

Über die stereoselektive Bildung von *syn*- und *anti*-Dicarbonyl(1-methyl- η^3 -2-propenyl)nitrosyleisen und die Struktur von *syn*-Carbonyl(1-methyl- η^3 -2-propenyl)nitrosyl(triphenylphosphan)eisen

Udo Eberhardt^{**} und Günter Mattern^b

Institut für Organische Chemie^a und Institut für Kristallographie^b der Universität Karlsruhe (TH),
Postfach 6980, D-7500 Karlsruhe 1

Eingegangen am 23. Februar 1988

On the Stereoselective Formation of *syn*- and *anti*-Dicarbonyl(1-methyl- η^3 -2-propenyl)nitrosyliron and the Structure of *syn*-Carbonyl(1-methyl- η^3 -2-propenyl)nitrosyl(triphenylphosphine)iron

The reactions of $MFe(CO)_2NO$ (7, $M = K$) with (*E*)- and (*Z*)-2-butenyl mesylate (*E*-1 and *Z*-1; $R = CH_3$, $X = OSO_2CH_3$) lead stereoselectively to *syn*- and *anti*-dicarbonyl(1-methyl- η^3 -2-propenyl)nitrosyliron (*syn*-6 and *anti*-6), respectively. In a subsequent selective reaction with the anion of dimethyl malonate, these complexes afford [along with dimethyl (1-methyl-2-propenyl)malonate (4; $R = CH_3$, $Nu = CH(CO_2CH_3)_2$)] dimethyl (*E*)- and (*Z*)-2-butenylmalonate [*E*-3 and *Z*-3; $R = CH_3$, $Nu = CH(CO_2CH_3)_2$], where the double-bond geometries of the educts are retained. Upon treatment with PPh_3 (11), both, *syn*-6 and *anti*-6 (latter with isomerization), form the same crystalline complex, *syn*-carbonyl(1-methyl- η^3 -2-propenyl)nitrosyl(triphenylphosphine)iron (12); its structure was determined by X-ray diffraction.

Die Übergangsmetall-katalysierte allylische Alkylierung ist bereits ein fester Bestandteil der modernen organischen Chemie, insbesondere bei der Synthese von Naturstoffen. Neben Palladium⁽¹⁻²⁾ zeigen auch andere Metalle katalytische Aktivität und teilweise komplementäre Selektivitäten (Molybdän^{1,3-4}, Wolfram¹). Insbesondere hinsichtlich der asymmetrischen Induktion bei der C-C-Verknüpfung ist dieser Reaktionstyp von Interesse; so werden mit Hilfe von chiralen Phosphan-Liganden am Palladium ee-Werte von bis zu 86% erreicht⁵.

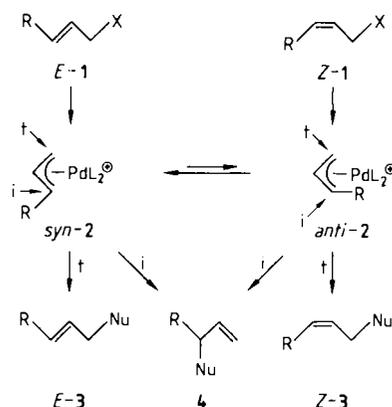
Auch Eisenkomplexe finden in zunehmendem Maße Anwendung⁶⁻¹⁰; so sind η^3 -Allyldicarbonylnitrosyleisen-Komplexe und solche, bei denen eine CO-Gruppe durch einen Phosphan- oder Phosphit-Liganden ersetzt ist, seit langem bekannt¹¹. Diese sind insofern interessant, als der Komplex durch die vier verschiedenen Substituenten chiral ist; über eine Diastereomeren-Trennung mit Hilfe von chiralen Phosphan-Liganden wurde bereits berichtet¹². Ob die größere Nähe des Chiralitätszentrums zum Reaktionszentrum bei der allylischen Alkylierung zu einer Verbesserung der asymmetrischen Induktion führt, wurde bisher nicht untersucht; ebensowenig wie ein Aspekt, der von Molybdän-Komplexen bekannt ist³⁻⁴, wonach der Angriff des Nucleophils immer *cis* zur NO-Gruppe und nie *cis* zur CO-Gruppe erfolgt.

Eine weitere stereochemisch interessante Eigenschaft der η^3 -Allylmetall-Komplexe ist die, daß im Fall des Palladiums die Konfiguration der C=C-Bindung des Edukts in der Allyl-Einheit meist nicht erhalten bleibt, sondern nach der Alkylierung das thermodynamisch stabilere Olefin entsteht, was durch die Bildung des stabileren π -Komplexes erklärt werden kann (Schema 1).

Beim Eisen gibt es Beispiele, die auf Retention der Doppelbindungsgeometrie hindeuten: Whitesides⁶ und Nicholas⁷ fanden beim NO-freien System 5 (Schema 2) Erhaltung der ursprünglichen Geometrie bei überwiegendem t-Angriff ($t = \text{terminal}$).

Roustan⁸) bestätigte den dominierenden t-Angriff am NO-haltigen System 6, ohne jedoch über das Verhalten der C=C-Bindungsgeometrie zu berichten; Otsuji^{9a}) beobachtete die Erhaltung der Doppelbindungsgeometrie beim t-Angriff von Electrophilen. Am gleichen System 6 fand Xu¹⁰) schließlich bevorzugten Nucleophil-Angriff an dem C-Atom, das ursprünglich die Abgangsgruppe trug, sowie Erhaltung der Doppelbindungsgeometrie wie beim System 5; letztere Befunde wurden mit der ausschließlichen Bildung von σ -Allyleisen-Komplexen erklärt, was teilweise in Widerspruch zu den Ergebnissen von Roustan steht.

Schema 1



L: Ligand, i: intern, t: terminal

Eine Lösung ist mit Hilfe von Schema 2 möglich: Bei genügend hohem CO-Partialdruck ist es denkbar, daß der Angriff des Nucleophils eher am σ - (8 bzw. 10) als am π -Komplex (6) erfolgt¹⁰, während die Reaktion in Gegenwart einer N_2 - oder Ar-Atmosphäre eher über π - als über σ -Komplexe abläuft^{8a}.

Da jedoch nichts über die auftretenden Zwischenstufen bekannt war, lag es nahe, die Gesamtreaktion in zwei Teilschritte zu zerlegen, mit dem Ziel, einen *syn*- und einen *anti*- π -Allyleisen-Komplex 6 herzustellen, jeweils getrennt mit einem Nucleophil umzusetzen und die Produktverteilung zu untersuchen [Schema 2; $M = K$, $R = CH_3$, $X = OSO_2CH_3$, $Nu = CH(CO_2CH_3)_2$].

Das Ergebnis ist Tab. 1 zu entnehmen. Bestätigen läßt sich der bevorzugte t-Angriff und die bevorzugte Erhaltung der Doppelbindungsgeometrie. Bei freier Rotation um die C-1/C-2-Bindung in 9 erhält man ein Isomerenengemisch, dessen Zusammensetzung das Konformerengleichgewicht von 9 widerspiegeln sollte. Durch die Isolierung der Eisen-Komplexe 6 war es möglich, das Vorliegen von π -Allyl-Systemen NMR-spektroskopisch eindeutig nachzuweisen (s. Exp. Teil). Damit ist die Erhaltung der Doppelbindungsgeometrie nicht zwingend an das Vorhandensein von σ -Allyl-Systemen gebunden.

Schema 2

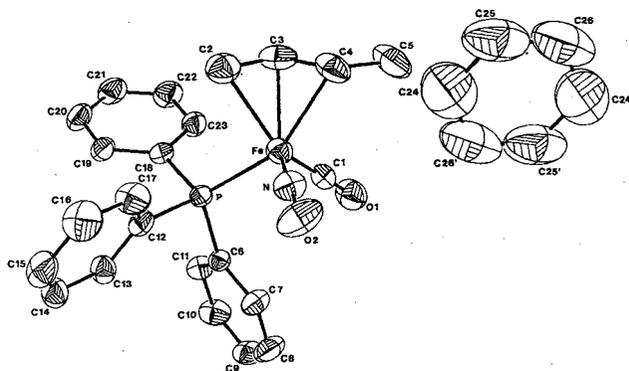
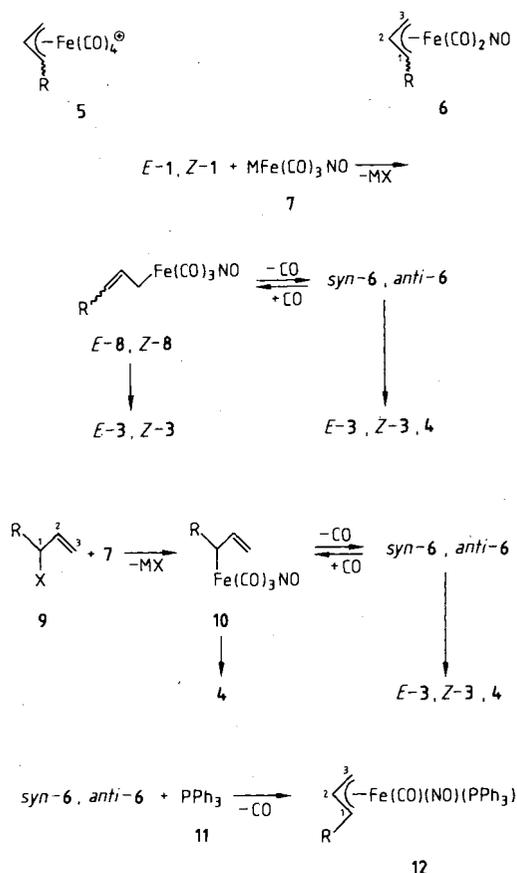


Abb. Molekülstruktur von 12 (Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

Für die Aufnahme vieler Spektren und Gaschromatogramme und die Durchführung zahlreicher Analysen danken wir Herrn H. Dominick (Institut für Anorganische Chemie der Universität) sowie Frau A. Kuiper, Frau P. Lang, Frau I. Mayer, Frau I. Süß und Herrn U. Tanger (Institut für Organische Chemie der Universität); U. E. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung eines Teils dieser Arbeit durch Gewährung eines Stipendiums.

Experimenteller Teil

Allgemeines: Siehe Lit.¹³⁾. — Analytische Gaschromatographie, FFAP, 100/200°C (GC): Sigma 3 (Perkin-Elmer). — IR-Spektroskopie, KBr-Preßling (IR): Infrared Spectrophotometer 882 (Perkin-Elmer). — ¹H{³¹P}-NMR-Spektroskopie, 300 MHz, in CDCl₃ mit TMS als internem Standard (¹H-NMR): WH 300 (Bruker). — ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie, 121.49 MHz, in CDCl₃ mit H₃PO₄ als externem Standard (³¹P-NMR): WH 300 (Bruker). — 7 (M = n-Bu₄N) wurde nach Literatur^{9a)}, 7 (M = K) mit Abwandlungen¹³⁾ nach Literatur¹⁴⁾ dargestellt. — E-1, Z-1 und 9 (R = CH₃, X = OSO₂CH₃) wurden aus den entsprechenden Alkoholen nach Standardverfahren synthetisiert [CH₃SO₂Cl, (C₂H₅)₃N, CH₂Cl₂, -10°C, 2.5 h]. — Isomerenverhältnisse wurden ¹H-NMR-spektroskopisch (NMR) bzw. gaschromatographisch (GC) bestimmt. — Zur Bestimmung der Isomerenverhältnisse (NMR) bei 1 wurden folgende Signale herangezogen: E-1: δ = 4.67 (d, J = 6.78 Hz, CH₂), 3.00 (s, OSO₂CH₃); Z-1: δ = 4.81 (d, J = 7.18 Hz, CH₂), 3.01 (s, OSO₂CH₃).

syn- und anti-Dicarbonyl(1-methyl-η³-2-propenyl)nitrosyleisen (syn-6 und anti-6): a) Zu einer kräftig gerührten Suspension von 7 (M = K; 2.09 g, 10.00 mmol) in 50 ml trockenem Ether tropfte man bei Raumtemperatur 1 [R = CH₃, X = OSO₂CH₃; E:Z = 100:0 (NMR); 1.50 g, 10.00 mmol]. Die Suspension färbte sich sofort unter stürmischer CO-Entwicklung rot und wurde nach 1 h für etwa 12 h bei -18°C aufbewahrt. Das Lösungsmittel wurde im Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand mit n-Pentan an SiO₂ chromatographiert; nach Abziehen des Lösungsmittels verblieben 1.12 g (5.71 mmol, 57%) dunkelrote Flüssigkeit [*syn-6:anti-6* = 100:0 (NMR)].

b) Wie unter a) wurde 1 [E:Z = 85:15 (NMR)] umgesetzt und nach 3.5 h aufgearbeitet. Man erhielt 1.29 g (6.55 mmol, 65%) dunkelrote Flüssigkeit [*syn-6:anti-6* = 85:15 (NMR)].

c) Ebenfalls wie unter a) wurde 1 [E:Z = 9:91 (NMR)] umgesetzt und nach 1.75 h für etwa 12 h bei -18°C aufbewahrt. Nach Aufarbeitung erhielt man 1.35 g (6.85 mmol, 69%) dunkelrote Flüssigkeit [*syn-6:anti-6* = 17:83 (NMR)]. In einem weiteren Versuch gelang es, in 74% Ausbeute ein Isomerenverhältnis von *syn-6:anti-6* = 6:94 (NMR) zu erzielen.

Tab. 1. Regio- und Stereoselektivität der allylischen Alkylierung^{a)}

1 E:Z	6 syn:anti	3 E:Z	3:4	
100:0	100:0	100:0	86:14	(NMR)
		94:6	90:10	(GC)
85:15	85:15	84:16	87:13	(NMR)
		83:17	90:10	(GC)
9:91	17:83	25:75	82:18	(NMR)
		21:79	89:11	(GC)
9	78:22			(NMR)

^{a)} R = CH₃, X = OSO₂CH₃, Nu = CH(CO₂CH₃)₂.

Es war nun reizvoll, die Strukturen der Komplexe mit Hilfe der Röntgenstrahlbeugung am Einkristall zu ermitteln. Hierzu wurden von 6 jeweils der *syn*- und *anti*-Komplex mit PPh₃ (11) umgesetzt, um die entsprechenden kristallinen Verbindungen zu erhalten. Beide Komplexe ergaben jedoch dasselbe *syn*-Produkt 12, was NMR-spektroskopisch eindeutig zu erkennen war (s. Exp. Teil). Es muß daher beim Liganden-Austausch im *anti*-Komplex eine π-σ-π-Umlagerung zum thermodynamisch stabileren Produkt erfolgt sein.

Die Struktur zeigt die Abb.; mit fast gleich langen Fe—C₂- und Fe—C₄-Abständen (216.4 bzw. 216.0 pm) sowie ähnlich langen C₂—C₃- und C₃—C₄-Abständen (137.7 bzw. 141.1 pm) liegt eindeutig ein η³-Allyl-Komplex vor. Die Unterscheidung zwischen CO- und NO-Gruppe erfolgte wie bereits beschrieben¹³⁾.

d) In Analogie zu a) wurde **7** ($M = n\text{-Bu}_4\text{N}$; 825 mg, 2.00 mmol) in 10 ml trockenem Ether mit **9** ($R = \text{CH}_3$, $X = \text{OSO}_2\text{CH}_3$; 300 mg, 2.00 mmol) umgesetzt. Nach 0.5 h begann sich die Suspension unter leichter CO -Entwicklung allmählich rot zu färben; nach weiteren 5.5 h wurde aufgearbeitet. Man erhielt 180 mg (0.91 mmol, 46%) dunkelrote Flüssigkeit [*syn*-**6**:*anti*-**6** = 78:22 (NMR)]. – $^1\text{H-NMR}$ (Signale, die zur Bestimmung der Isomerenverhältnisse dienen, sind kursiv gedruckt): *syn*-**6**: $\delta = 4.28\text{--}3.98$ (m, 2-H, 1-H), 3.77 (d, $J = 7.11$ Hz, 3- H_{syn}), 2.85 (d, $J = 11.74$ Hz, 3- H_{anti}), 2.00 (d, $J = 6.12$ Hz, CH_3); *anti*-**6**: $\delta = 5.25\text{--}5.13$ (m, 1-H), 4.33–4.16 (m, 2-H, 3- H_{syn}), 3.62 (d, $J = 12.82$ Hz, 3- H_{anti}), 1.40 (d, $J = 7.43$ Hz, CH_3).

(*E*)- und (*Z*)-2-Butenylmalonsäure-dimethylester (*E*-**3** und *Z*-**3**) und (1-Methyl-2-propenyl)malonsäure-dimethylester (**4**): a) Zu einer kräftig gerührten Lösung des Natriumsalzes von Malonsäure-dimethylester (aus NaH; 0.14 g, 5.71 mmol) und Malonsäure-dimethylester (0.73 g, 5.71 mmol) in 45 ml trockenem THF tropfte man bei Raumtemperatur eine Lösung von **6** [*syn*:*anti* = 100:0 (NMR); 1.12 g, 5.71 mmol] in 5 ml THF. Nach 16 h wurde zur Oxidation der Eisen-Komplexe Luft durch die Lösung gesaugt, diese durch eine Schicht Al_2O_3 (neutral)/ MgSO_4 filtriert und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen. Der Rückstand wurde einer Kugelrohrdestillation (100°C, 0.1 Torr) unterworfen. Man erhielt 0.86 g einer fast farblosen Flüssigkeit (3.99 mmol, 83%; unter Berücksichtigung unumgesetzten Malonsäure-dimethylesters): *E*-**3**:*Z*-**3** = 100:0 (NMR), 94:6 (GC); **3**:**4** = 86:14 (NMR), 90:10 (GC).

b) Wie unter a) wurden NaH (0.16 g, 6.55 mmol), Malonsäure-dimethylester (0.87 g, 6.55 mmol) und **6** [*syn*:*anti* = 85:15 (NMR); 1.29 g, 6.55 mmol] in 50 ml trockenem THF umgesetzt. Nach 2 h wurde oxidativ (I_2) aufgearbeitet und das Rohprodukt einer Kugelrohrdestillation (100°C, 0.1 Torr) unterworfen. Man erhielt 0.80 g einer gelblichen Flüssigkeit (3.51 mmol, 64%; unter Berücksichtigung unumgesetzten Malonsäure-dimethylesters): *E*-**3**:*Z*-**3** = 84:16 (NMR), 83:17 (GC); **3**:**4** = 87:13 (NMR), 90:10 (GC).

c) Ebenfalls wie unter a) wurden NaH (0.16 g, 6.85 mmol), Malonsäure-dimethylester (0.91 g, 6.85 mmol) und **6** [*syn*:*anti* = 17:83 (NMR); 1.35 g, 6.85 mmol] in 50 ml trockenem THF umgesetzt. Nach 1 h wurde oxidativ (Luft) aufgearbeitet und das Rohprodukt einer Kugelrohrdestillation (100°C, 0.1 Torr) unterworfen. Man erhielt 0.94 g einer fast farblosen Flüssigkeit (4.20 mmol, 74%; unter

Tab. 2. Kristall- und Zelldaten von **12**

Summenformel: $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{FeNO}_2\text{P} \cdot 0.5 \text{C}_6\text{H}_6$; Molmasse: 508.36 g mol^{-1} ; Kristallabmessungen: 0.56, 0.42, 0.25 mm; Strahlung: Mo-K_α ; Monochromator: Graphit; Wellenlänge: 71.069 pm; Reflexzahl zur Verfeinerung der Orientierungsmatrix und Bestimmung von Gitterkonstanten und Winkeln: 20; Bereich: $6.6^\circ < 2\theta < 33.7^\circ$; Gitterkonstanten: $a = 986.2(9)$, $b = 992.3(7)$, $c = 1315.8(1.0)$ pm; Winkel: $\alpha = 81.14(6)$, $\beta = 68.39(7)$, $\gamma = 84.33(7)^\circ$; Zellvolumen: $1181.62 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$; Raumgruppe: $P\bar{1}$; Molekülzahl in Zelle: 2; Berechnete Dichte: 1.43 g cm^{-3} ; Meßmethode: Wyckoff (optimierter ω -scan); Meßtemperatur: -70°C ; Meßgeschwindigkeit: $4\text{--}20^\circ \text{min}^{-1}$; Meßbereich, min./max. h, k, l : $-13/+13, -13/+13, -18/+17$; Reflexzahl mit $I > 3\sigma(I)$: 10193 (gemessen), 5022 (symmetrieunabhängige^{a)}); Zahl der Check-Reflexe, Intervall, Variation: 3, alle 150 Reflexe, insignifikant; Linearer Absorptionskoeffizient: 7.24 cm^{-1} ; $F(000)$: 487.92; Absorptionskorrektur, $R(\text{Merg})$: keine, 1.50%; Lösungsmethode: Cascade block; Zahl der Least-Squares-Parameter: 380; Verhältnis F_o -Zahl/Parameter-Zahl: 13; R (isotrop): 9.70%; R : 4.09%; R_w : 4.47%; w : $[\sigma(F)^2 + 0.00075 \cdot |F|^2]^{-1}$; Goof: 1.388; Mean (Max.) shift/e.s.d.: 0.015 (0.048 für Y/B C17); Difference map, max.: $1.05 \cdot 10^{-6} \text{ e}^\ominus/\text{pm}^3$ in der Nähe von Fe.

^{a)} Vier schwache Reflexe mit $F_o \gg F_c$ (vermutlich Umweganregung) von Verfeinerung ausgeschlossen.

Berücksichtigung unumgesetzten Malonsäure-dimethylesters): *E*-**3**:*Z*-**3** = 25:75 (NMR), 21:79 (GC); **3**:**4** = 82:18 (NMR), 89:11 (GC). – Zur Bestimmung der Isomerenverhältnisse (NMR) bei **3** und **4** wurden folgende Signale herangezogen: *E*-**3**: $\delta = 3.73$ (s, 2 CO_2CH_3), 2.57 (br. t, $J = 8.20$ Hz, CH_2); *Z*-**3**: $\delta = 3.74$ (s, 2 CO_2CH_3);

Tab. 3. Bindungslängen [pm] in **12**

Fe-P	223.1(1)	Fe-C1	175.9(2)
Fe-C2	216.4(3)	Fe-C3	209.5(2)
Fe-C4	216.0(3)	Fe-N	165.6(2)
P-C6	183.3(2)	P-C12	182.9(2)
P-C18	183.4(2)	C1-O1	113.7(3)
C2-C3	137.7(4)	C3-C4	141.1(5)
C4-C5	149.3(4)	C6-C7	139.9(3)
C6-C11	139.0(3)	C7-C8	138.6(3)
C8-C9	138.1(4)	C9-C10	138.7(4)
C10-C11	138.4(3)	C12-C13	139.2(3)
C12-C17	139.6(3)	C13-C14	138.9(3)
C14-C15	137.2(4)	C15-C16	138.3(4)
C16-C17	138.8(4)	C18-C19	139.3(3)
C18-C23	139.5(2)	C19-C20	139.0(3)
C20-C21	137.1(3)	C21-C22	138.6(4)
C22-C23	139.0(3)	C24-C25	138.6(1.0)
C24-C26'	137.1(9)	C25-C26	134.6(9)
C26-C24'	137.1(9)	C24'-C25'	138.6(1.0)
C25'-C26'	134.6(9)	N-O2	118.1(2)
C-H	74.3-109.1(1.9-4.6)		

Tab. 4. Bindungswinkel [$^\circ$] in **12**

P-Fe-C1	91.0(1)	P-Fe-C2	87.7(1)
C1-Fe-C2	131.6(1)	P-Fe-C3	111.2(1)
C1-Fe-C3	100.4(1)	C2-Fe-C3	37.7(1)
P-Fe-C4	149.7(1)	C1-Fe-C4	92.5(1)
C2-Fe-C4	67.8(1)	C3-Fe-C4	38.7(1)
P-Fe-N	104.3(1)	C1-Fe-N	116.2(1)
C2-Fe-N	110.9(1)	C3-Fe-N	127.8(1)
C4-Fe-N	101.1(1)	Fe-P-C6	114.6(1)
Fe-P-C12	114.8(1)	C6-P-C12	102.3(1)
Fe-P-C18	116.1(1)	C6-P-C18	103.1(1)
C12-P-C18	104.1(1)	Fe-C1-O1	175.6(2)
Fe-C2-C3	68.4(1)	Fe-C3-C2	73.9(1)
Fe-C3-C4	73.2(1)	C2-C3-C4	119.8(2)
Fe-C4-C3	68.2(1)	Fe-C4-C5	123.5(2)
C3-C4-C5	123.5(2)	P-C6-C7	118.2(1)
P-C6-C11	122.9(1)	C7-C6-C11	118.9(2)
C6-C7-C8	119.6(2)	C7-C8-C9	121.2(2)
C8-C9-C10	119.3(2)	C9-C10-C11	120.0(2)
C6-C11-C10	120.9(2)	P-C12-C13	121.3(1)
P-C12-C17	120.1(2)	C13-C12-C17	118.6(2)
C12-C13-C14	120.7(2)	C13-C14-C15	120.2(2)
C14-C15-C16	119.8(2)	C15-C16-C17	120.6(2)
C12-C17-C16	120.0(2)	P-C18-C19	123.7(1)
P-C18-C23	117.6(2)	C19-C18-C23	118.8(2)
C18-C19-C20	120.6(2)	C19-C20-C21	120.2(2)
C20-C21-C22	120.0(2)	C21-C22-C23	120.3(2)
C18-C23-C22	120.1(2)	C25-C24-C26'	120.2(6)
C24-C25-C26	120.0(5)	C25-C26-C24'	119.8(6)
C26-C24'-C25'	120.2(6)	C24'-C25'-C26'	120.0(5)
C24-C26'-C25'	119.8(6)	Fe-N-O2	172.6(2)

2.66 (br. t, $J = 8.20$ Hz, CH_2); **4**: $\delta = 3.70$ (br. s, 2 CO_2CH_3). – Folgende relative Retentionszeiten, bezogen auf Malonsäure-dimethylester, wurden gaschromatographisch ermittelt: *E*-**3**: 3.53; *Z*-**3**: 3.90; **4**: 2.09.

syn-Carbonyl(1-methyl- η^3 -2-propenyl)nitrosyl(triphenylphosphan)eisen (**12**): a) Eine Lösung von **6** [*syn:anti* = 97:3 (NMR); 540 mg, 2.74 mmol] und **11** (719 mg, 2.74 mmol) in 23 ml trockenem Toluol wurde bei 50°C 5 d gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit *n*-Pentan/ CH_2Cl_2 (4:1) an SiO_2 chromatographiert. Nach geringen Mengen von **6** und $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2$ erhielt man aus der dritten Bande nach Umkristallisation aus CH_2Cl_2 /*n*-Hexan/*n*-Pentan 380 mg (0.88 mmol, 32%; unter Berücksichtigung von unumgesetztem **6**) rotbraune Kristalle vom Schmp. 120°C (Zers.).

b) Wie unter a) wurden **6** [*syn:anti* = 18:82 (NMR); 640 mg, 3.25 mmol] und **11** (852 mg, 3.25 mmol) in 27 ml trockenem Toluol bei 50°C 4 d gerührt. Nach Aufarbeitung, Chromatographie und Umkristallisation erhielt man 184 mg (0.43 mmol, 13%; unter Berücksichtigung von unumgesetztem **6**) rotbraune Kristalle vom Schmp. 123°C (Zers.). In einem weiteren Versuch gelang es, eine Ausbeute von 65% zu erzielen. – IR: $\tilde{\nu} = 1920$ cm^{-1} (CO), 1670 (NO), 1480, 1440, 1100, 750, 700, 570, 550. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.55 - 7.30$ (m, 3 C_6H_5), 4.13–4.01 (m, 2-H), 3.55 (pseudo-sext, $J_1 = 11.29$ Hz, $J_2 = 6.44$ Hz, 1-H), 2.79 (d, $J = 11.99$ Hz, 3- H_{anti}), 2.63 [dd, $J_1(^1\text{H-}^{31}\text{P}) = 11.71$ Hz, $J_2 = 6.40$ Hz, 3- H_{syn}], 2.01 (dd, $J_1 = 6.29$ Hz, $J_2 = 1.84$ Hz, CH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 223.8$ [d, $J(^{13}\text{C-}^{31}\text{P}) = 20.03$ Hz, OC], 135.6 [d, $J(^{13}\text{C-}^{31}\text{P}) = 42.37$ Hz, PC], 133.0 [d, $J(^{13}\text{C-}^{31}\text{P}) = 11.00$ Hz, *o*-C], 130.0 (s, *p*-C), 128.4 [d, $J(^{13}\text{C-}^{31}\text{P}) = 9.78$ Hz, *m*-C], 95.46 (s, C-2), 68.14 (s, C-1), 53.96 (s, C-3), 20.34 (s, H_3C). – $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = 71.96$. – MS: m/z (%) = 431 (<1) [M^+], 55 (100).

$\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{FeNO}_2\text{P}$ (431.3)

Ber. C 64.06 H 5.14 Fe 12.91 N 3.25 P 7.18

Gef. C 63.83 H 5.23 N 3.21

Gef. C 63.70 H 5.26 Fe 12.65 N 3.31 P 6.79*

Kristall- und Molekülstruktur von 12: Geeignete Einkristalle wurden zunächst aus Ether/Toluol/*n*-Hexan/*n*-Pentan erhalten; jedoch konnte die Struktur aufgrund orientierungsungeordneter Toluole in der Elementarzelle nur schlecht verfeinert werden. Bessere Ergebnisse wurden mit Einkristallen aus Benzol/*n*-Heptan erzielt; in die Elementarzelle wurde ein Benzol-Molekül eingebaut. Kristall- und Zelldaten sowie Parameter für Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Bindungs-

* Analytische Laboratorien Malissa & Reuter, Gummersbach.

längen und -winkel sind in Tab. 3 und 4 aufgeführt; Abweichungen von der C2–C3–C4-Ebene sind Tab. 5 zu entnehmen. Listen mit Atomkoordinaten, Temperatur- und Strukturkoordinaten können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52931, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 5. Abweichungen von der C2–C3–C4-Ebene [pm]^{a)} in **12**

C2	0.00	H2anti	–42.04
		H2syn	+13.93
C3	0.00	H3	+19.71
C4	0.00	H4	–36.52
C5	+8.52	H5a	+50.91
		H5b	–69.49
		H5c	+65.71
Fe	+172.77		

a) +: In Richtung Fe.

CAS-Registry-Nummern

(*E*)-**1**: 114379-49-6 / (*Z*)-**1**: 114379-50-9 / (*E*)-**3**: 82545-71-9 / (*Z*)-**3**: 99922-88-0 / **4**: 61979-92-8 / *anti*-**6**: 114421-20-4 / *syn*-**6**: 96244-32-5 / **7** (M = K): 25875-19-8 / **7** (M = *n*-Bu₄N): 96206-23-4 / **9**: 99268-84-5 / **11**: 603-35-0 / **12**: 114421-21-5 / **12** · 0.5 C₆H₆: 114421-22-6 / Natriumsalz von Malonsäure-dimethylester: 18424-76-5

¹⁾ B. M. Trost, *J. Organomet. Chem.* **300** (1986) 263.

²⁾ J. Tsuji, *J. Organomet. Chem.* **300** (1986) 281.

³⁾ J. W. Faller, C. Lambert, *Tetrahedron* **41** (1985) 5755.

⁴⁾ W. E. VanArsdale, R. E. K. Winter, J. K. Kochi, *Organometallics* **5** (1986) 645.

⁵⁾ B. Bosnich, P. B. Mackenzie, *Pure Appl. Chem.* **54** (1982) 189.

⁶⁾ T. H. Whitesides, R. W. Arhart, R. W. Slaven, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 5792.

⁷⁾ G. S. Silverman, S. Strickland, K. M. Nicholas, *Organometallics* **5** (1986) 2117.

⁸⁾ ^{8a)} J. L. Roustan, J. Y. Mérour, F. Houlihan, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 3721. – ^{8b)} J. L. A. Roustan, F. Houlihan, *Can. J. Chem.* **57** (1979) 3729.

⁹⁾ ^{9a)} Y. Otsuji, T. Ueda, *New Front. Organomet. Inorg. Chem., Proc. 2nd China-Jpn.-U.S.A. Trilateral Seminar, 1982* (publ. 1984), 179. – ^{9b)} K. Ito, S. Nakanishi, Y. Otsuji, *Chem. Lett.* **1987**, 2103.

¹⁰⁾ Y. Xu, B. Zhou, *J. Org. Chem.* **52** (1987) 974.

¹¹⁾ G. Cardaci, A. Foffani, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 1808.

¹²⁾ H. Brunner, H. Weber, I. Bernal, G. M. Reisner, *Organometallics* **3** (1984) 163.

¹³⁾ U. Eberhardt, G. Mattern, G. Schiller, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1525, voranstehend.

¹⁴⁾ W. Hieber, H. Beutner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **320** (1963) 101.

[43/88]

Dieses Heft wurde am 4. August 1988 ausgegeben.

© VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim, 1988 – Printed in the Federal Republic of Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Hans Musso, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Robert Temme, Weinheim.

VCH Verlagsgesellschaft mbH (Geschäftsführer: Prof. Dr. Helmut Grunewald und Hans Dirk Köhler), Pappelallee 3, Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim.

Anzeigenleitung: R. J. Roth, Weinheim.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht als solche gekennzeichnet sind.

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in andere Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsanlagen verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. – All rights reserved (including those of translation into other languages). No part of this issue may be reproduced in any form – by photoprint, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers. – Von einzelnen Beiträgen oder Teilen von ihnen dürfen nur einzelne Vervielfältigungsstücke für den persönlichen oder sonstigen eigenen Gebrauch hergestellt werden. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung. Der Inhalt dieses Heftes wurde sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Autoren, Herausgeber und Verlag für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler keine Haftung. – This journal was carefully produced in all its parts. Nevertheless, authors, editors and publisher do not warrant the information contained therein to be free of errors. Readers are advised to keep in mind that statements, data, illustrations, procedural details or other items may inadvertently be inaccurate.

Valid for users in the USA: The appearance of the code at the bottom of the first page of an article in this journal (serial) indicates the copyright owner's consent that copies of the article may be made for personal or internal use, or for the personal or internal use of specific clients. This consent is given on the condition, however, that the copier pay the stated percopy fee through the Copyright Clearance Center, Inc., for copying beyond that permitted by Sections 107 or 108 of the U.S. Copyright Law. This consent does not extend to other kinds of copying, such as copying for general distribution, for advertising or promotional purposes, for creating new collective work, or for resale. For copying from back volumes of this journal see »Permissions to Photo-Copy: Publisher's Fee List« of the CCC.

In der Zeitschrift werden keine Rezensionen veröffentlicht; zur Besprechung eingehende Bücher werden nicht zurückgesandt. Herstellung: Krebs-Gehlen Druckerei, Hemsbach/Bergstraße.