

# Synthese, Kristallstruktur und Reaktionen neuartiger metallacyclischer Dioxo- und Aminooxocarben-Komplexe des Eisens

Walter Förtsch, Frank Hampel und Rainer Schobert\*

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,  
Henkestraße 42, D-91054 Erlangen

Eingegangen am 25. Oktober 1993

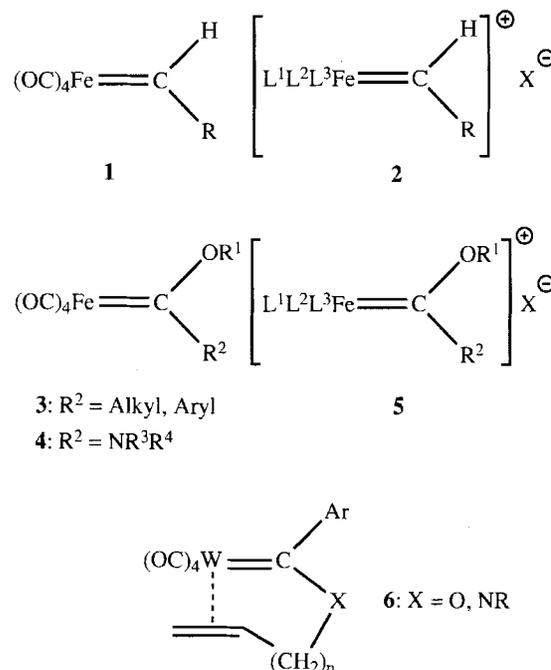
**Key Words:** Iron compounds / Carbene complexes / Metallacycles / 2*H*-Pyrans

## Synthesis, Crystal Structure, and Reactions of Novel Metallacyclic Dioxo- and Aminooxocarbene Complexes of Iron

The novel cationic iron carbene complexes **9** and **11** are readily prepared from the corresponding ferralactones **7** and lactams **10**, respectively. With nucleophiles the complexes **9** react chemoselectively either at the methyl group of the methoxy residue or at the terminal allylic C atom. In contrast to similar tungsten complexes **6**, compounds **9** show "car-

bene activity" only when olefin and carbene ligands are separated by two atoms. Novel tricarbonyl(2*H*-pyran)iron complexes **18** are obtained by a regioselective intramolecular carbene transfer in **9** once switched to the active form **17** by deprotonation using silyl enol ether **16** as a base.

Eisencarbenkomplexe sind – mechanistisch wie präparativ – interessant als potentielle Alkylidenüberträger in Metathese- und Cyclopropanierungsreaktionen. Seit den Pionierarbeiten von E. O. Fischer<sup>[1]</sup> wurden etliche unterschiedlich substituierte Vertreter dargestellt und in ihrem Reaktionsverhalten gründlich untersucht. Die Stammverbindung **1a** (R = H) der Tetracarbonyleisencarben-Komplexe ist bisher unbekannt, Salze wie **2** für R = Alkyl und R = Aryl sind dagegen stabil<sup>[2]</sup>. Ebenso existieren Synthesen für die Mono- und Diheteroligand-substituierten Neutralkomplexe **3** bzw. **4**<sup>[3]</sup> sowie entsprechender Salze wie **5**<sup>[4]</sup>. Während die salzartigen Komplexe **2** ausgeprägten Carbencharakter besitzen und sich hervorragend für Cycloadditionsreaktionen mit Olefinen und Acetylenen eignen<sup>[2]</sup>, erfordern die neutralen, Monohetero-substituierten Komplexe **3** deutlich schärfere Bedingungen für entsprechende Umsetzungen<sup>[5]</sup>. Salzartige Carbenkomplexe wie **5** sind sogar eher als – ambidente – metallstabilisierte Carboxonium-Verbindungen denn als Metallcarbenkomplexe aufzufassen<sup>[4b]</sup>; sie übertragen leicht „(R<sup>1</sup>)<sup>+</sup>“ auf Basen und Nucleophile. Wir waren nun interessiert an Struktur und Reaktivität ungesättigter metallacyclischer, Bisdonor-substituierter, kationischer Eisencarbenkomplexe. Casey<sup>[6]</sup> und Rudler<sup>[7]</sup> fanden, daß metallacyclische Wolframcarbenkomplexe vom Typ **6** dann stabil und isolierbar sind, wenn der Abstand zwischen Carbenkohlenstoff und Olefinterminus zwei Ringglieder beträgt (*n* = 1), da in diesem Fall Carben- und Olefinfunktion orthogonal zueinander stehen. Für *n* = 2 sind die Komplexe **6** dagegen wegen Parallelität dieser Funktionen hochaktiv in intramolekularen Cyclopropanierungsreaktionen. Wir wollten für Vergleichszwecke nun Eisencarbenkomplexe darstellen, die, bei hoher Ausgangsstabilität durch zwei Donorsubstituenten am Carbenkohlenstoff, einen variablen, zwischen *n* = 1 und *n* = 2 „schaltba-

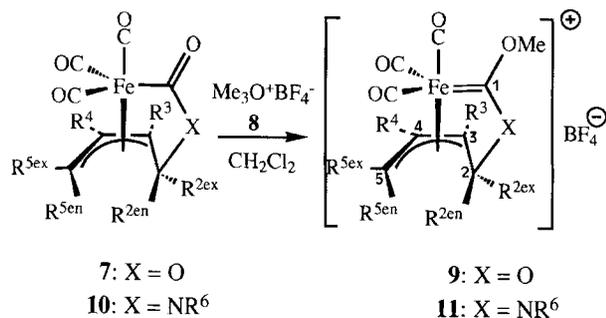


ren“ Spacer enthalten. Der Komplex sollte insgesamt kationisch sein, um solche Veränderungen am Spacer (d.h. an der Lage des Olefinterminus) durch Angriff von Nucleophilen erreichen zu können.

### 1. Synthese und Struktur

Wir fanden, daß sich die von Murdoch<sup>[8]</sup> und Heck<sup>[9]</sup> entdeckten und insbesondere von Aumann<sup>[10]</sup> und Ley<sup>[11]</sup> strukturell und in ihrer präparativen Brauchbarkeit untersuchten Ferralactone **7** mit Trimethyloxonium-tetrafluoroborat (**8**) in Dichlormethan nahezu quantitativ zu den salz-

Schema 1



artigen, metallacyclischen und Diheteroligand-substituierten Carbenkomplexen **9** alkylieren lassen. Analog erhält man aus den Ferralactamen **10**<sup>[10,11]</sup> in guten Ausbeuten die korrespondierenden Aminooxocarben-Komplexe **11** (Schema 1).

Diese neuartigen Komplexe weisen die gewünschten Strukturelemente auf; sie sind luftstabil und fallen häufig

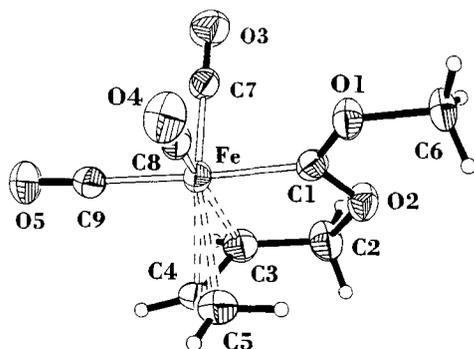


Abb. 1. Molekülstruktur des Kations von **9a** (ORTEP, thermische Schwingungsellipsoide 50%). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Fe–C1 1.921(4), Fe–C3 2.119(4), Fe–C4 2.081(4), Fe–C5 2.170(5), Fe–C7 1.813(4), Fe–C8 1.814(4), Fe–C9 1.853(5), C1–O1 1.2948(5), C1–O2 1.293(4), C2–O2 1.473(6), C2–C3 1.499(6), C3–C4 1.424(6), C4–C5 1.408(7); O1C1O2 114.4(3), C3C4C5 122.0(4), C1FeC3 80.3(2), C3FeC4 39.6(2), C1FeC9 177.0(2), FeC1O1 122.9(2)

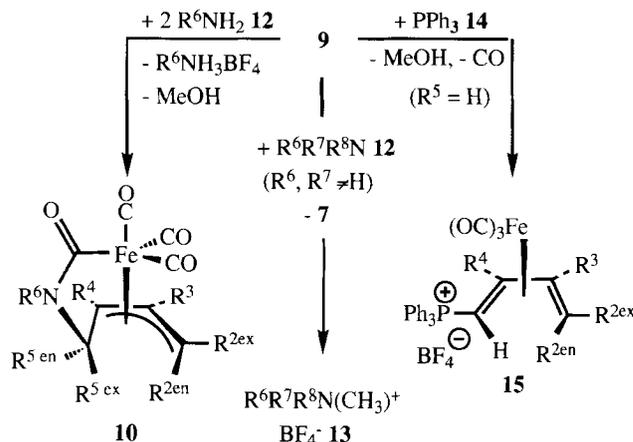
direkt in Form farbloser bis leicht gelblicher Kristalle aus der Reaktionslösung aus. Die Struktur der Stammverbindung **9a** ( $R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = H$ ) wurde kristallographisch bestimmt (Abb. 1). Danach sollten die CH<sub>3</sub>-Gruppe im Methoxyrest, aber auch das exponierte terminale Kohlenstoffatom des Allylliganden prinzipiell für den Angriff von Nucleophilen sterisch gut zugänglich sein. Anders als bei den erwähnten Wolframkomplexen stehen hier die Carben- und die terminale Olefinfunktion (C4–C5) orthogonal zueinander, was maßgeblich zur Stabilität beitragen dürfte. Denn trotz der zwei Donorliganden am Carben-Kohlenstoffatom ist die Fe–C1-Bindung nicht verlängert, sondern liegt mit 1.92 Å durchaus im Normalbereich<sup>[12]</sup>.

## 2. Reaktionen

Während die Carbenkomplexsalze **5** nur mit Ammoniak und primären Aminen reagieren<sup>[4b]</sup>, nicht aber mit sekundären<sup>[4a,4b]</sup>, setzen sich die neuen, metallacyclischen Carbenkomplexe **9** bereitwillig schon bei Raumtemperatur mit allen Klassen von Aminen **12** um. Primäre Amine greifen dabei ausschließlich am terminalen Kohlenstoffatom des

Allyliganden an, wobei quantitativ die korrespondierenden Ferralactame **10** gebildet werden. Dies läßt sich durch Einsatz entsprechend substituierter Vertreter wie **9b** ( $R^2 = R^4 = R^5 = H$ ,  $R^3 = CH_3$ ) zeigen. Die Umwandlung verläuft unter Inversion am terminalen Allylkohlenstoff sowie unter 1,2-Wanderung des Allylsystems (Schema 2), wie dies auch am Neutralkomplex **7** beobachtet worden ist<sup>[10b,11]</sup>. Sekundäre und tertiäre Amine dagegen greifen unter Bildung der entsprechenden Methylammoniumsalze **13** und der Ausgangsferralactone **7** an der CH<sub>3</sub>-Gruppe des Methoxyrestes an. Hier wirken die Carbenkomplexsalze **9** also als potente Alkylierungsmittel. Auch Grignard- oder lithiumorganische Reagenzien werden glatt – unter gleichzeitiger Rückbildung von **7** – methyliert. Triphenylphosphan (**14**) greift die Carbensalze **9** regioselektiv am terminalen Kohlenstoffatom des Allyliganden an, wobei sich in guter Ausbeute die neuartigen Phosphoniumsalze **15** bilden. Wie Aumann<sup>[10b]</sup> fand, reagieren die Ferralactone **7** mit **14** lediglich unter Substitution eines terminalen CO-Liganden am Eisen, wobei aber ein Phosphor-Ylid-Komplex als Primär-

Schema 2

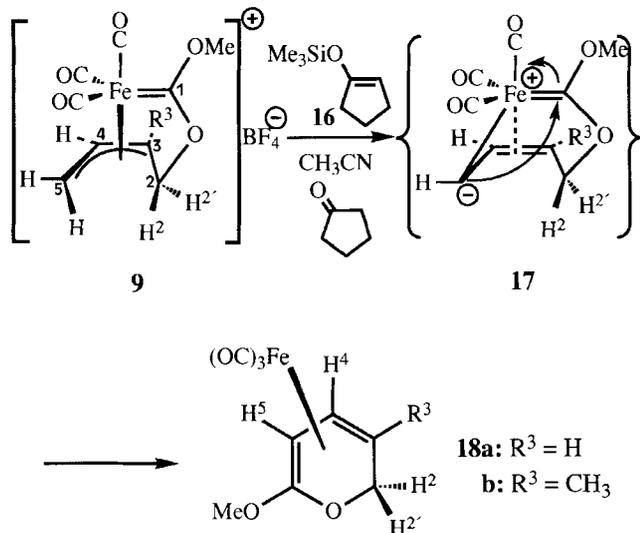


addukt erhalten und spektroskopisch charakterisiert worden ist. Ein Hinweis auf das Auftreten aktiver, mit den Casey/Rudler-Komplexen vergleichbarer Eisenspezies bei der Umsetzung von **9** mit **14** ist der in geringem Umfang gebildete und durch GC/MS-Analyse nachgewiesene  $\alpha$ -Iminopropionsäure-methylester, formal entstanden aus Methoxyhydroxycarben und dem Solvens Acetonitril. Wir untersuchen derzeit eingehender die Chemie von **15**, die über die korrespondierenden Phosphorylide und anschließende Wittig-Olefinierungen einen raschen Zugang zu Vinylallenen zu eröffnen verspricht.

Während also sowohl der Allylterminus wie auch die Methoxygruppe in **9** chemoselektiv mit verschiedenen Nucleophilen reagieren, konnte bisher keine typische „Carbenaktivität“ von **9** selbst festgestellt werden. Unter den üblichen Bedingungen treten weder mit elektronenreichen noch -armen Olefinen oder Acetylenen Cyclopropanierungs- oder Metathese-Reaktionen ein, was unsere Überlegungen bestätigt. Überraschenderweise greifen Silylenolether, wie etwa 1-(Trimethylsilyloxy)-1-cyclopenten (**16**), nicht unter C–C-Verknüpfung<sup>[13]</sup> am terminalen Kohlenstoffatom C-5 an,

sondern wirken als schwache Basen und abstrahieren formal Tetrafluoroborsäure. Der intermediär gebildete neutrale Eisencarbonkomplex **17** ( $n = 1!$ ) zeigt dann „Carbenaktivität“ und reagiert im Sinne einer hocheffektiven Templatesynthese unter cyclisierender intramolekularer Carbenübertragung auf C-5 zu den neuartigen Tricarbonyl[(3-6- $\eta$ )-6-methoxy-2*H*-pyran]eisen(0)-Komplexen **18**. Stärkere Basen als **16** werden, wie oben beschrieben, in aller Regel nur unter Rückbildung von **7** methyliert.

Schema 3



Im Vergleich zu Synthesen der analogen Tricarbonyl(2-pyron)eisen-Komplexe<sup>[5,14]</sup> sind die schonenden Reaktionsbedingungen (Raumtemperatur, 10 h) sowie die hohe Regioselektivität bemerkenswert. Die Flexibilität im Substituentenmuster der Ausgangskomplexe **9** sollte auf diese Weise in weitem Rahmen strukturabgewandelte 2*H*-Pyrane zugänglich machen. Durch Hydridabstraktion von 2-H in **18** könnten sich zudem präparativ interessante Komplexe mit Liganden von hybridem Pylidium-/Cyclohexadienyl-Charakter bilden. Dies und die Eignung billigerer Basen als **16** zur Erzeugung der 2*H*-Pyran-Komplexe **18** wird gegenwärtig von uns näher untersucht.

Somit zeigen die neuen Eisencarbonkomplexe **9** ein weites Reaktivitätsspektrum gegenüber Nucleophilen. Von der Wirkung als Methylierungsmittel mit eher Carboxoniumion-Charakter über die Reaktionen als kationische Komplexe mit elektrophilem Allylliganden bis zu intramolekularem Carbentransfer auf den Allylterminus bei geeignetem Abstand zwischen Carben- und Olefinfunktionen im Metallacyclus. Die so zugänglichen neuen Eisenkomplexe mit Phosphoniobutadienyl- und (6-Methoxy-2*H*-pyran)-Liganden (**15** bzw. **18**) lassen eine interessante Folgechemie erwarten. Die Reaktivität von **11** wurde bisher nicht untersucht.

## Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argon als Schutzgas durchgeführt. Die Lösemittel wurden vor Gebrauch nach den üblichen Verfahren getrocknet und

mit Schutzgas gesättigt. – Schmelzpunkte: unkorrigiert. – NMR: Jeol JNMX GX-400. – IR: Bruker IFS 48, Beckmann Acculab A1, A3. – MS: Varian MAT CH-4B (EFO-4B-Quelle), Varian MAT 311A (EI/FD-Quelle). – Elementaranalysen: Verbrennungsautomat Mikromat C-H-N der Fa. Heraeus.

*Tricarbonyl[(4-6- $\eta^3$ )-1-methoxy-2-oxa-5-hexen-4-yl-1-yliden]eisen(II)-tetrafluoroborat (9a)*: Eine Lösung von 2.38 g (10.00 mmol) **7a**<sup>[9,11]</sup> in 20 ml Dichlormethan wird unter Rühren bei Raumtemp. langsam mit 1.77 g (12.00 mmol) Trimethyloxoniumtetrafluoroborat (**8**) versetzt. Nach 12 h wird der gesamte Ansatz über eine G3-Fritte filtriert und der feste Rückstand mehrfach mit insgesamt 300 ml warmem Dichlormethan gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden auf  $-20^\circ\text{C}$  abgekühlt, worauf sich 3.26 g (96%) **9a** in blaßgelben Kristallen abscheiden. Schmp.  $121^\circ\text{C}$  (Zers.). – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3050\text{ cm}^{-1}$  (=CH), 2980 (CH), 2110, 2070, 2035 (CO), 1485 (CH), 1050 (BF). –  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 2.90$  [dd,  $^2J(5\text{-H}^{\text{en}}, 5\text{-H}^{\text{ex}}) = 1.5$ ,  $^3J(5\text{-H}^{\text{en}}, 4\text{-H}) = 13.4$  Hz, 1H, 5-H<sup>en</sup>], 4.05 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4.07 [dd,  $^3J(5\text{-H}^{\text{ex}}, 4\text{-H}) = 7.5$ ,  $^2J(5\text{-H}^{\text{ex}}, 5\text{-H}^{\text{en}}) = 1.5$  Hz, 1H, 5-H<sup>ex</sup>], 4.78 [dd,  $^2J(2\text{-H}^{\text{en}}, 2\text{-H}^{\text{ex}}) = 12.5$ ,  $^3J(2\text{-H}^{\text{en}}, 3\text{-H}) = 1.5$  Hz, 1H, 2-H<sup>en</sup>], 4.89 [dd,  $^2J(2\text{-H}^{\text{en}}, 2\text{-H}^{\text{ex}}) = 12.5$ ,  $^3J(2\text{-H}^{\text{ex}}, 3\text{-H}) = 6.0$  Hz, 1H, 2-H<sup>ex</sup>], 5.25 [ddd,  $^3J(3\text{-H}, 4\text{-H}) = 7.5$ ,  $^3J(2\text{-H}^{\text{ex}}, 3\text{-H}) = 6.0$ ,  $^3J(2\text{-H}^{\text{en}}, 3\text{-H}) = 1.5$  Hz, 1H, 3-H], 5.42 [ddd,  $^3J(3\text{-H}, 4\text{-H}) = 7.5$ ,  $^3J(5\text{-H}^{\text{ex}}, 4\text{-H}) = 7.5$ ,  $^3J(5\text{-H}^{\text{en}}, 4\text{-H}) = 13.4$  Hz, 1H, 4-H]. –  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 60.0$  (C-5), 63.4 (CH<sub>3</sub>O), 75.9 (C-3), 76.9 (C-2), 97.2 (C-4), 201.0 und 205.03 und 205.08 (C-1, C=O). – MS (70 eV), *m/z* (%): 252 (4) [Kation<sup>+</sup>], 224 (17) [Kation<sup>+</sup> – CO], 196 (19) [Kation<sup>+</sup> – 2 CO], 168 (29) [Kation<sup>+</sup> – 3 CO], 138 (15) [{168} – CH<sub>2</sub>O], 110 (63) [(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>)Fe<sup>+</sup>], 84 (36) [{138} – C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>], 56 (57) [{84} – C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>], 28 (100) [CO]. – C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>BF<sub>4</sub>FeO<sub>5</sub> (339.8): ber. C 31.81, H 2.67; gef. C 31.64, H 2.73.

*Tricarbonyl[(4-6- $\eta^3$ )-1-methoxy-4-methyl-2-oxa-5-hexen-4-yl-1-yliden]eisen(II)-tetrafluoroborat (9b)*: Analog zur Synthese von **9a** erhält man aus 2.51 g (10.00 mmol) **7b**<sup>[9,11]</sup> 3.04 g (86%) **9b**, blaßgelbe Kristalle, Schmp.  $93^\circ\text{C}$  (Zers.). – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3040\text{ cm}^{-1}$  (=CH), 2980 (CH), 2110, 2070, 2035 (CO), 1050 (BF). –  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 2.05$  (s, 3H, H<sub>3</sub>CC), 2.61 [dd,  $^2J(5\text{-H}^{\text{en}}, 5\text{-H}^{\text{ex}}) = 1.5$ ,  $^3J(5\text{-H}^{\text{en}}, 4\text{-H}) = 13.0$  Hz, 1H, 5-H<sup>en</sup>], 3.89 [dd,  $^3J(5\text{-H}^{\text{ex}}, 4\text{-H}) = 8.0$ ,  $^2J(5\text{-H}^{\text{en}}, 5\text{-H}^{\text{ex}}) = 1.5$  Hz, 1H, 5-H<sup>ex</sup>], 4.06 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4.77 und 4.88 [jeweils d,  $^2J(2\text{-H}^{\text{en}}, 2\text{-H}^{\text{ex}}) = 12.8$  Hz, 2H, 2-H<sup>en</sup> und 2-H<sup>ex</sup>], 5.44 [dd,  $^3J(5\text{-H}^{\text{ex}}, 4\text{-H}) = 8.0$ ,  $^3J(5\text{-H}^{\text{en}}, 4\text{-H}) = 13.0$  Hz, 1H, 4-H]. –  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 24.0$  (CH<sub>3</sub>C), 53.5 (C-5), 61.8 (CH<sub>3</sub>O), 78.1 (C-2), 93.6 (C-3), 95.8 (C-4), 202.0 und 203.40 und 203.43 (C-1, C=O). – MS (70 eV), *m/z* (%): 266 (7) [Kation<sup>+</sup>], 238 (33) [Kation<sup>+</sup> – CO], 210 (15) [Kation<sup>+</sup> – 2 CO], 182 (52) [Kation<sup>+</sup> – 3 CO], 152 (48) [{182} – CH<sub>2</sub>O], 124 (100) [(C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>)Fe<sup>+</sup>], 95 (28) [{124} – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>], 56 (88) [Fe<sup>+</sup>], 28 (84) [CO]. – C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>BF<sub>4</sub>FeO<sub>5</sub> (353.85): ber. C 33.94, H 3.13; gef. C 33.89, H 3.14.

*[(4-6- $\eta^3$ )-2-Benzyl-1-methoxy-2-aza-5-hexen-4-yl-1-yliden]tricarbonyleisen(II)-tetrafluoroborat (11a)*: Eine Mischung von 3.27 g (10.00 mmol) **10a** ( $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{H}$ ,  $\text{R}^6 = \text{Benzyl}$ )<sup>[10,11]</sup>, 2.22 g (15.00 mmol) **8** und 20 ml Dichlormethan wird 12 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum wird der Rückstand über ca. 30 g Kieselgel 60 chromatographiert. Mit Diethylether wird zunächst unumgesetztes Ferralactam **10a** eluiert, sodann das Produkt mit Acetonitril/Dichlormethan (1:1, v/v). Ausb. 3.00 g (70%) **11a**, hellbraune, nadelartige Kristalle vom Schmp.  $117^\circ\text{C}$  (Zers.). – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3030\text{ cm}^{-1}$  (=CH), 2090, 2045, 2020 (CO), 1560, 1455, 1275, 1255, 1085 bis 1040 (BF). –  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 2.88$  [dd,  $^3J(5\text{-H}^{\text{en}}, 4\text{-H}) = 13.7$ ,  $^2J(5\text{-H}^{\text{en}}, 5\text{-H}^{\text{ex}}) = 1.2$  Hz, 1H, 5-H<sup>en</sup>],

3.61 [dd,  $^2J(2\text{-H}^{\text{en}}, 2\text{-H}^{\text{ex}}) = 14.6$ ,  $^3J(2\text{-H}^{\text{en}}, 3\text{-H}) = 1.2$  Hz, 1 H, 2-H<sup>en</sup>], 3.87 [dd,  $^2J(2\text{-H}^{\text{en}}, 2\text{-H}^{\text{ex}}) = 14.6$ ,  $^3J(3\text{-H}, 2\text{-H}^{\text{ex}}) = 7.3$  Hz, 1 H, 2-H<sup>ex</sup>], 4.10 [dd,  $^3J(5\text{-H}^{\text{ex}}, 4\text{-H}) = 8.2$ ,  $^2J(5\text{-H}^{\text{en}}, 5\text{-H}^{\text{ex}}) = 1.2$  Hz, 1 H, 5-H<sup>ex</sup>], 4.40 [d,  $^2J(6\text{-H}, 6\text{-H}') = 14.6$  Hz, 1 H, 6-H], 4.49 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 4.51 [d,  $^2J(6\text{-H}, 6\text{-H}') = 14.6$  Hz, 1 H, 6-H'], 4.95 [dd,  $^3J(3\text{-H}, 4\text{-H}) = 7.6$ ,  $^3J(3\text{-H}, 2\text{-H}^{\text{ex}}) = 7.3$  Hz, 1 H, 3-H], 5.36 [ddd,  $^3J(5\text{-H}^{\text{en}}, 4\text{-H}) = 13.7$ ,  $^3J(5\text{-H}^{\text{ex}}, 4\text{-H}) = 8.2$ ,  $^3J(3\text{-H}, 4\text{-H}) = 7.6$  Hz, 1 H, 4-H], 7.16 (mc, 2 H, Ar-H), 7.36 (mc, 3 H, Ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 52.4, 52.7, 64.7, 66.0, 70.0, 98.2, 129.4, 130.1, 135.3, 202.6, 206.5, 207.5, 224.3. – MS (70 eV), *m/z* (%): 342 (3) [Kation<sup>+</sup>], 313 (5) [Kation<sup>+</sup> – OCH<sub>2</sub>], 287 (15) [Kation<sup>+</sup> – 2 CO], 259 (11) [Kation<sup>+</sup> – 3 CO], 196 (16) [{287} – CH<sub>2</sub>Ph], 168 (17) [259] – CH<sub>2</sub>Ph], 106 (45) [PhCH<sub>2</sub>N<sup>+</sup>], 91 (100) [PhCH<sub>2</sub><sup>+</sup>], 84 (41) [Fe(CO)<sup>+</sup>], 56 (73) [Fe<sup>+</sup>], 28 (57) [CO]. – C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>BF<sub>4</sub>FeNO<sub>4</sub> (429.0): ber. C 44.80, H 3.75, N 3.26; gef. C 44.94, H 3.83, N 3.15.

*Tricarbonyl[4-6-η<sup>3</sup>]-2-isobutyl-1-methoxy-5-methyl-2-aza-5-hexen-4-yl-1-yliden]eisen(II)-tetrafluoroborat (11b)*: Analog zur Synthese von **11a** erhält man aus 3.07 g (10.00 mmol) **10b** (R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = R<sup>5</sup> = H, R<sup>4</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>6</sup> = *i*Bu)<sup>[11]</sup> 2.41 g (59%) **11b**, hellgelbe, nadelförmige Kristalle vom Schmp. 129°C (Zers.). – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2880$  cm<sup>-1</sup> (CH), 2835, 2090, 2030, 2015 (CO), 1560, 1285, 1250, 1085 bis 1040 (BF). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 0.77 [d,  $^3J(7\text{-H}, \text{Me}) = 6.7$  Hz, 3 H, 7-CH<sub>3</sub>], 0.79 [d,  $^3J(7\text{-H}, \text{Me}) = 6.7$  Hz, 3 H, 7-CH<sub>3</sub>], 1.87 [ddh,  $^3J(7\text{-H}, \text{Me}) = 6.7$ ,  $^3J(6\text{-H}, 7\text{-H}) = 7.0$ ,  $^3J(6\text{-H}', 7\text{-H}) = 8.3$  Hz, 1 H, 7-H], 2.15 [s, 3 H, CH<sub>3</sub>], 2.89 [d,  $^2J(5\text{-H}^{\text{en}}, 5\text{-H}^{\text{ex}}) = 2.1$  Hz, 1 H, 5-H<sup>en</sup>], 3.07 [dd,  $^2J(6\text{-H}, 6\text{-H}') = 13.4$ ,  $^3J(6\text{-H}, 7\text{-H}) = 7.0$  Hz, 1 H, 6-H], 3.16 [dd,  $^2J(6\text{-H}, 6\text{-H}') = 13.4$ ,  $^3J(6\text{-H}', 7\text{-H}) = 8.3$  Hz, 1 H, 6-H'], 3.60 [d,  $^2J(5\text{-H}^{\text{en}}, 5\text{-H}^{\text{ex}}) = 2.1$  Hz, 1 H, 5-H<sup>ex</sup>], 3.93 [dd,  $^2J(2\text{-H}^{\text{en}}, 2\text{-H}^{\text{ex}}) = 13.1$ ,  $^3J(2\text{-H}^{\text{en}}, 3\text{-H}) = 1.2$  Hz, 1 H, 2-H<sup>en</sup>], 3.94 [dd,  $^2J(2\text{-H}^{\text{en}}, 2\text{-H}^{\text{ex}}) = 13.1$ ,  $^3J(3\text{-H}, 2\text{-H}^{\text{ex}}) = 7.6$  Hz, 1 H, 2-H<sup>ex</sup>], 4.39 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 4.81 [dd,  $^3J(3\text{-H}, 2\text{-H}^{\text{ex}}) = 7.6$ ,  $^3J(2\text{-H}^{\text{en}}, 3\text{-H}) = 1.2$  Hz, 1 H, 3-H]. – <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 20.1, 20.2, 26.9, 27.3, 54.15, 56.4, 63.3, 65.5, 70.4, 118.7, 203.8, 206.6, 207.1, 224.2. – MS (70 eV), *m/z* (%): 322 (21) [Kation<sup>+</sup>], 294 (55) [Kation<sup>+</sup> – CO], 266 (54) [Kation<sup>+</sup> – 2 CO], 238 (72) [Kation<sup>+</sup> – 3 CO], 84 (31) [Fe(CO)<sup>+</sup>], 56 (35) [Fe<sup>+</sup>], 28 (100) [CO]. – C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>BF<sub>4</sub>FeNO<sub>4</sub> (409.0): ber. C 41.11, H 4.93, N 3.41; gef. C 41.03, H 5.09, N 3.34.

*[(4-6-η<sup>3</sup>)-2-Benzyl-5-methyl-1-oxo-2-aza-5-hexen-1,4-diy]-tricarbonyleisen(II) (10c) durch Aminolyse von 9b*: Eine Lösung von 0.35 g (1.00 mmol) **9b** wird unter Rühren bei Raumtemp. auf einmal mit 0.22 g (2.00 mmol) Benzylamin versetzt und anschließend noch 30 min gerührt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum extrahiert man aus dem Rückstand das gebildete Ferralactam **10c** mit Toluol. Nach chromatographischer Reinigung erhält man 0.28 g (83%) **10c** vom Schmp. 62°C. Aus dem in Toluol unlöslichen Anteil des Rohprodukts erhält man nach Umkristallisieren aus Acetonitril/Ether (1:1, v/v) oder durch Chromatographie an Kieselgel 60 mit dem gleichen Solvensgemisch 0.18 g (91%) Benzylammonium-tetrafluoroborat C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>BF<sub>4</sub>N. – **10c**: IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3035$  cm<sup>-1</sup>, 2920, 2875, 2075, 2005, 1980, 1580, 1550, 1485, 1435, 1415, 1255, 1215, 1195, 705, 675. – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.00 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.72 [d,  $^2J(5\text{-H}^{\text{en}}, 5\text{-H}^{\text{ex}}) = 1.2$  Hz, 1 H, 5-H<sup>en</sup>], 3.11 [dd,  $^3J(2\text{-H}^{\text{en}}, 3\text{-H}) = 1$ ,  $^2J(2\text{-H}^{\text{en}}, 2\text{-H}^{\text{ex}}) = 12.2$  Hz, 1 H, 2-H<sup>en</sup>], 3.30 [dd,  $^2J(2\text{-H}^{\text{en}}, 2\text{-H}^{\text{ex}}) = 12.2$ ,  $^3J(2\text{-H}^{\text{ex}}, 3\text{-H}) = 7$  Hz, 1 H, 2-H<sup>ex</sup>], 3.58 [d,  $^2J(5\text{-H}^{\text{en}}, 5\text{-H}^{\text{ex}}) = 1.2$  Hz, 1 H, 5-H<sup>ex</sup>], 4.16 [d,  $^2J(6\text{-H}, 6\text{-H}') = 14.3$  Hz, 1 H, 6-H], 4.19 [d,  $^2J(6\text{-H}, 6\text{-H}') = 14.3$  Hz, 1 H, 6-H], 4.24 [dd,  $^3J(3\text{-H}, 2\text{-H}^{\text{ex}}) = 7$ ,  $^3J(2\text{-H}^{\text{en}}, 3\text{-H}) = 1$  Hz, 1 H, 3-H], 7.12 (mc, 2 H, Ar-H), 7.25 (mc, 3 H, Ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 28.6 (C–CH<sub>3</sub>), 47.0 und 47.4 (C-2, C-6), 59.4 (C-5), 68.7 (C-3), 110.8 (C-4), 127.0, 128.0, 128.4 (Ar-C, *o*, *m*, *p*), 137.5 (Ar-C, *i*), 201.3, 203.7, 207.5

und 210.5 (CO). – C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>FeNO<sub>4</sub> (341.15): ber. C 56.33, H 4.43, N 4.10; gef. C 56.40, H 4.39, N 4.04.

*Tricarbonyl[η<sup>4</sup>-1-(triphenylphosphonio)-1,3-butadienyl]eisen(0)-tetrafluoroborat (15a)*: Eine Lösung von 0.34 g (1.00 mmol) **9a** in ca. 10 ml Acetonitril wird langsam mit 0.26 g (1.00 mmol) Triphenylphosphan (**14**) versetzt und die so entstandene Mischung weitere 2 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum wird der Rückstand in wenig Dichlormethan gelöst, die Lösung auf eine kleine Säule aufgetragen und chromatographiert (10 g Kieselgel 60; Dichlormethan/Acetonitril 2:1, v/v). Die gelbe Fraktion (R<sub>f</sub> = 0.15) wird eingengt und liefert 0.54 g (95%) **15a** als gelbes Pulver vom Schmp. 90°C (Zers.). – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3090$  cm<sup>-1</sup>, 3050 (=CH), 2060, 2000, 1970 (C=O), 1480, 1430 (CH), 1050 (BF), 740, 710, 680, 620 (=CH). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 1.24 [dd,  $^2J(5\text{-H}, \text{P}) = 8.3$ ,  $^3J(5\text{-H}, 4\text{-H}) = 6.4$  Hz, 1 H, 5-H], 1.47 [dd,  $^2J(2\text{-H}^{\text{en}}, 2\text{-H}^{\text{ex}}) = 1.5$ ,  $^3J(2\text{-H}^{\text{en}}, 3\text{-H}) = 6.7$  Hz, 1 H, 2-H<sup>en</sup>], 2.35 (mc, 1 H, 2-H<sup>ex</sup>), 5.80 (mc, 1 H, 4-H), 5.97 (mc, 1 H, 3-H), 7.60–7.80 (m, 15 H, Ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 32.8 [d,  $^1J(\text{C}-5, \text{P}) = 79$  Hz, C-5], 44.7 (C-2), 86.3 (C-3), 88.4 [d,  $^2J(\text{C}-4, \text{P}) = 14$  Hz, C-4], 119.6 [d,  $^1J(\text{P}, \text{C}-i) = 88$  Hz, C-*i*], 130.3 [d,  $^2J(\text{P}, \text{C}-o) = 13$  Hz, C-*o*], 133.75 [d,  $^3J(\text{P}, \text{C}-m) = 9$  Hz, C-*m*], 135.2 [d,  $^4J(\text{P}, \text{C}-p) = 5$  Hz, C-*p*], 207.2 (C=O). – <sup>31</sup>P-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 26.9. – MS (70 eV), *m/z*: 455 [Kation<sup>+</sup>]. – C<sub>25</sub>H<sub>20</sub>BF<sub>4</sub>FeO<sub>3</sub>P (542.1): ber. C 55.39, H 3.72; gef. C 55.46, H 3.70.

*Tricarbonyl[(3-6-η)-6-methoxy-2H-pyran]eisen(0) (18a)*: Eine Lösung von 1.00 g (2.94 mmol) **9a** und 1.26 g (2.95 mmol) 1-(Trimethylsilyloxy)-1-cyclopenten (**16**) in ca. 20 ml Acetonitril wird 10 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum wird der Rückstand mehrfach mit Petrolether ausgezogen. Die vereinigten Extrakte werden eingengt und an Kieselgel 60 chromatographiert. Als erste Fraktion eluiert man (Ether/Petrolether 1:10, v/v) 640 mg (2.58 mmol; 87%) **18a** als gelbes Öl vom Sdp. 60°C/0.4 Torr. – IR (KBr, Film):  $\tilde{\nu} = 3080$  cm<sup>-1</sup> m, 2990 m, 2960 m, 2040 vs, 1985 vs, 1955 vs, 1470 s, 1425 s, 1380 m, 1245 s, 1225 s, 1165 s, 1070 s, 1020 s, 775 s. – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.17 [ddt,  $^3J(2\text{-H}, 3\text{-H}) = ^3J(2\text{-H}', 3\text{-H}) = 2.1$ ,  $^3J(4\text{-H}, 3\text{-H}) = 6.1$ ,  $^4J(5\text{-H}, 3\text{-H}) = 1.5$  Hz, 1 H, 3-H], 3.56 [dd,  $^2J(2\text{-H}, 2\text{-H}') = 11.3$ ,  $^3J(2\text{-H}, 3\text{-H}) = 2.1$  Hz, 1 H, 2-H], 3.60 [dd,  $^2J(2\text{-H}', 2\text{-H}) = 11.3$ ,  $^3J(2\text{-H}', 3\text{-H}) = 2.1$  Hz, 1 H, 2-H'], 3.67 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 4.63 [dd,  $^3J(4\text{-H}, 5\text{-H}) = 4.0$ ,  $^4J(5\text{-H}, 3\text{-H}) = 1.5$  Hz, 1 H, 5-H], 5.20 [dd,  $^3J(4\text{-H}, 5\text{-H}) = 4.0$ ,  $^3J(3\text{-H}, 4\text{-H}) = 6.1$  Hz, 1 H, 4-H]. – <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 55.4 (C-5), 58.1 (C–O), 60.5 (C-3), 65.9 (C-2), 77.3 (C-4), 140.4 (C-6), 211.8 (OC–Fe). – MS (70 eV), *m/z* (%): 252 (4) [M<sup>+</sup>], 224 (20) [M<sup>+</sup> – CO], 196 (11) [M<sup>+</sup> – 2 CO], 168 (35) [M<sup>+</sup> – 3 CO], 138 (20) [{168} – CH<sub>2</sub>O], 110 (100) [Fe(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>)<sup>+</sup>], 56 (63) [Fe<sup>+</sup>], 56 (63) [Fe<sup>+</sup>], 28 (23) [CO]. – C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>FeO<sub>5</sub> (251.9): ber. C 42.92, H 3.20; gef. C 43.04, H 3.22.

*Tricarbonyl[(3-6-η)-6-methoxy-3-methyl-2H-pyran]eisen(0) (18b)*: Analog zu **18a** erhält man aus 1.00 g (2.82 mmol) **9b** und 1.20 g (2.83 mmol) **16** 682 mg (2.57 mmol; 91%) **18b** als gelbes Öl vom Sdp. 68°C/0.4 Torr. – IR (KBr, Film):  $\tilde{\nu} = 3085$  cm<sup>-1</sup> m, 2990 m, 2960 m, 2870 s, 2040 vs, 1985 vs, 1955 vs, 1470 s, 1425 s, 1380 s, 1310 s, 1245 s, 1225 s, 1160 s, 1070 s, 1020 s, 770 s. – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.60 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 3.52 [d,  $^2J(2\text{-H}', 2\text{-H}) = 11.29$  Hz, 1 H, 2-H], 3.56 [d,  $^2J(2\text{-H}', 2\text{-H}) = 11.29$  Hz, 1 H, 2-H'], 3.64 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 4.52 [d,  $^3J(4\text{-H}, 5\text{-H}) = 3.90$  Hz, 1 H, 5-H], 5.06 [d,  $^3J(4\text{-H}, 5\text{-H}) = 3.90$  Hz, 1 H, 4-H]. – <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, dept und gated): δ = 20.4 [q,  $^1J(\text{C}, \text{H}) = 127$  Hz, CH<sub>3</sub>C], 57.1 [d,  $^1J(\text{C}-5, 5\text{-H}) = 176$  Hz, C-5], 58.2 [q,  $^1J(\text{C}, \text{H}) = 146$  Hz, CH<sub>3</sub>O], 69.8 [t,  $^1J(\text{C}-2, 2\text{-H}) = 146$  Hz, C-2], 70.5 (s, C-3),

80.4 [d,  $^1J(\text{C-4,4-H}) = 174 \text{ Hz}$ , C-4], 139.1 (s, C-6), 212.2 (s, OC-Fe). – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 266 (9)  $[\text{M}^+]$ , 238 (32)  $[\text{M}^+ - \text{CO}]$ , 210 (18)  $[\text{M}^+ - 2 \text{ CO}]$ , 182 (69)  $[\text{M}^+ - 3 \text{ CO}]$ , 152 (51)  $[\{182\} - \text{CH}_2\text{O}]$ , 124 (100)  $[\{152\} - \text{CO}]$ , 56 (39)  $[\text{Fe}^+]$ . –  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{FeO}_5$  (266.0): ber. C 45.15, H 3.79; gef. C 45.21, H 3.78.

Zur Röntgenstrukturanalyse von **9a**: Kristallzüchtung aus verdünnter Lösung in Dichlormethan bei  $-18^\circ\text{C}$ . – Kristalldaten: Formel  $\text{C}_9\text{H}_9\text{BF}_4\text{FeO}_5$ , Molmasse  $339.8 \text{ g mol}^{-1}$ , Kristallgröße  $0.2 \times 0.3 \times 0.4 \text{ mm}$ , Habitus gelbe Nadeln, Kristallsystem triklin, Raumgruppe  $P1$ ,  $a = 6.621(4)$ ,  $b = 12.317(6)$ ,  $c = 15.689(7) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 96.25(4)$ ,  $\beta = 100.28(5)$ ,  $\gamma = 91.27(5)^\circ$ ,  $V = 1259(2) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $d_{\text{ber}} = 1.792 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 1.262 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 680$ , Diffraktometer Siemens R3m/V, Meßmethode:  $\omega$ -Scans, Scanbreite  $1.40^\circ$ ,  $2\Theta_{\text{max}} = 54.0^\circ$  ( $-8 \leq h \leq 8$ ,  $-15 \leq k \leq 15$ ,  $-20 \leq l \leq 20$ ), Scan-Geschwindigkeit variabel  $3.00$  bis  $14.65^\circ \text{ min}^{-1}$ , Temperatur  $200 \text{ K}$ , Mo-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ), unabhängige Reflexe  $5486$ , beobachtete Reflexe  $4187$  [ $F > 3.0\sigma(F)$ ],  $361$  verfeinerte Parameter, Lösung der Struktur mit direkten Methoden, Nicht-H-Atome anisotrop verfeinert (Full-Matrix-Least-Squares), H-Atome durch Differenzelektronendichte-Bestimmung lokalisiert und mit einem Reiter-Modell verfeinert,  $R = 0.047$ ,  $R_w = 0.040$  [ $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0000F^2$ ], Restelektronendichte  $0.87 \text{ e\AA}^{-3}$ . Es wurde das Programmsystem SHELXTL-Plus<sup>[15]</sup> benutzt. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57717, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[1] E. O. Fischer, A. Maasböl, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2445.

[2] M. Brookhart, M. B. Humphrey, H. J. Kratzer, G. O. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7802.

- [3] [3a] M. F. Semmelhack, R. Tamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4099. – [3b] E. O. Fischer, V. Kiener, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *27*, C 56. – [3c] E. O. Fischer, H.-J. Beck, C. G. Kreiter, J. Lynch, J. Müller, E. Winkler, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 162. – [3d] H. L. Conder, M. Y. Darensbourg, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 506. – [3e] D. J. Darensbourg, M. Y. Darensbourg, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 1691.
- [4] [4a] M. L. H. Green, L. C. Mitchard, M. G. Swanwick, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 794. – [4b] A. Davison, D. L. Reger, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 9237.
- [5] M. F. Semmelhack, R. Tamura, W. Schnatter, J. Springer, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5363.
- [6] C. P. Casey, N. W. Vollendorf, K. J. Haller, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3754.
- [7] C. A. Toledano, H. Rudler, J.-C. Daran, Y. Jeannin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 574.
- [8] H. D. Murdoch, *Helv. Chim. Acta* **1964**, *47*, 936.
- [9] R. F. Heck, C. R. Boss, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2580.
- [10] [10a] R. Aumann, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 2631. – [10b] R. Aumann, H. Ring, C. Krüger, R. Goddard, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 3644.
- [11] [11a] S. D. Hodgson, D. M. Hollinshead, S. V. Ley, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 494. – [11b] G. D. Annis, E. M. Hebblethwaite, S. T. Hodgson, D. M. Hollinshead, S. V. Ley, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1983**, 2851. – [11c] S. V. Ley, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **1988**, *326*, 633.
- [12] C. Krüger, B. L. Barnett, D. Brauer in *The Organic Chemistry of Iron* (Hrsg.: E. A. Koerner von Gustorf, F.-W. Grevels, I. Fischler), Academic Press, London, **1978**, Kap. 1.
- [13] Zu C-C-Verknüpfungen von Silylenolethern mit vergleichbaren kationischen Übergangsmetallkomplexen siehe z.B. A. J. Birch, A. S. Narula, P. Dahler, G. R. Stephenson, L. F. Kelly, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 979; K. M. Nicholas, M. Mulvaney, M. Bayer, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2508.
- [14] [14a] M. Rosenblum, C. Gatsonis, M. G. Swanwick, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 794. – [14b] J. M. Holland, D. W. Jones, *Chem. Commun.* **1967**, 946. – [14c] T. Mitsudo, H. Watanabe, T. Sasaki, Y. Watanabe, Y. Takegami, K. Kafuku, K. Kinoshita, K. Nakatzu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 22.
- [15] G. M. Sheldrick, *SHELXTL-PLUS*, Siemens Analytical Instruments, Inc. Madison, Wisconsin, USA, **1989**.

[355/93]