

## *N*-Vinylaminocarben- und *N*-(2-Propenyl)aminocarben-Komplexe durch Addition von Ketenimininen an Carben-Eisenkomplexe

Rudolf Aumann\*<sup>a</sup>, Beate Trentmann<sup>a</sup>, Mechtild Dartmann<sup>b</sup> und Bernt Krebs<sup>b</sup>

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster<sup>a</sup>,  
Orléans-Ring 23, W-4400 Münster

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster<sup>b</sup>,  
Corrensstraße 36, W-4400 Münster

Eingegangen am 29. Januar 1991

**Key Words:** Aminocarbene complexes of iron / *N*-Vinylaminocarbene complexes /  $\pi$ -Allyl, $\sigma$ -complexes of iron / *N*-(2-Propenyl)aminocarbene complexes / Methylenation of ketene imines by carbene complexes

### Organic Syntheses with Transition Metal Complexes, 52<sup>1)</sup>. – *N*-Vinylaminocarbene and *N*-(2-Propenyl)aminocarbene Complexes by Addition of Ketene Imines to Carbene Iron Complexes

Ketene imines  $R(Me)C=C=NPh$  (**2**,  $R = Me, Et, i-Pr$ ) form 1 : 1 adducts with the carbene iron complex  $(CO)_4Fe=C(OEt)Ph$  (**1**). The initial step of the reaction involves an attack of the nitrogen atom of **2** at the carbene carbon atom of **1** and a subsequent rearrangement to give *N*-vinylaminocarbene complexes (*E/Z*)-**4**. In a parallel process with different regiochemistry the central carbon of the CCN unit is attached to the carbene carbon

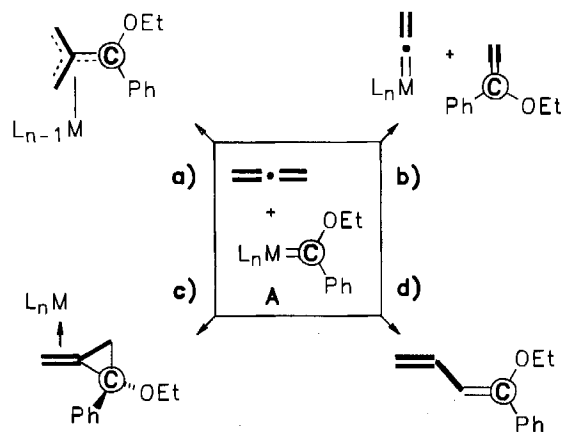
to yield  $\pi$ -allyl, $\sigma$ -complexes (*E/Z*)-**3**. Alkylation of **3a** with  $[Et_3O]BF_4$  leads to the formation of a cationic *N*-(2-propenyl)aminocarbene complex **6a**. Protonation of **4** with trifluoroacetic acid results in a ring contraction to give the four-membered metallacycles **7**. X-ray data are reported for prototypes (*Z*)-**4c** and **6a**.

Übergangsmetall-Carbenkomplexe  $L_nM=C(OEt)Ph$  (**A**) [ $L_nM = Cr(CO)_5, Fe(CO)_4$ ] sind leicht zugänglich und vielfältig modifizierbar. Sie werden in letzter Zeit zunehmend als Synthese-Bausteine eingesetzt. Vor allem sind Reaktionen von **A** mit Alkinen<sup>2)</sup>, Alkenen<sup>2,3)</sup> und Iminen<sup>4)</sup> untersucht worden. Reaktionen von **A** mit Allenen hingegen haben derzeit noch explorativen Charakter. Es zeichnen sich aber bereits einige Grundmuster ab, die in Schema 1 zusammengefaßt sind. Man erhält – abhängig vom Metallrest – Tri(methylen)methan-Komplexe [Reaktionsweg a)]<sup>5a-c)</sup>,

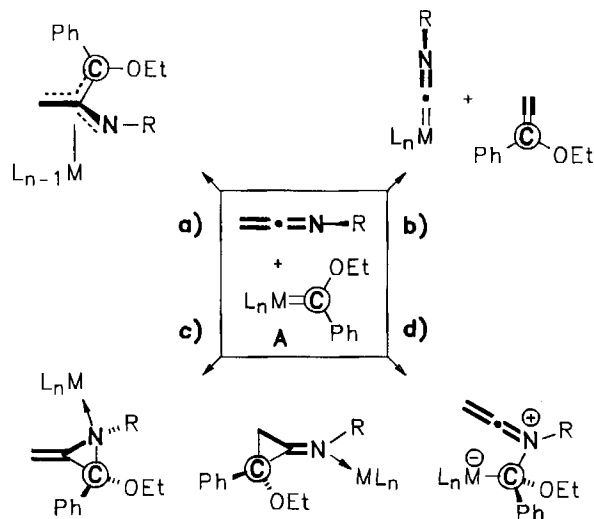
Metathese-Produkte [Reaktionsweg b)]<sup>5c)</sup>, Cyclopropanierungs-Produkte [Reaktionsweg c)]<sup>6)</sup> und Homologisierungs-Produkte [Reaktionsweg d)]<sup>5)</sup>.

Die Untersuchungen an Allenen wurden auf *N*-Heteroallene ausgedehnt. Schema 2 gibt einige grundsätzliche Überlegungen hierzu wieder. Demnach kommen als potentielle Reaktionsprodukte aus **A** und Ketenimininen Imino-di(methylen)methan-Komplexe [Reaktionsweg a)], Metathese-

Schema 1. Übertragung von C<sub>1</sub>-Bausteinen aus Übergangsmetall-Carbenkomplexen **A** [ $L_nM = Cr(CO)_5, Fe(CO)_4$ ] auf Allene



Schema 2. Einige grundsätzliche Überlegungen zur Übertragung von C<sub>1</sub>-Bausteinen aus Übergangsmetall-Carbenkomplexen auf Ketenimine

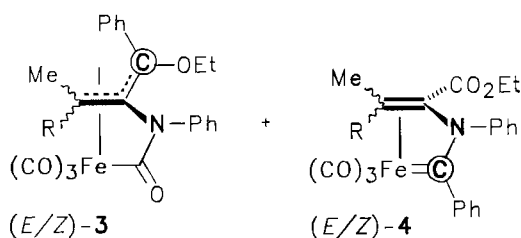
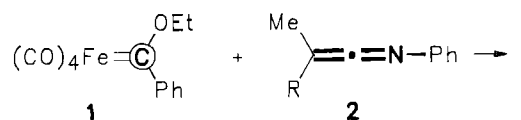


Produkte [Reaktionsweg b)], Cyclopropanierungs-Produkte [Reaktionsweg c)] sowie Additions/Umlagerungsprodukte [Reaktionsweg d)] u. a. in Betracht.

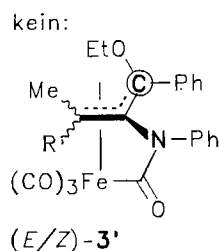
Im Gegensatz zu Oxo-di(methylen)methan-Komplexen<sup>7)</sup> sind Imino-di(methylen)methan-Komplexe [vgl. Schema 2, Reaktionsweg a)] bisher nicht bekannt. An Wolfram wurden Metathesen unter Bildung von Isocyanid-Komplexen beobachtet<sup>4d)</sup>. Andererseits gibt es zahlreiche Beispiele für einen nucleophilen Angriff des Stickstoff-Atoms von C=N-Bindungen an das Carbenkohlenstoff-Atom von **A** unter Bildung von  $\beta$ -Lactamen<sup>4a)</sup>, Aminocarben-Komplexen<sup>4b)</sup>, (Alkylidenamino)carben-Komplexen<sup>4c)</sup>, Ylid-Komplexen<sup>4d)</sup> und Vinyliden-Komplexen als Metathese-Produkten<sup>4e)</sup>.

#### $\pi$ -Allyl, $\sigma$ -Komplexe **3** und *N*-Vinylaminocarben-Komplexe **4** aus Carbenkomplex **1** und Ketenimininen **2**

Bei der Umsetzung des Carben-Eisenkomplexes **1** mit *N*-Phenylketenimininen **2** in Ether bei 50°C bilden sich in glatter Reaktion 1:1-Addukte. Es entstehen nebeneinander zwei Typen von Verbindungen, nämlich (farblose)  $\pi$ -Allyl, $\sigma$ -Komplexe (*E/Z*)-**3** und (rote) *N*-Vinylaminocarben-Komplexe (*E/Z*)-**4**. Ausbeuten und Produktverteilung sind aus Tab. 1 ersichtlich.



R = Me (**a**), Et (**b**), *i*-Prop (**c**)



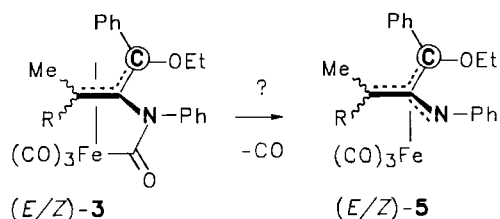
Aus der Konnektivität des Ligandengerüsts von **3** und **4** folgern wir, daß der Carbenrest von **1** sowohl auf das Stickstoff- als auch auf das mittlere Kohlenstoff-Atom der CCN-Einheit von **2** übertragen wird. Dies geschieht offensichtlich in Konkurrenzreaktionen, vergleichbar mit den in Schema 2 unter a) und d) vorgeschlagenen Umwandlungen. Anders als die Methylierung von Allenen mit **A** = **1**, bei der fast ausschließlich Tri(methylen)methan-Komplexe entstehen<sup>5c)</sup> [Schema 1, a)], liefert die Methylierung von Ketenimininen

Tab. 1. Einfluß des Raumbedarfs von R auf die Produktverteilung und die Isomerenzusammensetzung von  $\pi$ -Allyl, $\sigma$ -Komplexen (*E/Z*)-**3** und *N*-Vinylaminocarben-Komplexen (*E/Z*)-**4** bei der Addition von Ketenimininen **2** an **1**

	R	3:4	( <i>E/Z</i> )- <b>3</b> <sup>a)</sup>	( <i>E/Z</i> )- <b>4</b> <sup>a)</sup>	[ <b>3</b> + <b>4</b> ] (%) <sup>b)</sup>
a:	Me	1:1.9	—	—	73
b:	Et	1:1.4	5:8	3:5	77
c:	<i>i</i> Pr	1:1.0	10:17	5:6	86

<sup>a)</sup> Ermittelt durch Integration von <sup>1</sup>H-NMR-Signalen in Gemischspektren; Strukturzuordnung anhand von NOE-Experimenten und unter Bezug auf Kristallstruktur-Analysen (s. u.) von (*Z*)-**4c** und **6a**. Letztere dient als Bezugspunkt für die Konfigurationszuordnung am Kohlenstoff = C(OEt)Ph. — <sup>b)</sup> Gesamtausbeuten in % bezogen auf jeweils rein isolierte Verbindungen.

mit **1** keine Imino-di(methylen)methan-Komplexe **5**, sondern  $\pi$ -Allyl, $\sigma$ -Komplexe **3**. Diese weisen zwar gleiche C,N-Verknüpfungsmuster wie **5** auf, konnten aber bisher weder durch Thermolyse noch durch Photolyse in **5** umgewandelt werden. Im Gegensatz zur Homologisierung von Allenen [Schema 1, d)]<sup>5c)</sup>, die nur als Nebenreaktion geringer Bedeutung in Erscheinung tritt, wird bei Ketenimininen **2** die Übertragung von Carbenliganden aus **1** auf das terminale Heteroatom deutlich begünstigt. Wahrscheinlich entstehen Ylid-artige Primäraddukte<sup>4e)</sup> [Schema 2, d)], die sich spontan in *N*-Vinylaminocarben-Komplexe **4** umwandeln (s. u.).

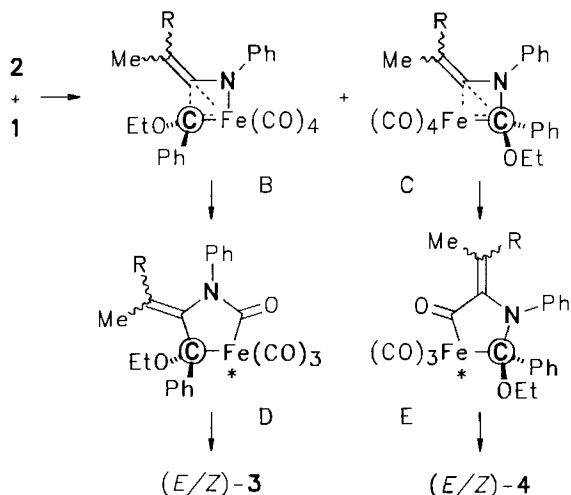


Es bestehen formale Ähnlichkeiten zwischen den Reaktionen von **1** mit Allenen bzw. mit Ketenimininen. Die Polarisierung des Substrats durch das Stickstoff-Atom bewirkt jedoch ein charakteristisch verschiedenes „Einrasten“ von Zwischenstufen im Zuge mehrstufiger Reaktionssequenzen. Da **1** mit der C=N-Bindung<sup>4)</sup> von **2** rascher als mit der C=C-Bindung reagiert, treten an dem von uns untersuchten System die Unterschiede besonders deutlich hervor.

#### Überlegungen zum Reaktionsablauf

Die stereoisomeren  $\pi$ -Allyl, $\sigma$ -Komplexe **3** sowie die stereoisomeren *N*-Vinylaminocarben-Komplexe **4** sind unter den genannten Reaktionsbedingungen konfigurationsstabil. Auch lassen sich **3** und **4** nicht wechselseitig ineinander umlagern. Wir gehen daher davon aus, daß die Verbindungen kinetisch kontrolliert über die Vorstufen **B** und **C** entstehen. **B** und **C** wiederum könnten aus zwitterionischen Primäraddukten hervorgegangen sein. Die Additionsrichtung wird sowohl von der Polarisierung der Fe=C-Bindung als auch von sterischen Faktoren bestimmt.

Mit zunehmendem Raumbedarf von R wird das Produktverhältnis **3/4** deutlich zu Gunsten von **3** verschoben

Schema 3. Potentielle Zwischenstufen **B–E** bei der Bildung von **3** und **4** aus **1** und **2**

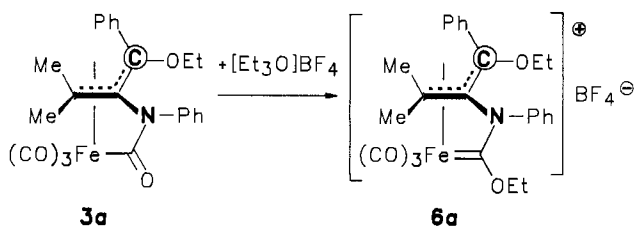
(Tab. 1). Anders als bei der Bildung von Tri(methylen)methan-Komplexen<sup>5c</sup> aus **1** und Allenen (Schema 1), werden aus **1** und Ketenimininen **2** nur die Isomeren (E/Z)-**3**, nicht jedoch (E/Z)-**3'** erhalten.

Zum Reaktionsablauf stellen wir uns vor, daß durch Ringaufweitung der *exo*-Methylen-aza-metallacyclobutane **B** und **C** unter Insertion von Kohlenmonoxid zunächst *exo*-Methylen-aza-metallacyclopentanone **D** bzw. **E** entstehen. Die Regiochemie (vgl. Tab. 1) wird auf der Stufe der Vierlinge festgelegt. Von **D** gelangt man durch  $\sigma/\pi$ -Umlagerung unter Komplexierung der *exo*-Methylengruppe zu **3**. Im Prinzip bestehen hierfür zwei Möglichkeiten unter Bildung unterschiedlicher Stereoisomere **3** bzw. **3'**. Tatsächlich werden jedoch nur erstere erhalten. Als Selektionsfaktor kommt die Wechselwirkung zwischen dem Sauerstoff-Atom und dem koordinativ ungesättigten Metallzentrum von **D** (in Schema 3 durch \* gekennzeichnet) in Betracht.

Die Umwandlung von **E** in *N*-Vinylaminocarben-Komplexe (E/Z)-**4** erfordert die Wanderung einer OEt-Gruppe (vom ursprünglichen Carbenkohlenstoffatom) zur  $\mu$ -CO-Einheit. Nach Rotation um die =C–N-Einfachbindung kann die Koordination der *exo*-C=C-Bindung zu **4** eintreten.

#### Alkoxy(amino)carben-Komplex **6a** durch Alkylierung von **3a**

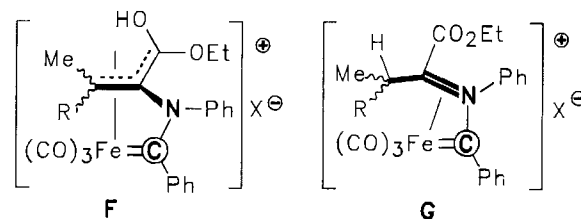
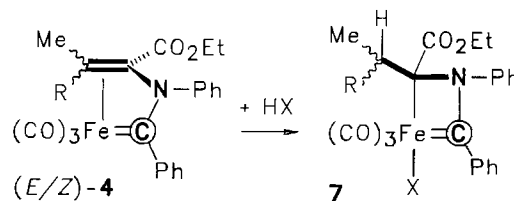
Die Strukturen der Komplexe **3** konnten anhand ihrer spektroskopischen Daten zunächst nicht eindeutig zugeordnet werden. Da die Verbindungen als Öle anfallen, die beim Abkühlen glasartig erstarren, war eine Kristallstruktur-Analyse nicht möglich. Zur Gewinnung kristalliner Produkte wurden die Komplexe daher derivatisiert.



Es gelang, durch Alkylierung der Acyl-gruppe Fe–CO–R<sup>8)</sup> von **3a** mit [Et<sub>3</sub>O]BF<sub>4</sub> einen gut kristallisierenden kationischen Alkoxy(amino)carben-Komplex **6a** herzustellen und von diesem eine Kristallstruktur-Analyse anzufertigen. **6a** diente dann als Bezugssubstanz; anhand ihrer spektroskopischen Daten konnten auch die Strukturen von **3a–c** eindeutig zugeordnet werden.

#### 1-Aza-3-ferracyclobutene **7** durch Protonierung von **4**

Im Zusammenhang mit der (elektrophilen) Alkylierung von **3** (s. o.) wurde die Protonierung von **4** studiert, um die strukturelle Verwandtschaft von **3** und **4** zu verdeutlichen. Die *N*-Vinylaminocarben-Komplexe **4** weisen als charakteristische Strukturelemente 4½-Ringe auf. Eine Protonierung der Esterfunktion von **4** ergäbe einen *N*-(2-Propenyl)aminocarben-Komplex **F**, der Ähnlichkeit mit dem Alkylierungsprodukt **6** von **3** aufweist. Andererseits sollte eine Protonierung der elektronenreichen C=C-Bindung von **4** unter Ringverengung zu einem Vierring **7** bzw. einem 3½-Ring **G** führen.



**4a** (R = CH<sub>3</sub>) bildet mit Trifluoressigsäure ein gelbes 1:1-Addukt. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum dieser Verbindung sind die Signale der Methylgruppen in Dubletts aufgespalten (<sup>3</sup>J = 6.6 Hz). Somit ist das Proton am terminalen Kohlenstoffatom der C=C–N-Einheit addiert worden. Da man aus (E/Z)-**4b** ein Diastereomerenmisch erhält, in dem das ursprüngliche Isomerenverhältnis unverändert vorliegt, wird das stereogene Zentrum von **4b** bei der Protonierung offensichtlich nicht verändert. Die Fe(CO)<sub>3</sub>-Gruppe zeigt drei scharfe <sup>13</sup>C-NMR-Signale (**7a**: bei  $\delta$  = 208.03, 201.41, 201.07). Das <sup>13</sup>C-NMR-Signal bei  $\delta$  = 241 weist auf eine Fe=C(NR<sub>2</sub>)-Gruppe hin. Somit könnte dem Produkt eine 1-Aza-3-ferracyclobuten-Struktur **7** (mit einer Fe–O–CO–CF<sub>3</sub>-Gruppe) oder eine salzartige Struktur **G** (mit einer  $\pi$ -Iminium-Gruppe) zugeordnet werden. Letztere wäre isoelektronisch mit kristallographisch gut charakterisierten  $\eta^3$ -Vinylcarben-Eisenkomplexen<sup>9)</sup>.

Für **7** (und gegen **G**) spricht die Lage des <sup>13</sup>C-NMR-Signals von C(CO<sub>2</sub>Et) bei  $\delta$  = 67.13. In einer (komplexierten) Iminium-Einheit **G** sollte dieses Signal zu wesentlich tiefe-

rem Feld verschoben sein<sup>4c</sup>). Die  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande bei 1699  $\text{cm}^{-1}$  wäre mit einer  $\text{Fe}-\text{O}-\text{CO}-\text{CF}_3$ -Einheit vereinbar; ein salzartiges Carboxylat wie **G** ließe eine längerwellige Verschiebung (nach 1550–1610  $\text{cm}^{-1}$ ) erwarten. Für unseren Strukturvorschlag **7** spricht ferner, daß die Verbindung hydrolysebeständig ist und sich chromatographieren läßt.

### Kristallstruktur von (Z)-4c

Die Strukturen von **4a–c** konnten anhand spektroskopischer Daten nicht eindeutig ermittelt werden. Die Zuordnung gelang erst nach dem Vorliegen der Kristallstruktur-Analyse von **4c** (Abb. 1). Diese ergab als charakteristisches Strukturelement eine  $\text{Fe}=\text{C}-\text{NR}-\text{C}=\text{C}$ -Einheit. Die trigonal-bipyramidale Geometrie am Eisen ist verzerrt. Carben- und Alkenligand von (Z)-**4c** sind *cis*-ständig, mit einem Winkel  $\text{C}(4)-\text{C}(5)-\text{Fe}(1)-\text{C}(6)$  von  $111.3^\circ$  zwischen  $\text{M}=\text{C}$ - und  $\text{C}=\text{C}$ -Bindung. Der Metallacyclus aus  $\text{Fe}(1)$ ,  $\text{C}(5)$ ,  $\text{N}(1)$  und  $\text{C}(6)$  ist fast planar bzw. leicht gewellt. Der Interplanarwinkel  $\text{Fe}(1)-\text{C}(5)-\text{N}(1)-\text{C}(6)$  beträgt nur  $5.3^\circ$ .

Ein  $4\frac{1}{2}$ -Ring-Chelatkomplex dieses Typs war unseres Wissens bisher nicht bekannt; wohl aber entsprechende Carben/Alken-Chelatkomplexe von Wolfram mit  $5\frac{1}{2}$ - und  $6\frac{1}{2}$ -Ringen<sup>10</sup>. Erstere zeigen wie **4c** orthogonal angeordnete  $\text{M}=\text{C}$ - und  $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen, letztere hingegen treten in zwei verschiedenen Modifikationen mit orthogonalen bzw. parallelen  $\text{M}=\text{C}$ - und  $\text{C}=\text{C}$ -Einheiten auf.

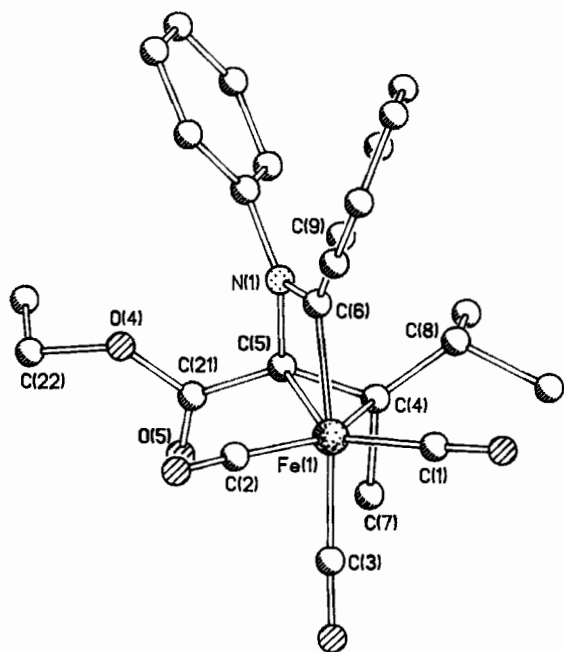


Abb. 1. Molekülstruktur von (Z)-**4c** im Kristall

Die  $\text{C}=\text{C}$ -Einheit von **4c** ist unsymmetrisch koordiniert [ $\text{Fe}(1)-\text{C}(5)$ : 2.054 Å,  $\text{Fe}(1)-\text{C}(4)$ : 2.160 Å]<sup>11</sup> und  $\text{C}(4)-\text{C}(5)$  mit 1.437 Å deutlich aufgeweitet. Sie ist nur geringfügig kürzer als im Ethylenkomplex  $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ta}(\text{CHCMe}_3)(\eta^2-\text{CH}_2\text{CH}_2)(\text{PMe}_3)$  mit 1.48 Å, dem eine Metallacyclopropan-Struktur zugeordnet wird<sup>12</sup>. Die  $\text{Fe}(1)-\text{C}(6)$ - (1.96 Å) und

Tab. 2. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] von (Z)-**4c**

$\text{Fe}(1) - \text{C}(1)$	1.762(8)	$\text{C}(1) - \text{Fe}(1) - \text{C}(2)$	106.5(3)
$\text{Fe}(1) - \text{C}(2)$	1.781(8)	$\text{C}(1) - \text{Fe}(1) - \text{C}(3)$	93.8(3)
$\text{Fe}(1) - \text{C}(3)$	1.819(8)	$\text{C}(1) - \text{Fe}(1) - \text{C}(4)$	106.1(3)
$\text{Fe}(1) - \text{C}(4)$	2.160(7)	$\text{C}(1) - \text{Fe}(1) - \text{C}(5)$	139.2(3)
$\text{Fe}(1) - \text{C}(5)$	2.054(6)	$\text{C}(1) - \text{Fe}(1) - \text{C}(6)$	94.8(3)
$\text{Fe}(1) - \text{C}(6)$	1.936(6)	$\text{C}(2) - \text{Fe}(1) - \text{C}(3)$	90.2(3)
$\text{N}(1) - \text{C}(5)$	1.464(8)	$\text{C}(2) - \text{Fe}(1) - \text{C}(4)$	147.3(3)
$\text{N}(1) - \text{C}(6)$	1.309(8)	$\text{C}(2) - \text{Fe}(1) - \text{C}(5)$	109.0(3)
$\text{N}(1) - \text{C}(15)$	1.458(8)	$\text{C}(2) - \text{Fe}(1) - \text{C}(6)$	89.8(3)
$\text{O}(4) - \text{C}(22)$	1.444(8)	$\text{C}(3) - \text{Fe}(1) - \text{C}(4)$	90.8(3)
$\text{O}(4) - \text{C}(21)$	1.352(9)	$\text{C}(3) - \text{Fe}(1) - \text{C}(5)$	105.5(3)
$\text{O}(5) - \text{C}(21)$	1.207(9)	$\text{C}(3) - \text{Fe}(1) - \text{C}(6)$	171.1(3)
$\text{C}(4) - \text{C}(5)$	1.437(9)	$\text{C}(4) - \text{Fe}(1) - \text{C}(5)$	39.8(3)
$\text{C}(5) - \text{C}(21)$	1.47(1)	$\text{C}(4) - \text{Fe}(1) - \text{C}(6)$	84.3(3)
$\text{C}(6) - \text{C}(9)$	1.464(9)	$\text{C}(5) - \text{Fe}(1) - \text{C}(6)$	66.1(3)

$\text{Fe}(1) - \text{C}(4) - \text{C}(5)$	66.1(4)	$\text{Fe}(1) - \text{C}(6) - \text{N}(1)$	100.1(4)
$\text{Fe}(1) - \text{C}(4) - \text{C}(7)$	108.3(7)	$\text{Fe}(1) - \text{C}(6) - \text{C}(9)$	135.7(5)
$\text{Fe}(1) - \text{C}(4) - \text{C}(8)$	123.2(8)	$\text{N}(1) - \text{C}(6) - \text{C}(9)$	124.2(5)
$\text{C}(5) - \text{C}(4) - \text{C}(7)$	110.0(8)	$\text{C}(5) - \text{N}(1) - \text{C}(6)$	103.4(5)
$\text{C}(5) - \text{C}(4) - \text{C}(8)$	126.4(9)	$\text{C}(5) - \text{N}(1) - \text{C}(15)$	124.0(5)
$\text{C}(7) - \text{C}(4) - \text{C}(8)$	114(1)	$\text{C}(6) - \text{N}(1) - \text{C}(15)$	132.5(5)
$\text{Fe}(1) - \text{C}(5) - \text{N}(1)$	89.9(4)	$\text{C}(21) - \text{O}(4) - \text{C}(22)$	117.9(6)
$\text{Fe}(1) - \text{C}(5) - \text{C}(4)$	74.1(4)	$\text{O}(4) - \text{C}(21) - \text{O}(5)$	123.4(6)
$\text{Fe}(1) - \text{C}(5) - \text{C}(21)$	118.5(4)	$\text{O}(4) - \text{C}(21) - \text{C}(5)$	109.8(6)
$\text{N}(1) - \text{C}(5) - \text{C}(4)$	114.0(5)	$\text{O}(5) - \text{C}(21) - \text{C}(5)$	126.8(7)
$\text{N}(1) - \text{C}(5) - \text{C}(21)$	115.7(5)	$\text{O}(4) - \text{C}(22) - \text{C}(23)$	112.5(9)
$\text{C}(4) - \text{C}(5) - \text{C}(21)$	128.4(6)		

die  $\text{N}(1)-\text{C}(6)$ -Bindung (1.309 Å) liegen in dem für Aminocarbon-Eisenkomplexen üblichen Bereich<sup>13</sup>.

### Kristallstruktur von 6a

Die röntgenographische Untersuchung von **6a** zeigt, daß ein Alkoxy(amino)carben/ $\pi$ -Allyl-Chelatkomplex vorliegt (Abb. 2). Charakteristisch ist das Strukturelement  $[\text{Fe}=\text{C}-\text{NR}-\text{C}(\text{C})-\text{C}]^\oplus$  mit *cis*-ständigen Carben- und Allylliganden und ähnlichen geometrischen Verhältnisse wie bei (Z)-**4c**. Auffallend ist der (leicht gewellte) Metallacyclus aus  $\text{Fe}(1)$ ,  $\text{C}(5)$ ,  $\text{N}(1)$  und  $\text{C}(4)$  mit einem Interplanarwinkel  $\text{Fe}(1)-\text{C}(5)-\text{N}(1)-\text{C}(4)$  von  $-2.2^\circ$  und  $\text{C}(4)-\text{Fe}(1)-\text{C}(5)-\text{C}(6)$   $112.3^\circ$  [vgl. (Z)-**4c**  $111.3^\circ$ ].

Der  $\text{Fe}(1)-\text{C}(4)$ -Abstand (1.953 Å) liegt im gleichen Bereich wie bei (Z)-**4c** (1.936 Å) bzw. dem Ethoxy(amino)-

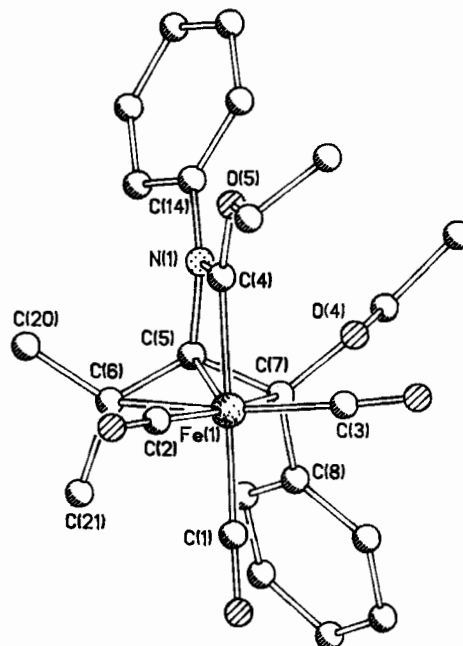


Abb. 2. Molekülstruktur von **6a** im Kristall

Tab. 3. Ausgewählte Bindungsabstände [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] von **6a**

C(14) - N(1)	1.437(3)	Fe(1) - C(6)	2.231(3)
C(4) - N(1)	1.314(4)	Fe(1) - C(7)	2.233(3)
C(4) - O(5)	1.304(4)	Fe(1) - C(1)	1.832(3)
C(5) - N(1)	1.465(4)	Fe(1) - C(2)	1.824(3)
C(5) - C(6)	1.420(3)	Fe(1) - C(3)	1.811(3)
C(5) - C(7)	1.427(3)	Fe(1) - C(4)	1.953(3)
C(7) - C(8)	1.491(4)	Fe(1) - C(5)	2.050(3)
C(7) - O(4)	1.394(3)		
C(1) - Fe(1) - C(5)	110.5(1)	C(4) - O(5) - C(24)	119.9(2)
C(2) - Fe(1) - C(5)	127.5(1)	N(1) - C(4) - O(5)	118.1(2)
C(3) - Fe(1) - C(5)	123.2(1)	Fe(1) - C(4) - N(1)	101.2(2)
C(4) - Fe(1) - C(5)	65.2(1)	Fe(1) - C(4) - O(5)	140.7(2)
C(1) - Fe(1) - C(6)	93.0(1)	Fe(1) - C(5) - N(1)	91.8(2)
C(2) - Fe(1) - C(6)	95.0(1)	Fe(1) - C(5) - C(6)	77.7(1)
C(3) - Fe(1) - C(6)	161.2(1)	Fe(1) - C(5) - C(7)	77.6(1)
C(4) - Fe(1) - C(6)	83.7(1)	Fe(1) - C(6) - C(21)	113.4(1)
C(5) - Fe(1) - C(6)	38.4(1)	Fe(1) - C(6) - C(5)	63.9(1)
C(1) - Fe(1) - C(7)	92.1(1)	Fe(1) - C(6) - C(20)	117.0(2)
C(2) - Fe(1) - C(7)	164.9(1)	Fe(1) - C(7) - O(4)	109.4(2)
C(3) - Fe(1) - C(7)	91.8(1)	Fe(1) - C(7) - C(5)	63.7(1)
C(4) - Fe(1) - C(7)	84.1(1)	Fe(1) - C(7) - C(8)	117.7(2)
C(5) - Fe(1) - C(7)	38.6(1)	C(6) - C(5) - C(7)	127.9(2)
C(6) - Fe(1) - C(7)	69.9(1)	C(6) - C(5) - N(1)	114.3(2)
C(1) - Fe(1) - C(2)	89.2(1)	C(7) - C(5) - N(1)	111.7(2)
C(1) - Fe(1) - C(3)	91.8(1)	C(5) - C(6) - C(20)	119.8(2)
C(2) - Fe(1) - C(3)	103.2(1)	C(5) - C(6) - C(21)	124.2(2)
C(1) - Fe(1) - C(4)	175.6(1)	C(20) - C(6) - C(21)	110.3(2)
C(2) - Fe(1) - C(4)	94.0(1)	C(5) - C(7) - C(8)	124.4(2)
C(3) - Fe(1) - C(4)	90.5(1)	C(5) - C(7) - O(4)	116.7(2)
C(4) - N(1) - C(5)	101.7(2)	C(8) - C(7) - O(4)	113.9(2)
C(4) - N(1) - C(14)	134.1(3)		
C(5) - N(1) - C(14)	123.9(2)		
C(7) - O(4) - C(22)	114.5(2)		

carben-Komplex  $\{[\eta^2\text{-CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{piperidyl})-\text{NMe C}(\text{OEt})\text{Fe}(\text{CO})_3\}\text{BF}_4$  (1.94  $\text{\AA}$ )<sup>14</sup>. Die Abstände C(4)–N(1) und C(4)–O(5) sind verkürzt (1.314 bzw. 1.304  $\text{\AA}$ ) wie bei (*Z*)-**4c** (1.309  $\text{\AA}$ ) und dem Alkoxy-carben-Eisenkomplex  $[\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})=\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})-\text{C}(\text{OMe})\text{Fe}(\text{CO})_3]$  (1.295  $\text{\AA}$ )<sup>15</sup>. Die Kohlenstoff-Atome des Allylsystems sind nahezu gleich weit voneinander entfernt [C(5)–C(6): 1.420, C(5)–C(7): 1.427  $\text{\AA}$ ], das mittlere Kohlenstoff-Atom befindet sich etwas näher am Eisen als die beiden äußeren [Fe(1)–C(5): 2.050, Fe(1)–C(6): 2.231 und Fe(1)–C(7): 2.233  $\text{\AA}$ ].

Komplexe vom Typ **3**, **4** und **6** waren bisher nicht bekannt. Zwar wurden sie als Zwischenstufen postuliert, jedoch weder isoliert noch charakterisiert. Die Verbindungen sind als Synthese-Bausteine von Interesse, da sie sich leicht in vier-, fünf- und sechsgliedrige N-Heterocyclen umwandeln lassen.

Diese Arbeit wurde von der *Stiftung Volkswagenwerk* unterstützt. B. T. dankt dem *Fonds der Chemischen Industrie* für ein Doktoranden-Stipendium.

## Experimenteller Teil

Umsetzung und Aufarbeitung unter Inertgas. – Alle Lösungsmittel waren trocken und frisch destilliert. – <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR: Bruker WM 300 (Zuordnung durch DR-Experimente bzw. Breitband-, DEPT- und „Gated-decoupling“-Messungen). – IR: Digilab FTS 45. – MS: Finnigan MAT 312. – Elementaranalysen: Perkin-Elmer 240 Elemental Analyser. – Säulenchromatographie: Merck-Kieselgel 100; Dünnschichtchromatographie: Merck DC-Alu-folien Kieselgel 60 F 254. – Petroletherfraktion: 40–60°C. *R<sub>f</sub>*-Werte beziehen sich auf DC-Tests.

Tricarbonyl{[1,2- $\eta$ -1-(ethoxycarbonyl)-2-methyl-1-propenyl]phenylamino}phenylcarben}eisen(0) (**4a**) und Tricarbonyl{[1,3,3 $\alpha$ ,4]- $\eta$ -3-[(*Z*)- $\alpha$ -ethoxybenzyliden]-4-methyl-1-oxo-2-aza-1,4-pentandiyl]-eisen(0) (**3a**): In einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß werden 302 mg (1.00 mmol) **1** in 4 ml trockenem Ether mit 150 mg

(1.04 mmol) *N*-(2-Methyl-1-propenyliden)anilin (**2a**) 1.5 h auf 50°C erwärmt. Laut DC-Test ist **1** (*R<sub>f</sub>* = 0.6 in Petrolether/Ether 10:1) fast vollständig verbraucht. Die zunächst dunkelbraune Lösung ist jetzt dunkelrot. Man dampft ein (20°C/15 Torr) und chromatographiert an Kieselgel (Säule 30 × 3 cm). Petrolether/Ether (10:1) liefert eine dunkelrote Fraktion (*R<sub>f</sub>* = 0.2 in Petrolether/Ether 10:1) mit 211 mg (0.47 mmol) **4a**. Aus Petrolether/Ether bei –20°C erhält man dunkelrote, quaderförmige Kristalle, Schmp. 105°C. Petrolether/Ether (1:1) ergibt anschließend eine farblose Fraktion (*R<sub>f</sub>* = 0.15 in Petrolether/Ether 10:1) mit 115 mg (0.26 mmol) **7a**, farbloses Öl.

**4a**: <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> 1:1):  $\delta$  = 7.18–6.94 und 6.74 (8:2, je m, 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 3.92 (2H, m, diastereotope OCH<sub>2</sub>), 2.25 und 1.98 [je 3H, je s, =C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 0.88 (3H, t, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, CH<sub>3</sub>, OEt). – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> 1:1):  $\delta$  = 253.99 (Fe=C), 213.64 [Fe(CO)<sub>3</sub>], 169.66 (CO<sub>2</sub>Et), 142.39 (C-1, NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 139.11 (C-1, CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 131.30, 129.38, 128.71, 127.52, 126.79, 121.27 (1:2:2:1:2:2, C-2 bis C-6, NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 91.11 (C-2), 69.48 (C-1), 60.04 (OCH<sub>2</sub>), 29.62 und 28.58 [je CH<sub>3</sub>, =C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 14.14 (CH<sub>3</sub>, OEt). – IR (Hexan), cm<sup>-1</sup> (%):  $\tilde{\nu}$  = 2031.0 (100), 1975.1 (60), 1950.0 (70) [v(C≡O)], 1710.0 (10) [v(C=O)]. – MS (70 eV): *m/z* (%), 447 (10) [M<sup>+</sup>], 419 (10) [M – CO], 391 (35) [M – 2 CO], 363 (35) [M – 3 CO], 336 (35) [363 – C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>], 317 (35) [363 – HOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>], 291 (40) [363 – CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>], 276 (35) [291 – CH<sub>3</sub>], 234 (50), 181 (50) [HCPPhNPh], 149 (50), 127 (50) [Me<sub>2</sub>CCCO<sub>2</sub>Et], 109 (70), 95 (60), 83 (70), 77 (80), 56 (Fe).

C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>FeNO<sub>5</sub> (447.3) Ber. C 61.76 H 4.73 N 3.13  
Gef. C 61.95 H 4.76 N 3.13

**3a**: <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> 1:1):  $\delta$  = 7.61–7.42 und 7.27–6.83 (3:7, je m, 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 3.32 und 2.97 (je 1H, je dq, <sup>2</sup>J = –8.8 Hz, <sup>3</sup>J = 7.0, OCH<sub>2</sub>), 2.01 und 0.98 [je 3H, je s, =C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1.69 (3H, t, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, CH<sub>3</sub>, OEt). – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> 1:1):  $\delta$  = 209.61, 208.76, 204.67 [Fe(CO)<sub>3</sub>], 177.44 (C-1), 141.14 (C-1, NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 136.94 (C – OEt), 135.35 (C-1, CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 129.34 (C-2 und C-6, NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 114.61 (C-3 und C-5, NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 133.97, 130.64, 129.26, 128.79, 127.43, 122.89 (1:1:1:1:1:1:1, C-2 bis C-6, CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, und C-4, NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 93.70 (C-3), 91.89 (C-4), 67.49 (OCH<sub>2</sub>), 28.48 und 25.48 [je CH<sub>3</sub>, =C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 14.94 (CH<sub>3</sub>, OEt). – IR (Film), cm<sup>-1</sup> (%):  $\tilde{\nu}$  = 2058.0 (90), 1992.5 (100) [v(C≡O)], 1660.7 (40) [v(C=O)]. – MS (70 eV): *m/z* (%), 419 (20) [M<sup>+</sup> – CO], 391 (15) [M – 2 CO], 363 (20) [M – 3 CO], 335 (50) [M – 4 CO], 307 (40) [M – Fe(CO)<sub>3</sub>], 112 (40), 105 (80), 84 (70), 77 (80), 56 (100) [Fe].

C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>FeNO<sub>5</sub> (447.3) Ber. C 61.76 H 4.73 N 3.13  
Gef. C 65.44 H 5.31 N 4.25

Tricarbonyl{[1,2- $\eta$ -(*Z*)-1-(ethoxycarbonyl)-2-methyl-1-butenyl]phenylamino}phenylcarben}eisen(0) [(*Z*)-**4b**], Tricarbonyl{[1,2- $\eta$ -(*E*)-1-(ethoxycarbonyl)-2-methyl-1-butenyl]phenylamino}phenylcarben}eisen(0) [(*E*)-**4b**], Tricarbonyl{[1,3,3 $\alpha$ ,4]- $\eta$ -(3*Z*)-3-[(*Z*)- $\alpha$ -ethoxybenzyliden]-4-methyl-1-oxo-2-aza-1,4-hexandiyl]-eisen(0)} [(*Z*)-**3b**] und Tricarbonyl{[1,3,3 $\alpha$ ,4]- $\eta$ -(3*E*)-3-[(*Z*)- $\alpha$ -ethoxybenzyliden]-4-methyl-1-oxo-2-aza-1,4-hexandiyl]-eisen(0)} [(*E*)-**3b**]: In einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß werden 302 mg (1.00 mmol) **1** in 4 ml trockenem Ether mit 160 mg (1.01 mmol) *N*-(2-Methyl-1-butenyliden)anilin (**2b**) 1.5 h auf 50°C erwärmt. Laut DC ist **1** (*R<sub>f</sub>* = 0.6 in Petrolether/Ether 10:1) fast vollständig verbraucht. Die zunächst dunkelbraune Lösung hat sich dunkelrot gefärbt. Man dampft ein (20°C/15 Torr) und chromatographiert an Kieselgel (Säule 30 × 3 cm). Mit Petrolether/Ether (10:1) erhält man eine dunkelrote Fraktion (*R<sub>f</sub>* = 0.24 in Petrolether/Ether 10:1) mit 196 mg (0.43 mmol) eines 5:3-Gemisches aus (*Z*) und (*E*)-**4b**. Umkristallisieren aus Petrolether/Ether (10:1) bei –78°C

führt zu dunkelroten, nadelförmigen Kristallen, Schmp. 106 °C. Die nächste Fraktion ( $R_f = 0.18$  in Petrolether/Ether 10:1) ist hellrot und besteht aus 62 mg (0.14 mmol) eines 1:6-Gemisches aus **4b** und **3b**. Mit Petrolether/Ether (1:1) schließlich eluiert man 98 mg (0.21 mmol) eines 8:5-Gemisches ( $R_f = 0.18$  in Petrolether/Ether 10:1) aus (**Z**)- und (**E**)-**3b**, das ohne vorherige Trennung spektroskopisch analysiert wurde.

(**Z**)-**4b**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$  1:1):  $\delta = 7.28-7.12, 7.02-6.81$  und  $6.81-6.73$  (2:6:2, je m, 2  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 3.96 (2H, m, diastereotope  $\text{OCH}_2$ ), 2.95 und 2.59 (je 1H, dq,  $^2J = 13.9$  Hz,  $^3J = 7.1, 3\text{-H}$ ), 1.97 (3H, s, =C-CH<sub>3</sub>), 1.27 (3H, t,  $^3J = 7.1$  Hz, 4-H), 0.85 (3H, t,  $^3J = 7.1$  Hz, CH<sub>3</sub>, OEt). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$  1:1, Isomerengemisch (**Z**)-**4b**:(**E**)-**4b** = 5:3):  $\delta = 254.12$  bzw. 253.99 (Fe=C), 213.75 bzw. 213.44 [ $\text{Fe}(\text{CO})_3$ ], 169.63 bzw. 169.20 ( $\text{CO}_2\text{Et}$ ), 142.46 bzw. 142.22 (C-1,  $\text{NC}_6\text{H}_5$ ), 139.39 bzw. 139.16 (C-1,  $\text{CC}_6\text{H}_5$ ); 131.26, 131.14, 129.38, 129.26, 128.73, 127.49, 127.33, 126.69, 126.46, 121.36, 121.13 [1:1:2:2:4:1:1:2:2:2:2, je 2 (C-2 bis -6,  $\text{NC}_6\text{H}_5$  und  $\text{CC}_6\text{H}_5$ ), 99.50 bzw. 98.55 (C-2), 69.21 bzw. 69.05 (C-1), 60.04 bzw. 59.99 ( $\text{OCH}_2$ ), 34.11 bzw. 33.90 (CH<sub>2</sub>, C-3), 25.33 bzw. 24.86 (CH<sub>3</sub>, =C-CH<sub>3</sub>), 14.86 bzw. 14.83 (CH<sub>3</sub>, C-4), 14.20 (CH<sub>3</sub>, OEt). — IR [Hexan, Isomerengemisch (**Z**)-**4b**:(**E**)-**4b** = 5:3],  $\text{cm}^{-1}$  (%):  $\tilde{\nu} = 2031.0$  (100), 1975.1 (60), 1950.0 (70) [ $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ], 1708.9 (10) [ $\nu(\text{C}=\text{O})$ ]. — MS [70 eV, Isomerengemisch (**Z**)-**4b**:(**E**)-**4b** = 5:3]:  $m/z$  (%), 461 (10) [ $\text{M}^+$ ], 433 (20) [ $\text{M} - \text{CO}$ ], 405 (20) [ $\text{M} - 2 \text{CO}$ ], 377 (20) [ $\text{M} - 3 \text{CO}$ ], 349 (20) [377 -  $\text{C}_2\text{H}_4$ ], 332 (20) [377 -  $\text{OC}_2\text{H}_5$ ], 305 (30) [377 -  $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_4$ ], 237 (40), 180 (40) [ $\text{PhCNPh}$ ], 95 (40), 77 (70), 56 (100) [Fe].

(**E**)-**4b**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ , 1:1):  $\delta = 7.28-7.12, 7.02-6.81$  und  $6.81-6.73$  (2:6:2, je m, 2  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 3.98-3.87 (2H, m, diastereotope  $\text{OCH}_2$ ), 2.31 (3H, s, =C-CH<sub>3</sub>), 2.18 (2H, m, diastereotope 3-H<sub>2</sub>), 1.08 (3H, t,  $^3J = 7.1$  Hz, 4-H), 0.86 (3H, t,  $^3J = 7.1$  Hz, CH<sub>3</sub>, OEt). —  $^{13}\text{C-NMR}$ , IR und MS siehe (**Z**)-**4b**.

$\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{NFeO}_5$  (461.3) Ber. C 62.49 H 5.03 N 3.04  
Gef. C 62.48 H 5.16 N 2.98  
[Isomerengemisch (**Z**)-**4b**:(**E**)-**4b** = 5:3]

(**Z**)-**3b**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$  1:1):  $\delta = 7.57, 7.47, 7.28-7.01$  und  $6.95-6.82$  (2:1:6:1; „d“, „d“, m, m; 2  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 3.33 und 2.99 (je 1H, dq,  $^2J = -9.2$  Hz,  $^3J = 7.0$ ,  $\text{OCH}_2$ ), 2.00 (3H, s, EtC-CH<sub>3</sub>), 1.22 und 0.89 (je 1H, dq,  $^2J = -14.1$  Hz,  $^3J = 7.0, 5\text{-H}$ ), 0.79 (3H, t,  $^3J = 7.0$  Hz, 6-H), 0.70 (3H, t,  $^3J = \text{CH}_3, \text{OEt}$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$  1:1):  $\delta = 209.58, 208.82, 204.87$  [ $\text{Fe}(\text{CO})_3$ ], 177.47 (C-1), 141.15 (C-1,  $\text{NC}_6\text{H}_5$ ), 137.31 (C-OEt), 135.28 (C-1,  $\text{CC}_6\text{H}_5$ ), 129.37 (C-3 und -5,  $\text{NC}_6\text{H}_5$ ), 114.54 (C-2 und -6,  $\text{NC}_6\text{H}_5$ ); 134.06, 129.74, 129.11, 128.80, 127.66, 122.92 (1:1:1:1:1:1, C-2 bis -6,  $\text{CC}_6\text{H}_5$ , und C-4,  $\text{NC}_6\text{H}_5$ ), 99.62 (C-4), 93.50 (C-3), 67.34 ( $\text{OCH}_2$ ), 33.67 (CH<sub>2</sub>, C-5), 14.96 (CH<sub>3</sub>, C-6), 14.84 (CH<sub>3</sub>, OEt). — IR [Film, Isomerengemisch (**Z**)-**3b**:(**E**)-**3b** = 8:5],  $\text{cm}^{-1}$  (%):  $\tilde{\nu} = 2056.1$  (90), 1992.5 (100) [ $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ], 1662.6 (50) [ $\nu(\text{C}=\text{O})$ ]. — MS [70 eV, Isomerengemisch (**Z**)-**3b**:(**E**)-**3b** = 8:5]:  $m/z$  (%), 433 (10) [ $\text{M}^+ - \text{CO}$ ], 405 (10) [ $\text{M} - 2 \text{CO}$ ], 377 (19) [ $\text{M} - 3 \text{CO}$ ], 349 (20) [ $\text{M} - 4 \text{CO}$ ], 321 (20) [349 -  $\text{C}_2\text{H}_4$ ], 308 (20), 264 (20), 158 (80) [ $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{CCNPh}$ ], 105 (90), 77 (70), 57 (80) [Fe].

(**E**)-**3b**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$  1:1):  $\delta = 7.61, 7.54, 7.28-7.01$  und  $6.95-6.82$  (2:1:6:1; „d“, „d“, m, m; 2  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 3.34 und 2.96 (je 1H, dq,  $^2J = -9.2$  Hz,  $^3J = 7.0$ ,  $\text{OCH}_2$ ), 2.68 und 2.37 (je 1H, dq,  $^2J = -14.0$  Hz,  $^3J = 7.4, 5\text{-H}$ ), 0.97 (3H, s, EtC-CH<sub>3</sub>), 0.97 (3H, t,  $^3J = 7.4$  Hz, 6-H), 0.65 (3H, t,  $^3J = 7.0$  Hz, CH<sub>3</sub>, OEt). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$  1:1):  $\delta = 209.72, 208.92, 204.77$  [ $\text{Fe}(\text{CO})_3$ ], 178.11 (C-1), 141.44 (C-1,  $\text{NC}_6\text{H}_5$ ), 136.86 (C-OEt), 135.12 (C-1,  $\text{CC}_6\text{H}_5$ ), 129.37 (C-3 und -5,  $\text{NC}_6\text{H}_5$ ), 114.81 (C-2 und -6,  $\text{NC}_6\text{H}_5$ ); 134.06, 130.67, 129.11, 128.77, 127.46, 122.80 (1:1:1:1:1:1, C-2 bis -6,  $\text{CC}_6\text{H}_5$ , und C-4,  $\text{NC}_6\text{H}_5$ ), 98.03 (C-4), 93.55, (C-3), 67.07 ( $\text{OCH}_2$ ),

32.75 (CH<sub>2</sub>, C-5), 14.96 (CH<sub>3</sub>, C-6), 14.89 (CH<sub>3</sub>, OEt). — IR und MS siehe (**Z**)-**3b**.

$\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{FeNO}_5$  (361.3) Ber. C 62.49 H 5.03 N 3.04  
Gef. C 66.86 H 6.25 N 3.81  
[Isomerengemisch (**Z**)-**3b**:(**E**)-**3b** = 8:5]

Tricarbonyl{[1,2- $\eta$ -(**Z**)-2,3-dimethyl-1-(ethoxycarbonyl)-1-butenyl]phenylamino}phenylcarben}eisen(0) [(**Z**)-**4c**], Tricarbonyl{[1,2- $\eta$ -(**E**)-2,3-dimethyl-1-(ethoxycarbonyl)-1-butenyl]phenylamino}phenylcarben}eisen(0) [(**E**)-**4c**], Tricarbonyl{[(1,3,3 $\alpha$ ,4)- $\eta$ -(**Z**)-3-[(**Z**)- $\alpha$ -ethoxybenzyliden]-4,5-dimethyl-1-oxo-2-aza-1,4-hexandiyl]eisen(0) [(**Z**)-**3c**] und Tricarbonyl{[(1,3,3 $\alpha$ ,4)- $\eta$ -(**E**)-3-[(**Z**)- $\alpha$ -ethoxybenzyliden]-4,5-dimethyl-1-oxo-2-aza-1,4-hexandiyl]eisen(0) [(**E**)-**3c**]}: 302 mg (1.00 mmol) **1** in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß werden in 4 ml trockenem Ether mit 175 mg (1.01 mmol) *N*-(2,3-Dimethyl-1-butenyliden)anilin (**2c**) 1.5 h auf 50 °C erwärmt. Laut DC-Test ist **1** ( $R_f = 0.6$  in Petrolether/Ether 10:1) fast vollständig verbraucht. Die zunächst dunkelbraune Lösung hat sich dunkelrot gefärbt. Man dampft ein (20 °C/15 Torr) und chromatographiert an Kieselgel (Säule 30 × 3 cm). Petrolether/Ether (10:1) ergibt zunächst eine dunkelrote Fraktion ( $R_f = 0.22$  in Petrolether/Ether 10:1) mit 205 mg (0.43 mmol) eines 6:5-Gemisches aus (**Z**)-**4c** und (**E**)-**4c**. Aus Petrolether/Ether bei -78 °C erhält man daraus dunkelrote Kristalle, Schmp. 79 °C. Die folgende hellrote Fraktion ( $R_f = 0.15$  in Petrolether/Ether 10:1) enthält 45 mg (0.09 mmol) eines 1:9-Gemisches aus **4c** und **3c**. Petrolether/Ether (1:1) liefert schließlich eine farblose Fraktion ( $R_f = 0.15$  in Petrolether/Ether 10:1) mit 160 mg (0.34 mmol) eines 17:10-Gemisches aus (**Z**)-**3c** und (**E**)-**3c**, das als solches spektroskopisch analysiert wurde.

(**Z**)-**4c**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$  1:1):  $\delta = 7.24-7.18$  und  $7.08-6.75$  (2:8, je m, 2  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 4.07 (2H, m, diastereotope  $\text{OCH}_2$ ), 3.55 (1H, „sept“,  $^3J = 6.9$  und 6.5 Hz,  $\text{CHMe}_2$ ), 1.86 (3H, s, =C-CH<sub>3</sub>), 1.31 und 1.26 [je 3H, je d,  $^3J = 6.5$  und 6.9 Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 0.89 (3H, t,  $^3J = 7.1$  Hz, CH<sub>3</sub>, OEt). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$  1:1):  $\delta = 255.40$  bzw. 254.00 (Fe=C), 213.78 [ $\text{Fe}(\text{CO})_3$ ], 169.53 bzw. 168.87 ( $\text{CO}_2\text{Et}$ ), 142.61 bzw. 142.30 (C-1,  $\text{NC}_6\text{H}_5$ ), 140.68 bzw. 139.20 (C-1,  $\text{CC}_6\text{H}_5$ ); 131.23, 130.93, 129.38, 129.03, 128.94, 128.71, 127.41, 127.02, 126.67, 125.86, 120.96 [2:1:2:1:1:2:2:1:2:2:2:2, je 2 (C-2 bis -6,  $\text{NC}_6\text{H}_5$  und  $\text{CC}_6\text{H}_5$ ); 105.33 (C-2), 69.52 (C-1), 59.99 ( $\text{OCH}_2$ ), 36.54 bzw. 35.36 (CH<sub>2</sub>, C-3), 24.33 bzw. 23.53 (CH<sub>3</sub>, =CCH<sub>3</sub>), 22.91 bzw. 22.72 und 19.17 bzw. 19.06 [je CH<sub>3</sub>,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 14.18 (CH<sub>3</sub>, OEt). — IR [Hexan, Isomerengemisch (**Z**)-**4c**:(**E**)-**4c** = 6:5],  $\text{cm}^{-1}$  (%):  $\tilde{\nu} = 2029.1$  (100), 1973.2 (60), 1950.0 (80) [ $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ], 1707.7 (10) [ $\nu(\text{C}=\text{O})$ ]. — MS [70 eV, Isomerengemisch (**Z**)-**4c**:(**E**)-**4c** = 6:5]:  $m/z$  (%), 475 (20) [ $\text{M}^+$ ], 447 (40) [ $\text{M} - \text{CO}$ ], 419 (100) [ $\text{M} - 2 \text{CO}$ ], 391 (40) [ $\text{M} - 3 \text{CO}$ ], 363 (50) [391 -  $\text{C}_2\text{H}_4$ ], 345 (40) [391 - HOEt], 319 (50) [363 -  $\text{CO}_2$ ], 276 (40), 237 (70) 196 (50), 180 (100) [ $\text{PhCNPh}$ ], 160 (70), 95 (60), 77 (60), 71 (70), 56 (90) [Fe].

Röntgenstrukturanalyse<sup>16</sup>:  $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{FeNO}_5$ , (**Z**)-**4c**, Molmasse 475.3 g · mol<sup>-1</sup>, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 11.401(6)$ ,  $b = 8.554(4)$ ,  $c = 24.256(9)$  Å,  $\beta = 90.26(4)^\circ$ ,  $V = 2365.6$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho = 1.33$  g/cm<sup>3</sup>, Meßtemperatur 293 K, Meßmethode 2 $\Theta$ / $\Theta$ -scan, Meßbereich 4-54°/2 $\Theta$ , Meßgeschwindigkeit 4-29°/min (intensitätsabhängig), gemessene Reflexe 5153, unabhängige Reflexe mit  $I > 2.5\sigma(I)$  2136, Strukturlösung durch Patterson-Synthese (SHELXTL-plus), Variable 284,  $R_1$  0.0667,  $R_2$  0.0551. Atomkoordinaten siehe Tab. 4.

(**E**)-**4c**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$  1:1):  $\delta = 7.24-7.18$  und  $7.08-6.75$  (2:8, je m, 2  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 3.99 und 3.88 (je 1H, dq,  $^2J = -10.8$  Hz,  $^3J = 7.1$ ,  $\text{OCH}_2$ ), 2.22 (3H, s, =CCH<sub>3</sub>), 2.14 (1H, „sept“,  $^3J = 6.7$  Hz und 6.6,  $\text{CHMe}_2$ ), 1.37 und 0.82 [je 3H, je d,  $^3J = 6.7$  und 6.6 Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 1.00 (3H, t,  $^3J = 7.1$  Hz, CH<sub>3</sub>, OEt). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$  1:1):  $\delta = 255.40$  bzw. 254.00 (Fe=C), 213.78 [ $\text{Fe}(\text{CO})_3$ ], 169.53 bzw. 168.87 ( $\text{CO}_2\text{Et}$ ), 142.61 bzw. 142.30 (C-1,  $\text{NC}_6\text{H}_5$ ), 140.68

Tab. 4. Koordinaten der Atome und äquivalente *U*-Werte von (Z)-4c

	x	y	z	<i>U</i> <sub>eq</sub>
Fe (1)	0.27576 (9)	0.06895 (10)	0.10299 (4)	0.0522 (4)
N (1)	0.2913 (4)	0.3171 (6)	0.1586 (2)	0.044 (2)
O (1)	0.3291 (6)	0.0767 (6)	-0.0146 (2)	0.104 (3)
O (2)	0.4680 (5)	-0.1090 (6)	0.1536 (3)	0.106 (3)
O (3)	0.1399 (6)	-0.2223 (6)	0.0931 (3)	0.124 (3)
O (4)	0.2620 (4)	0.1665 (5)	0.2498 (2)	0.063 (2)
O (5)	0.0843 (5)	0.0663 (6)	0.2292 (2)	0.085 (2)
C (1)	0.3073 (6)	0.0715 (8)	0.0320 (3)	0.065 (3)
C (2)	0.3915 (7)	-0.0371 (8)	0.1353 (3)	0.067 (4)
C (3)	0.1887 (7)	-0.1089 (8)	0.0985 (3)	0.074 (4)
C (4)	0.1191 (6)	0.2077 (8)	0.1132 (3)	0.065 (3)
C (5)	0.1941 (6)	0.2055 (7)	0.1610 (3)	0.047 (3)
C (6)	0.3569 (6)	0.2628 (7)	0.1188 (3)	0.042 (3)
C (7)	0.005 (2)	0.086 (2)	0.1224 (8)	0.081 (6) <sup>a)</sup>
C (7A)	0.001 (2)	0.150 (2)	0.1108 (7)	0.059 (5) <sup>a)</sup>
C (8)	0.092 (2)	0.341 (2)	0.0798 (7)	0.059 (5) <sup>a)</sup>
C (8A)	0.135 (2)	0.367 (2)	0.0714 (8)	0.073 (6) <sup>a)</sup>
C (9)	0.4586 (6)	0.3449 (8)	0.0961 (3)	0.050 (3)
C (10)	0.5531 (7)	0.2610 (9)	0.0768 (3)	0.068 (3)
C (11)	0.6477 (8)	0.335 (1)	0.0540 (3)	0.086 (4)
C (12)	0.6497 (9)	0.493 (1)	0.0478 (4)	0.096 (5)
C (13)	0.5553 (9)	0.577 (1)	0.0650 (3)	0.083 (4)
C (14)	0.4588 (7)	0.5078 (9)	0.0887 (3)	0.065 (3)
C (15)	0.3007 (6)	0.4553 (7)	0.1935 (3)	0.045 (3)
C (16)	0.2016 (6)	0.5407 (8)	0.2034 (3)	0.066 (3)
C (17)	0.2111 (7)	0.6709 (9)	0.2373 (3)	0.084 (4)
C (18)	0.3158 (8)	0.7086 (9)	0.2605 (3)	0.080 (4)
C (19)	0.4135 (7)	0.6218 (8)	0.2515 (3)	0.065 (3)
C (20)	0.4066 (6)	0.4922 (7)	0.2174 (3)	0.051 (3)
C (21)	0.1706 (7)	0.1378 (8)	0.2156 (3)	0.054 (3)
C (22)	0.2465 (7)	0.1350 (8)	0.3078 (3)	0.076 (4)
C (23)	0.170 (2)	0.253 (2)	0.3352 (9)	0.098 (7) <sup>a)</sup>
C (23A)	0.218 (2)	0.281 (2)	0.3389 (7)	0.071 (6) <sup>a)</sup>
C (24)	-0.015 (1)	0.432 (2)	0.0993 (6)	0.093 (5) <sup>a)</sup>
C (24A)	-0.038 (1)	0.100 (2)	0.0539 (5)	0.083 (5) <sup>a)</sup>
C (25)	0.070 (1)	0.296 (2)	0.0191 (5)	0.089 (5) <sup>a)</sup>
C (25A)	-0.082 (1)	0.261 (2)	0.1387 (6)	0.081 (5) <sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> Besetzungsfaktor: 0.5.

bzw. 139.20 (C-1, CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 131.23, 130.93, 129.38, 129.03, 128.94, 128.71, 127.41, 127.02, 126.67, 125.86, 121.58, 120.96, [2 : 1 : 2 : 1 : 1 : 2 : 2 : 1 : 2 : 2 : 2 : 2 : 2, je 2 (C-2 bis -6, NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)], 107.52 (C-2), 68.92 (C-1), 60.24 (OCH<sub>2</sub>), 36.54 bzw. 35.36 (CH, C-3), 24.33 bzw. 23.53 (CH<sub>3</sub>, =C-CH<sub>3</sub>), 22.91 bzw. 22.72 und 19.17 bzw. 19.06 [je CH<sub>3</sub>, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 14.30 (CH<sub>3</sub>, OEt). — IR und MS siehe (Z)-4c.

C<sub>25</sub>H<sub>25</sub>FeNO<sub>5</sub> (475.3) Ber. C 63.17 H 5.30 N 2.95  
Gef. C 63.18 H 5.38 N 2.97  
[Isomerengemisch (Z)-4c:(E)-4c = 6 : 5]

(Z)-3c: <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> 1 : 1): δ = 7.56, 7.51, 7.34, 7.24–7.05 und 6.97–6.83 (2 : 1 : 1 : 5 : 1; „d“, „d“, „d“, m, m, 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 3.34 und 2.97 [je 1H, dq, <sup>2</sup>J = -8.8 Hz, <sup>3</sup>J = 7.0, OCH<sub>2</sub>], 1.95 (3H, s, C<sub>IPr</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.96–0.85 [7H, m, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 0.71 (3H, t, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, CH<sub>3</sub>, OEt). — <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> 1 : 1): δ = 209.77, 208.73, 205.59 [Fe(CO)<sub>3</sub>], 177.36 (C-1), 141.07 (C-1, NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 137.20 (C-OEt), 136.74 (C-1, CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 129.36 (C-3 und C-5, NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 114.44 (C-2 und C-6, NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 133.75, 130.74, 129.54, 128.88, 128.75, 122.91 (1 : 1 : 1 : 1 : 1 : 1, C-2 bis C-6, CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, und C-4, NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 107.48 (C-4), 92.94 (C-3), 67.16 (OCH<sub>2</sub>), 35.06 (CH, C-5), 24.46 und 22.63 [je CH<sub>3</sub>, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 19.63 (CH<sub>3</sub>, C<sub>IPr</sub>-CH<sub>3</sub>), 14.97 (CH<sub>3</sub>, OEt). — IR [Film, Isomerengemisch (Z)-3c:(E)-3c = 17 : 10], cm<sup>-1</sup> (%): ν̄ = 2054.2 (90), 1988.6 (100) [ν(C≡O)], 1664.2 (50) [ν(C=O)]. — MS [70 eV, Isomerengemisch (Z)-3c:(E)-3c = 17 : 10]: *m/z* (%), 447 (60) [M<sup>+</sup> - CO], 419 (30) [M - 2 CO], 391 (70) [M - 3 CO], 363 (90) [M - 4 CO], 334 (50) [363 - C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>], 318 (60), 292 (50), 278

(60), 236 (60), 180 (70) [PhCNPh], 172 (85) [Me<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>CCNPh], 160 (79), 105 (80), 84 (90), 71 (70), 56 (100) [Fe].

(E)-3c: <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> 1 : 1): δ = 7.63, 7.46, 7.26, 7.24–7.05 und 6.97–6.83 (2 : 1 : 1 : 5 : 1; „d“, „d“, „d“, m, m, 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 3.39 und 3.02 [je 1H, dq, <sup>2</sup>J = -8.8 Hz, <sup>3</sup>J = 6.9, OCH<sub>2</sub>], 3.17 (1H, „sept“, <sup>3</sup>J = 6.7 Hz, CHMe<sub>2</sub>), 1.20 und 0.92 [je 3H, je d, <sup>3</sup>J = 6.7 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 0.88 (3H, s, C<sub>IPr</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.63 (3H, t, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, CH<sub>3</sub>, OEt). — <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> 1 : 1): δ = 209.77, 209.06, 204.81 [Fe(CO)<sub>3</sub>], 178.64 (C-1), 141.26 (C-1, NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 136.49 (C-1, CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 135.47 (C-OEt), 129.45 (C-3 und C-5, NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 115.25 (C-2 und C-6, NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 134.04, 129.40, 128.88, 128.75, 127.52, 122.74 (1 : 1 : 1 : 1 : 1 : 1, C-2 bis -6, CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, und C-4, NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 105.19 (C-4), 93.11 (C-3), 66.47 (OCH<sub>2</sub>), 34.99 (CH, C-5), 23.70 und 23.24 [je CH<sub>3</sub>, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 15.63 (CH<sub>3</sub>, C<sub>IPr</sub>-CH<sub>3</sub>), 14.85 (CH<sub>3</sub>, OEt). — IR und MS siehe (Z)-3c.

C<sub>25</sub>H<sub>25</sub>FeNO<sub>5</sub> (475.3) Ber. C 63.17 H 5.30 N 2.95  
Gef. C 63.60 H 5.23 N 3.20  
[Isomerengemisch (Z)-3c:(E)-3c = 17 : 10]

Tricarbonyl{[(1,2,2α)-η-(1-(Z)-α-ethoxybenzyliden)-2-methyl-1,2-propandiy]phenylamino}ethoxycarben}eisen-tetrafluorborat (6a): In einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß werden 112 mg (0.25 mmol) **3a** in 4 ml trockenem Dichlormethan mit 50 mg (0.26 mmol) Triethylxonium-tetrafluorborat versetzt. Nach 12 h bei 20°C ist laut IR-Spektrum **3a** fast vollständig verbraucht. Man dampft ein (20°C/15 Torr), nimmt in wenig Dichlormethan auf und überschießt mit Ether. Bei 20°C erhält man 115 mg (82%) hellgelbe, nadelförmige Kristalle von **6a**, Schmp. 143°C. — <sup>1</sup>H-NMR [D<sub>6</sub>]Aceton): δ = 8.00 und 7.87 (je 1H, „d“, 2,6-H, CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.93 (2H, „d“, 2,6-H, NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.72–7.60, 7.56 und 7.48 (4:1:1; m, „t“, „t“, 3- bis 5-H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 4.81 (2H, q, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, Fe=C-OCH<sub>2</sub>), 3.83 und 3.38 [je 1H, dq, <sup>2</sup>J = -9.7 Hz, <sup>3</sup>J = 7.1, C=C-OCH<sub>2</sub>], 2.32 und 1.52 [je 3H, je s, =C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1.63 (3H, t, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, Fe=C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.92 (3H, t, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, C=C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 241.64 (Fe=C), 205.99, 204.66, 202.97 [Fe(CO)<sub>3</sub>], 149.72 (C-1, NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 137.71 (C-1, CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 130.98 (C-OEt), 130.26 (C-3 und C-5, NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 118.42 (C-2 und C-6, NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 132.82, 131.55, 130.98, 129.25, 128.95, 128.25 (1 : 1 : 1 : 1 : 1 : 1, C-2 bis C-6, CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, und C-4, NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 99.70 (C-1), 87.45 (C-2), 75.30 (OCH<sub>2</sub>, Fe=C-OEt), 68.15 (OCH<sub>2</sub>, C=C-OEt), 28.57 und 25.51 [je CH<sub>3</sub>, =C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 14.94 und 14.45 [je CH<sub>3</sub>, OEt]. — IR (Film), cm<sup>-1</sup> (%): ν̄ = 2085.0 (80), 2023.3 (80) [ν(C≡O)], 1527.6 (70), 1055.1 (100). — MS (70 eV): *m/z* (%), 475 (5) [M<sup>+</sup> - HBF<sub>4</sub>], 448 (10) [476 - CO], 420 (20) [476 - 2 CO], 392 (20) [476 - 3 CO], 363 (20) [392 - Et], 319 (30), 307 (30) [363 - Fe], 292 (30), 262 (40) [319 - COEt], 174 (40), 143 (50), 129 (40), 116 (59), 105 (100), 77 (90), 57 (90) [Fe].

C<sub>25</sub>H<sub>26</sub>BF<sub>4</sub>FeNO<sub>5</sub> (563.1) Ber. C 53.32 H 4.65 N 2.49  
Gef. C 53.10 H 4.73 N 2.53

Röntgenstrukturanalyse<sup>16)</sup>: C<sub>25</sub>H<sub>26</sub>BF<sub>4</sub>FeNO<sub>5</sub>, **6a**, Molmasse 563.2 g · mol<sup>-1</sup>, Raumgruppe P $\bar{1}$ , *a* = 9.753(7), *b* = 10.745(9), *c* = 13.742(9) Å, α = 73.38(6), β = 70.26(5), γ = 76.80(6)°, *V* = 1284.9 Å<sup>3</sup>, *Z* = 2, ρ = 1.46 g/cm, Meßtemperatur 140 K, Meßmethode 2θ/θ-scan, Meßbereich 4–54°/2θ, Meßgeschwindigkeit 4–29°/min (intensitätsabhängig), gemessene Reflexe 5647, unabhängige Reflexe 4751, Strukturlösung durch Patterson-Synthese (SHELXTL-plus), Variable 334, *R*<sub>1</sub> 0.0416, *R*<sub>2</sub> 0.0463. Atomkoordinaten siehe Tab. 5.

3,3,3-Tricarbonyl-4-isopropyl-1,2-diphenyl-3-(trifluoroacetoxy)-1-aza-3-ferra-2-cyclobuten-4-carbonsäure-ethylester (7a): Zu 224 mg (0.50 mmol) **4a** in 4 ml trockenem Benzol gibt man in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß 10 Tropfen Trifluoressigsäure. Nach 2 h bei 20°C ist **4a** fast vollständig verbraucht. Die

Tab. 5. Koordinaten der Atome und äquivalente  $U$ -Werte von **6a**

	x	y	z	$U_{eq}$
Fe(1)	0.20134(4)	0.16379(3)	0.20258(3)	0.0162(2)
C(1)	0.3683(3)	0.0815(2)	0.2404(2)	0.020(1)
C(2)	0.2869(3)	0.1227(2)	0.0733(2)	0.019(1)
C(3)	0.1040(3)	0.0265(2)	0.2811(2)	0.023(1)
C(4)	0.0233(3)	0.2624(2)	0.1671(2)	0.019(1)
C(5)	0.1406(3)	0.3472(2)	0.2341(2)	0.017(1)
C(6)	0.2743(3)	0.3608(2)	0.1507(2)	0.018(1)
C(7)	0.1196(3)	0.2636(2)	0.3378(2)	0.019(1)
C(8)	0.2175(3)	0.2447(2)	0.4056(2)	0.022(1)
C(9)	0.2433(3)	0.1213(3)	0.4714(2)	0.026(1)
C(10)	0.3312(3)	0.1028(3)	0.5371(2)	0.033(1)
C(11)	0.3905(3)	0.2068(3)	0.5392(2)	0.038(2)
C(12)	0.3593(3)	0.3308(3)	0.4783(2)	0.037(2)
C(13)	0.2727(3)	0.3502(3)	0.4113(2)	0.029(1)
C(14)	-0.1016(3)	0.4837(2)	0.2073(2)	0.020(1)
C(15)	-0.2464(3)	0.4757(3)	0.2200(2)	0.026(1)
C(16)	-0.3504(3)	0.5883(3)	0.2281(2)	0.032(1)
C(17)	-0.3094(3)	0.7040(3)	0.2247(2)	0.034(2)
C(18)	-0.1656(3)	0.7097(3)	0.2151(2)	0.036(2)
C(19)	-0.0595(3)	0.5983(2)	0.2060(2)	0.028(1)
C(20)	0.2709(3)	0.4402(2)	0.0407(2)	0.027(1)
C(21)	0.4216(3)	0.3585(2)	0.1672(2)	0.024(1)
C(22)	-0.0980(3)	0.3185(3)	0.4741(2)	0.027(1)
C(23)	-0.2556(3)	0.2914(3)	0.5184(2)	0.036(2)
C(24)	-0.0593(3)	0.1364(2)	0.0839(2)	0.025(1)
C(25)	-0.2043(3)	0.0858(3)	0.1284(3)	0.035(2)
N(1)	0.0097(2)	0.3706(2)	0.1981(2)	0.0178(8)
O(1)	0.4702(2)	0.0252(2)	0.2630(2)	0.0282(9)
O(2)	0.3411(2)	0.0973(2)	-0.0064(1)	0.0308(9)
O(3)	0.0364(2)	-0.0541(2)	0.3335(2)	0.0356(10)
O(4)	-0.0240(2)	0.2409(2)	0.3950(1)	0.0230(7)
O(5)	-0.0757(2)	0.2519(2)	0.1266(1)	0.0252(7)
F(1)	-0.1615(2)	0.1617(2)	-0.1340(1)	0.0345(7)
F(2)	-0.3523(2)	0.1687(1)	-0.1966(1)	0.0345(7)
F(3)	-0.2492(2)	0.3519(2)	-0.2339(2)	0.049(1)
F(4)	-0.3863(2)	0.2738(2)	-0.0669(2)	0.054(1)
B(1)	-0.2871(4)	0.2380(3)	-0.1572(3)	0.027(2)

Lösung hat sich von dunkelrot nach hellgelb verfärbt. Man dampft ein (20°C/15 Torr) und chromatographiert an Kieselgel. Eluieren mit Petrolether/Ether (4:1) liefert eine gelbe Fraktion ( $R_f = 0.2$  in Petrolether/Ether [10:1] von 230 mg (82%) **7a**. Umkristallisieren aus Ether/Petrolether bei  $-78^\circ\text{C}$  ergibt gelbe Kristalle, Schmp.  $92^\circ\text{C}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$  1:1):  $\delta = 7.57, 7.22-7.13, 6.91-6.80$  (2 : 2 : 6; „s“ breit, m, m; 2  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 4.17 und 4.01 (je 1 H, dq,  $^2J = -10.8$  Hz,  $^3J = 7.1$ ,  $\text{OCH}_2$ ), 2.44 (1 H, sept,  $^3J = 7.0$  und 6.7 Hz,  $\text{CHMe}_2$ ), 1.34 und 0.59 [je 3 H, je d,  $^3J = 7.0$  und 6.7 Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 1.09 (3 H, t,  $^3J = 7.1$  Hz,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{OEt}$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 241.05$  ( $\text{Fe}=\text{C}$ ), 208.03, 201.41, 201.07 [ $\text{Fe}(\text{CO})_3$ ]; 176.09 ( $\text{CO}_2\text{Et}$ ), 162.99 [q,  $^2J_{\text{CF}} = 37$  Hz,  $\text{C}=\text{O}(\text{CF}_3)$ ], 142.58 (C-1,  $\text{NC}_6\text{H}_5$ ), 138.35 (C-1,  $\text{CC}_6\text{H}_5$ ); 131.09, 129.70, 129.31, 128.71, 127.38, 126.07 (1 : 1 : 2 : 2 : 2 : 2, C-2 bis C-6,  $\text{NC}_6\text{H}_5$  und  $\text{CC}_6\text{H}_5$ ); 115.28 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 290$  Hz,  $\text{CF}_3$ ), 67.13 (C-4), 60.66 ( $\text{OCH}_2$ ), 30.84 ( $\text{CH}$ ,  $\text{CHMe}_2$ ), 22.32 und 19.53 [je  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 14.25 ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{OEt}$ ). — IR (Hexan),  $\text{cm}^{-1}$  (%):  $\tilde{\nu} = 2094.7$  (100), 2050.3 (70), 2011.8 (70) [ $\text{v}(\text{C}\equiv\text{O})$ ], 1734.0 (20), 1699.3 (30) [ $\text{v}(\text{C}=\text{O})$ ]. — MS (70 eV):  $m/z$  (%), 477 (10) [ $\text{M}^+ - 3 \text{CO}$ ], 462 (20) [477 -  $\text{CH}_3$ ], 294 (20) [462 -  $\text{FeOCOCF}_3$ ], 267 (20), 248 (20), 169 (40), 149 (100), 97 (50) [ $\text{COCF}_3$ ], 83 (50), 69 (70) [ $\text{CF}_3$ ], 56 (70) [ $\text{Fe}$ ].

$\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{F}_3\text{FeNO}_7$  (561.3) Ber. C 53.50 H 3.95 N 2.49  
Gef. C 53.44 H 4.18 N 2.55

3,3,3-Tricarbonyl-4-(1-methylpropyl)-1,2-diphenyl-3-(trifluoroacetoxy)-1-aza-3-ferra-2-cyclobuten-4-carbonsäure-ethylester (**7b** und **7b'**): In einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß werden 231 mg (0.50 mmol) eines 3:2-(Z/E)-Gemisches von **4b** in 4 ml trockenem Benzol mit 10 Tropfen Trifluoressigsäure versetzt. Nach 2 h bei  $20^\circ\text{C}$  hat sich die Lösung von dunkelrot nach hellgelb verfärbt.

Man dampft ein ( $20^\circ\text{C}/15$  Torr) und chromatographiert an Kieselgel. Eluieren mit Petrolether/Ether (4:1) liefert eine gelbe Fraktion ( $R_f = 0.2$  in Petrolether/Ether 10:1) von 230 mg (80%) eines 3:2-Diastereomergemisches von **7b** und **7b'**. Umkristallisieren aus Ether/Petrolether bei  $-78^\circ\text{C}$  ergibt hellgelbe Kristalle, Schmp.  $83^\circ\text{C}$ .

**7b**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ):  $\delta = 7.56, 7.52-7.43, 7.32$  (2:6:2, je m, 2  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 4.41 und 4.29 (je 1 H, dq,  $^2J = -10.9$  Hz,  $^3J = 7.1$ ,  $\text{OCH}_2$ ), 2.02 (1 H, m,  $\text{CHEt}$ ), 1.76 [2H, m,  $\text{CHCH}_2\text{Me}$  diastereotop], 1.39 (3H, t,  $^3J = 7.1$  Hz,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{OEt}$ ), 0.83 [3H, t,  $^3J = 7.3$  Hz,  $\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ ], 0.62 (3H, d,  $^3J = 6.6$  Hz,  $\text{CHCH}_3$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 241.13$  ( $\text{Fe}=\text{C}$ ); 208.07, 201.38, 201.10 [ $\text{Fe}(\text{CO})_3$ ]; 176.11 ( $\text{CO}_2\text{Et}$ ), 162.96 [q,  $^2J_{\text{CF}} = 37$  Hz,  $\text{C}=\text{O}(\text{CF}_3)$ ], 142.49 (C-1,  $\text{NC}_6\text{H}_5$ ), 138.44 (C-1,  $\text{CC}_6\text{H}_5$ ); 131.05, 129.69, 129.34, 128.74, 127.50, 126.01 (1 : 1 : 2 : 2 : 2 : 2, C-2 bis C-6,  $\text{NC}_6\text{H}_5$  und  $\text{CC}_6\text{H}_5$ ); 115.83 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 290$  Hz,  $\text{CF}_3$ ), 68.67 (C-4), 60.69 ( $\text{OCH}_2$ ), 36.80 ( $\text{CH}$ ,  $\text{CHEt}$ ), 28.52 ( $\text{CHCH}_2\text{Me}$ ), 15.32 ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}-\text{CH}_3$ ), 14.32 ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{OEt}$ ), 12.47 ( $\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ ). — IR (Hexan, Isomergemisch **7b**:**7b'** = 4:1),  $\text{cm}^{-1}$  (%):  $\tilde{\nu} = 2094.7$  (100), 2050.3 (70), 2011.8 (70) [ $\text{v}(\text{C}\equiv\text{O})$ ], 1699.3 (40) [ $\text{v}(\text{C}=\text{O})$ ]. — MS (70 eV, Isomergemisch **7b**:**7b'** = 4:1):  $m/z$  (%), 547 (10) [ $\text{M}^+ - \text{CO}$ ], 491 (20) [ $\text{M} - 3 \text{CO}$ ], 463 (20) [491 -  $\text{C}_2\text{H}_4$ ], 462 (20) [ $\text{M} - \text{Et}$ ], 294 (40), 180 (60) [ $\text{PhCNPh}$ ], 105 (70), 77 (100), 69 (100) [ $\text{CF}_3$ ], 56 (100) [ $\text{Fe}$ ].

**7b'**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ):  $\delta = 7.56, 7.52-7.43, 7.36-7.27$  (2 : 6 : 2, je m, 2  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 4.41 und 4.29 (je 1 H, dq,  $^2J = -10.9$  Hz,  $^3J = 7.1$ ,  $\text{OCH}_2$ ), 2.02 (1 H, m,  $\text{CHEt}$ ), 1.76 (2H, m,  $\text{CHCH}_2\text{Me}$  diastereotop), 1.39 (3H, t,  $^3J = 7.1$  Hz,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{OEt}$ ), 12.7 (3H, d,  $^3J = 6.6$  Hz,  $\text{CH}-\text{CH}_3$ ), 0.45 (3H, t,  $^3J = 7.3$  Hz,  $\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 241.13$  ( $\text{Fe}=\text{C}$ ); 208.17, 201.38, 201.15 [ $\text{Fe}(\text{CO})_3$ ]; 176.11 ( $\text{CO}_2\text{Et}$ ), 162.96 [q,  $^2J_{\text{CF}} = 37$  Hz,  $\text{C}=\text{O}(\text{CF}_3)$ ], 142.36 (C-1,  $\text{NC}_6\text{H}_5$ ), 138.35 (C-1,  $\text{CC}_6\text{H}_5$ ); 131.05, 129.69, 129.24, 128.74, 127.41, 126.07 (1 : 1 : 2 : 2 : 2 : 2, C-2 bis C-6,  $\text{NC}_6\text{H}_5$  und  $\text{CC}_6\text{H}_5$ ); 115.83 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 290$  Hz,  $\text{CF}_3$ ), 68.67 (C-4), 60.69 ( $\text{OCH}_2$ ), 37.92 ( $\text{CH}$ ,  $\text{CHEt}$ ), 22.17 ( $\text{CHCH}_2\text{Me}$ ), 17.91 ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}-\text{CH}_3$ ), 14.32 ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{OEt}$ ), 12.40 ( $\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ ). — IR und MS wie bei **7b**.

$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{F}_3\text{FeNO}_7$  (575.3) Ber. C 54.28 H 4.20 N 2.43  
Gef. C 54.23 H 3.96 N 2.42

#### CAS-Registry-Nummern

1: 35797-87-6 / **2a**: 14016-34-3 / **2b**: 76941-48-5 / **2c**: 30364-19-3 / **3a**: 133850-85-8 / (E)-**3b**: 133850-87-0 / (Z)-**3b**: 133907-15-0 / (E)-**3c**: 133850-89-2 / (Z)-**3c**: 133907-17-2 / **4a**: 133850-86-9 / (E)-**4b**: 133850-88-1 / (Z)-**4b**: 133907-16-1 / (E)-**4c**: 133850-90-5 / (Z)-**4c**: 133907-18-3 / **6a**: 133869-56-4 / **7a**: 133850-91-6 / **7b**: 133850-92-7

<sup>1)</sup> 51. Mitteilung: R. Aumann, H. Heinen, P. Hinterding, N. Sträter, B. Krebs, *Chem. Ber.* **124** (1991) 1229.

<sup>2)</sup> Übersichtsartikel: <sup>2a)</sup> K.-H. Dötz, *Angew. Chem.* **96** (1984) 573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 587. — <sup>2b)</sup> W. D. Wulff, *Adv. Met. Org. Chem.* **1** (1989) 209.

<sup>3)</sup> <sup>3a)</sup> B. Dorer, E. O. Fischer, *Chem. Ber.* **107** (1974) 2683. — <sup>3b)</sup> M. A. Sierra, L. Hegedus, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 2335; L. S. Hegedus, G. de Weck, S. D' Andrea, *ibid.* **110** (1988) 2122. — <sup>3c)</sup> W. D. Wulff, R. W. Kaesler, *Organometallics*, **4** (1985) 1461. —

<sup>3d)</sup> M. Brookhart, W. B. Studabaker, *Chem. Rev.* **87** (1987) 411. — <sup>3e)</sup> A. Wienand, H.-U. Reißig, *Tetrahedron Lett.* **29** (1988) 2315; M. Buchert, H.-U. Reißig, *ibid.* **29** (1988) 2319.

<sup>4)</sup> <sup>4a)</sup> McGuire, M. A. Hegedus, L. S. Hegedus, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 5538; L. S. Hegedus, L. M. Schultze, J. Toro, C. Yijun, *Tetrahedron* **41** (1985) 5833; L. S. Hegedus, R. Imwinkelried, M. Alarid-Sargent, D. Dvorak, Y. Satoh, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 1109, und dort angegebene Literatur. — <sup>4b)</sup> L. S. Hegedus, M. A. McGuire, L. M. Schultze, C. Yijun, O. P. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 2680. — <sup>4c)</sup> L. Knauss, E. O. Fischer, *Chem. Ber.* **103** (1970) 3744; *J. Organomet. Chem.* **31** (1971) C38. — <sup>4d)</sup> W. Weiss, J. Hoffmann in *Advances in Metal Carbene Chemistry* (U. Schubert, Ed.), S. 351–354, Kluwer Academic



- Publishers, Dordrecht 1989. — <sup>4c)</sup> K. Weiss, P. Kindl, *Angew. Chem.* **96** (1984) 616; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 629. — <sup>4d)</sup> H. Fischer, A. Schlageter, W. Bidell, A. Früh, *Organometallics* **10** (1991) 389.
- <sup>5)</sup> <sup>5a)</sup> R. Aumann, J. Uphoff, *Angew. Chem.* **99** (1987) 361; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 357. — <sup>5b)</sup> R. Aumann, H.-D. Melchers, *J. Organomet. Chem.* **355** (1988) 351, und dort angegebene Literatur. — <sup>5c)</sup> R. Aumann, B. Trentmann, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1977.
- <sup>6)</sup> H. Fischer, persönliche Mitteilung.
- <sup>7)</sup> M. Frey, T. A. Jenny, H. Stoeckli-Evans, *Organometallics* **9** (1990) 1806, und dort angegebene Literatur.
- <sup>8)</sup> M. L. H. Green, C. R. Hurley, *J. Organomet. Chem.* **10** (1967) 188; M. L. H. Green, L. C. Mitchard, M. G. Swanwick, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 794.
- <sup>9)</sup> Vgl. J. Klimes, E. Weiss, *Angew. Chem.* **94** (1982) 207; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 205, und dort angegebene Literatur.
- <sup>10)</sup> C. P. Casey, A. J. Shusterman, N. W. Vollendorf, K. J. Haller, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 2417; C. P. Casey, N. W. Vollendorf, K. J. Haller, *ibid.* **106** (1984) 3757.
- <sup>11)</sup> Vgl. C. Alvarez-Toledano, H. Rudler, J. C. Daran, Y. Jeannin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 574.
- <sup>12)</sup> A. J. Schultz, R. K. Brown, J. M. Williams, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 169.
- <sup>13)</sup> R. D. Adams, D. F. Clodosh, N. M. Golembeski, E. C. Weissman, *J. Organomet. Chem.* **172** (1979) 251; K. Aoki, Y. Yamamoto, *Inorg. Chem.* **15** (1976) 48.
- <sup>14)</sup> T. N. Sal'nikova, V. G. Andrianov, *Koord. Khim.* **3** (1977) 1607.
- <sup>15)</sup> K. Nakatsu, T. Mitsudo, H. Nakanishi, Y. Watanabe, Y. Takegami, *Chem. Lett.* **1977**, 1447.
- <sup>16)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55140, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[61/91]