

**Cyclopropene als Komplexliganden:
Metallinduzierte Ringöffnung und Carbonylierung von
Cyclopropenylethern unter Bildung von Furanderivaten.
Die Kristallstrukturen von Hexacarbonyl- μ -[3-(ethoxycarbonyl)-
3-(1,2- η -phenyl)-1,2-diphenyl- η^3 : η^1 -allyl]-di Eisen(*Fe – Fe*) und
Hexacarbonyl- μ -[3-(methoxycarbonyl-*O*)-1,2,3-triphenyl- η^3 : η^1 -
allyl]-di Eisen(*Fe – Fe*)**

Jörg Klimes und Erwin Weiss *

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 4. Dezember 1981

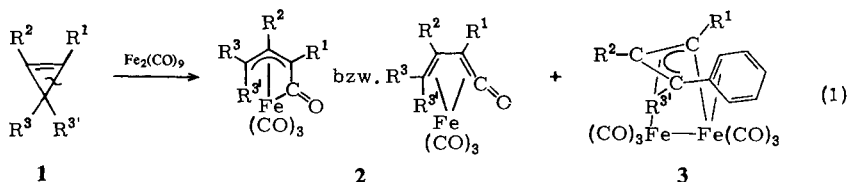
Phenylsubstituierte Cyclopropene mit Ethergruppen in 3-Stellung reagieren mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ unter CO-Einschub zu 2-Alkoxyfuranen (5). Als Zwischenstufen dieser Umwandlung konnten metallorganische Komplexe mit einer $\text{Fe}(\text{CO})_3$ - (2) bzw. einer $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ -Gruppe (3, 4) an einem geöffneten Cyclopropen-Liganden isoliert werden. 2 sind Alkoxy-carbonyl-Derivate des bekannten Komplextyps (η^4 -Vinylketen) $\text{Fe}(\text{CO})_3$ (oder (η^3 : η^1 -Allylcarbonyl) $\text{Fe}(\text{CO})_3$). 4 enthält einen Sechsring mit Fe und dem O-Atom einer eingeschobenen CO-Gruppe als Heteroatomen; beim Isomeren 3 ist das Fe-Atom nicht über die CO_2R -Einheit, sondern über eine η^2 -Bindung an eine Phenylgruppe koordiniert. Von zwei Verbindungen der Produkttypen 3 und 4 wurden die Röntgenstrukturen bestimmt.

Cyclopropenes as Complex Ligands:

Metal Induced Ring Cleavage and Carbonylation of Cyclopropenyl Ethers with Formation of Furan Derivatives. The Crystal Structures of Hexacarbonyl- μ -[3-(ethoxycarbonyl)-3-(1,2- η -phenyl)-1,2-diphenyl- η^3 : η^1 -allyl]-diiron(*Fe – Fe*) and Hexacarbonyl- μ -[3-(methoxycarbonyl-*O*)-1,2,3-triphenyl- η^3 : η^1 -allyl]-diiron(*Fe – Fe*)

Phenyl-substituted cyclopropenes with ether functions in 3-position react with $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ under CO insertion to form 2-alkoxyfurans (5). As intermediates of this transformation metalorganic complexes with one $\text{Fe}(\text{CO})_3$ - (2) or one $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ group (3, 4) attached to an opened cyclopropene ligand could be isolated. 2 are alkoxy-carbonyl derivatives of the known complex type (η^4 -vinylketen) $\text{Fe}(\text{CO})_3$ (or (η^3 : η^1 -allylcarbonyl) $\text{Fe}(\text{CO})_3$). 4 contains a 6-membered ring with Fe and the O atom of an inserted CO group as hetero atoms; in the isomer 3 the Fe atom is coordinated through an η^2 -bond of a phenyl group instead of a CO_2R unit. The X-ray structures of two compounds of product types 3 and 4 have been determined.

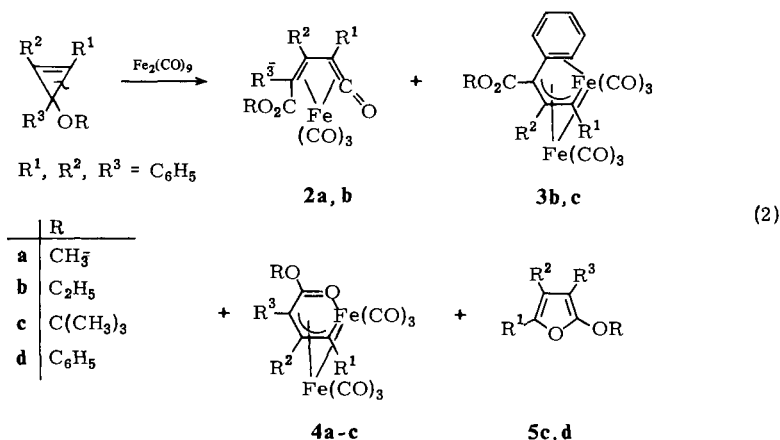
Bereits früher fanden wir¹⁾, daß Cyclopropene mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ bei Raumtemperatur unter Ringöffnung und CO-Einschiebung reagieren. So ergaben die Cyclopropene 1 die Verbindungen 2, welche als $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplexe mit einem η^3 : η^1 -Allylcarbonyl- bzw. η^4 -Vinylketen-System aufgefaßt werden können^{2,3)} (1).



Bei Verwendung phenylsubstituierter Cyclopropene ($\text{R}^3 = \text{C}_6\text{H}_5$) entstanden ferner zweikernige Komplexe **3**, bei denen die zweite $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe zusätzlich an eine Doppelbindung des Phenylrings koordiniert ist. Dessen Aromatizität wird dadurch gestört, was sich durch unterschiedliche Ring-C-C-Abstände äußert.

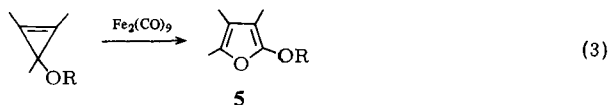
Präparative Ergebnisse

Wir untersuchten nun den Einfluß von Ethergruppen ($\text{R}^3 = \text{OR}$) auf den Reaktionsablauf (2). Mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (Toluol, Raumtemperatur) entstehen die Verbindungstypen **2** und **3**, deren Etherfunktionen jedoch zusätzlich unter Carbonylierung in Estergruppen übergeführt werden.

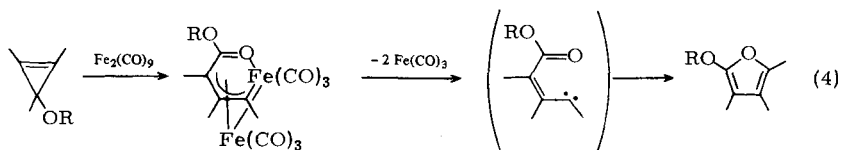


Zu den Produkten gehören ferner zweikernige Komplexe **4**, bei denen die eingeschobene CO-Gruppe unter Ausbildung eines neuartigen Heterocyclus an das Fe-Atom gebunden ist. Dieser Verbindungstyp ist isomer zum Typ **3**; formal lassen sich die Verbindungen durch Drehung der Reste um die $\text{C}(\text{R}^2) - \text{C}(\text{R}^3)$ -Achse ineinander überführen. Unter den gewählten Umsetzungsbedingungen ist Typ **4** das Hauptprodukt. Von beiden Komplexen wurde je ein Vertreter röntgenographisch untersucht.

Beim Phenyl- und *tert*-Butyl-ether wurden außer den metallorganischen Produkten in guter Ausbeute Furanderivate **5** erhalten. Diese 3,4,5-Triphenylfuryl-ether entstehen formal durch Addition eines CO-Moleküls an das Cyclopropen (**3**).



Als Vorstufe ließen sich die zweikernigen Komplexe **4** nachweisen. **4** spaltet in Lösung bei Raumtemperatur leicht und in guter Ausbeute das entsprechende Furan ab. Demnach kann die Bildung der Fureylether aus Alkoxypropenen nach (4) formuliert werden.



Die Umwandlung eines Cyclopropens unter Carbonylierung in ein Furanderivat stellt eine neuartige metallinduzierte Ringerweiterungsreaktion dar. Bisher wurde nur die thermokatalytische Isomerisierung von Cyclopropenestern in Furanether beobachtet und dabei ebenfalls Vinylcarbene als Zwischenstufen angenommen⁴⁾.

Röntgenographische Untersuchungen *)

Röntgenstrukturanalyse von **3b**

3b kristallisiert aus Methanol in Form dunkelroter Rhomben.

Kristalldaten: $C_{30}H_{20}Fe_2O_8$, trikline Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 1117.7$ (7), $b = 1136.5$ (6), $c = 1250.2$ (6) pm, $\alpha = 96.92$ (4), $\beta = 109.55$ (4), $\gamma = 91.92$ (5)°, $V = 1481.1 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 2$, $\rho_{\text{rönt.}} = 1.42$ g · cm⁻³, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 9.65$ cm⁻¹.

Ein Kristall (0.2 × 0.2 × 0.3 mm) wurde auf einem automatischen Vierkreis-Einkristalldiffraktometer bis $\Theta = 25^\circ$ unter Verwendung monochromatischer Mo-K α -Strahlung vermessen. Dabei wurden 3572 symmetrieunabhängige und signifikante [$F > 3\sigma(F)$] Reflexe erhalten. Die

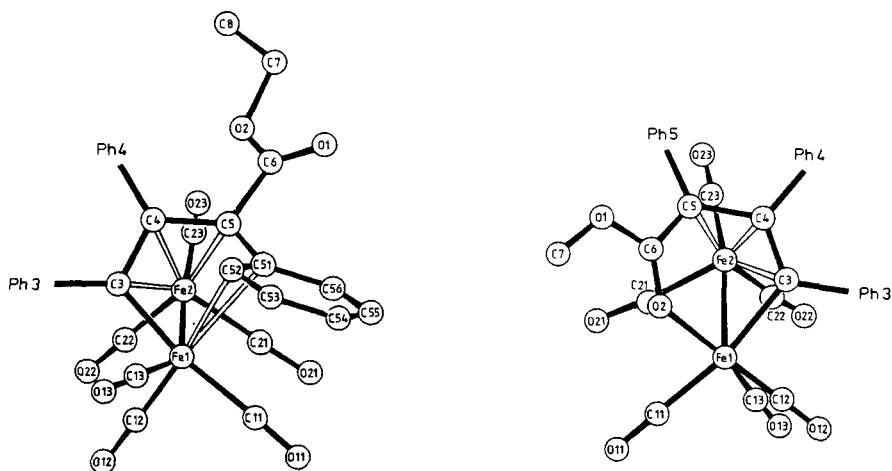


Abb. 1. Molekülstrukturen von a) $(C_3Ph_3CO_2Et)Fe_2(CO)_6$ (**3b**) (links) und b) $(C_3Ph_3CO_2Me)Fe_2(CO)_6$ (**4a**) (rechts)

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50119, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Struktur wurde mittels Direktmethoden gelöst; der abschließende *R*-Wert betrug 0.066 (Nichtwasserstoffatome anisotrope, H-Atome isotrope Temperaturfaktoren). Die Atomlagen und Temperaturfaktoren sowie die Bindungslängen und -winkel sind in den Tabellen 1–3 aufgeführt. Abb. 1 a) zeigt die Molekülstruktur.

Tab. 1. Atomparameter und Temperaturfaktoren *) von **3b**

Atom	x/a	y/b	z/c	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Fe(1)	0.0463(1)	0.1569(1)	0.2838(1)	50(1)	33(1)	46(1)	15(1)	25(1)	9(1)
Fe(2)	0.1835(1)	0.3481(1)	0.4065(1)	51(1)	41(1)	31(1)	5(1)	13(1)	13(1)
C(11)	-0.0908(8)	0.1226(7)	0.3254(8)	66(5)	60(5)	84(6)	38(5)	43(5)	18(4)
O(11)	-0.1746(7)	0.0968(7)	0.3518(7)	92(5)	118(6)	145(7)	78(5)	83(5)	26(4)
C(12)	0.1366(8)	0.0808(7)	0.3929(7)	67(5)	50(5)	62(5)	22(4)	28(4)	5(4)
O(12)	0.1973(7)	0.0261(6)	0.4600(6)	106(5)	89(5)	85(5)	59(4)	24(4)	20(4)
C(13)	0.0278(7)	0.0308(6)	0.1762(7)	62(5)	37(4)	58(5)	23(4)	27(4)	9(3)
O(13)	0.0219(7)	-0.0515(6)	0.1126(6)	115(5)	37(3)	77(4)	3(3)	40(4)	6(3)
C(21)	0.0709(9)	0.3503(7)	0.4785(6)	75(6)	63(5)	37(4)	12(4)	18(4)	28(4)
O(21)	0.0020(7)	0.3542(6)	0.5266(5)	99(5)	113(5)	64(4)	17(4)	57(4)	35(4)
C(22)	0.3080(9)	0.2848(7)	0.5125(7)	74(6)	60(5)	40(4)	0(4)	15(4)	19(4)
O(22)	0.3869(7)	0.2509(6)	0.5839(5)	111(6)	94(5)	52(4)	14(3)	0(4)	53(4)
C(23)	0.2659(9)	0.4729(6)	0.4745(6)	70(6)	60(5)	34(4)	0(4)	14(4)	14(5)
O(23)	0.3197(7)	0.5783(6)	0.5249(6)	114(6)	64(4)	65(4)	-13(3)	-18(4)	-8(4)
O(1)	-0.0488(5)	0.5662(4)	0.1927(5)	48(3)	37(3)	83(4)	15(3)	4(3)	10(2)
O(2)	0.1574(5)	0.6019(4)	0.2928(4)	52(3)	26(2)	66(3)	4(2)	12(3)	5(2)
C(3)	0.1997(6)	0.2362(5)	0.2685(5)	46(4)	29(3)	33(3)	4(3)	14(3)	5(3)
C(4)	0.1828(6)	0.3541(5)	0.2403(5)	38(4)	32(3)	31(3)	5(3)	8(3)	5(3)
C(5)	0.0705(6)	0.4025(5)	0.2527(5)	39(4)	27(3)	34(3)	10(3)	7(3)	7(3)
C(6)	0.0519(6)	0.5322(6)	0.2427(6)	35(4)	34(3)	42(4)	5(3)	11(3)	7(3)
C(7)	0.1527(9)	0.7264(7)	0.2720(10)	70(6)	27(4)	124(10)	11(5)	30(6)	7(4)
C(8)	0.2818(13)	0.7793(10)	0.3039(16)	103(9)	43(7)	223(18)	12(8)	58(11)	-11(6)
C(31)	0.3025(6)	0.1688(5)	0.2443(5)	43(4)	30(3)	49(4)	6(3)	25(3)	8(3)
C(32)	0.3297(8)	0.1237(7)	0.3252(9)	61(5)	66(5)	66(6)	18(5)	27(5)	25(4)
C(33)	0.4897(9)	0.0582(9)	0.2956(10)	60(6)	72(6)	103(8)	30(6)	35(6)	36(5)
C(34)	0.4846(9)	0.0395(7)	0.1844(10)	74(6)	48(5)	102(8)	5(5)	52(6)	15(4)
C(35)	0.3889(9)	0.0829(7)	0.1028(9)	61(5)	51(5)	71(6)	10(4)	34(5)	0(4)
C(36)	0.2984(7)	0.1464(6)	0.1313(7)	50(5)	42(4)	58(5)	0(4)	23(4)	3(4)
C(41)	0.2565(6)	0.4209(5)	0.4209(5)	44(4)	29(3)	37(4)	4(3)	17(3)	4(3)
C(42)	0.4023(7)	0.4442(6)	0.2596(6)	39(4)	42(4)	47(4)	5(3)	10(3)	6(3)
C(43)	0.4792(8)	0.5066(7)	0.2156(7)	46(4)	44(4)	69(5)	-3(4)	25(4)	-2(3)
C(44)	0.4276(8)	0.5414(7)	0.1087(7)	69(6)	52(5)	68(5)	6(4)	44(5)	-10(4)
C(45)	0.3028(10)	0.5157(8)	0.0486(8)	84(7)	60(5)	45(5)	14(4)	27(5)	-3(4)
C(46)	0.2227(7)	0.4553(6)	0.0921(6)	53(4)	43(4)	42(4)	12(3)	11(3)	-3(3)
C(51)	-0.351(6)	0.3263(5)	0.2068(5)	44(4)	30(3)	36(5)	13(3)	16(3)	12(3)
C(52)	-0.0742(6)	0.2399(6)	0.1093(6)	46(4)	33(3)	45(4)	10(3)	17(3)	6(3)
C(53)	-0.1968(8)	0.1813(7)	0.0533(7)	49(5)	42(4)	53(5)	0(4)	16(4)	-4(4)
C(54)	-0.2931(9)	0.2126(8)	0.0889(9)	47(5)	51(5)	74(6)	11(4)	15(5)	-5(4)
C(55)	-0.2749(8)	0.2970(7)	0.1844(7)	53(5)	49(4)	76(6)	27(4)	35(4)	17(4)
C(56)	-0.1564(6)	0.3525(6)	0.2422(6)	44(4)	41(4)	57(4)	12(3)	25(3)	9(3)
U									
H(32)	0.409(9)	0.150(9)	0.339(9)	10(3)	*) Die anisotropen Temperaturfaktoren haben die Form:				
H(33)	0.566(13)	0.022(12)	0.356(12)	20(5)	$T = \exp [-2\sigma^2(U_{11}a^*2h^2 + U_{22}b^*2k^2 + U_{33}c^*2l^2$				
H(34)	0.516(8)	-0.018(6)	0.170(7)	7(3)	$+ 2U_{12}a^*b^*hk + 2U_{13}a^*c^*hl$				
H(35)	0.375(8)	0.063(7)	0.307(7)	7(3)	$+ 2U_{23}b^*c^*kl) \cdot (10^{-3})$				
H(36)	0.229(6)	0.178(5)	0.073(5)	4(2)	Die isotropen Temperaturfaktoren der Wasserstoffatome haben die Form:				
H(42)	0.438(8)	0.421(7)	0.324(7)	7(3)	$T = \exp [-8\sigma^2 U(\sin^2\theta)/\lambda^2] \cdot (10^{-3})$				
H(43)	0.563(7)	0.539(6)	0.260(6)	6(2)					
H(44)	0.470(5)	0.586(5)	0.083(5)	4(2)					
H(45)	0.284(7)	0.323(7)	-0.010(7)	7(3)					
H(46)	0.123(6)	0.441(5)	0.056(5)	4(2)					
H(52)	-0.003(6)	0.230(5)	0.073(5)	3(2)					
H(53)	-0.216(6)	0.131(4)	-0.004(3)	4(2)					
H(54)	-0.356(8)	0.185(7)	0.051(7)	5(3)					
H(55)	-0.354(7)	0.319(6)	0.192(6)	5(2)					
H(56)	0.149(5)	0.422(5)	0.311(5)	5(1)					
H(71)	0.101(9)	0.767(6)	0.308(7)	8(2)					
H(72)	0.115(7)	0.728(8)	0.189(8)	9(2)					
H(81)	0.325(9)	0.776(7)	0.395(6)	14(3)					
H(82)	0.338(11)	0.736(9)	0.277(11)	13(2)					
H(85)	0.292(10)	0.860(8)	0.303(9)	10(2)					

Im Komplex liegt ein durch Ringöffnung entstandenes Ligandengerüst vor, das an eine $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ -Gruppe koordiniert ist. Fe(2) wird über ein η^3 -Allylsystem (C(3)–C(5)) fixiert. Die Bindungslängen und -winkel im Fe(2)-Allylsystem entsprechen den Erwartungswerten^{1,5)}.

Über eine relativ kurze⁶⁾ Eisen-Eisen-Bindung (262.1 pm) ist Fe(2) mit der zweiten $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Einheit des Moleküls verknüpft. Deren Fe(1)-Atom ist durch eine σ -Bindung mit dem sp^2 -hybridisierten C(3)-Atom verbunden. Die Bindungslänge (198.6 (7) pm) ist gegenüber einer Fe–C-Einfachbindung etwas verkürzt. Das Fe(1)-Atom erreicht formal eine abgeschlossene Elektronenschale, indem es zusätzlich zu den genannten Bindungen noch eine η^2 -Bindung zu zwei C-Atomen einer Phenylgruppe (C(51), C(52)) eingeht. Vgl. hierzu Lit.¹⁾. Dadurch wird die Aromatizität des Rings etwas gestört, was

sich durch ungleiche C–C-Bindungsabstände äußert. Die Bindungslängen und -winkel in den übrigen Substituenten des Liganden weichen nicht von den üblichen Werten ab. Die $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Einheiten sind nicht äquivalent und besitzen keine C_{3v} -Symmetrie. Dabei betragen die Fe–C-Abstände im Mittel 181 pm und die Fe–C–O-Winkel 174 bis 178°.

Tab. 2. Bindungsabstände in **3b** mit Standardabweichungen

Atome	Abstand [pm]	Atome	Abstand [pm]
Fe(1)–Fe(2)	262.1(1)	Ligand	
Fe(1)–C(3)	198.6(7)	C(3)–C(4)	142.9(9)
Fe(1)–C(51)	238.8(6)	C(4)–C(5)	143.5(10)
Fe(1)–C(52)	246.6(7)	C(5)–C(6)	151.0(9)
Fe(2)–C(3)	207.0(7)	C(5)–C(51)	148.5(8)
Fe(2)–C(4)	207.8(7)	C(6)–O(1)	119.3(8)
Fe(2)–C(5)	210.2(6)	C(6)–O(2)	131.7(7)
		O(2)–C(7)	146.9(9)
Eisen-Carbonyl-System			
Fe(1)–C(11)	182.1(11)	C(7)–C(8)	145.0(16)
Fe(1)–C(12)	174.7(8)	C(12)–C(53)	140.0(10)
Fe(1)–C(13)	179.8(7)	C(53)–C(54)	133.0(15)
Fe(2)–C(21)	179.3(10)	C(54)–C(55)	139.2(12)
Fe(2)–C(22)	179.7(8)	C(55)–C(56)	136.6(10)
Fe(2)–C(23)	181.4(8)	C(56)–C(51)	141.9(11)
C(11)–O(11)	113.3(14)	Gemittelte Abstände in den	
C(12)–O(12)	115.0(11)	Phenylresten 3 und 4	
C(13)–O(13)	113.5(10)	Ph(3) C–C	137.7(13)
C(21)–O(21)	112.4(13)	Ph(4) C–C	137.8(17)
C(22)–O(22)	114.1(10)	Ph(3) C–H	99(8)
C(23)–O(23)	112.3(10)	Ph(4) C–H	88(12)

Tab. 3. Bindungswinkel in **3b** mit Standardabweichungen

Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
Winkel an den Eisenatomen			
C(11)–Fe(1)–C(12)	88.0(4)	C(3)–C(4)–C(5)	114.1(6)
C(12)–Fe(1)–C(13)	92.2(4)	C(4)–C(5)–C(51)	118.4(5)
C(11)–Fe(1)–C(13)	99.3(4)	C(5)–C(6)–O(1)	122.5(5)
C(51)–Fe(1)–C(52)	33.8(2)	C(5)–C(6)–O(2)	113.3(5)
C(21)–Fe(2)–C(22)	96.8(4)	O(1)–C(6)–O(2)	124.2(6)
C(22)–Fe(2)–C(23)	87.5(4)	C(6)–O(2)–C(7)	116.9(5)
C(21)–Fe(2)–C(23)	96.4(4)	C(8)–C(7)–O(2)	108.9(8)
C(3)–Fe(2)–C(4)	40.3(2)	C(52)–C(51)–C(56)	117.0(6)
C(4)–Fe(2)–C(5)	40.2(3)	C(51)–C(52)–C(53)	119.7(7)
Winkel in den Carbonylgruppen			
Fe–C–O	174.1(8) bis 177.6(6)	C(52)–C(53)–C(54)	121.2(7)
Mittel:	176.2	C(53)–C(54)–C(55)	121.1(8)
		C(54)–C(55)–C(56)	119.5(9)
		C(55)–C(56)–C(51)	121.4(7)

Röntgenstrukturanalyse von **4a**

Der Komplex kristallisiert aus Hexan in Form kleiner, roter Säulen.

Kristalldaten: $\text{C}_{29}\text{H}_{18}\text{Fe}_2\text{O}_8$, trikline Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 834.7(11)$, $b = 1144.2(12)$, $c = 1516.9(16)$ pm, $\alpha = 93.23(5)$, $\beta = 103.52(6)$, $\gamma = 107.77(4)^\circ$, $V = 1320.1 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 2$, $\rho_{\text{rönt.}} = 1.53$ g · cm⁻³, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 10.76$ cm⁻¹.

Die röntgenographische Vermessung eines Kristalls (0.2 × 0.2 × 0.4 mm) bis $\Theta = 25^\circ$ ergab 3555 symmetrieunabhängige und signifikante Reflexe. Bei der Strukturverfeinerung (Nichtwasserstoffatome anisotrope, H-Atome isotrope Temperaturfaktoren) wurde abschließend $R = 0.055$ erreicht. Die Tabellen 4–6 enthalten die Strukturparameter. Abb. 1b) zeigt die Molekülstruktur.

Die Struktur von **4a** unterscheidet sich vom isomeren Komplex **3** durch die Stellung der Ester- und Phenylgruppe an C(5). Die $\text{Fe}(1)(\text{CO})_3$ -Gruppe des Moleküls ist hier ebenfalls durch eine σ -Bindung mit dem C(3)-Atom des geöffneten Cyclopropenrings verbunden, darüber hinaus ist Fe(1) über eine O–Fe-Donorbindung (198.8(4) pm) mit der Carbonylfunktion der *syn*-ständigen Estergruppe verknüpft. Der Phenylrest Ph 5 (C(51) bis C(56)) liegt nichtkoordiniert in *anti*-Position. Der Komplex enthält folglich einen Sechsring mit den Atomen C(3) bis C(6), O(2) und Fe(1). Ähnlich wie in **3b** ist die Fe–Fe-Bindung relativ kurz (259.7 pm), sie entspricht jedoch noch einer Einfachbindung⁷⁾. Die zweite $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe ist an das Allylsystem C(3) bis C(5) gebunden.

Tab. 4. Atomparameter und Temperaturfaktoren*) von 4a

Atom	x/a	y/b	z/c	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Fe(1)	0.0183(1)	0.7045(1)	0.1641(1)	41(1)	40(1)	46(1)	1(1)	3(1)	6(1)
Fe(2)	0.3260(1)	0.7953(1)	0.1383(1)	46(1)	44(1)	32(1)	0(1)	7(1)	6(1)
C(11)	-0.1511(8)	0.7103(6)	0.0608(5)	40(3)	55(4)	81(5)	-1(3)	7(3)	7(3)
O(11)	-0.2544(7)	0.7112(5)	-0.0022(4)	74(4)	95(4)	88(4)	-3(3)	-30(3)	28(3)
C(12)	0.0041(7)	0.5536(6)	0.1227(4)	38(3)	54(4)	46(3)	0(3)	3(3)	1(3)
O(12)	-0.0060(6)	0.4540(4)	0.0985(3)	73(3)	46(3)	68(3)	-11(2)	11(2)	6(2)
C(13)	-0.1265(9)	0.6406(6)	0.2332(5)	64(4)	44(4)	55(5)	1(3)	19(4)	14(3)
O(13)	-0.2162(8)	0.5927(5)	0.2751(5)	100(4)	68(3)	140(5)	29(3)	78(4)	20(3)
C(21)	0.1830(9)	0.8351(7)	0.0433(4)	57(4)	87(5)	43(4)	2(3)	2(3)	18(4)
O(21)	0.1119(7)	0.8694(6)	-0.0169(4)	80(4)	149(6)	59(3)	48(4)	0(3)	25(4)
C(22)	0.3379(9)	0.6570(6)	0.0842(4)	65(4)	57(4)	51(4)	-2(3)	15(3)	5(3)
O(22)	0.3551(7)	0.5738(5)	0.0563(4)	104(4)	67(3)	96(4)	-27(3)	35(3)	17(3)
C(23)	0.5255(9)	0.8717(6)	0.1133(4)	65(4)	55(4)	43(3)	-3(3)	17(3)	13(3)
O(23)	0.6489(7)	0.9172(5)	0.0908(3)	77(4)	84(4)	75(3)	4(3)	36(3)	0(3)
C(3)	0.2471(7)	0.7223(5)	0.2501(4)	42(3)	38(3)	38(3)	3(2)	7(2)	6(2)
O(3)	0.3748(7)	0.8566(5)	0.2732(3)	49(3)	40(3)	31(3)	1(2)	8(2)	14(2)
C(5)	0.3536(7)	0.9455(5)	0.2355(3)	53(3)	35(3)	29(3)	2(2)	0(2)	9(2)
C(6)	0.1782(7)	0.9600(5)	0.2278(3)	54(3)	39(3)	28(3)	4(2)	5(2)	13(3)
C(7)	0.0266(8)	1.1047(6)	0.2370(5)	52(4)	55(4)	66(4)	1(3)	1(3)	20(3)
O(1)	0.1852(5)	0.1076(3)	0.2448(2)	50(2)	41(2)	47(2)	3(2)	1(2)	16(2)
O(2)	0.0401(5)	0.8775(3)	0.2091(3)	42(2)	40(2)	51(2)	4(2)	7(2)	8(2)
C(21)	0.2706(7)	0.6163(5)	0.2939(4)	48(3)	39(3)	46(3)	3(3)	-2(3)	5(3)
C(32)	0.2044(10)	0.5973(7)	0.3756(5)	73(5)	68(5)	69(5)	25(4)	19(4)	15(4)
C(33)	0.2253(13)	0.5039(9)	0.4263(6)	106(7)	85(6)	87(6)	33(5)	-16(5)	10(5)
C(34)	0.3106(14)	0.4288(9)	0.4065(8)	108(8)	68(6)	120(8)	51(6)	0(6)	10(5)
C(35)	0.3769(15)	0.4430(8)	0.3322(8)	98(7)	56(5)	145(9)	12(6)	16(6)	35(5)
C(46)	0.3579(10)	0.8591(6)	0.2781(5)	72(5)	53(4)	81(5)	10(4)	6(4)	24(4)
C(41)	0.5429(7)	0.8480(5)	0.3516(4)	41(3)	33(3)	38(3)	3(2)	11(2)	8(2)
C(42)	0.5324(8)	0.8615(6)	0.4431(4)	66(4)	50(3)	37(3)	6(3)	8(3)	18(3)
C(43)	0.6818(9)	0.8713(6)	0.5130(4)	67(4)	61(4)	41(3)	7(3)	0(3)	13(3)
C(44)	0.8286(9)	0.8664(6)	0.4946(5)	60(4)	57(4)	43(3)	7(3)	-15(3)	12(3)
C(45)	0.8403(6)	0.8588(6)	0.4042(5)	49(3)	65(4)	63(4)	4(3)	1(3)	17(3)
C(46)	0.6920(8)	0.8433(6)	0.3347(4)	49(3)	50(3)	46(3)	1(3)	2(3)	12(3)
C(51)	0.4945(7)	1.0658(5)	0.2471(4)	47(3)	37(3)	44(3)	6(2)	9(2)	7(2)
C(52)	0.6139(8)	1.1193(5)	0.3308(4)	64(4)	38(3)	48(3)	1(3)	2(3)	10(3)
C(53)	0.7421(9)	1.2320(6)	0.3379(5)	60(4)	41(3)	83(5)	-2(3)	-4(4)	6(3)
C(54)	0.7591(10)	1.2924(6)	0.2026(6)	72(5)	38(3)	100(6)	10(4)	19(4)	2(3)
C(55)	0.6376(12)	1.2403(6)	0.1805(6)	111(7)	51(4)	83(5)	28(4)	44(5)	8(4)
C(56)	0.5103(10)	1.1287(6)	0.1710(5)	89(5)	44(4)	56(4)	16(3)	18(4)	5(3)

U

H(71)	-0.039(8)	1.071(6)	0.189(5)	77(20)
H(72)	-0.067(11)	1.059(8)	0.217(6)	132(29)
H(73)	0.070(9)	1.197(6)	0.245(5)	88(23)
H(32)	0.139(8)	0.633(5)	0.392(4)	64(19)
H(33)	0.157(9)	0.488(7)	0.481(5)	106(25)
H(34)	0.302(10)	0.351(7)	0.431(5)	112(27)
H(35)	0.450(10)	0.395(7)	0.322(5)	118(28)
H(36)	0.416(8)	0.556(6)	0.224(4)	76(20)
H(42)	0.673(11)	1.232(8)	0.466(6)	55(15)
H(43)	0.673(11)	0.877(8)	0.563(6)	129(30)
H(44)	0.955(9)	0.878(6)	0.534(5)	97(24)
H(45)	0.947(6)	0.854(4)	0.391(3)	38(13)
H(46)	0.698(8)	0.814(6)	0.284(4)	82(20)
H(52)	0.581(7)	1.082(5)	0.389(5)	59(17)
H(53)	0.822(11)	1.252(8)	0.398(6)	125(30)
H(54)	0.840(8)	1.376(6)	0.271(4)	84(21)
H(55)	0.632(10)	1.277(7)	0.124(5)	110(26)
H(56)	0.355(10)	1.095(7)	0.104(5)	111(26)

*) Die anisotropen Temperaturfaktoren haben die Form:

$$T = \exp \{-2x^2(U_{11}a^*{}^2h^2 + U_{22}b^*{}^2k^2 + U_{33}c^*{}^2l^2 + 2U_{12}a^*b^*hkl + 2U_{13}a^*c^*hl + 2U_{23}b^*c^*kl)\} \cdot (10^{-3})$$

Die isotropen Temperaturfaktoren der Wasserstoffatome haben die Form:

$$T = \exp \{-8x^2 U(\sin^2\Theta)/\lambda^2\} \cdot (10^{-3})$$

Tab. 5. Bindungsabstände in 4a mit Standardabweichungen

tome	Abstand [pm]	Atome	Abstand [pm]
z(1)-Fe(2)	259.7(1)	Ligand	
z(1)-C(3)	198.5(5)	C(3)-C(4)	138.9(6)
z(1)-O(2)	198.8(4)	C(4)-C(5)	147.2(8)
z(2)-C(3)	208.8(6)	C(5)-C(6)	149.1(9)
z(2)-C(4)	207.9(5)	C(6)-O(1)	132.0(7)
z(2)-C(5)	211.4(5)	C(6)-O(2)	121.4(6)
isen-Carbonyl-System		O(1)-C(7)	142.3(9)
z(1)-C(11)	186.2(7)	Gemittelte Abstände in den Phenylresten	
z(1)-C(12)	175.3(7)	Ph(3) C-C	136.9(23)
z(1)-C(13)	180.3(8)	Ph(4) C-C	137.9(36)
z(2)-C(21)	180.7(7)	Ph(5) C-C	138.9(16)
z(2)-C(22)	177.1(8)	Ph(3) C-H	98(8)
z(2)-C(23)	177.4(7)	Ph(4) C-H	95(13)
(11)-O(11)	112.6(9)	Ph(5) C-H	98(5)
(12)-O(12)	114.4(8)		
(13)-O(13)	113.2(10)		
(21)-O(21)	111.9(9)		
(22)-O(22)	114.0(10)		
(23)-O(23)	114.6(9)		

Tab. 6. Bindungswinkel in 4a mit Standardabweichungen

Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
C(11)-Fe(1)-C(12)	91.0(3)	C(3)-C(4)-C(5)	119.8(5)
C(12)-Fe(1)-C(13)	89.3(3)	C(4)-C(5)-C(6)	112.8(5)
C(11)-Fe(1)-C(13)	97.4(3)	O(1)-C(6)-C(5)	112.6(4)
C(21)-Fe(2)-C(22)	99.0(3)	O(1)-C(6)-O(2)	120.8(6)
C(22)-Fe(2)-C(23)	86.9(3)	C(5)-C(6)-O(2)	126.6(5)
C(21)-Fe(2)-C(23)	97.4(3)		
Winkel in den Carbonylgruppen			
Fe-C-O	171.7(6) bis 178.5(6)		
Mittel:	175.5		

Tab. 7 enthält die ^1H -NMR-Spektren der dargestellten Verbindungen. In Tab. 8 sind die ^{13}C -NMR-Signallagen (in CDCl_3) aufgeführt. Die direkt an Fe gebundenen C-Atome werden erfahrungsgemäß stark zu höheren Feldern verschoben. Ihre genaue Zuordnung wird in den vorliegenden Fällen jedoch durch das Fehlen von direkt benachbarten H-Atomen und damit den Fortfall von C-H-Kopplungen erschwert. Auch konnten in den einkernigen Komplexen die C-Signale der Carbonyl-Liganden trotz Zugabe von $\text{Cr}(\text{acac})_3$ nicht beobachtet werden.

Wir danken den Herren Dr. J. Kopf und Dr. Th. Greiser für die Vermessung der Kristalle. Der BASF AG, Ludwigshafen, sind wir für eine Spende von Pentacarbonyleisen und dem Fonds der Chemischen Industrie für Sachmittel zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter Schutzgas und in absolutierten, N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt.

Die im Folgenden beschriebenen Verbindungen wurden je nach thermischer Belastbarkeit der Cyclopropene nach Methode A oder B dargestellt.

A: 8.0 mmol Ligand, 16.0 mmol $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ /150 ml Pentan, 2 h Siedehitze, Rühren.

B: 8.0 mmol Ligand, 16.0 mmol $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ /200 ml Toluol, 6 h Raumtemp., Rühren.

Nach beendeter Umsetzung wurde die filtrierte dunkelbraune Lösung bei vermindertem Druck und ohne Erwärmen bis zur Trockene eingeeengt, in wenig Toluol gelöst und an Kieselgel (Merck 60, Säule 6 cm Durchmesser, 50 cm Länge) chromatographiert. Mit Hexan ließen sich i. a. zunächst etwas grünes $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ und daran anschließend mit Toluol/Hexan (3:1) die beschriebenen Reaktionsprodukte eluieren. Die einzelnen Fraktionen wurden durch Abziehen des Lösungsmittels bei vermindertem Druck isoliert und, soweit nicht besonders erwähnt, aus Toluol-Hexan-Lösung in der Kälte umkristallisiert.

Umsetzung von Methyl(1,2,3-triphenyl-1-cyclopropen-3-yl)ether ¹⁾ mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$; Darstellungsverfahren A

Tricarbonyl[η^4 -(2-methoxycarbonyl-1,2-diphenylvinyl)phenylketen]eisen (2a): Leuchtend gelbe Prismen, Ausb. 500 mg (13%), Schmp. 133–135°C (Zers.).

$\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{FeO}_6$ (494.3) Ber. C 65.61 H 3.67 Fe 11.30
Gef. C 65.87 H 3.69 Fe 10.42 Molmasse 494 (MS)

Hexacarbonyl- μ -[3-(methoxycarbonyl-O)-1,2,3-triphenyl- η^3 : η^1 -allyl]-dieisen(Fe-Fe) (4a): Braunrote, quaderförmige Kristalle, Ausb. 1.2 g (26%), Schmp. 143–146°C (Zers.).

$\text{C}_{29}\text{H}_{18}\text{Fe}_2\text{O}_8$ (606.2) Ber. C 57.46 H 2.99 Fe 18.43
Gef. C 57.54 H 2.98 Fe 17.33 Molmasse 606 (MS)

Umsetzung von Ethyl(1,2,3-triphenyl-1-cyclopropen-3-yl)ether ⁸⁾ mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$; Darstellungsverfahren A

Tricarbonyl[η^4 -(2-ethoxycarbonyl-1,2-diphenylvinyl)phenylketen]eisen (2b): Hellgelbe Prismen, Ausb. 300 mg (8%), Schmp. 129–130°C (Zers.).

$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{FeO}_6$ (508.3) Ber. C 66.16 H 3.97 Fe 10.99
Gef. C 67.50 H 3.93 Fe 10.26 Molmasse 508 (MS)

Hexacarbonyl- μ -[3-(ethoxycarbonyl)-3-(1,2- η -phenyl)-1,2-diphenyl- η^3 : η^1 -allyl]-dieisen(Fe-Fe) (3b): Schwarzrote Prismen aus Methanol, Ausb. 60 mg (1%), Schmp. 124–126°C (Zers.).

$\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{Fe}_2\text{O}_8$ (620.2) Ber. C 58.10 H 3.25 Fe 18.01
Gef. C 58.05 H 3.16 Fe 17.63 Molmasse 620 (MS)

Tab. 7. ¹H-NMR- und IR-Daten (NMR in CDCl₃ gegen TMS)

Verbindung	Chem. Verschiebung δ in ppm	$\nu(\text{CO})$ in cm^{-1}
2a	3.84 (s, 3H, CH ₃), 7.1 (m, 15H, Phenyl)	2064, 2002, 1731 (CH ₂ Cl ₂)
2b	1.32 (t, 3H, $J = 7.8$ Hz, CH ₃), 3.80, 4.41 (2m, 2H, CH ₂), 7.1 (m, 15H, Phenyl)	2062, 2000, 1985, 1730 (CH ₂ Cl ₂)
3b	0.62 (t, 3H, $J = 7.4$ Hz, CH ₃), 3.75 (m, 2H, CH ₂), 5.46 (m, 1H, Phenyl koord.), 6.8 (m, 2H, Phenyl), 7.1 (m, 11H, Phenyl), 8.0 (m, 1H, Phenyl)	2064, 2035, 2029, 1999, 1993, 1975, 1966 (Hexan)
3c	—	—
4a	3.40 (s, 3H, CH ₃), 7.1 (m, 15H, Phenyl)	2062, 2026, 1995, 1986, 1969, 1961 (Hexan)
4b	0.99 (m, 3H, CH ₃), 3.82 (m, 2H, CH ₂), 7.0 (m, 15H, Phenyl)	2071, 2022, 2004, 1990, 1971, 1960 (Hexan)
4c	1.09 (s, 9H, tBu), 7.2 (m, 15H, Phenyl)	2070, 2023, 2004, 1991, 1970, 1960 (Hexan)
5c	1.40 (s, 9H, tBu), 7.2 (m, 15H, Phenyl)	2069, 2021, 2001, 1989, 1970, 1959 (Hexan)
5d	7.2 (m, Phenyl)	—

Tab. 8. ¹³C-NMR-Daten (in CDCl₃, δ -Werte)

Verb.	CO	C(R ¹)	C(R ²)	C(R ³)	C(CO ₂ R)	R	Phenyl
2a	— a)	84.3	111.4	69.3	169.4	CH ₃ 58.5	135.0 – 125.1 (9 Signale)
2b	— a)	83.7	111.4	—	169.5	CH ₂ 68.1 CH ₃ 14.7	135.0 – 124.5 (9 Signale)
3b	211.1	—	149.6	60.9	—	—	140.7 – 125.5 (9 Signale) 99.8 ^{b)}
4a	209.1	182.2	151.3	63.5	183.3	CH ₃ 54.9	138.2 – 125.2 (10 Signale) 117.0
4b	212.7	182.2	151.4	64.0	183.9	CH ₂ 64.3 CH ₃ 13.7	138.4 – 125.2 (10 Signale) 116.9
4c	212.6	182.3	151.6	65.6	183.5	C ^t 85.4 CH ₃ 27.9	139.4 – 125.2 (10 Signale) 116.7
5c	207.1	—	—	108.6	153.6 ^{c)}	C ^t 84.3 CH ₃ 30.6 26.5	131.0 – 121.1 (9 Signale)

a) Signale nicht beobachtet. — b) Das scharfe Signal (99.8) wird einem an Fe koordinierten C-Atom des Phenylrings zugeordnet. — c) Signal des C-2-Atoms im Furanderivat.

Hexacarbonyl- μ -[3-(ethoxycarbonyl-O)-1,2,3-triphenyl- η^3 : η^1 -allyl]-dieisen(Fe-Fe) (4b): Orangerote Nadeln, Ausb. 1.6 g (32%), Schmp. 125–129°C (Zers.).

$C_{30}H_{20}Fe_2O_8$ (620.2) Ber. C 58.10 H 3.25 Fe 18.01
Gef. C 58.50 H 3.42 Fe 16.90 Molmasse 620 (MS)

Umsetzung von *tert*-Butyl(1,2,3-triphenyl-1-cyclopropen-3-yl)ether⁸⁾ mit $Fe_2(CO)_9$; Darstellungsverfahren B

Hexacarbonyl- μ -[3-(*tert*-butoxycarbonyl)-3-(1,2- η -phenyl)-1,2-diphenyl- η^3 : η^1 -allyl]-dieisen(Fe-Fe) (3c): Dunkelrote Kristalle, Ausb. 10 mg (1%), Schmp. 58°C (Zers.).

$C_{32}H_{24}Fe_2O_8$ (648.2) Ber. C 59.29 H 3.73 Gef. C 60.03 H 3.88 Molmasse 648 (MS)

Hexacarbonyl- μ -[3-(*tert*-butoxycarbonyl-O)-1,2,3-triphenyl- η^3 : η^1 -allyl]-dieisen(Fe-Fe) (4c): Braunrote Säulen, Ausb. 800 mg (15%), Schmp. 154–156°C (Zers.).

$C_{32}H_{24}Fe_2O_8$ (648.2) Ber. C 59.29 H 3.73 Fe 17.23
Gef. C 59.59 H 3.82 Fe 16.72 Molmasse 648 (MS)

2-*tert*-Butoxy-3,4,5-triphenylfuran (5c): Die Verbindung entsteht durch Zerfall von 4c in Lösung. Feine, farblose Nadeln aus Ether-Hexan-Lösung, mäßig löslich in Hexan und Ether, gut in Toluol, Chloroform und Aceton; Schmp. 148°C.

$C_{26}H_{24}O_2$ (368.5) Ber. C 84.75 H 6.57 Gef. C 84.71 H 6.63 Molmasse 368 (MS)

Umsetzung von Phenyl(1,2,3-triphenyl-1-cyclopropen-3-yl)ether⁸⁾ mit $Fe_2(CO)_9$; Darstellungsverfahren B, Reaktionsdauer 2 h

Die eisenorganischen Produkte dieser Umsetzung zersetzen sich leicht auf der Chromatographiesäule.

2-Phenoxy-3,4,5-triphenylfuran (5d): Die Verbindung entsteht durch Zerfall von 4d, das nur als Gemisch mit 5d erhalten werden konnte. Feine, farblose Nadeln, mäßig löslich in Hexan und Ether, gut in Toluol, Chloroform und Aceton. Ausb. 2.0 g (65%), Schmp. 131°C.

$C_{28}H_{20}O_2$ (388.5) Ber. C 86.57 H 5.19 Gef. C 86.62 H 5.17 Molmasse 388 (MS)

¹⁾ G. Dettlaf, U. Behrens und E. Weiss, Chem. Ber. **111**, 3019 (1978).

²⁾ P. Binger, B. Cetinkaya und C. Krüger, J. Organomet. Chem. **159**, 63 (1978).

³⁾ M. G. Newton, N. S. Pantaleo, R. B. King und C. K. Chu, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1979**, 10.

⁴⁾ M. I. Komendantov, I. N. Domnin und E. V. Bulucheva, Tetrahedron **31**, 2495 (1975); M. I. Komendantov, R. R. Bektukhametov und I. N. Domnin, ebenda **34**, 2743 (1978).

⁵⁾ F. A. Cotton, B. A. Frenz und J. M. Troup, J. Organomet. Chem. **61**, 337 (1973).

⁶⁾ U. Behrens und E. Weiss, J. Organomet. Chem. **96**, 399 (1975).

⁷⁾ P. F. Lindley und O. S. Mills, J. Chem. Soc. A **1969**, 1279.

⁸⁾ R. Breslow und C. Yuan, J. Am. Chem. Soc. **80**, 5991 (1958).