062, 2022, 1986, 1975, 1954, 1943; **9b** 2060, 2020, 1998, 1976, 1968, 1957. ¹H-NMR (CDCl₃) (ppm): **8a** 6.54–7.20 (m, Ph); **8b** 6.13–7.20 (m, Ph), 2.10 (s, Me), 2.02 (s, Me); **9a** 6.74–7.71 (m, Ph); **9b** 6.63–7.71 (m, Ph), 2.26 (s, Me). ¹³C-NMR (CDCl₃) (ppm): **8a** 163.4(CO), 103.6 (C-CO), 144.9, 144.6, 141.9, 141.0, 140.2, 139.5, 135.5, 134.4, 131.4, 130.6, 130.3, 129.9, 129.7, 129.2, 127.7, 127.5, 127.4, 127.0, 126.6, 125.7, 125.3, 125.1; **8b** 163.5(CO), 103.3 (C-CO), 20.6 (2Me), 145.1, 142.1, 141.1, 140.2, 139.5, 135.9, 134.6, 134.4,

132.9, 131.3, 130.3, 129.9, 129.7, 128.7, 128.1, 127.8, 127.3, 126.8, 126.4, 125.5, 124.8; **9a** 210.0(CO), 149.4(C(1)), 126.9 (C(2)), 140.4, 138.6 (C(3,9)), 134.3 (C(15)), 129.4, 129.2, 128.3, 128.1, 127.8, 127.5, 125.4, 123.6, 123.3(CH); **9b** 209.9(CO), 146.7(C(1)), 127.0(C(2)), 140.5, 138.7 (C(3,9)), 135.3, 134.2 (C(15,18)), 129.6, 129.5, 128.2, 127.8, 127.4, 123.2(CH), 20.7 (Me). Analyse: **8b** Gef.: C, 87.15; H, 5.95; N, 4.68; Mol.-Gew. 594 (MS). $C_{43}H_{34}N_2O$ (594.7) ber.: C, 86.84; H, 5.76; N, 4.71%. **9b** Gef.: C, 57.59; H, 3.29; Fe, 19.92; N, 2.52. $C_{27}H_{17}Fe_2NO_6$ (563.1) ber.: C, 57.58; H, 3.04; Fe, 19.84; N, 2.49%.

(b) *Umsetzung der Triarylketenimine 7a und b mit $Fe_2(CO)_9$*

Eine Suspension von 2.4 g (8.5 mmol) Ketenimin und 11.2 g (30.8 mmol) $Fe_2(CO)_9$ in 125 ml Pentan wird 48 h bei Raumtemp. gerührt. Die anfangs gelbe Lösung ist nach 1 h tiefbraun gefärbt. Der Ansatz wird filtriert und der Rückstand zweimal mit Pentan extrahiert. Man engt ein und chromatographiert an Kieselgel (20 cm). Mit Petrolether wird zunächst grünes $Fe_3(CO)_{12}$ und dann mit Petrolether/Toluol (5/1) eine braune Zone eluiert, die den Komplex **9a** bzw. **b** enthält. Anschliessend wird mit reinem Toluol Komplex **11a** bzw. **b** als grauschwarze Zone abgetrennt. Beide Verbindungen **9** und **11** werden aus Pentan umkristallisiert. Aus dem Rückstand des Reaktionsansatzes lässt sich das Imidazolidinon-Derivat **8a** bzw. **b** durch mehrmaliges Extrahieren mit Toluol gewinnen (Reinigung durch Chromatographie an Kieselgel, Laufmittel Dichlormethan). Die Verbindungen **8** und **9** werden präparativ einfacher aus dem entsprechenden Ketenimin und $Fe(CO)_5$ gewonnen (siehe unter (a)). Die Komplexe **11** bilden schwarze Kristalle, die in Hexan, Toluol und Dichlormethan löslich sind.

Ausbeuten: **8a** 24%, **8b** 27%, **9a** 11%, **9b** 25%, **11a** 14%, **11b** 15%; Schmp.: **11a** 219°C, **11b** 132°C.

IR(KBr), $\nu(CO)$ (cm^{-1}): **11a** 2020, 1983, 1958, 1932, 1868; **11b** 2015, 1973, 1940, 1925, 1876. 1H -NMR ($CDCl_3$) (ppm): **11a** 6.33–7.53(m, Ph), 5.27 (s, 1H); **11b** 6.36–7.50 (m, Ph), 5.32 (s, 1H), 2.23 (s, Me), 2.06 (s, Me). ^{13}C -NMR ($CDCl_3$) (ppm): **11a** 219.7 (3 CO), 213.8 (CO), 211.6 (CO), 183.8, 166.2, 151.0, 150.3, 138.6, 137.4, 135.0, 132.1, 130.6, 128.6, 128.1, 126.4, 124.4, 123.9, 121.9, 112.3, 51.8; **11b** 219.6(3CO), 213.8(CO), 211.7(CO), 184.6, 166.2, 150.2, 148.7, 138.1, 137.7, 137.4, 136.1, 135.2, 133.6, 132.5, 132.0, 129.7, 128.6, 127.7, 127.1, 126.3, 126.1, 125.7, 124.1, 123.5, 121.5, 112.1, 51.5, 20.6 (2Me). Analyse: **11a** Gef.: C, 67.51; H, 4.72; Fe, 13.31; N, 3.21. $C_{45}H_{30}Fe_2N_2O_5$ (790.5) ber.: C, 68.38; H, 3.83; Fe, 14.13; N, 3.54%. **11b** Gef.: C, 69.57; H, 4.72; Fe, 13.26; N, 3.28. $C_{47}H_{34}Fe_2N_2O_5$ (818.5) ber.: C, 68.97; H, 4.19; Fe, 13.65; N, 3.28%.

(c) *Umsetzung des Dialkylketenimins 7c mit $Fe_2(CO)_9$*

Eine Lösung von 1.4 g (9.6 mmol) *N*-Phenyldimethylketenimin in 150 ml Toluol wird mit 14.2 g (39.0 mmol) $Fe_2(CO)_9$ versetzt und 40 h bei Raumtemperatur gerührt. Man beobachtet eine Farbveränderung von hellgelb nach tiefschwarz. Die Reaktionsmischung wird filtriert und zur Trockene eingeeengt. Der Rückstand wird in 50 ml Toluol aufgenommen und an Kieselgel (20 cm) chromatographiert. Nach Abtrennung eines grünen Vorlaufs ($Fe_3(CO)_{12}$, Laufmittel: Toluol) wird das Produkt als orange Zone mit Dichlormethan eluiert. Man engt das Eluat vollständig ein und kristallisiert die Substanz aus einem Toluol/Hexan-Gemisch um.

Dunkelrote Kristalle, löslich in Toluol und Dichlormethan; Ausbeute 8%; Schmp. 180°C.

IR(KBr), $\nu(\text{CO})$ (cm^{-1}): 2050, 1998, 1980, 1964, 1948(CO); 1645 (Acyl). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) (ppm): 7.50 (s, 1H), 6.81–7.42 (m, Ph), 1.80 (s, 2Me), 0.54 (s, Me). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) (ppm): 248.1 (Acyl); 214.3, 211.1, 207.5(CO); 164.9 (C(3)), 152.9, 149.2, 143.3, 139.5, 129.6, 129.3, 128.9, 128.2, 126.9, 126.4, 125.0, 124.6, 122.5, 118.0, 117.6, 117.5; 22.2(Me), 19.4(Me), 19.0(Me).

Analyse: Gef.: C, 56.61; H, 3.83; Fe, 19.82; N, 5.01. $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{Fe}_2\text{N}_2\text{O}_6$ (568.1) ber.: C, 54.96; H, 3.55; Fe, 19.66; N, 4.93%.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit. Der BASF AG, Ludwigshafen, sind wir für $\text{Fe}(\text{CO})_5$ zu Dank verpflichtet.

Literatur

- 1 D. Wormsbächer, F. Edelmann und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 312 (1986) C53.
- 2 C.G. Kreiter und R. Aumann, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 1223.
- 3 T. Sielisch und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 310 (1986) 179.
- 4 D.J. Yarrow, J.A. Ibers, Y. Tatsuno und S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 8390; R.E. Cramer, K. Panchanatheswaran und J.W. Gilje, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 888.
- 5 T.A. Mitsudo, H. Watanabe, Y. Komiya, Y. Watanabe, Y. Takaegami, K. Nakatsu, K. Kinoshita und Y. Miyagawa, *J. Organomet. Chem.*, 190 (1980) C39.
- 6 S. Otsuka, A. Nakamura und T. Yoshida, *J. Organomet. Chem.*, 7 (1967) 339.
- 7 K. Orgawa, A. Torii, H. Kobayashi-Tamura, T. Watanabe, T. Yoshida und S. Otsuka, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1971) 991.
- 8 J. Firl, W. Runge, W. Hartmann und H.-P. Utikal, *Chem. Lett.*, (1975) 51.
- 9 G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1982, Band 3, S. 151 ff.
- 10 S. Aime, L. Milone und E. Sappa, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1976) 838.
- 11 S. Martinez-Carrera, *Acta Cryst.*, 20 (1966) 783.
- 12 R.M. Acheson, J.D. Wallis und D.J. Watkin, *Acta Cryst.*, B36 (1980) 3179.
- 13 R.R. Naqvi und P.J. Wheatley, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 2053.
- 14 H. Umland, F. Edelmann, D. Wormsbächer und U. Behrens, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 148; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 156.
- 15 W. Reppe und H. Vetter, *Ann.*, 582 (1953) 133.
- 16 G. Dettlaff, U. Krücker, N. Kuhn und M. Mirbach, in *Gmelin, Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8. Aufl., Fe, Organoiron Compounds, Part C 3, Springer Verlag, Berlin, 1980 S. 24–61; W.P. Fehlhammer und H. Stolzenberg, in G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1982, Vol. 4, S. 548–555.
- 17 G. Dettlaff, U. Behrens, T. Eicher und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, 152 (1978) 203.
- 18 S. Patai, *The Chemistry of Amidines and Imidates*, Interscience Publishers, London, 1975.
- 19 F.A. Cotton, *Prog. Inorg. Chem.*, 21 (1976) 1.
- 20 K. Holzapfel, W. Petz, C. Siebert und B. Wöbke, in *Gmelin, Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8. Aufl., Fe, Organoiron Compounds, Part B 11, Springer Verlag, Berlin, 1983, S. 167,231; J.D. Korp und I. Bernal, *J. Organomet. Chem.*, 220 (1981) 355.
- 21 C.L. Stevens und G.H. Singhal, *J. Org. Chem.*, 29 (1964) 34; H.J. Bestmann, J. Lienert und L. Mott, *Ann.*, 718 (1968) 24.
- 22 E.H. Braye, W. Hübel, M.D. Rausch und T.M. Wallace, *Inorg. Synth.*, 8 (1966) 178.
- 23 G. Sheldrick, *SHELXS: Programs for Crystal Structure Solution*, Göttingen 1984.
- 24 G. Sheldrick, *SHELX: Programs for Crystal Structure Determination*, Cambridge 1975.
- 25 M. Nardelli, *PARST 7: Programs for Crystallographic Calculations*, Parma 1981.
- 26 E. Keller, *SCHAKAL: Ein FORTRAN-Programm für die graphische Darstellung von Molekülmodellen*, Freiburg 1981.