

Kohlenwasserstoffverbrückte Metallkomplexe, XLVIII. Addition von Bis(ferrocenyl)-1,3-diketonen und von Metalldiketonaten an koordinierte, ungesättigte Kohlenwasserstoffe von kationischen Komplexen[☆]

Oliver E. Woistschläger, Andreas Geisbauer, Kurt Polborn¹, Wolfgang Beck *

Institut für Anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität, Butenandtstrasse 5-13 (Haus D), D-81377 München, Germany

Eingegangen am 16 September 1999; eingegangen in revidierter Form am 30 November 1999; akzeptiert am 10 Dezember 1999

Abstract

The enolates of bis(ferrocenyl)-1,3-diketones are added to coordinated ethylene, cyclohexa- and cycloheptadienyl and heptatrienyl ligands of cationic complexes to give C–C coupling and formation of polynuclear compounds **1–10** and **13–15**. Also palladium complexes of bis(ferrocenyl)-1,3-diketonates can function for these reactions. The structure of $\text{Fc-C(O)-CH[CH}_2\text{CH}_2\text{Fc(CO)}_2\text{Cp]-C(O)-Fc}$ was determined by X-ray diffraction. Threefold addition of $[(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)\text{Fe(CO)}_3]^+$ to the ligands of Co(acac)_3 was observed. © 2000 Elsevier Science S.A. All rights reserved.

Zusammenfassung

Die Enolate von Bis(ferrocenyl)-1,3-diketonen lassen sich an π -gebundene Ethylen-, Cyclohexa- und -heptadienyl- und Heptatrienyl-Liganden in kationischen Komplexen unter C–C-Kupplung und Bildung der mehrkernigen Komplexe **1–10** und **13–15** addieren. Auch Palladium-Komplexe von Bis(ferrocenyl)-1,3-diketonaten können nach Deprotonierung als Nucleophile für diese Reaktionen fungieren. Die Struktur von $\text{Fc-C(O)-CH[CH}_2\text{CH}_2\text{Fe(CO)}_2\text{Cp]-C(O)-Fc}$ wurde röntgenographisch bestimmt. An die deprotonierten Liganden von Co(acac)_3 konnte $[(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)\text{Fe(CO)}_3]^+$ dreimal addiert werden.

Keywords: Bis(ferrocenyl)-1,3-diketones; Chromium; Tungsten; Rhenium; Iron; Ruthenium; Cobalt; Palladium; C–C coupling; Crystal structure

Die Addition von organischen Nucleophilen an koordinierte, ungesättigte Kohlenwasserstoffe ist ein wichtiges Prinzip in der metallorganischen Chemie, fand vielfach Anwendung in der Organischen Synthese [2] und läßt sich zum Aufbau von mehrkernigen Komplexen mit Kohlenwasserstoffbrücken nutzen [3].

Ebenso ist die C–C-Kupplung metallkoordinierter Kohlenwasserstoffe in kationischen und anionischen Komplexen ein gezielter Weg für die Synthese kohlenwasserstoffverbrückter Metallkomplexe [3,4].

In Fortführung unserer Arbeiten über den rationellen Aufbau von Metallkomplexen mit verschiedenen Kohlenwasserstoffbrücken berichten wir im folgenden über die Addition von Bis(ferrocenyl)-1,3-diketonen [1,5] an ungesättigte Kohlenwasserstoff-Liganden.

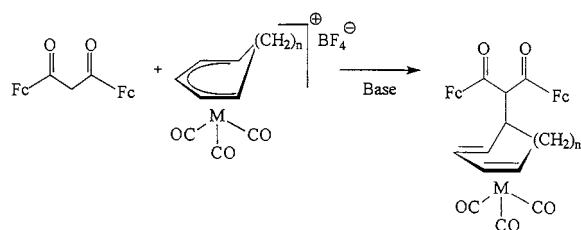
Die Diketone Acetylaceton sowie Dimedon lassen sich nach Arbeiten von Birch et al. [6] und Kane-Maguire [7] an den Cyclohexadienyl-Liganden in $[(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)\text{Fe(CO)}_3]^+$ sowie an $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{M(CO)}_3]^+$

[☆] XLVII Mitteilung siehe Ref. O.E. Woistschläger, A. Geisbauer, K. Polborn, K. Sünkel, W. Beck, Z. Anorg. Allg. Chem. 625 (1999) 2164.

* Corresponding author. Tel.: +49-89-21807464; fax: +49-89-21807866.

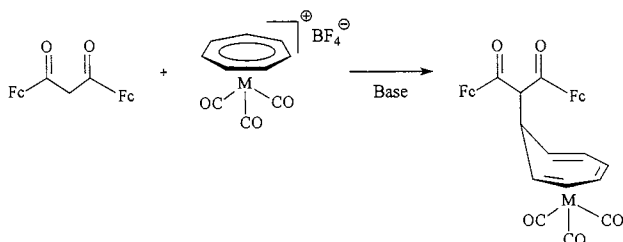
E-mail address: wbe@anorg.chemie.uni-muenchen.de (W. Beck)

¹ Röntgenstrukturanalyse.



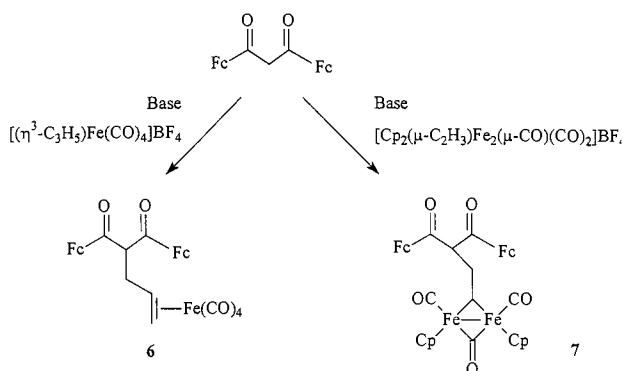
	M	n
1	Ru	1
2	Fe	1
3	Fe	2

Schema 1.

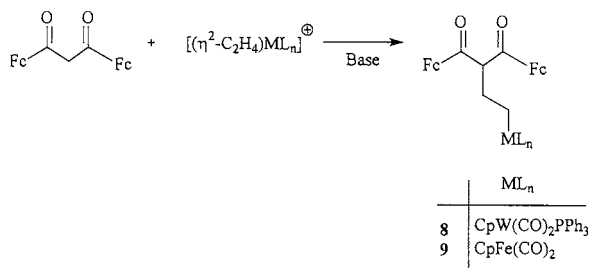


	M
4	Cr
5	W

Schema 2.

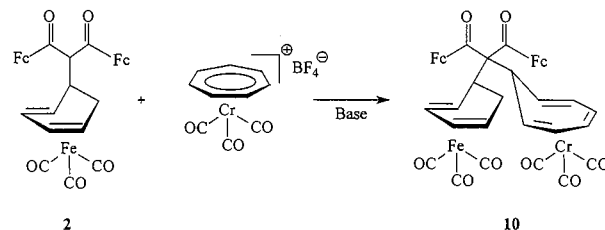


Schema 3.



	ML _n
8	CpW(CO) ₂ PPh ₃
9	CpFe(CO) ₂

Schema 4.



Schema 5.

(M = Cr, Mo, W) [8] addieren, wobei auch der Mechanismus dieser Reaktionen untersucht wurde. In unserem Arbeitskreis wurde das Monoenolat von 1,1'-Diacetylferrocen als Nucleophil eingesetzt [9]. Vor kurzem konnten wir zeigen, daß Carbanionen aus Barbitursäurederivaten an koordinierte Kohlenwasserstoffe addiert werden können [10].

1. Ergebnisse und Diskussion

Die Reaktion des Enolats von Diferrocenylmethan, das in situ mit Kaliumhydrid erhalten wurde, liefert mit den kationischen Komplexen $[(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)\text{M}(\text{CO})_3]^+$ (M = Ru, Fe), $[(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$, $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{-M}(\text{CO})_3]^+$ (M = Cr, W), $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_4]^+$, $[\text{Cp}_2(\mu\text{-C}_2\text{H}_3)\text{Fe}_2(\mu\text{-CO})]^+$ sowie $[(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{W}(\text{CO})_2\text{PPh}_3]^+$ und $[(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_2]^+$ die tri- bzw. tetrametallischen Komplexe 1–9 (Schemata 1–4).

Verbindung 2 konnte mit KH nochmals deprotoniert und mit $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Cr}(\text{CO})_3]^+$ umgesetzt werden. In geringer Ausbeute gelang die Isolierung des roten, tetraheterometallischen Komplexes 10. Eine zweifache Addition von π -koordinierten Kohlenwasserstoffen war auch mit den Dianionen von Barbitursäurederivaten erfolgreich [10]. In Gegenwart einer Base läßt sich auch $[(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ zweimal an die cyclischen Diketone Dimedon und Meldrumsäure unter Bildung von 11 und 12 addieren, während ohne Base nur Monoaddition beobachtet wird [6,7] (Schemata 5 und 6).

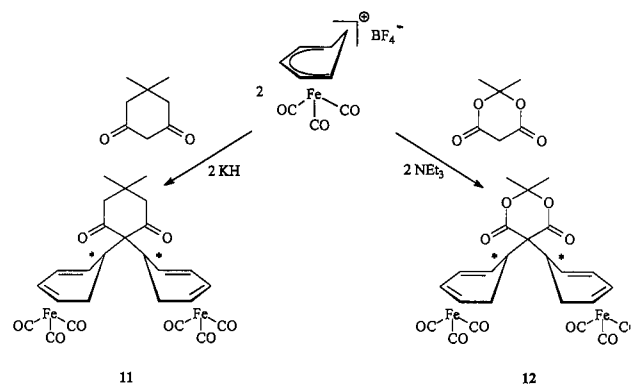
Die Addition des Bis(ferrocenyl)-Bis(enolats) von $\text{Fc-C}(\text{OH})=\text{CH-C}(\text{O})-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{OH})-\text{Fc}$ [1,11] an die kationischen π -Komplexe liefert die tetra- bzw. hexametallischen Verbindungen 13–15 (Schema 7).

Die heterometallischen Komplexe 16–18 sind aus den Palladium(II)-Komplexen mit bis(ferrocenyl)-1,3-diketonaten als Chelat-Liganden [1,11], Kaliumhydrid und den Elektrophilen $[(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ sowie $[(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]^+$ in guten Ausbeuten zugänglich. Dabei gelingt die Synthese des sechskernigen Komplexes 18 nur aus dem Bis(chelat)-Komplex, während der Versuch, Verbindung 13 für die Synthese von 18 als Chelat-Liganden einzusetzen, nicht zum Ziel führte. Mohapatra et al. [12] fanden dagegen, daß Palladium Komplexe von 1,3-Diketonen mit Pd-C3-Bindung als O,O'-Chelat-Liganden fungieren kann.

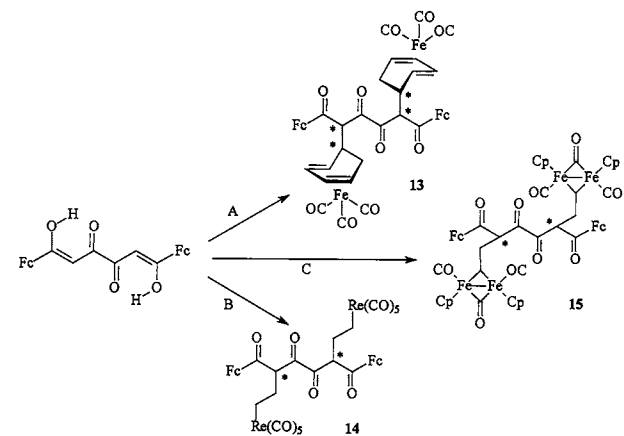
Schließlich konnte $[(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ dreimal an die deprotonierten Acetylacetonat-Liganden von $\text{Co}(\text{acac})_3$ unter Bildung von **19** addiert werden (Schemata 8–10).

In den IR-Spektren von **1–10** und **13–19** stimmen die Lage und Intensität der CO-Absorptionen mit den Daten vergleichbarer, neutraler Komplexe [3] überein (vgl. experimenteller Teil). Die Fixierung der Diketo-Struktur in **1–10** und **13–15** ist an den Absorptionen der Keto-Gruppe bei 1670 und 1640 cm^{-1} zu erkennen. Die NMR-Daten entsprechen den Erwartungen. Die vicinalen H,H-Kopplungen der entsprechenden Protonen weisen auf einen *exo*-seitigen Angriff des Nucleophils am cyclischen Kohlenwasserstoff in den Komplexen **1** bis **5** und **10** bis **13** hin. Das Signal des *6exo*-Protons in **2** spaltet beispielsweise zum Dublett von Dubletts von Dubletts auf. Die beobachtete Kopplung von 10.5 Hz zum $1\text{-C}_6\text{H}_7$ -Proton läßt auf einen Diederwinkel von ca. 0° schließen.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen **8**, **9**, **14** und **17** zeigen eine Verknüpfung über einen η^1 -gebundenen Kohlenwasserstoff-Liganden. Es kann auf eine

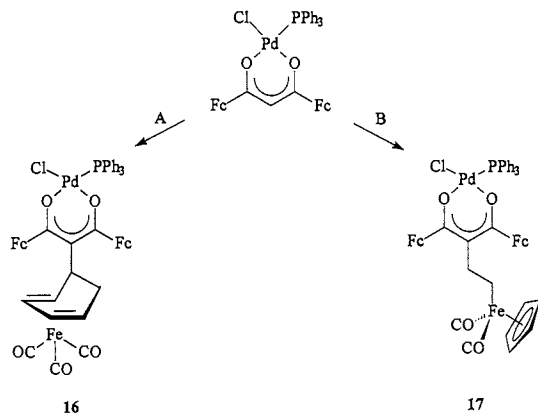


Schema 6.



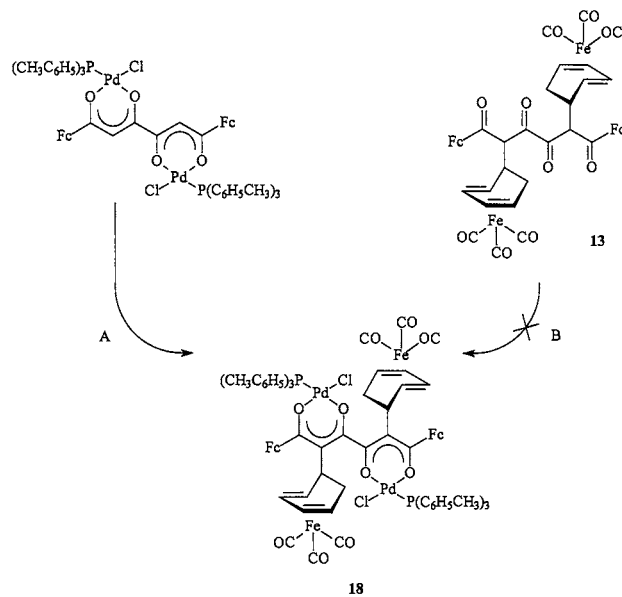
A: 2 KH , $2 [(\text{C}_6\text{H}_7)\text{Fe}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$; B: 2 KH , $2 [(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Re}(\text{CO})_5]\text{BF}_4$;
C: 2 KH , $2 [\text{Cp}_2\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3)(\text{CO})]\text{BF}_4$.

Schema 7.



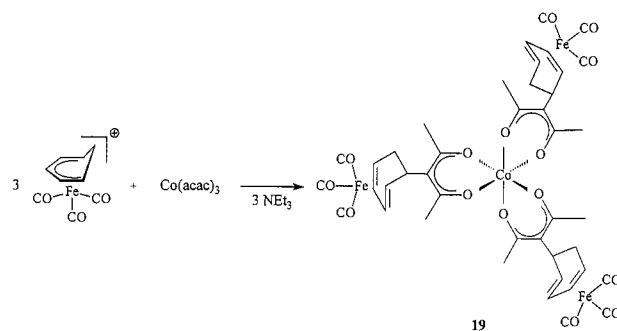
A: KH , $[(\text{C}_6\text{H}_7)\text{Fe}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$; B: KH , $[(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_2]\text{BF}_4$.

Schema 8.



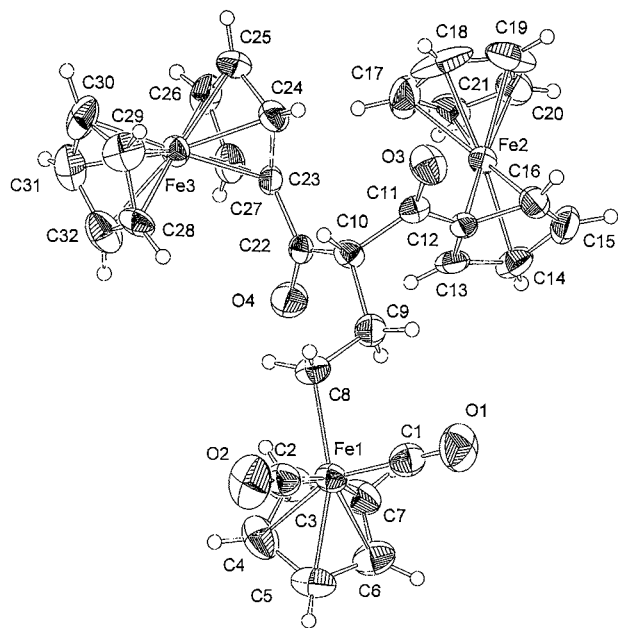
A: 2 KH , $2 [(\text{C}_6\text{H}_7)\text{Fe}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$; B: 2 NEt_3 bzw. KH , $[\text{Cl}_2\text{PdP}(\text{Tol})_2]$.

Schema 9.



Schema 10.

gestaffelte anti-Konformation. im Ethan-Fragment geschlossen werden (Spinsystem AA'XX'), was bei vergleichbaren Verbindungen durch Simulation belegt wer-

Abb. 1. Struktur von **9** im Kristall.Tabelle 1
Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel von **9**

O1–C1	1.156(9)	C8–C9	1.544(9)
Fe1–C8	2.082(7)	C9–C10	1.529(9)
O3–C11	1.231(7)	C10–C11	1.525(9)
O4–C22	1.202(8)	C10–C22	1.532(9)
C1–Fe1–C8	88.3(3)	C11–C10–C9	108.5(5)
C9–C8–Fe1	112.2(5)	C11–C10–C22	112.4(5)
C10–C9–C8	111.7(6)	C9–C10–C22	113.1(6)

den konnte [14]. Für **11** und **12** sind die beiden Diastereomeren im Verhältnis 1/1 zu beobachten.

Aus einer Lösung von **9** in Dichlormethan konnten durch Übersichten mit *n*-Pentan rautenförmige Kristalle erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1) geeignet waren. Die beiden Ferroceneinheiten sind in **9** mit einem Winkel von 73° gegeneinander verkippt. Die beiden Ketogruppen mit einer für die C=O-Doppelbindung typischen Bindungslänge von 1.20–1.23 Å stehen mit einem Winkel von fast 180° zueinander. Charakteristisch für C–C-Einfachbindungen sind die Abstände C8–C9, C9–C10, C10–C11 und C10–C22 (1.52–1.54 Å) sowie für eine Fe–C- σ -Bindung der Fe–C8 Abstand von 2.082(7) (vgl. z.B. CpL₂Fe–CH₃ : Fe–C 2.066(6) [13a]). Das Fe1 Atom besitzt die typische pseudooktaedrische Umgebung [13a,b]. Die Winkel am C10 Atom sind nahe dem Tetraederwinkel (Tabelle 1).

2. Experimenteller

Die Ausgangsverbindungen Diferrocenoylmethan FeC(O)CH₂C(O)Fc [1,5], Fc–C(OH)=C(O)–C(O)–CH=

C(OH)=Fc [1], [(η^6 -C₆H₇)M(CO)₃]BF₄ (M = Fe, Ru) [15], [(η^5 -C₇H₉)Fe(CO)₃]BF₄ [15], [(η^7 -C₇H₇)M(CO)₃–BF₄ (M = Cr, W) [16], [(η^3 -C₃H₅)Fe(CO)₄]BF₄ [17], [Cp₂Fe₂(CO)₂(μ -CO)(μ -C₂H₃)]BF₄ [18], [(η^2 -C₂H₄)-CpW(CO)₂PPh₃]BF₄ [19] [(η^2 -C₂H₄)CpFc(CO)₂BF₄ [20], [(η^2 -C₂H₄)Re(CO)₅]BF₄ [21] wurden nach Literaturangaben hergestellt.

2.1. [FcC(O)]₂CH(η^4 -C₆H₇)Ru(CO)₃ (**1**)

200 mg (0.44 mmol) Diferrocenoylmethan werden mit 20 mg (0.5 mmol) Kaliumhydrid in TBF (25 ml) deprotoniert. Nach 3 h werden 154 mg (0.44 mmol) [(C₆H₇)Ru(CO)₃]BF₄ zugegeben und über Nacht bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand in CH₂Cl₂ aufgenommen. Die Lösung wird über Celite filtriert und das Eluat im Vakuum zur Trockne eingengt. Ausbeute 15%. Hellrotes Pulver. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2059 cm⁻¹ vs, 1980 br (Ru–CO), 1669 m, 1641 vs (C=O), 1444 m (C=C). ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 1.86 (ddd, 1H, 6*exo*-C₆H₇), 2.03 (ddd, 1H, ²J_{exo} = 14.0 Hz, ³J₁ = 10.5 Hz, ³J₅ = 7.0 Hz, 6*endo*-C₆H₇), 3.13 (m, 1H, 1-C₆H₇), 3.18 (m, 1H, 2-C₆H₇), 3.20 (m, 1H, 5-C₆H₇), 3.74 (d, 1H, ³J₁ = 11 Hz, COCHRCO), 4.02, 4.05 (s, 10H, C₅H₅), 4.53 (m, 4H, C₅H₄), 4.88 (s, 2H, C₅H₄) 4.91 (m, 1H, C₅H₄), 4.96 (m, 1H, C₅H₄), 5.48 (m, 1H, 3-C₆H₇), 5.58 (dd, 1H, ³J₃ = 4.7 Hz, ³J₅ = 5.0 Hz, 4-C₆H₇). ¹³C-NMR (67.8 MHz, CDCl₃): δ = 30.43 (6-C₆H₇), 39.41 (1-C₆H₇), 52.19, 56.20 (2,5-C₆H₇), 69.96 (COCHRCO), 70.05, 70.10, 70.23, 70.31, 70.38, 70.54, 72.58, 72.81, 72.92 (C₅H₅), 79.13, 79.46 (C₅H₄), 86.23, 88.07 (3,4-C₆H₇), 199.15, 199.39 (Ru–CO). Schmp.: 146°C. Anal. gef: C, 54.49; H, 3.59%. C₃₂H₂₆Fe₅Ru ber.: C, 54.65; H, 3.73%. Mohnsasse 703.32.

2.2. [FcC(O)]₂CH(η^4 -C₆H₇)Fe(CO)₃ (**2**)

Der Ansatz wird wie für **1** mit 222 mg (0.5 mmol) Diferrocenoylmethan, 24 mg (0.6 mmol) Kaliumhydrid und 146 mg (0.5 mmol) [(C₆H₇)Fe(CO)₃]BF₄ durchgeführt. Die Reaktionszeit beträgt 2 1/2 h, die Ausbeute 66%. Orangefarbenes Pulver. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2045 cm⁻¹ vs, 1975 vs, 1965 vs (Fe–CO), 1665 m, 1638 vs (C=O), 1444 m (C=C). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.40 (m, 1H, 6*exo*-C₆H₇), 2.04 (m, 1H, 6*endo*-C₆H₇), 3.05 (m, 1H, 1-C₆H₇), 3.10 (m, 1H, 2-C₆H₇), 3.20 (m, 1H, 5-C₆H₇), 3.74 (d, 1H, ³J₁ = 11.0 Hz, COCHRCO), 4.00, 4.05 (s, 10H, C₅H₅), 4.52 (m, 4H, C₅H₄), 4.88 (s, 2H, C₅H₄), 4.91 (m, 1H, C₅H₄), 4.95 (m, 1H, C₅H₄), 5.30 (m, 1H, 3-C₆H₇), 5.41 (dd, 1H, ³J₃ = 4.7 Hz, ³J₅ = 5.0 Hz, 4-C₆H₇). ¹³C-NMR (100.4 MHz, CDCl₃): δ = 29.25, 29.57 (6-C₆H₇), 37.79 (1-C₆H₇), 59.20 (2,5-C₆H₇), 63.06 (COCHRCO), 69.86, 69.98, 70.03, 70.19, 70.40, 72.54, 72.64, 72.81, 72.94, 75.47 (C₅H₅), 78.82 (C₅H₄), 84.49, 86.18 (3,4-C₆H₇), 198.89, 199.14 (CO), 211.6 (Fe–CO). Schmp.: 96°C. Anal. gef: C, 59.20; H, 4.44%.

$C_{32}H_{26}Fe_3O_5$ ber.: C, 58.49; H 3.98%. Molmasse: 658.10.

2.3. $[FeC(O)]_2CH(\eta^4-C_7H_7)Fe(CO)_3$ (3)

Der Ansatz wird wie für **1** mit 150 mg (0.34 mmol) Diferrocenoylmethan, 28 mg (0.7 mmol) Kaliumhydrid und 109 mg (0.34 mmol) $[(C_7H_9)Fe(CO)_3]BF_4$ durchgeführt. Die Reaktionszeit beträgt 21/2 h. Orangefarbenes Pulver. Ausbeute 56%. IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2042$ vs cm^{-1} , 1966 br (Fe–CO), 1667 m, 1643 vs (C=O), 1446 m (C=C). 1H -NMR (270 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 0.99$ (m, 1H, 7 exo - C_7H_9), 1.23 (m, 1H, 7 endo - C_7H_9), 1.89, 1.98 (m, 2H 6 exo,endo - C_7H_9), 2.84 (d, 1H, $^3J_1 = 6.4$ Hz, 1- C_7H_9), 3.03 (m, 1H, 2- C_7H_9), 3.13 (m, 1H, 5- C_7H_9), 3.94 (s, 5H, C_5H_5), 3.97 (d, 1H, $^3J_1 = 10.8$ Hz, COCHRCO), 4.13 (s, 5H, C_5H_5), 4.50 (m, 2H, C_5H_4), 4.57 (m, 2H, C_5H_4), 4.84 (m, 2H, C_5H_4), 4.89 (m, 2H C_5H_4), 4.99, 5.01 (m, 2H, 3,4- C_7H_9). ^{13}C -NMR (67.8 MHz, $CDCl_3$, CD_2Cl_2): $\delta = 21.13$ (7- C_7H_9), 50.18 (1- C_7H_9), 58.87 (2,5- C_7H_9), 66.75 (COCHRCO), 69.88, 69.95, 70.05, 70.07, 70.15, 72.28, 72.90, 73.00 (C_5H_5), 78.21 (C_5H_4), 94.99 (3,4- C_7H_9), 198.73 (CO), 209.92 (Fe–CO). Schmp.: $> 115^\circ C$. Anal. gef.: C, 58.63; H, 4.35%. $C_{33}H_{28}Fe_3O_5$ ber.: C, 58.97; H, 4.20%. Molmasse: 672.12.

2.4. $[FeC(O)]_2CH(\eta^6-C_7H_7)Cr(CO)_3$ (4)

Zu einer Lösung von 150 mg (0.34 mmol) Diferrocenoylmethan und 28 mg (0.70 mmol) Kaliumhydrid in 10 ml THF werden 107 mg (0.34 mmol) $(C_7H_7)Cr(CO)_3]BF_4$ bei $-78^\circ C$ gegeben und 30 min gerührt. Innerhalb weiterer 30 min wird auf RT erwärmt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in CH_2Cl_2 aufgenommen. Das Produkt wird mit Pentan gefällt und zweimal mit 10 ml Ether gewaschen. Orangefarbenes Pulver. Ausbeute 27%. IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1975$ cm^{-1} vs, 1910 vs, 1885 vs (Cr–CO), 1665 m, 1642 vs (C=O), 1444 m, 1375 m, 1271 m (C–C). 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 2.75$ (d, 1H, $^3J_1 = 11.7$ Hz, 1- C_7H_7), 3.61 (t, 2H, 2,7- C_7H_7), 3.77 (s, 1H, COCHRCO), 4.00 (s, 5 H, C_5H_5), 4.17 (s, 5H, C_5H_5), 4.47 (s, 2H, C_5H_4), 4.52 (s, 2H, C_5H_4), 4.73 (s, 2H, 3,6- C_7H_7), 4.80 (s, 2H, C_5H_4), 4.86 (s, 2H, C_5H_4), 6.07 (s, 2H, 4,5- C_7H_7). Schmp.: $197^\circ C$ (Zers). Anal. gef: C, 60.44; H, 4.79%. $C_{33}H_{26}CrFe_2O_5 \times Et_2O$ ber.: C, 60.02; H, 4.90%. Molmasse: 740.38.

2.5. $[FeC(O)]_2CH(\eta^6-C_7H_7)W(CO)_3$ (5)

Es werden 150 mg (0.34 mmol) Diferrocenoylmethan, 28 mg (0.7 mmol) Kaliumhydrid und 152 mg (0.34 mmol) $[(C_7H_7)W(CO)_3]BF_4$ in 5 ml THF bei $-78^\circ C$ umgesetzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in $CHCl_3$ aufgenommen und

mit Pentan gefällt. Rotes Pulver. Ausbeute 21%. IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1981$ cm^{-1} vs, 1902 vs, 1868 vs (W–CO), 1663 sh, 1643 vs (C=O). 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 3.20$ (d, 1H $^3J_1 = 11.5$ Hz, 1- C_7H_7), 3.71 (m, 2H, 2,7- C_7H_7) 3.75 (d, 1H, $^3J_1 = 11.2$ Hz. COCHRCO), 4.01 (s, 5 H, C_5H_5), 4.18 (s, 5H, C_5H_5), 4.39 (m, 2H, 3,6- C_7H_7), 4.49 (s, 2H, C_5H_4), 4.54 (s, 2H, C_5H_4), 4.79 (s, 2H, C_5H_4), 4.89 (s, 2H, C_5H_4), 6.07 (s, 2H, 4,5- C_7H_7). ^{13}C -NMR (67.8 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 52.36$ (1- C_7H_7), 54.12, 54.22 (2,7- C_7H_7), 65.21 (COCHRCO), 68.28, 70.08, 70.31, 70.71, 72.55, 72.94 (C_5H_5), 79.02, 79.23 (C_5H_4), 93.54 (3,4,5,6- C_7H_7), 188.71, 197.38, 198.92 (CO). Schmp.: $> 250^\circ C$ (Zers). Anal. gef: C, 42.98; H, 2.98%. $C_{33}H_{26}Fe_2O_5W \times 1/3 CHCl_3$ ber.: C, 43.09; H, 2.89%. Molmasse: 956.89.

2.6. $[FeC(O)]_2CH(\eta^2-C_3H_5)Fe(CO)_4$ (6)

Es werden 150 mg (0.34 mmol) Diferrocenoylmethan, 28 mg (0.7 mmol) Kaliumhydrid und 101 mg (0.34 mmol) $[(\eta^3-C_3H_5)Fe(CO)_4]BF_4$ in 5 ml THF bei $-78^\circ C$ umgesetzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum unter Kühlung (Eisbad) entfernt, das Produkt in CH_2Cl_2 aufgenommen und bei $-30^\circ C$ gefällt. Rotes Pulver. Ausbeute 34%. IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2082$ cm^{-1} vs, 1992 vs, 1970 vs (Fe–CO), 1675 sh, 1645 vs (C=O). 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 2.38$ (m, 2H, $CH_2-CH=CHH'$), 2.62 (d, 1H, $^2J_{HH'} = 6.2$ Hz, $CH_2-CH=CHH'$), 2.86 (m, 1H, $CH_2-CH=CHH'$), 3.32 (m, 1H, COCHRCO), 4.04 (s, 5H, C_5H_5), 4.11 (s, 5H, C_5H_5), 4.46 (s, 2 R C_5H_4), 4.55 (s, 2H, C_5H_4), 4.89 (s, 2H, C_5H_4), 4.95 (s, 2H, C_5H_4), 6.07 (s, 2H, 4,5- C_7H_7). Zers. bei RT. Anal. gef: C, 54.08; H, 4.63%. $C_{30}H_{24}Fe_3O_6 \times 1/4CH_2Cl_2$ ber.: C, 54.29; H, 3.69%. Molmasse: 669.29.

2.7. $[FeC(O)]_2CH(\mu-CH_2CH)Fe_2(\mu-CO)(CO)_2Cp_2$ (7)

115 mg (0.26 mmol) Diferrocenoylmethan, 12 mg (0.30 mmol) Kaliumhydrid und 115 mg (0.26 mmol) $[Cp_2Fe_2(CO)_2(\mu-CO)(\mu-C_2H_5)]BF_4$ werden in 5 ml THF zur Reaktion gebracht. Die Zugabe erfolgt unter Kühlung bei $-78^\circ C$. Nach 1 1/2 h wird auf RT erwärmt und über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Durch Lösen in wenig CH_2Cl_2 und Filtration über Celite erhält man eine klare Lösung, die zur vollständigen Trockne eingengt wird und ein dunkelrotes Pulver in 41% Ausbeute ergibt. IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1984$ cm^{-1} sh, 1946 vs (Fe–CO), 1788 vs ($\mu-C=O$), 1667 sh, 1647 vs (C=O), 1593 m, 1536 m, 1519 m (C=C). 1H -NMR (270 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 3.76$ (m, 1H, COCHRCO), 4.08 (d, 2H, $^3J_{HH} = 8.7$ Hz, $\mu-CHCH_2-$), 4.18, 4.20 (s, 10H, C_5H_5), 4.51 (t, 2H, C_5H_4), 4.57 (t, 2H, C_5H_4), 4.74, 4.78 (s, 10H, C_5H_5), 4.82 (t, 2H, C_5H_4), 4.85 (t, 2H, C_5H_4), 6.93 (d, 1H, $\mu-CHCH_2-$). ^{13}C -NMR (67.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 55.26$ ($\mu-$

CHCH₂–), 67.95 (COCHRCO), 68.82, 69.83, 70.05, 70.08, 70.28, 70.54, 71.48, 72.15 (C₅H₅), 78.05 (C₅H₄), 89.64, 90.44 (C₅H₅), 188.40 (μ-CHCH₂–) 196.94 (CO), 211.54 (Fe–CO). Schmp.: 133°C. Anal. gef: C, 57.16; H, 4.09%. C₃₈H₃₂Fe₄O₄ ber.: C, 57.62; H, 4.07%. Molmasse: 792.06.

2.8. [FcC(O)]₂CH(η¹-CH₂CH₂)W(CO)₂CpPPh₃ (**8**)

22 mg (0.05 mmol) Diferrocenoylmethan werden mit 3 mg (0.07 mmol) Kaliumhydrid in 3 ml THF bei RT deprotoniert. Es wird auf –78°C abgekühlt und es werden 34 mg (0.05 mmol) [(C₂H₄)CpW(CO)₂PPh₃]₂BF₄ zugegeben. Nach 3 h wird auf RT erwärmt und eine weitere 3/4 h gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand in CH₂Cl₂ aufgenommen und über Celite filtriert. Die klare Lösung wird zur Trockne eingengt und man erhält ein orangefarbenes Produkt in 39% Ausbeute. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1923 cm⁻¹ vs, 1833 (W–CO), 1675 vs, 1640 vs (C=O). ¹H-NMR (270 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.61 (m, 2H, W–CH₂–), 2.44 (m, 2H, W–CH₂CH₂–), 3.66 (t, 1H, ³J₁ = 6.3 Hz, COCHRCO), 4.15 (s, 10H, C₅H₅), 4.50, 4.84, 4.87 (m, 4H, C₅H₄), 4.92 (s, 5H, WC₅H₅), 7.38 (s, 15H, PPh₃). ¹³C-NMR (67.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = –9.94 (d, ¹J_{CW} = 10.5 Hz, W–CH₂–), 38.47 (s, W–CH₂CH₂–), 68.90 (COCHRCO), 69.82, 69.94, 70.00, 70.35, 71.80, 72.26 (C₅H₅), 79.78 (C₅H₄), 91.28 (WC₅H₅), 128.15, 128.30, 130.03, 133.44, 133.59 (PPh₃), 199.48 (CO), 229.56, 229.81 (W–CO). ³¹P-NMR (109.3 MHz, CD₂Cl₂): δ = 41.84 (t, ¹J_{PW} = 242 Hz, ²J_{CW} = 9.5 Hz). Schmp.: 128°C. Anal. gef: C, 57.61; H, 4.45%. C₅₀H₄₃Fe₂O₄PW ber.: C, 58.06; H, 4.19%. Molmasse: 1034.41.

2.9. [FcC(O)]₂CH(η¹-CH₂CH₂)Fe(CO)₂Cp (**9**)

111 mg (1 mmol) Diferrocenoylmethan werden in 5 ml THF mit 48 mg (1.2 mmol) Kaliumhydrid zur Reaktion gebracht. Nach Beendigung der Gasentwicklung (ca. 1 h) wird auf –78°C gekühlt und es werden 292 mg (1 mmol) [Cp(C₂H₄)Fe(CO)₂]₂BF₄ zugegeben. Nach 30 min erwärmt man die Lösung auf RT und läßt 1 h weiter rühren. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand wird in CH₂Cl₂ aufgenommen. Die rote Lösung wird über Celite filtriert bzw. über eine kurze Kieselgelsäule geschickt. Das Eluat wird im Vakuum bis zur Trockne eingengt und zweimal mit Pentan gewaschen. Man erhält ein rotbraunes Pulver in 93% Ausbeute. Durch Übersichten einer konzentrierten Dichlormethanolösung von **9** mit Pentan erhält man rote, rautenförmige Kristalle. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2001 cm⁻¹ vs, 1932 vs (Fe–CO), 1664 m, 1639 vs (C=O), 1535 w, 1519 w (C=C) ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.38 (m, 2H, Fe–CH₂–), 2.26 (m, 2H, Fe–CH₂CH₂–), 3.72 (t, 1H, COCHRCO), 4.19 (s, 10H, C₅H₅), 4.50 (m, 4H, C₅H₄), 4.80 (s, 5H, C₅H₅), 4.88 (m,

4H, C₅H₄). ¹³C-NMR (100.4 MHz, CDCl₃): δ = 1.99 (Fe–CH₂–), 38.86 (Fe–CH₂CH₂–), 67.67 (COCHRCO), 68.54, 69.80, 69.97, 72.38 (C₅H₅), 79.18 (C₅H₄), 85.68 (FeC₅H₅), 199.11 (CO), 217.69 (Fe–CO). Schmp.: 101°C. Anal. gef.: C, 59.06; M 4.61%. C₃₂H₂₈Fe₃O₄ ber.: C, 59.67; H, 4.38%. Molmasse: 644.09.

2.10. [FcC(O)]₂C[(η⁴-C₆H₇)Fe(CO)₃][(η⁶-C₇H₇)Cr(CO)₃] (**10**)

Zu einer Lösung von 111 mg (0.17 mmol) **2** in 15 ml THF werden bei RT 32 mg (0.8 mmol) Kaliumhydrid gegeben. Nach beendeter Gasentwicklung wird die Lösung auf –78°C abgekühlt und es werden 54 mg (0.2 mmol) [(C₇H₇)Cr(CO)₃]₂BF₄ zugegeben. Über Nacht wird auf RT erwärmt. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt. Der rote Rückstand wird in 3 ml CH₂Cl₂ gelöst und über basisches Aluminiumoxid filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man ein rotes Pulver. Ausbeute 16%. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2046 cm⁻¹ vs, 1974 vs (Fe–CO), 1963 vs, 1889 vs, br (Cr–CO), 1664 vs, 1637 vs (C=O), 1518 m, 1444 m (C=C), 1375 m, 1278 m (C–C). ¹H-NMR (270 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.39 (m, 1H, 6_{exo}-C₆H₇), 2.03 (m, 1H, 6_{endo}-C₆H₇), 2.57 (m, 1H, 1-C₇H₇), 3.12 (m, 2H, 2,5-C₆H₇), 3.19 (s, 1H, 1-C₆H₇), 3.37 (m, 1H, 2-C₇H₇), 3.76 (s, 1H, 7-C₇H₇), 4.02, 4.07 (s, 10H, C₅H₅), 4.55 (br, 4H, C₅H₄), 4.78 (m, 1H, 4-C₇H₇) 4.87 (m, 4H, C₅H₄), 4.91 (m, 2H, 3,6-C₇H₇), 5.46 (m, 2H, 3,4-C₆H₇), 5.99 (m, 1H, 5-C₇H₇). Anal. gef.: C, 55.29; H, 4.39%. C₄₂H₃₂CrFe₃O₈ × 1/2CH₂Cl₂ ber.: C, 55.08; H, 3.58%. Molmasse: 926.72.

2.11. [5,5-CC(O)CH₂C(CH₃)₂CH₂C(O)][(η⁴-C₆H₇)Fe(CO)₃]₂ (**11**)

35 mg (0.25 mmol) Dimedon werden in 10 ml THF gelöst und 20 mg (0.5 mmol) Kaliumhydrid zugegeben. Nach 1 h wird die weiße Suspension des Salzes mit 146 mg (0.5 mmol) des Komplexes [(η⁵-C₆H₇)Fe(CO)₃]₂BF₄ versetzt und 2 h bei RT gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der graue Rückstand in einer Mischung CH₂Cl₂/MeOH (1:1) gelöst und über Celite filtriert. Das hellgelbe Eluat wird zur Trockne eingengt und man erhält **11** als gelbgraues Pulver in 59% Ausbeute. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2048 cm⁻¹ vs, 1960 vs (Fe–CO), 1685 vs (C=O), 1566 vs (C=C). ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, d₆-Aceton): δ = 0.84, 0.88 (s, 6H, CH₃), 0.93 (s, 6H, CH₃), 1.65 (dd, ³J₁ = 3.1 Hz, ³J_{6endo} = 7.8 Hz, 4H, 6,6'_{exo}-C₆H₇), 1.75 (ddd, 4H, 6,6'_{endo}-C₆H₇), 2.52 (d, ²J = 28.4 Hz, 2H, CH₂), 2.60 (d, ²J = 9.4 Hz, 2H, CH₂), 2.75 (d, ²J = 15.9 Hz, 2H, CH₂), 2.82 (ddd, 2H, 2,2'-C₆H₇), 2.91 (m, 2H, 1-C₆H₇), 2.96 (m, 2H, 1'-C₆H₇), 3.16 (m, 2H, 5,5'-C₆H₇), 5.22 (m, 4H, 3,3',4,4'-C₆H₇). ¹³C-NMR (100.4 MHz, CDCl₃): δ = 24.30 (CH₃), 26.30 (6,6'-C₆H₇), 31.39, 32.01 (CH₂),

44.03 (CH₃CCH₃), 54.01 (1,1'-C₆H₇), 56.50, 56.66, 59.50, 59.63 (2,2'-C₆H₇), 61.18, 61.53, 61.70, 62.09 (5,5'-C₆H₇), 72.82, 75.20 (COCR₂CO), 85.00, 85.41, 85.78, 86.03, 87.22, 87.54 (3,3',4,4'-C₆H₇), 209.71 (C=O), 211.91, 212.01 (Fe–CO). Verhältnis der Diastereoisomeren: 1/1. Anal. gef.: C, 52.31; H, 4.15%. C₂₆H₂₄Fe₂O₈ × 1/4CH₂Cl₂ ber.: C, 52.78; H, 4.13%. Molmasse: 597.40.

2.12. [5,5-CC(O)OC(CH₃)₂OC(O)][(η⁴-C₆H₇Fe(CO)₃]₂ (**12**)

36 mg (0.25 mmol) Meldrumsäure werden mit 84 µl (0.6 mmol) Triethylamin in 5 ml THF deprotoniert und mit 146 mg (0.5 mmol) [(C₆H₇)Fe(CO)₃]BF₄ bei RT umgesetzt. Die klare gelbe Lösung wird im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand in CHCl₃ aufgenommen und über Celite filtriert. Nach Abzug des Lösungsmittels und nochmaligem Extrahieren mit Ether erhält man **12** als gelbliches Pulver in 48% Ausbeute. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2044 cm⁻¹ vs, 1975 vs, 1966 vs (Fe–CO), 1763 s, 1734 vs (C=O). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.84, 1.97 (ddd, 4H, ²J_{endo} = 16 Hz, ³J₁ = 10.6 Hz, ³J₅ = 4.2 Hz, 6,6'-exo-C₆H₇), 2.16, 2.19 (m, 4H, 6,6'-endo-C₆H₇), 2.66 (m, 4H, 2,2'-C₆H₇), 2.79 (ddd, 2H, 1-C₆H₇), 2.91 (ddd, 2H, 1'-C₆H₇), 3.04 (m, 4H, 5,5'-C₆H₇), 3.20 (s, 3H, CH₃), 3.22 (s, 3H, CH₃), 5.22 (dd, 4H, 3,3'-C₆H₇), 5.34 (m, 4H, 4,4'-C₆H₇). ¹³C-NMR (67.8 MHz, CDCl₃): δ = 8.87 (CH₃), 24.91 (6-C₆H₇), 46.99 (1-C₆H₇), 47.47 (1'-C₆H₇), 58.10, 58.84 (2,5-C₆H₇), 63.58 (COCR₂CO), 84.03, 86.51 (3,4-C₆H₇), 105.92 (CH₃CCH₃), 167.69 (C=O), 211.01 (Fe–CO). Verhältnis der Diastereoisomeren: 1/1. Anal. gef. C, 45.35; H, 5.44%. C₂₄H₂₀Fe₂O₁₀ × CHCl₃ ber.: C, 46.00; H, 3.23%. Molmasse 639.67.

2.13. [FcC(O)CH{C(O)}(η⁴-C₆H₇)Fe(CO)₃]₂ (**13**)

45 mg (0.09 mmol) der Verbindung Fc–C(OH)=CH–C(O)–C(O)–CH=C(OH)–Fc [1] werden in 3 ml CH₂Cl₂ gelöst, mit 7 mg (0.17 mmol) Kaliumhydrid deprotoniert und nach 2 1/2 h bei RT mit 52 mg (0.17 mmol) [(C₆H₇)Fe(CO)₃]BF₄ versetzt. Die Lösung wird 16 h gerührt und über Celite filtriert. Im Hochvakuum wird das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wird zweimal mit Pentan gewaschen und im Vakuum mehrere Tage bei 50°C getrocknet. Dunkelrotes Pulver. 43% Ausbeute. IR (KBr): ν = 2045 cm⁻¹ vs, 1968 vs (Fe–CO), 1658 s (C=O), 1448 s, 1262 m (C=C). ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.33, 1.37 (m, 2H, 6exo-C₆H₇), 1.72, 2.04 (m, 2H, 6endo-C₆H₇), 2.87, 2.99 (m, 2H, 1-C₆H₇), 3.17 (m, 2H, 2-C₆H₇), 3.38 (m, 2H, 5-C₆H₇), 4.06 (m, 2H, COCHRCO), 4.09, 4.11, 4.12, 4.14, 4.19, 4.20 (s, 10H, C₅H₅), 4.26–4.95 (m, C₅H₄), 5.35 (m, 2H 3-C₆H₇), 5.53 (m, 2H, 4-C₆H₇). ¹³C-NMR (100.4 MHz, CD₂Cl₂): δ = 32.59 (6exo,endo-C₆H₇),

41.27 (1-C₆H₇), 64.80 (2,5-C₆H₇), 68.42 (COCHRCO), 71.67, 72.02, 72.24, 72.50, 74.24, 74.82, 81.56 (C₅H₅ bzw. C₅H₄), 86.94, 88.22 (3,4-C₆H₇) 193.51 194.66 (CO), 213.42, 213.53 (Fe–CO). FAB⁺-MS (m-NBA): m/z = 969 [(M + Na)⁺], 946 [(M)⁺], 862 [(M – 3CO)⁺]. Anal. gef.: C, 54.69; H, 4.06%. C₄₄H₃₄Fe₄O₁₀ × 1/3CH₂Cl₂ ber.: C, 54.64; H, 3.59%. Molmasse: 974.45.

2.14. [FcC(O)CH{C(O)}(η¹-C₂H₄)Re(CO)₅]₂ (**14**)

64 mg (0.13 mmol) von Fc–C(OH)=CH–C(O)–C(O)–CH=C(OH)–Fc [1] und 10 mg (0.25 mmol) Kaliumhydrid werden in 3 ml THF gelöst und bei –78°C mit 88 mg (0.2 mmol) [(C₂H₄)Re(CO)₅]BF₄ zur Reaktion gebracht. Nach 1 h wird auf RT erwärmt und die gleiche Zeit nochmals weitergerührt. Das Lösungsmittel wird abgezogen, der Rückstand in 1.5 ml CH₂Cl₂ gelöst und mit Pentan gefällt. Das rote Pulver wird im Hochvakuum 2 d bei 50°C getrocknet. Ausb. 43%. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2126 cm⁻¹ vs, 2039 sh, 2007 vs, 1984 sh, 1888 vs (Re–CO), 1636 m, 1573 s (C=O), 1464 s, 1378 vs (C=C), 1266 vs. ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.98 (m, 4H, Re–CH₂–), 2.27 (m, 4H, Re–CH₂CH₂), 3.67 (br, 2H, COCHRCO), 4.13, 4.23 (s, 10H, C₅H₅), 4.26 (m, 2H, C₅H₄), 4.33 (m, 2H, C₅H₄), 4.65 (m, 2H, C₅H₄), 4.91 (m, 2H, C₅H₄). ¹³C-NMR (100.4 MHz, CD₂Cl₂): δ = –10.88 (Re–CH₂–), 30.40 (Re–CH₂CH₂), 58.80 (COCHRCO), 69.29, 69.36, 69.74, 70.43, 70.51, 70.74, 70.93, 71.27, 71.78, 72.20, 73.15, 73.30, 73.75 (C₅H₅), 80.12 (C₅H₄), 181.53 (Re–CO_{ax}), 185.62, 185.68, 186.04, 186.16 (Re–CO_{aq}). Schmp.: 170°C. FAB⁺-MS (m-NBA): m/z = 1239 [(M + Na)⁺], 1216 [(M)⁺], 1161 [(M – 2CO)⁺], 1105 [(M – 4CO)⁺]. C₄₀H₂₈Fe₂O₁₄Re₂. Molmasse: 1216.76.

2.15. [FcC(O)CH{C(O)}(μ-CH₂CH)Fe₂([μ-CO)-(CO)₂Cp₂]₂ (**15**)

64 mg (0.13 mmol) Fc–C(OH)=CH–C(O)–C(O)–CH=C(OH)–Fc [1] werden mit 10 mg (0.25 mmol) Kaliumhydrid in 3 ml THF bei RT deprotoniert und nach 1 h mit 115 mg (0.26 mmol) [Cp₂(μ-C₂H₃)Fe₂(μ-CO)(CO)₂]BF₄ bei –78°C versetzt. Es wird über Nacht auf RT erwärmt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in wenig CH₂Cl₂ aufgenommen und über Celite filtriert. Nach Abzug des Lösungsmittels erhält man ein kirschrotes Pulver in 69% Ausbeute. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1984 cm⁻¹ sh, 1947 vs (Fe–CO), 1788 vs (μ-CO), 1581 vs, 1566 vs, 1540 vs (C=O, C=C). ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 3.74 (m, 2H, COCHRCO), 3.85 (m, 4H, [μ-CHCH₂–]), 4.17, 4.25 (s, 10H, C₅H₅), 4.59 (m, 4H, C₅H₄), 4.74, 4.78 (s, 20H, C₅H₅), 4.83 (m, 4H, C₅H₄), 6.86 (d, 2H, μ-CHCH₂–). Anal. gef.: C, 52.34; H, 3.97%. C₅₆H₄₆Fe₆O₁₀ × CH₂Cl₂ ber.: C, 52.70; H, 3.72%. Molmasse: 1298.99.

2.16. $(Ph_3P)ClPd\{O,O'-FcC(O)CC(O)Fc\}(C_6H_7)-Fe(CO)_3$ (**16**)

200 mg (0.24 mmol) der Verbindung $(Cl)(Ph_3P)Pd[OC(Fc)CHC(Fc)O]$ [11] werden in 5 ml THF gelöst und mit 10 mg (0.25 mmol) Kaliumhydrid deprotoniert. Nach 1 h werden 71 mg (0.24 mmol) $[(C_6H_7)Fe(CO)_3]BF_4$ zugegeben. Die Lösung wird 24 h bei RT gerührt, über Celite filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der rote, ölige Rückstand wird im Hochvakuum bei 50°C getrocknet. Rotes Pulver in 98% Ausbeute. IR(KBr): $\tilde{\nu} = 2044$ cm^{-1} vs, 1967 vs (Fe–CO), 1670 m, 1641 m (C–O), 1540 vs (C=C). 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.32$ (m, 1 H, 6 exo - C_6H_7), 2.02 (m, 1H, 6 $endo$ - C_6H_7), 3.04 (m, 1H, 1- C_6H_7), 3.18 (m, 2H, 2,5- C_6H_7), 3.99, 4.04 (s, 10H, C_5H_5), 4.36, 4.51, 4.78, 4.84, 4.91 (M, 8H, C_5H_4), 5.39 (m, 2H, 3,4- C_6H_7), 7.38, 7.69 (m, 15H, PPh_3). ^{13}C -NMR (100.4 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 29.39$ (6- C_6H_7), 38.15 (1- C_6H_7), 59.68 (2,5- C_6H_7), 63.46 (COCRCO), 68.39, 69.73, 69.77, 69.79, 69.86, 69.99, 70.05, 70.07, 70.12, 70.31, 71.30, 71.41, 72.56, 72.61, 72.75, 72.88, 74.68 (C_5H_5), 79.17, 79.57 (C_5H_4), 84.74, 86.45 (3,4- C_6H_7), 122.10, 132.11 (PPh_3), 198.31, 198.64 (CO), 211.81 (Fe–CO). ^{31}P -NMR (109.3 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 23.85$, 27.74. Schmp.: > 250°C. Anal. gef: C, 57.75; H, 3.88%. $C_{50}H_{40}ClFe_3O_5PPd \times THF$ ber.: C, 57.23; H, 4.27%. Molmasse: 1133.41.

2.17. $(Ph_3P)ClPd\{O,O'-FcC(O)CC(O)Fc\}(CH_2-CH_2)-Fe(CO)_2Cp$ (**17**)

In 5 ml THF werden 34 mg (0.04 mmol) des Komplexes $(Cl)(Ph_3P)Pd[OC(Fc)CHC(Fc)O]$ [11] mit 2 mg (0.05 mmol) Kaliumhydrid deprotoniert und nach 1 h und schwacher Gasentwicklung erfolgt bei $-78^\circ C$ die Zugabe von 11 mg (0.04 mmol) $[Cp(C_2H_4)Fe(CO)_2]BF_4$. Es wird langsam erwärmt auf RT. Nach weiteren 90 min wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in CH_2Cl_2 aufgenommen und über Celite filtriert. Die klare Lösung wird zur Trockne eingedunstet und man erhält **15** als rotes Pulver in 54% Ausbeute. IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1998$ cm^{-1} vs, 1939 vs (Fe–CO), 1539 vs (C–O), 1511 vs (C=C). 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.39$ (m, 2H, Fe– CH_2 –), 2.25 (m, 2H, Fe– CH_2CH_2 –), 3.96 (s, 5H, C_5H_5), 4.21 (s, 5H, C_5H_5), 4.40 (m, 4H, C_5H_4), 4.81 (s, 5H, C_5H_5), 4.88 (m, 4H, C_5H_4), 7.49, 7.83 (m, 15H, PPh_3). ^{13}C -NMR (100.4 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 2.53$ (Fe– CH_2 –), 30.37 (Fe– CH_2CH_2 –), 68.89, 69.36, 69.79, 70.12, 70.53, 71.15, 71.84 (C_5H_5), 82.31 (C_5H_4), 85.74 (C_5H_5), 105.83 (COCRCO), 128.86, 131.16, 135.13 (PPh_3), 188.46, 189.55 (CO), 210.71 (Fe–CO). ^{31}P -NMR (109.3 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 29.45$. Schmp.: > 250°C. Anal. gef.: C, 57.04; H, 4.23%. $C_{50}H_{42}ClFe_3O_4PPd$ ber.: C, 57.35; H, 4.04%. Molmasse: 1047.25.

2.18. $(C_6H_7)Fe(CO)_3(Tol_3P)ClPd\{O,O'-FcC(O)CC(O)C(O)CC(O)Fc-O,O'\}PdCl(PTol_3)(C_6H_7)Fe(CO)_3$ (**18**)

In 15 ml CH_2Cl_2 werden 200 mg (0.14 mmol) von Verbindung $(p-Tol_3P)(Cl)Pd[OC(Fc)CHC(O)]_2$ [11] gelöst und mit 12 mg (0.30 mmol) Kaliumhydrid deprotoniert. Bei $-78^\circ C$ erfolgt die Zugabe von zwei Äquivalenten (82 mg, 0.28 mmol) des kationischen Komplexes $[(C_6H_7)Fe(CO)_3]BF_4$. Es wird langsam auf RT erwärmt und über Nacht gerührt. Die Reaktionslösung wird auf wenige ml eingedunstet und über Celite filtriert. Nach Abzug des Lösungsmittels wird **16** als tief schwarzes Pulver in 77% Ausbeute isoliert. IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2044$ cm^{-1} vs, 1968 vs (Fe–CO), 1663 m, 1598 m, 1552 vs (C–O, C=C), 1449 m ($PTol_3$). IR (PE): $\tilde{\nu} = 355$ cm^{-1} w, 322 w (Pd–Cl). 1H -NMR (270 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.32$ (m, 2H, 6,6' exo - C_6H_7), 2.33 (br, 20H, 6,6' $endo$ - C_6H_7 , CH_3), 3.01 (m, 2H, 1,1'- C_6H_7), 3.20 (br, 4H, 2,2',5,5'- C_6H_7), 3.93, 4.02 (s, 10H, C_5H_5), 4.45, 4.55, 4.78, 4.91 (m, 8H, C_5H_4), 5.44 (m, 4H, 3,3',4,4'- C_6H_7), 7.08–7.73 (m, 24H, $PTol_3$). ^{31}P -NMR (109.3 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 22.70$, 29.24, 30.84, 33.10. Schmp.: 136°C. Anal. gef: C, 55.91; H, 4.28%. $C_{86}H_{74}Cl_2Fe_4O_{10}P_2Pd_2$ ber.: C, 56.24; H, 4.06%. Molmasse: 1836.61.

2.19. $Co[(\eta^2-acac-H)(\eta^4-C_6H_7)Fe(CO)_3]_3$ (**19**)

Zu einer Lösung von 52 mg (0.2 mmol) $Co(acac)_3$ in ca. 10 ml CH_2Cl_2 und 84 μ l (0.6 mmol) Triethylamin werden bei $-78^\circ C$ 184 mg (0.6 mmol) $[(C_6H_7)Fe(CO)_3]BF_4$ zugegeben. Innerhalb 30 min wird auf RT erwärmt und weitere 30 min gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der grünlige Rückstand einmal mit 10 ml Ether extrahiert. Die etherische Lösung wird auf 3 ml eingedunstet und das Produkt mit Pentan gefällt. Grüngelbes Pulver in 13% Ausbeute. IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2049$ cm^{-1} vs, 1970 vs (Fe–CO), 1576 vs, 1520 vs (C–O), 1385 s (C–C). 1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 0.98$ (br, 3H, 6 exo - C_6H_7), 2.08 (br, 21H, CH_3 , 6 $endo$ - C_6H_7), 2.96 (m, 6H, 1,2- C_6H_7), 3.28 (m, 3H, 5- C_6H_7), 5.48 (br, 6H, 3,4- C_6H_7). ^{13}C -NMR (100.4 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 25.75$ (CH_3), 29.25 (6 exo ,6 $endo$ - C_6H_7), 40.72, 42.15 (1- C_6H_7), 59.47 (2,5- C_6H_7), 78.29 (COCHRCO), 86.55, 87.36 (3,4- C_6H_7), 189.36 (CO), 211.13 (Fe–CO). Schmp.: 183°C. Anal. gef: C, 50.01; H, 4.93%. $C_{42}H_{39}CoFe_3O_{15}$ ber.: C, 49.94; H, 3.89%. Molmasse: 1010.24.

2.20. Röntgenographische Daten von **9** [22]

$C_{32}H_{28}Fe_3O_4$, $M = 644.09$ $g\ mol^{-1}$, Kristallgröße 0.50 \times 0.27 \times 0.17 mm, 293(2) K, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 4$, ρ (ber.) = 1.627 $g\ cm^{-3}$, $a = 11.647(4)$, $b = 10.628(5)$, $c = 21.465(5)$ Å, $\beta = 98.19(2)^\circ$,

$V = 2630(2) \text{ \AA}^3$, $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$, $\mu = 1.671 \text{ mm}^{-1}$, Enraf Nonius CAD4, $\theta = 3.08\text{--}23.97^\circ$, $-13 \leq -h \leq 13$, $-12 \leq k \leq 0$, $0 \leq l \leq 24$, 4226 gemessene Reflexe, davon 4104 unabhängige ($R_{\text{int}} = 0.0314$), 2734 beobachtete, Absorptionskorrektur empirisch mit ρ -scans (max./min. Transmission 0.9983/0.9179, 368 Parameter, GOOF = 1.128, $R_1 = 0.0616$, $wR_2 = 0.1136$ ($I > 2\sigma(I)$), $R_1 = 0.1060$, $wR_2 = 0.1329$ (alle Daten), Extrema der Differenzfourier-Synthese 0.588/–0.464 e \AA^{-3} .

Anerkennung

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Wacker Chemie, München, und der Degussa AG, Hanau, danken wir für großzügige Unterstützung. Herrn. Professor Dr L. Beyer und Herrn Professor Dr H. Hennig, Universität Leipzig, danken wir für wertvolle Literaturhinweise.

Literatur

- [1] O.E. Woisetschläger, A. Geisbauer, K. Polborn, K. Sünkel, W. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 625 (1999) 2164.
- [2] L.A.P. Kane-Maguire, E.D. Honig, D.A. Sweigart, *Chem. Rev.* 84 (1984) 525. S.G. Davies, M.L.H. Green, D.M.P. Mingos, *Tetrahedron* 34 (1978) 3047. P.L. Pauson, *J. Organomet. Chem.* 200 (1980) 207. R.C. Bush, R.J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2735. S. Lotz, P.H. van Rooyen, R. Meyer, *Adv. Organomet. Chem.* 37 (1995) 219. M.F. Semmelhack, in: E.W. Abel, F.G.A. Stone, G. Wilkinson (Eds.) *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, vol. 12, Pergamon, Oxford, 1995, p. 979. A.J. Pearson, in: E.W. Abel, F.G.A. Stone, G. Wilkinson (Eds.) *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, vol. 12, Pergamon, Oxford, 1995, p. 637; J.P. Collman, L.S. Hegedus, J.R. Norton, R.G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry* University Science Books, Mill Valley, 1987. L.S. Hegedus, *The Chemistry of the Metal–Carbon Bond*, vol. 2, Wiley Interscience, New York, 1985; J.-E. Backvall, J.L. Davidson, S.G. Davies, M.L.H. Green, D.M.P. Mingos, J.A.S. Howell, P. Powell, *Reactions of Coordinated Ligands*, Plenum, New York, 1986, p. 1. D.A. Sweigart, Y.K. Chung, E.D. Honig, T.J. Alavkosus, W.A. Halpin, J.C. Williams, P.G. Williard, N.G. Connelly, in: R.B. King (Ed.), *Organometallic Syntheses*, vol. 4, Elsevier, Amsterdam, 1988. R.D. Pike, D.A. Sweigart, *Synlett*, 1990, p. 565; S.G. Davies, *Organotransition Metal Chemistry: Application to Organic Synthesis*, Pergamon, Oxford, 1982. S. Sun, C.A. Dullaghan, D.A. Sweigart, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1996) 4493.
- [3] W. Beck, B. Niemer, M. Wieser, *Angew. Chem.* 105 (1993) 969; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 32 (1993) 923.
- [4] L.A.P. Kane-Maguire, C.A. Mansfield, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1973) 540.
- [5] L. Wolf, H. Hennig, *Z. Chemie* 3 (1963) 469. H. Hennig, O. Gürtler, *J. Organomet. Chem.* 11 (1968) 307. L. Wolf, H. Hennig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 341 (1965) 1. O. Gürtler, H. Hennig, *J. Electroanal. Chem.* 30 (1971) 253. K. Schlögl, M. Widhalm, *Monatsh. Chem.* 112 (1981) 91. K. Schlögl, *J. Organomet. Chem.* 300 (1986) 219. A. Abiko, G. Wang, *Tetrahedron* 54 (1998) 11405. A. Abiko, G. Wang, *J. Org. Chem.* 61 (1996) 2264. W.C. (Ina) du Plessis, T.G. Vosloo, J.C. Swarts, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1998) 2507. Übersichtsartikel über Ferrocensubstituierte 1,3-bidentate Liganden und ihre heteronuklearen Ubergangsmetallchelate: L. Beyer, R. Richter, O. Seidelmann, *J. Prakt. Chem.* 341 (1999) 704.
- [6] A.J. Birch, P.E. Cross, J. Lewis, D.A. White, S.B. Wild, *J. Chem. Soc. Ser. (A)* (1968) 332. A.J. Birch, K.B. Camberlain, D.J. Thompson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* (1973) 1900. A.J. Birch, D. Bogsanyi, L.F. Kelly, *J. Organomet. Chem.* 214 (1981) C39.
- [7] (a) L.A.P. Kane-Maguire, *J. Chem. Soc. Ser. (A)* (1971) 1602. (b) C.A. Mansfield, L.A.P. Kane-Maguire, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1976) 2187.
- [8] K.M. Al-Kathumi, L.A.P. Kane-Maguire, *J. Organomet. Chem.* 102 (1975) C4.
- [9] J. Breimair, M. Wieser, B. Wagner, K. Polborn, W. Beck, *J. Organomet. Chem.* 421 (1991) 55.
- [10] O.E. Woisetschläger, K. Sünkel, W. Weigand, W. Beck, *J. Organomet. Chem.* 584 (1999) 122.
- [11] A. Geisbauer, Dissertation, Universität München, 1996, O.E. Woisetschläger, Dissertation, Universität München 1999. Die Bis(ferrocenyl)-Verbindung $\text{Fc-C(OH)=CH-C(O)-C(O)-C(H)=C(OH)-Fc}$ wurde durch Deprotonierung von Acetylferrocen mit KH und Umsetzung mit Oxalsaurediethylester erhalten [1]. Unter anderen Bedingungen erfolgt nur Monokondensation unter Bildung von $\text{Fc-C(O)-CH=C(OH)-CO}_2\text{Et}$: P. Prokop, L. Quas, R. Richter, F. Dietze, L. Beyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 625 (1999) 1912. P. Prokop, R. Richter, L. Beyer, *Z. Naturforsch. Teil b* 54 (1999) 849. N. Chabert-Couchouron, C. Reibel, C. Marzin, G. Tarago, *Anales de Quımica Int. Ed.* 92 (1996) 70. M. Lacan, B. Rapic, *Croat. Chem. Acta* 42 (1970) 411.
- [12] G.C. Dash, R.C. Mishra, D. Panda, B.K. Mohapatra, *Polyhedron* 4 (1985) 1297.
- [13] (a) H. Brunner, B. Hammer, I. Bernal, M. Draux, *Organometallics* 2 (1983) 1595. (b) S.G. Davies, I.M. Dordor-Hedgecock, K.H. Sutton, M. Whittaker, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 5711. I. Bernal, H. Brunner, M. Muschiol, *Inorg. Chim. Acta* 142 (1988) 235. R.E. Marsh, *Inorg. Chim. Acta* 157 (1989) 1. H.Y. Liu, L.L. Koh, K. Eriks, W.P. Giering, A. Prock, *Acta Crystallogr. Sect. C* 46 (1990) 51.
- [14] M. Wieser, K. Karaghiosoff, W. Beck, *Chem. Ber.* 126 (1993) 1081.
- [15] E.O. Fischer, R.D. Fischer, *Angew. Chem.* 72 (1960) 919. H.J. Dauben, D.J. Bertelli, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 497, 5049. A.J. Birch, P.E. Cross, J. Lewis, D.A. White, S.B. Wild, *J. Chem. Soc. A* (1968) 332. B.A. Sosinsky, S.A.R. Knox, F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1975) 1633.
- [16] H.J. Dauben, L.R. Honnen, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 5570. I.D. Munro, P.L. Pauson, *J. Chem. Soc.* (1961) 3475.
- [17] V.V. Krivykh, O.V. Gusev, M.I. Rybinskaya, *J. Organomet. Chem.* 362 (1989) 351.
- [18] S.C. Kao, P.P.Y. Lu, R. Pettit, *Organometallics* 1 (1982) 911.
- [19] B. Olgemöller, W. Beck, *Chem. Ber.* 114 (1981) 867.
- [20] W.H. Knoth, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 1566.
- [21] K. Raab, U. Nagel, W. Beck, *Z. Naturforsch. Teil b* 38 (1983) 1466. W. Beck, K. Raab, *Inorg. Synth.* 26 (1989) 110.
- [22] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Cambridge Crystallographic Data Centre unter der Registrier-Nr. CCDC 134662 angefordert werden.