

Mehrfach metallierter Kohlenstoff, 2<sup>1)</sup> **$\mu_3$ -Vinyliden- und  $\mu_3$ -Methylidin-carbonyleisen-Komplexe durch Transmetallierung von 1-Metalla-1,3-dienen**

Rudolf Aumann\*<sup>a</sup>, Heinrich Heinen<sup>a</sup>, Carl Krüger<sup>b</sup> und Richard Goddard<sup>b</sup>

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster<sup>a</sup>,  
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster, und  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung<sup>b</sup>,  
Lembkestr. 5, D-4330 Mülheim/Ruhr

Eingegangen am 28. Mai 1985

Aus dem Metalladien  $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{NH}-c\text{-C}_6\text{H}_{11})\text{C}(\text{OCH}_3)=\text{CH}_2$  (**1**) erhält man bei Umsetzung mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  die dreikernigen Eisencluster **3–6** als Transmetallierungsprodukte des Vinylcarben-Liganden. Vermutlich über die gemeinsame Vorstufe eines  $\mu$ -Methylenkomplexes **2** entstehen zunächst die  $\text{Fe}_3$ -Komplexe **3** und **4**. **3** enthält den unveränderten Liganden, der durch Komplexierung am Stickstoff einer Weiterreaktion entzogen ist. Der Hydrido-Cluster **4** bildet sich durch oxidative Addition einer =CH-Bindung an ein drittes Eisenatom. Unter den Reaktionsbedingungen isomerisiert er langsam zum Methylidin-Cluster **5**, dem Endprodukt der Transmetallierung. **5** ist in Lösung beständig, zerfällt jedoch unter Lufteinwirkung zum  $\mu_3$ -Vinyliden-Komplex **6**. Von **3** und **6** wurden Kristallstrukturanalysen ausgeführt.

Polymetalated Carbon, 2<sup>1)</sup> **$\mu_3$ -Vinylidene- and  $\mu_3$ -Methylidyne Carbonyl Iron Complexes via Transmetalation of 1-Metalla-1,3-dienes**

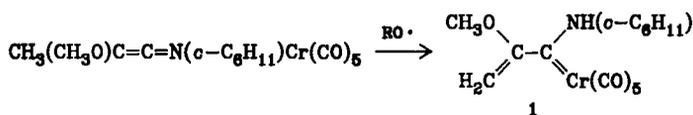
The metalladiene  $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{NH}-c\text{-C}_6\text{H}_{11})\text{C}(\text{OCH}_3)=\text{CH}_2$  (**1**) reacts with  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  to give the trinuclear iron clusters **3–6** by transmetalation of the vinylcarbene ligand. **3** and **4** are presumably derived from the same precursor **2**. **3** contains the unchanged vinyl ligand, which is protected from further reaction by complexation of the nitrogen atom. The hydrido cluster **4** is an isolated intermediate on the route to the  $\text{HFe}_3$ -methylidyne cluster **5**. It is formed from **2** by oxidative addition of the =CH bond to a third metal. In the presence of  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ , **4** rearranges to give **5**, which is the final product of the transmetalation reaction. **5** is stable in solution, but in the presence of air decomposes to give the  $\mu_3$ -vinylidene complex **6**. The structures of **3** and **6** were determined by crystal structure analyses.

Metallkomplexe mit Allenyliden-Liganden enthalten formal eine 1-Metalla-1,3-dien-Einheit **1**. Trotz leichter Zugänglichkeit<sup>2)</sup> solcher Verbindungen wurden deren Reaktionen nur vereinzelt beschrieben, wie z. B. die nucleophile Addition von Enolaten an die C=C-Bindung<sup>3a)</sup> und Cycloadditionen mit Dienkomponenten<sup>3b)</sup>.

1-Metalla-1,3-diene oktaedrisch konfiguriertes Metalle bilden aus sterischen Gründen erwartungsgemäß keine  $\pi$ -Komplexe mit  $4\pi$ -Elektronenakzeptoren, wie  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ , sondern

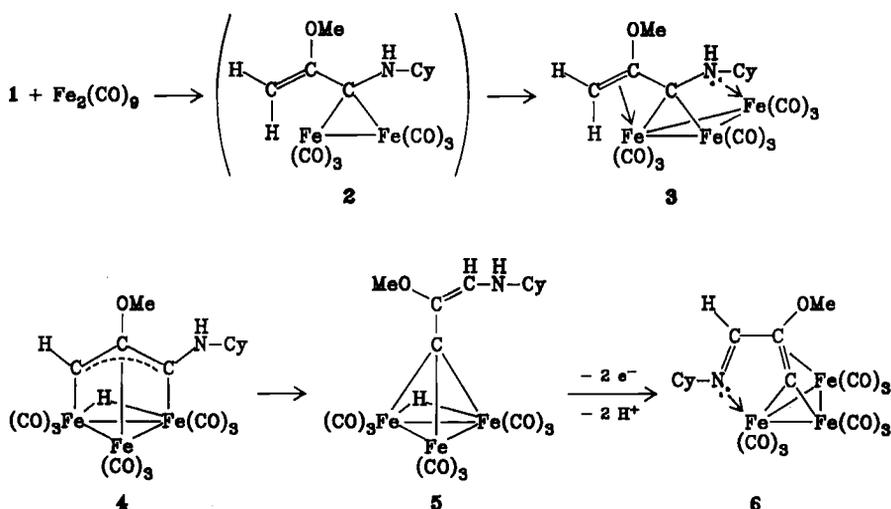
reagieren damit unter Transmetallierung des Vinylcarben-Liganden zu zweikernigen Eisen-carbonylkomplexen. Letztere sind kinetisch instabil, falls Wasserstoffatome sich am endständigen Kohlenstoff des Diensystems befinden. Durch Eisencarbonyl werden diese nach und nach substituiert und so dreikernige Cluster aufgebaut.

Wir beschreiben eine entsprechende Modellstudie, für die **1** als Ausgangsmaterial diente. **1** hat nur zwei C–H-Bindungen, die für eine oxidative Addition in Frage kommen. Das Reaktionsgeschehen bleibt somit übersichtlich. **1** – unseres Wissens der erste Vertreter der mittlerweile stattlichen Gruppe von Metalladienen – konnte durch radikalisch initiierte Isomerisierung eines Ketenimin-komplexes erhalten werden<sup>4</sup>.



Wird **1** mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  in Ether umgesetzt, so entsteht – wie stets bei Transmetallierungen von Carbenkomplexen<sup>1</sup> – zunächst ein  $\mu$ -Methylenkomplex<sup>5</sup> **2** und aus diesem die  $\text{Fe}_3$ -Cluster **3** und **4**.

Letztere bilden sich in Konkurrenz: Eine Addition des dritten Metalls auf der Seite der Aminofunktion gibt den koordinativ gesättigten Cluster **3**, der einen unveränderten Vinylcarben-Liganden enthält. Eine Addition auf der dem Stickstoff gegenüberliegenden Seite führt unter oxidativer Addition der innenständigen =CH-Bindung zum Hydrido-Cluster **4**, der unter den Reaktionsbedingungen jedoch allmählich zum Methylidin-Cluster **5** isomerisiert. Auf dieser Stufe bleibt die Reaktion zunächst stehen, falls Oxidationsreaktionen ausgeschlossen werden. Bei Einwirkung von Luft hingegen erfolgt eine Methylidin-Vinyliden-Umlagerung zu **6** (vgl. hierzu Lit.<sup>6</sup>).



## Strukturaufklärung der Fe<sub>3</sub>-Komplexe

### a) Spektroskopische Untersuchungen

In den Massenspektren der Komplexe 3–6 treten die erwarteten Molekülionen auf sowie Fragment-Ionen, die durch sukzessive Abspaltung von insgesamt 9 CO-Gruppen entstanden sind. Die komplexierte Vinylgruppe in 3 wird durch <sup>1</sup>H-NMR-Signale bei 2.44 und 3.17 ppm (AB-System mit  $J = 5.1$  Hz) sowie durch <sup>13</sup>C-NMR-Signale bei 41.93 (=CH<sub>2</sub>) und 126.12 (=C(OMe)) belegt. Das <sup>13</sup>C-NMR-Signal von CF<sub>2</sub> liegt erwartungsgemäß<sup>5)</sup> bei tiefem Feld (155.32 ppm). Aufgrund der hohen Mobilität der Carbonylgruppen beobachtet man bei 25°C nur ein <sup>13</sup>C-NMR-Signal für den Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>-Rest. Das <sup>1</sup>H-NMR-Signal der an Eisen gebundenen NH-Gruppe tritt erwartungsgemäß bei hohem Feld (2.92 ppm) als stark verbreitertes Dublett ( $J_{\text{CH-NH}} = 10$  Hz) auf. Eine zweikernige Rutheniumverbindung Cp<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>(=C(Me)–C(Me)=CH<sub>2</sub>) mit ähnlichem C=C=C-Gerüst ist bekannt<sup>7)</sup>.

4 weist charakteristische <sup>1</sup>H-NMR-Signale bei –11.28 (s), 7.43 (s) und 7.52 ppm (d br,  $J_{\text{CH-NH}} = 10$  Hz) auf für die Protonen Fe–H–Fe, =C(H)Fe und NH. Das <sup>13</sup>C-NMR-Resonanzsignal bei 140.73 ppm wurde aufgrund von OR-Experimenten der =C(H)Fe-Gruppe zugeordnet, das Signal der N–CF<sub>2</sub>-Gruppe scheint im Bereich der Carbonylresonanz zu liegen. Die νN–H-Schwingung wird bei 3240 cm<sup>–1</sup> beobachtet. Ähnlich gebaute Verbindungen dieses Typs werden unter Lit.<sup>8)</sup> beschrieben.

Das Hauptprodukt der Reaktion, der Methylidin-Komplex 5, zeigt charakteristische <sup>1</sup>H-NMR-Signale bei –17.84 (s), 7.22 (s) und 7.55 ppm („s“ br) für die Fe–H–Fe-, =CH–N- bzw. NH-Gruppe. Im IR-Spektrum werden νN–H- bzw. C=C-Schwingungen bei 3330 bzw. 1600 cm<sup>–1</sup> beobachtet. Im <sup>13</sup>C-NMR tritt das Resonanzsignal der =CH–N-Gruppe bei 149.27, das des Methinkohlenstoffs infolge einer erwartungsgemäß starken paramagnetischen Verschiebung<sup>9)</sup> bei 302.00 ppm auf. Von anderen HFe<sub>3</sub>C-Clustern sind entsprechende <sup>13</sup>C-NMR-Signale bisher nicht bekannt<sup>10)</sup>.

Für 6 kann aufgrund des IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums eine NH-Gruppe ausgeschlossen werden. Die HC=N-Gruppe zeigt ein <sup>1</sup>H-NMR-Signal bei 8.06, ein <sup>13</sup>C-NMR-Signal bei 179.80 ppm. Die <sup>13</sup>C-NMR-Signale der endständigen Carbonylgruppen erscheinen bei 25°C als Singulett – ein Hinweis auf den raschen Austausch ihrer magnetischen Umgebung. Das Signal des μ<sub>3</sub>-Kohlenstoffs wird wie im Fall von 5 bei 307.62 ppm beobachtet.

### b) Die Molekülstrukturen von 3 und 6

Die Ergebnisse der Kristallstrukturanalysen von 3 und 6 sind in den Abb. 1 und 2 zusammengefaßt. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sind in Tab. 1 und 2 aufgeführt. Tab. 3 und 4 enthalten die jeweiligen fraktionellen Koordinaten und die zugehörigen thermischen Parameter.

Aus Abb. 1 ist ersichtlich, daß Verbindung 3 den unveränderten Vinylcarben-Liganden von 1 enthält. In dieser Verbindung, wie auch in zahlreichen anderen Komplexen<sup>11)</sup>, die die Gruppe Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub> enthalten, fungiert der Ligand als

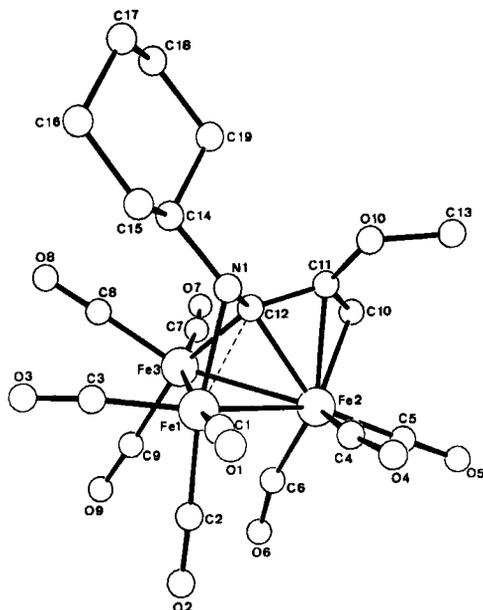


Abb. 1. Molekülstruktur von 3

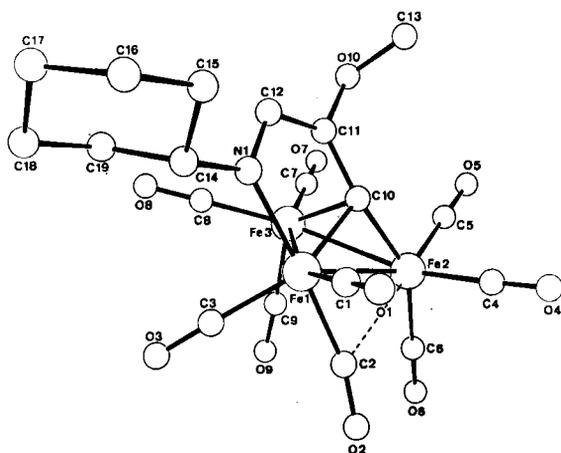


Abb. 2. Molekülstruktur von 6

6-Elektronen-Donor. Das Stickstoffatom liegt in tetraedrischer Form vor und ist über sein freies Elektronenpaar an Fe 1 komplexiert. Dieses Atom liegt, zusammen mit den Atomen Fe 3, C 12, C 11, C 10 und O 10, in einer Ebene ( $\pm 0.08 \text{ \AA}$ ). Dieses deutet darauf hin, daß das Atom Fe 3 in Wechselwirkung mit einem  $sp^2$ -Hybridorbital an Atom C 12 steht, während das Atom Fe 2, das ebenfalls an Atom C 12 gebunden ist, mit dem  $\pi$ -System senkrecht zur Ebene wechselwirkt. Der kürzere Abstand zum Atom Fe 3 (C 12–Fe 2  $2.104(2) \text{ \AA}$ ; C 12–Fe 3  $1.957(2) \text{ \AA}$ ) steht im

Einklang mit dieser Beobachtung. Der Abstand N1–C12 mit 1.456(2) Å entspricht dem einer einfachen Bindung zwischen einem Stickstoffatom und einem Kohlenstoffatom und ist deutlich länger als die entsprechende Bindung in **6** (siehe unten). Obwohl die N–C–C–C-Kette des Liganden planar ist, scheint die  $\pi$ -Delokalisierung nicht vollständig zu sein, da der C–C-Abstand C11–C12 signifikant länger ist als der zwischen C10 und C11. Zusätzlich gibt es eine schwache Wechselwirkung zwischen den Atomen Fe1 und C12, die an dem kurzen Abstand (2.367(2) Å) zu erkennen ist. Dieses wirkt sich auf die Struktur des Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>-Teils aus. Der Eisen-Eisen-Abstand Fe1–Fe2 ist signifikant länger als die übrigen Abstände des Eisen-Dreiecks. Dieses ist auf eine verbrückende Wechselwirkung zweier Carbonylgruppen (C4–O4 und C6–O6 an Fe2) zurückzuführen. Die halb-überbrückenden Abstände Fe1–C4 und Fe3–C6 betragen 2.569(3) bzw. 2.671(2) Å. Zudem sind die entsprechenden Fe–C–O-Gruppen nicht linear, sondern jeweils abgewinkelt.

Tab. 1. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **3**. Siehe Abb. 1 für die verwendeten Atombezeichnungen

a) Abstände			
N1–C12	1.456(2)	N1–Fe1	2.022(2)
N1–C14	1.504(2)	C12...Fe1	2.367(2)
C11–C12	1.436(3)	C12–Fe2	2.104(2)
C10–C11	1.406(3)	C12–Fe3	1.957(2)
Fe1–Fe2	2.725(1)	C11–Fe2	2.123(2)
Fe2–Fe3	2.642(1)	C10–Fe2	2.162(2)
Fe1–Fe3	2.618(1)	Fe3...O6	2.671(2)
Fe1...C4	2.569(3)		
b) Winkel			
Fe1–N1–C12	84.1(1)	N1–C12–C11	114.9(2)
Fe1–N1–C14	125.6(1)	N1–C12–Fe3	116.3(1)
C12–N1–C14	117.5(1)	C11–C12–Fe3	128.6(1)
C12–C11–C10	118.7(2)	Fe2–C12–N1	118.6(1)
C12–C11–O10	116.2(2)	Fe2–C12–C11	70.9(1)
C10–C11–O10	124.7(2)	Fe2–C12–Fe3	81.1(1)
Fe2–C11–C12	69.4(1)	C11–C10–Fe2	69.4(1)
Fe2–C11–O10	72.4(1)	Fe1–C3–O3	174.2(2)
Fe2–C11–O10	123.1(1)	Fe2–C4–O4	164.4(2)
Fe2–Fe1–Fe3	59.1(1)	Fe2–O5–O5	179.0(3)
Fe1–Fe2–Fe3	58.4(1)	Fe2–O6–O6	166.2(2)
Fe1–Fe3–Fe2	62.4(1)	Fe3–O7–O7	173.2(2)
Fe1–C1–O1	176.9(2)	Fe3–O8–O8	173.9(2)
Fe1–C2–O2	176.7(2)	Fe3–O9–O9	176.7(2)

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **6**. Siehe Abb. 2 für die verwendeten Atombezeichnungen

a) Abstände			
N1–C12	1.295(7)	N1–Fe1	2.026(4)
N1–C14	1.479(7)	C11–Fe3	2.221(6)
C11–C12	1.454(8)	C10–Fe1	1.939(5)
C10–C11	1.391(7)	C10–Fe2	1.823(5)
Fe1–Fe2	2.675(1)	C10–Fe3	1.981(5)
Fe2–Fe3	2.595(1)	Fe2...C2	2.458(7)
Fe1–Fe3	2.593(1)		
b) Winkel			
Fe1–N1–C12	114.1(4)	N1–C12–C11	115.0(5)
Fe1–N1–C14	124.4(3)	C11–C10–Fe1	112.7(4)
C12–N1–C14	121.5(4)	C11–C10–Fe2	150.9(4)
C10–C11–C12	113.3(5)	Fe1–C10–Fe2	90.6(2)
C12–C11–O10	118.3(5)	Fe3–C10–C11	80.3(3)
C10–C11–O10	125.7(5)	Fe3–C10–Fe1	82.8(2)
Fe3–C11–C10	61.5(3)	Fe3–C10–Fe2	85.9(2)
Fe3–C11–C12	109.0(4)	Fe1–O3–O3	176.7(6)
Fe3–C11–O10	113.1(4)	Fe2–O4–O4	178.2(5)
Fe2–Fe1–Fe3	59.0(1)	Fe2–O5–O5	178.3(6)
Fe1–Fe2–Fe3	58.9(1)	Fe2–O6–O6	179.4(6)
Fe1–Fe3–Fe2	62.1(1)	Fe3–O7–O7	179.4(6)
Fe1–C1–O1	178.8(6)	Fe3–O8–O8	178.9(6)
Fe1–C2–O2	161.3(6)	Fe3–O9–O9	176.9(6)

In Abb. 2 werden die drei Eisenatome des Komplexes **6** in gleicher Orientierung wie die entsprechenden Atome von **3** in Abb. 1 dargestellt. Dadurch läßt sich der Einfluß des Liganden auf die Carbonylgruppen, die an das Eisen-Dreieck gebunden sind, darstellen. Der N1–Fe1-Abstand in **6** ist gleich wie der in **3**, obwohl das Stickstoffatom in **6** kein Wasserstoffatom trägt. Bisher sind Iminstickstoff-Eisenatom-Abstände von 2.015(4) Å<sup>12</sup>) und 1.932(5) Å<sup>13</sup>), neben anderen, beobachtet worden. Das Stickstoffatom ist auf Grund seiner Konjugation mit dem Atom C12 planar koordiniert. Abweichungen aus der Ebene betragen jeweils weniger als 0.001 Å. Die Atome Fe1, Fe2, C10 und C11 liegen ebenso in einer Ebene

(maximale Abweichung, C10 0.14 Å). Beide Ebenen bilden einen Winkel von 9.8°. Doppelbindungen befinden sich zwischen N1 und C12 (1.295(7) Å) und zwischen C10 und C11 (1.391(7) Å). Der Abstand C11–C12 mit 1.454(8) Å ist normal für eine Bindung zwischen zwei sp<sup>2</sup>-hybridisierten Kohlenstoffatomen und schließt eine Delokalisierung des  $\pi$ -Systems im Metallacyclus, der Fe1 enthält, aus. Der Fe–Fe-Abstand Fe1–Fe2 ist, wie in 3, signifikant länger als die anderen Fe–Fe-Abstände innerhalb des Eisen-Dreiecks. In diesem Komplex verbrückt die Carbonylgruppe C2–O2 die Fe1–Fe2-Bindung. Der Fe1–C2–O2-Winkel beträgt 161.3(6)°. Die Abstände und Winkel innerhalb des Cyclohexylringes sowohl in diesem Komplex als auch im Komplex 3 entsprechen den Erwartungswerten.

Tab. 3. Fraktionelle Atomkoordinaten und thermische Parameter für 3 (Standardabweichungen in Klammern).  $U_{eq} = (U_1U_2U_3)^{1/3}$ , wobei  $U_i$  die Eigenwerte der Matrix  $U_{ij}$  sind

ATOM	X	Y	Z	$U_{eq}$
FE1	-0.0033(1)	0.4359(1)	0.8075(1)	0.032
FE2	-0.0987(1)	0.3891(1)	0.6518(1)	0.035
FE3	-0.0142(1)	0.2640(1)	0.7623(1)	0.034
N1	-0.2080(1)	0.3989(1)	0.8153(1)	0.029
O1	-0.0273(2)	0.6264(1)	0.8618(1)	0.063
O2	0.2796(1)	0.4758(1)	0.7631(1)	0.066
O3	0.1426(2)	0.3617(1)	0.9599(1)	0.061
O4	-0.1288(2)	0.5871(1)	0.6676(1)	0.078
O5	-0.1529(2)	0.4386(1)	0.4815(1)	0.079
O6	0.1851(1)	0.3344(1)	0.6167(1)	0.066
O7	-0.1096(2)	0.0909(1)	0.6852(1)	0.060
O8	-0.0200(2)	0.1677(1)	0.9140(1)	0.066
O9	0.2924(2)	0.2157(1)	0.7684(1)	0.084
O10	-0.4115(1)	0.4033(1)	0.6874(1)	0.043
C1	-0.0216(2)	0.5537(1)	0.8396(1)	0.043
C2	0.1686(2)	0.4589(1)	0.7783(1)	0.045
C3	0.0817(2)	0.3866(1)	0.8996(1)	0.041
C4	-0.1082(2)	0.5090(1)	0.6724(1)	0.054
C5	-0.1306(2)	0.4188(1)	0.5481(1)	0.057
C6	0.0764(2)	0.3480(1)	0.6379(1)	0.048
C7	-0.0736(2)	0.1608(1)	0.7109(1)	0.042
C8	-0.0208(2)	0.2094(1)	0.8565(1)	0.045
C9	0.1754(2)	0.2369(1)	0.7656(1)	0.055
C10	-0.2782(2)	0.3006(1)	0.6088(1)	0.039
C11	-0.3000(2)	0.2445(1)	0.6804(1)	0.034
C12	-0.1904(1)	0.3374(1)	0.7493(1)	0.030
C13	-0.5009(2)	0.4314(2)	0.6156(1)	0.057
C14	-0.2592(2)	0.3580(1)	0.8880(1)	0.031
C15	-0.2553(2)	0.4303(1)	0.9541(1)	0.041
C16	-0.3152(2)	0.3902(1)	1.0267(1)	0.046
C17	-0.4646(2)	0.3535(1)	1.0038(1)	0.050
C18	-0.4667(2)	0.2795(1)	0.9385(1)	0.050
C19	-0.4106(2)	0.3188(1)	0.8646(1)	0.041

Tab. 4. Fraktionelle Atomkoordinaten und thermische Parameter für 6 (Standardabweichungen in Klammern).  $U_{eq} = (U_1U_2U_3)^{1/3}$ , wobei  $U_i$  die Eigenwerte der Matrix  $U_{ij}$  sind

ATOM	X	Y	Z	$U_{eq}$
FE1	0.7337(1)	0.7221(1)	0.7186(1)	0.036
FE2	0.8061(1)	0.5267(1)	0.8456(1)	0.037
FE3	0.8900(1)	0.7945(1)	0.8327(1)	0.038
O1	0.4510(7)	0.6252(6)	0.6381(2)	0.072
O2	0.9649(8)	0.4249(5)	0.6837(2)	0.024
O3	0.9858(6)	0.8379(6)	0.6077(2)	0.072
O4	0.5667(6)	0.3166(5)	0.8357(3)	0.071
O5	0.7605(7)	0.5209(5)	1.0092(2)	0.072
O6	1.1581(5)	0.2970(5)	0.8485(3)	0.067
O7	0.9696(6)	0.8300(5)	0.9900(2)	0.065
O8	0.9339(6)	1.0995(5)	0.7654(3)	0.070
O9	1.2582(5)	0.6310(5)	0.7951(3)	0.072
O10	0.5384(6)	0.9070(4)	0.9180(2)	0.055
N1	0.5658(5)	0.9360(4)	0.7152(2)	0.038
C1	0.5600(8)	0.6628(6)	0.6682(3)	0.047
C2	0.8809(9)	0.5278(7)	0.7093(3)	0.058
C3	0.8848(8)	0.7964(6)	0.6492(3)	0.049
C4	0.6615(8)	0.3960(6)	0.8393(3)	0.046
C5	0.7810(8)	0.5232(6)	0.9453(3)	0.050
C6	1.0241(7)	0.3840(6)	0.8471(3)	0.046
C7	0.9392(7)	0.8155(6)	0.9294(3)	0.047
C8	0.9151(7)	0.9816(6)	0.7915(3)	0.048
C9	1.1135(8)	0.6909(7)	0.8104(3)	0.053
C10	0.6651(6)	0.7221(5)	0.8251(2)	0.035
C11	0.5922(7)	0.8705(6)	0.8455(3)	0.040
C12	0.5211(7)	0.9826(5)	0.7814(3)	0.040
C13	0.388(1)	0.868(1)	0.9448(5)	0.079
C14	0.5008(7)	1.0354(5)	0.6444(3)	0.043
C15	0.2958(8)	1.0849(7)	0.6419(3)	0.056
C16	0.231(1)	1.1783(8)	0.5656(4)	0.068
C17	0.315(1)	1.3139(8)	0.5491(4)	0.069
C18	0.519(1)	1.2672(7)	0.5543(4)	0.067
C19	0.5818(9)	1.1765(7)	0.6305(3)	0.059

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung.

## Experimenteller Teil

Umsetzung und Aufarbeitung unter Inertgas mit sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln. <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: Bruker WM 300. — IR-Spektren: Perkin-Elmer 298 bzw. 457. — Massenspektren: Varian SM1 und CH7. — Elementaranalysen: Perkin-Elmer 240

Elemental Analyser. — Säulenchromatographie: Merck Kieselgel 100. — Dünnschichtchromatographie: Merck DC-Alufolien (Kieselgel 60 F 254).

*Übertragung des (Cyclohexylamino)(1-methoxyvinyl)carben-Liganden von einer Cr- auf eine Fe<sub>3</sub>-Matrix:* 1.08 g (3.0 mmol) (CO)<sub>5</sub>CrC(CH<sub>3</sub>OC=CH<sub>2</sub>)NH(c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>) (1)<sup>3</sup> und 10.91 g (30 mmol) Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> in 30 ml trockenem Ether werden unter Luftausschluß in einem sorgfältig evakuierten Kolben 2 d lebhaft (!) gerührt. Es bildet sich eine dunkelbraune, fast homogene Lösung. Man verdünnt diese mit 50 ml Dichlormethan, filtriert und dampft im Rotationsverdampfer ein. Der Rückstand wird in möglichst wenig Benzol aufgenommen und an Kieselgel (Säule 30 × 2 cm) unter Luftausschluß möglichst rasch chromatographiert. Mit Petrolether (40–60°C) als Laufmittel werden vorweg kleine Mengen Cr(CO)<sub>6</sub> und Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>, mit Petrolether/Dichlormethan (10:1) anschließend (unter allmählicher Steigerung des Anteils an Dichlormethan bis 20%) drei braune Fraktionen abgetrennt, in denen die Fe<sub>3</sub>-Komplexe **4** (1. Fraktion), **3** (2. Fraktion) und **5** (3. Fraktion) enthalten sind. **4** kristallisiert aus Dichlormethan kugelförmig, **3** säulenförmig und **5** federförmig. **5** entsteht als Hauptprodukt. Der Anteil der anderen Komplexe schwankt je nach Präparation zwischen 5 und 15% bei einer Gesamtausbeute von 1.40 g (80%).

Unter Einwirkung von Luft auf eine Lösung von **5** in Ether bildet sich ein brauner, kristalliner, jedoch schwerlöslicher Festkörper, der etwa die gleiche Elementarzusammensetzung wie **5** hat. Daneben entsteht noch der braune, leichtlösliche Komplex **6**, der aus Dichlormethan/Petrolether (–78°C) in Form kleiner Säulen auskristallisiert. Beim Chromatographieren zeigt dieser nahezu das gleiche Laufverhalten wie **3** (s. o.).

*Enneacarbonyl-μ<sub>3</sub>-[η<sup>4</sup>-1-(cyclohexylamino)-2-methoxy-2-propenyliden-N]-triangulo-tri Eisen (**3**):* Schmp. 117°C. — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300 MHz): δ = 0.65 (1H, m, Cy), 0.8–1.2 (4H, m, Cy), 1.50 (2H, m, Cy), 1.63 (1H, m, Cy), 2.08 (2H, m, Cy), 2.44 (1H, A-Teil eines AB-Systems, J = 5.1 Hz, =CH<sub>2</sub>), 2.65 (1H, m, CH–N), 2.75 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 2.92 (1H, d br, J = 10 Hz, NH), 3.17 (1H, B-Teil eines AB-Systems, J = 5.1 Hz, =CH<sub>2</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 75 MHz): δ = 25.14, 25.88, 25.93, 32.14, 32.83 (je 1 CH<sub>2</sub>), 41.93 (=CH<sub>2</sub>), 55.79 (OCH<sub>3</sub>), 70.43 (NCH), 126.12 (=C(OMe)), 155.32 (CF<sub>2</sub>), 215.92 (ein bei 25°C breites Signal der Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>-Gruppe). — IR (Hexan): νC≡O 2071 (20%), 2027 (60), 2014 (100), 2033 (80), 1992 cm<sup>-1</sup> (40). — MS (FD): m/z = (<sup>56</sup>Fe) 587 (M<sup>+</sup>, 5%), 559 (3), 531 (10), 503 (5), 475 (20), 447 (35), 419 (20), 391 (40), 363 (25), 335 (20), 307 (5), 279 (15), 251 (10).

C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>Fe<sub>3</sub>NO<sub>10</sub> (586.9) Ber. C 38.84 H 2.96 N 2.39  
Gef. C 38.72 H 2.79 N 2.30

*Enneacarbonyl-μ<sub>3</sub>-[η<sup>3</sup>-3-(cyclohexylamino)-2-methoxy-1-propen-1-yl-3-yliden]-μ-hydrido-triangulo-tri Eisen (**4**):* Schmp. 95°C. — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> = 1:1, 300 MHz): δ = –11.28 (1H, s, Fe–H–Fe), 1.10 (3H, m, Cy), 1.27 (2H, m, Cy), 1.55 (1H, m, Cy), 1.66 (2H, m, Cy), 1.93 (2H, m, Cy), 3.25 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 3.84 (1H, m, N–CH), 7.43 (1H, s, =C(H)Fe), 7.52 (1H, d br, J ca. 10 Hz, NH). — <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 75 MHz): δ = 25.07 (CH<sub>2</sub>), 25.17 (2 CH<sub>2</sub>), 33.07 (2 CH<sub>2</sub>), 54.03 (OCH<sub>3</sub>), 60.44 (N–CH), 130.20 (=C(OMe)), 140.73 (=C(H)Fe); 208.00, 211.33, 211.68, 213.17, 215.15 (CF<sub>2</sub> und CO der Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>-Gruppe). — IR (Hexan): νC≡O 2067 (50%), 2021 (80), 2001 (90), 1997 (90), 1990 (100), 1982 (80), 1966 (50), 1959 cm<sup>-1</sup> (50). — IR (KBr): νN–H 3240 cm<sup>-1</sup>. — MS (FD) m/z = (<sup>56</sup>Fe) 587 (M<sup>+</sup>, 5%), 559 (1), 531 (8), 503 (3), 475 (10), 447 (18), 419 (10), 391 (16), 363 (14), 335 (10), 39 (100).

C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>Fe<sub>3</sub>NO<sub>10</sub> (586.9) Ber. C 38.84 H 2.96 N 2.39  
Gef. C 38.68 H 2.94 N 2.24

*Enneacarbonyl-μ<sub>3</sub>-[η<sup>3</sup>-3-(cyclohexylamino)-2-methoxy-2-propenylidid]-μ-hydrido-triangulo-tri Eisen (**5**):* Schmp. 130°C (Zers.). — <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 MHz): δ = –17.84 (1H,

s, Fe—H—Fe), 1.27 (1 H, m, Cy), 1.49 (4 H, m, Cy), 1.72 (1 H, m, Cy), 1.88 (2 H, m, Cy), 2.16 (2 H, m, Cy), 3.85 (3 H, s, OCH<sub>3</sub>), 7.22 (1 H, s, =CH—N), 7.55 (1 H, s br, NH). — <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 75 MHz): δ = 24.77 (2 CH<sub>2</sub>), 25.17 (1 CH<sub>2</sub>), 32.92 (2 CH<sub>2</sub>), 58.45 (N—CH), 62.13 (OCH<sub>3</sub>), 128.69 (=C(OMe)), 149.27 (=CH—N), 212.96 und 212.69 (je ein bei 25°C breites Signal der Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>-Gruppe), 302.00 (CFe<sub>3</sub>). — IR (Hexan): νC≡O 2070 (20%), 2035 (50), 2008 (100), 2000 (80), 1991 (75), 1950 cm<sup>-1</sup> (20). — IR (KBr): 3330 (NH), 1600 cm<sup>-1</sup> (s, C=C). — MS (FD): m/z = (<sup>56</sup>Fe) 587 (M<sup>+</sup>, 10%), 531 (10), 503 (10), 475 (15), 447 (20), 419 (28), 391 (30), 363 (28), 335 (15), 333 (15), 279 (15).

C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>Fe<sub>3</sub>NO<sub>10</sub> (586.9) Ber. C 38.84 H 2.96 N 2.39

Gef. C 38.90 H 3.01 N 2.45

*Neenecarbonyl-μ<sub>3</sub>-[η<sup>4</sup>-3-(cyclohexylimino)-2-methoxy-1-propenyliden-N]-triangulo-trieisen-*(6): Schmp. 122°C. — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> = 1:1, 300 MHz): δ = 1.64 (2 H, m, Cy), 1.54 (2 H, m, Cy), 1.49 (1 H, m, Cy), 0.66–1.00 (5 H, m, Cy), 2.82 (1 H, m, N—CH), 3.45 (3 H, s, OCH<sub>3</sub>), 8.06 (1 H, s, HC=N). — <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 75 MHz): δ = 25.59 (CH<sub>2</sub>), 26.06 (2 CH<sub>2</sub>), 34.20 (2 CH<sub>2</sub>), 61.35 (OCH<sub>3</sub>), 72.66 (N—CH), 134.32 (=C(OMe)), 179.80 (HC=N<sub>Cy</sub>), 211.05 (s, scharf bei 25°C aufgrund dynamischer Phänomene, Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>), 307.62 (CFe<sub>3</sub>). — IR (Hexan): νC≡O 2074 (30%), 2029 (80), 2015 (100), 2006 (77), 1993 (30), 1971 (30), 1946 (20), 1901 cm<sup>-1</sup> (15). — IR (KBr): 1440, 1380 cm<sup>-1</sup> (νC=N?). — MS (FD): m/z = (<sup>56</sup>Fe) 585 (M<sup>+</sup>, 0.8%), 557 (10), 529 (14), 501 (22), 473 (26), 445 (68), 417 (32), 415 (22), 387 (30), 361 (18), 333 (32, Lig · Fe<sub>3</sub>), 331 (28), 225 (16), 224 (17), 166 (19), 92 (14), 91 (20), 67 (80), 41 (100).

C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>Fe<sub>3</sub>NO<sub>10</sub> (584.8) Ber. C 38.98 H 2.56 N 2.39

Gef. C 39.11 H 2.66 N 2.37

#### Kristallstrukturanalysen von 3 und 6

Ein Einkristall von 3 (bzw. 6) wurde unter Argon in einer Glaskapillare eingeschmolzen und auf einem CAD4-Diffraktometer der Firma Enraf-Nonius montiert. Gitterkonstanten wurden durch Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate aus den Θ-Werten von 64 (75) Reflexen (3: 11.6 ≤ Θ ≤ 23.7°; 6: 8.3 ≤ Θ ≤ 20.8°) erhalten.

Kristallographische Daten: 3, C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>Fe<sub>3</sub>NO<sub>10</sub>, Molmasse 586.9, monoklin, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n. a = 9.398(2), b = 14.583(3), c = 16.815(1) Å, β = 98.576(9)°, V = 2278.7 Å<sup>3</sup>, Z = 4, D<sub>ber.</sub> = 1.71 g · cm<sup>-3</sup>, μ(Mo-K<sub>α</sub>) = 19.37 cm<sup>-1</sup>. 6, C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>Fe<sub>3</sub>NO<sub>10</sub>, Molmasse 584.8, triklin, Raumgruppe P $\bar{1}$ . a = 7.618(1), b = 8.905(1), c = 17.689(2) Å, α = 83.66(1)°, β = 88.06(1)°, γ = 76.411(1)°, V = 1159.2 Å<sup>3</sup>, Z = 2, D<sub>ber.</sub> = 1.68 g · cm<sup>-3</sup>, μ(Mo-K<sub>α</sub>) = 19.04 cm<sup>-1</sup>.

Die integrierten Intensitäten von 4916 (5239) unabhängigen Reflexen wurden mit ω-2θ-Abtastung (Abtastgeschwindigkeit 1.26–10.06° min<sup>-1</sup>) gemessen. Nach Lorentz- und Polarisations-Korrektur wurden 4039 (3719) Strukturaktoren mit F<sub>o</sub> > 4.0σ(F<sub>o</sub>) als statistisch signifikant eingestuft und für alle weiteren Berechnungen verwendet<sup>14</sup>.

Die Strukturen wurden mit Patterson-Methode gelöst und danach mittels Fourier-Synthesen vervollständigt. Nach anisotroper Verfeinerung der Nicht-Wasserstoffatome konnten im Falle 3 alle Wasserstoffatome einer Differenz-Fourier-Synthese entnommen werden; in 6 sind die Lagen der Wasserstoffatome berechnet worden (d(C—H) = 0.95 Å). Die Verfeinerung von 366 (298) Parametern nach der Methode der kleinsten Quadrate mit einer geblockten Matrix (3: H-Atome isotrop; in 6 wurden die Positionen und die thermischen Parameter der H-Atome festgehalten, U<sub>H</sub> = 0.06 Å<sup>2</sup>), wobei der Betrag Σw(|F<sub>o</sub> - |F<sub>c</sub>||)<sup>2</sup> minimalisiert wurde, konvergierte bei R = 0.026 (0.054), R<sub>w</sub> = 0.031 (0.064) mit w = 1/σ<sup>2</sup>(F<sub>o</sub>)<sup>15</sup>. Das größte Verhältnis Shift/Fehler der Parameter im letzten Zyklus war dabei kleiner als 0.69 (0.02).

- <sup>1)</sup> 1. Mitteil.: *R. Aumann, H. Heinen, G. Henkel, M. Dartmann und B. Krebs*, *Z. Naturforsch., Teil B* **38**, 1325 (1983).
- <sup>2)</sup> <sup>2a)</sup> *M. I. Bruce* und *A. G. Swincer*, Vinylidene and Allenylidene Complexes, *Adv. Organomet. Chem.* **22**, 59 (1983). — <sup>2b)</sup> *U. Schubert, H. Fischer, P. Hofmann, K. Weiß, K. H. Dötz und F. R. Kreißl*, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim 1983.
- <sup>3)</sup> <sup>3a)</sup> *Vgl. C. P. Casey und W. R. Brunsvold*, *Inorg. Chem.* **16**, 391 (1977). — <sup>3b)</sup> *W. D. Wulff und P.-C. Tang*, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 434 (1984); *W. D. Wulff und D. C. Yang*, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 7565 (1984).
- <sup>4)</sup> <sup>4a)</sup> *E. O. Fischer und R. Aumann*, *Chem. Ber.* **101**, 954 (1968). — <sup>4b)</sup> Kristallstrukturanalyse: *G. Huttner und S. Lange*, *Chem. Ber.* **103**, 3149 (1970).
- <sup>5)</sup> *W. A. Herrmann*, *The Methylene Bridge*, *Adv. Organomet. Chem.* **20**, 159 (1982).
- <sup>6)</sup> *M. Lourdichi und R. Mathieu*, *Nouv. J. Chim.* **6**, 231 (1982).
- <sup>7)</sup> *A. F. Dyke, S. A. R. Knox, M. J. Morris und P. J. Naish*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 1417.
- <sup>8)</sup> <sup>8a)</sup> *E. Sappa, A. Tiripicchio und A. M. M. Lanfredi*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 552. — <sup>8b)</sup> *L. R. Beanan, Z. A. Rahman und J. B. Keister*, *Organometallics* **2**, 1062 (1983).
- <sup>9)</sup> *Vgl. B. D. Seyferth*, *Adv. Organomet. Chem.* **14**, 97 (1976).
- <sup>10)</sup> *K. S. Wong und T. P. Fehlner*, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 966 (1983).
- <sup>11)</sup> *M. I. Bruce, T. W. Hambley und B. K. Nicholson*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 353; *H. Kisch, C. Krüger und A. Trautwein*, *Z. Naturforsch., Teil B* **36**, 205 (1981).
- <sup>12)</sup> *A. N. Nesmeyanov, L. V. Rybin, N. A. Stelzer, Yu. T. Struchkov, A. S. Batsanov und M. I. Rybinskaya*, *J. Organomet. Chem.* **182**, 339 (1979).
- <sup>13)</sup> *M. Botrill, R. Goddard, M. Green, R. P. Hughes, M. K. Lloyd, S. H. Taylor und P. Woodward*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 1150.
- <sup>14)</sup> Verwendete Computer-Programme waren: TRACER von *Lawton und Jacobson* für Zell-Reduktion; Sheldricks SHELX-76 für die Fourier-Synthesen und ersten Verfeinerungszyklen; GFMLS, eine lokal erweiterte Version des ORFLS-Programmes von *Hirshfeld, Coppens, Leiserowitz und Rabinovich* für die abschließende Verfeinerung; *Davis' DAESD* für die Berechnung von Abständen und Winkeln; die besten Ebenen und Torsionswinkel wurden mit dem von *Roberts und Sheldrick* entwickelten Programm XANADU berechnet; für die Zeichnungen benutzten wir *Johnsons ORTEP*. Streukurven: „International Tables for X-Ray Crystallography“, Vol. 4, Kynoch Press, Birmingham, England, 1974.
- <sup>15)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51433, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[114/85]