

Journal of Organometallic Chemistry, 421 (1991) 55–64
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22167

Kohlenwasserstoffverbrückte Komplexe

XXIII *. Heterobimetallische Komplexe mit Ferrocenyl- und $(\text{Ph}_3\text{P})(\text{OC})(\text{Cp})\text{FeC}(\text{O})\text{CH}_2$ -Gruppen; Darstellung und Struktur von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{Re}(\text{CO})_5]$, $(\text{PPh}_3)(\text{OC})(\text{Cp})\text{FeC}(\text{O})\text{CH}_2(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_7)\text{M}(\text{CO})_3$ und $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{CH}_3]\text{Fe}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{CH}_2(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_7)\text{M}(\text{CO})_3]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$)

Josef Breimair, Michael Wieser, Barbara Wagner **, Kurt Polborn ** und Wolfgang Beck *

Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstr. 1, 8000 München 2 (Deutschland)
 (Eingegangen den 27. Juni 1991)

Abstract

The reactions of the organometallic enolates $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{CH}_3]\text{Fe}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{CH}_2]^-$ and $[\text{Cp}(\text{Ph}_3\text{P})(\text{OC})\text{FeC}(\text{O})\text{CH}_2]^-$ with $[(\text{OC})_3\text{M}(\text{C}_7\text{H}_7)]^+$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$) proceed with C–C coupling and give the complexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)\text{Fe}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{CH}_2(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_7)\text{M}(\text{CO})_3]$ (**1a,b**) and $\text{Cp}(\text{Ph}_3\text{P})(\text{OC})\text{FeC}(\text{O})\text{CH}_2(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_7)\text{M}(\text{CO})_3$ (**2a,b**), respectively. $\text{CpFe}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{Re}(\text{CO})_5]$ (**3**) is obtained from $\text{CpFe}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{Cl}]$ and $\text{Re}(\text{CO})_5^-$. The structures of **1b** and **3** have been determined by X-ray diffraction.

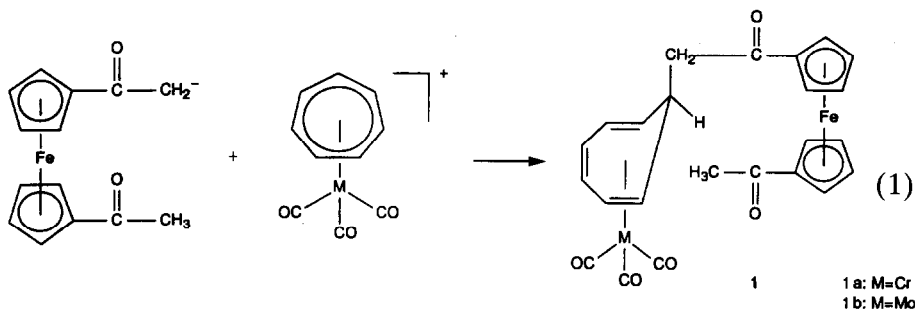
Zusammenfassung

Die Reaktionen der metallorganischen Enolate $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{CH}_3]\text{Fe}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{CH}_2]^-$ und $[\text{Cp}(\text{Ph}_3\text{P})(\text{OC})\text{FeC}(\text{O})\text{CH}_2]^-$ mit $[(\text{CO})_3\text{M}(\text{C}_7\text{H}_7)]^+$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$) liefern unter C–C-Kopplung die Komplexe $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{COCH}_3)\text{Fe}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{CH}_2(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_7)\text{M}(\text{CO})_3]$ (**1a,b**) und $\text{Cp}(\text{Ph}_3\text{P})(\text{OC})\text{FeC}(\text{O})\text{CH}_2(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_7)\text{M}(\text{CO})_3$ (**2a,b**). $\text{CpFe}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{Re}(\text{CO})_5]$ (**3**) wird aus $\text{CpFe}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{Cl}]$ and $\text{Re}(\text{CO})_5^-$ erhalten. Die Strukturen von **1b** und **3** wurden röntgenographisch bestimmt.

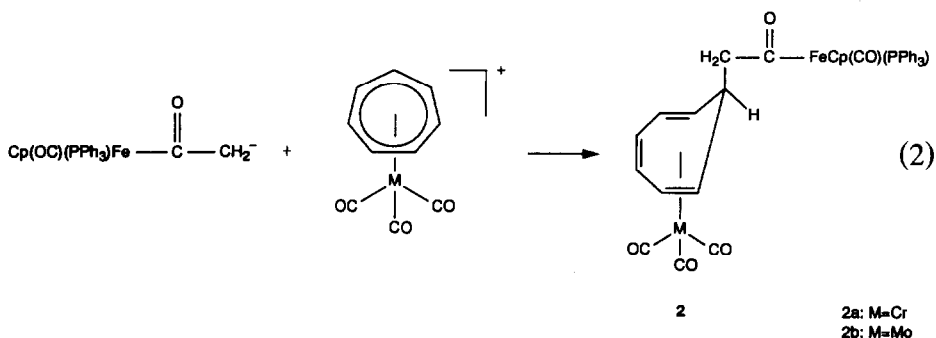
Im Zuge unserer Arbeiten über Kohlenwasserstoff-verbrückte Komplexe setzen wir als Ausgangsverbindungen auch einige Ferrocenyl-Derivate ein. Eine

* XXII. Mitteilung siehe Lit. 1.
 ** Röntgenstrukturanalyse.

Reihe von Übergangsmetall-substituierten Ferrocenen wie z.B. $\text{FcMn}(\text{CO})_5$ oder $\text{FcC}(\text{O})\text{CH}_2\text{WCp}(\text{CO})_3$ (Fc = Ferrocenyl) sind durch Arbeiten von Nesmeyanov [2] und Herberhold [3] bekannt. Auch einige Ferrocenyl-Metalloacenyl-Ketone sind beschrieben [4]. Ferrocenylenolate $\text{FcC}(\text{O})\text{CH}_2^-$ wurden zur Synthese von Ketophosphanen [5] und heterometallischen Verbindungen [6] eingesetzt. Metallsubstituierte Enolate des Typs $\text{L}_n\text{MC}(\text{O})\text{CH}_2^-$ reagieren mit C-Elektrophilen unter C-C-Verknüpfung [7], sowie mit Metallkationen zu Keten-verbrückten (C,C oder C,O) bimetallicen Komplexen [8], die auch auf anderem Wege zugänglich sind [9]. Wir fanden, daß sich das Ferrocenylenolat **1** an den Cycloheptatrienyl-Liganden des Kations $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{M}(\text{CO})_3]^+$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$) erwartungsgemäß unter C-C-Kupplung [10] und Bildung der heterobimetallicen Komplexe **1** addiert (Gl. 1).



Entsprechend setzt sich das Enolat $(\text{Ph}_3\text{P})(\text{OC})(\text{Cp})\text{FeC}(\text{O})\text{CH}_2^-$ mit $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{M}(\text{CO})_3]^+$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$) zu den Verbindungen **2** um (Gl. 2). Das chirale $(\text{PPh}_3)(\text{OC})(\text{Cp})\text{FeC}(\text{O})\text{CH}_3$ und dessen entsprechendes Enolat wurden in den letzten Jahren von Davies et al. [11] für zahlreiche stereoselektive Reaktionen eingesetzt. Flood et al. berichteten über eine C-C-Kupplung bei der Reaktion von $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{FeCH}_2\text{Cl}$ und $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$ mit Acetylacetonat und Cyclohexanon [12].

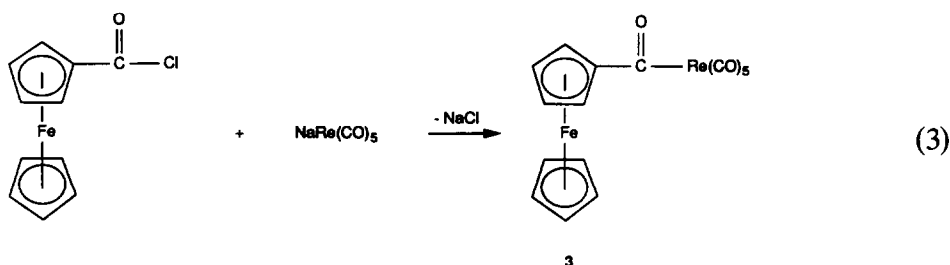


Im IR-Spektrum der Verbindungen **1** und **2** sind die $\nu(\text{CO})$ -Banden der $\text{M}(\text{CO})_3^-$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$) und der $\text{Fe}(\text{CO})$ -Gruppe sowie die Ketobanden charakteristisch. Die Methylenprotonen von **1** erscheinen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum als Dublett, in **2** wegen des chiralen Fe-Atoms als Triplet bzw. Doppeldublett.

Im Kristall von **1b** (Fig. 1 und Tabellen 1-3) stehen die beiden Substituenten am Ferrocengerüst in 1,2'-Stellung, während im Diacetylferrocen [13] 1,3'-Stellung

vorliegt. Die Cp-Ringe sind planar und beinahe parallel (Winkel zwischen den beiden Ebenen 1.1°). Die substituierte Acetylgruppe ist gegen die Cp-Ebene um 16.6° verdreht. Die Bindungslängen und -winkel in den beiden $-\text{C}(\text{O})\text{CH}_2-$ Gruppen von **1b** sowie in Diacetylferrocen sind sehr ähnlich. In dem $(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Fragment wird wie bei anderen $(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_7\text{R})\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Komplexen ($\text{R} = \text{H}, \text{Re}(\text{CO})_5$) [14,15] eine Alternanz der C–C-Bindungen gefunden.

Das Ferrocensäurechlorid FeCOCl setzt sich mit Pentacarbonylrhenat(–I) erwartungsgemäß zu **3** um (Gl. 3).



Die entsprechende Manganverbindung wurde von Herberhold auf dem umgepolten Weg aus Lithium-Ferrocenyl und $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ und anschließender CO-Insertion erhalten [3]. Die Zweikernkomplexe $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CO})\text{ML}_n)$ ($\text{ML}_n = \text{FeCp}(\text{CO})_2, \text{WCp}(\text{CO})_3$) wurden bereits früher synthetisiert [2]. Diese Verbindungen lassen sich leicht decarbonylieren, was wir mit **3** nicht nachweisen konnten.

Die Verbindung **3** wurde ebenfalls durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert (Fig. 2, Tabellen 4 und 5). Im Kristall von **3** sind die Ebenen $\text{Re}(1)\text{--O}(6)\text{--C}(9)$ und $\text{C}(7)\text{--C}(11)$ um 20.1° gegeneinander verdreht. Die $\text{Re}\text{--C}(6)$ -Bindung ist im Vergleich zur normalen $\text{Re}\text{--C}\text{--}\sigma$ -Bindung (z.B. in $\text{Re}(\text{CO})_5\text{CH}_3$) [16] etwas verkürzt. Die beiden Cp-Ringe sind planar und annähernd parallel.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Argon mit sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt.

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{COMe})\text{Fe}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{CH}_2(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Cr}(\text{CO})_3]$ (**1a**)

25 mg (0.62 mmol) KH und 150 mg (0.55 mmol) Diacetylferrocen [17] werden in 15 ml THF gelöst. Schon nach wenigen Minuten beginnt unter starker Gasentwicklung ein roter Niederschlag auszufallen. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 1.5 h bei RT geführt. Nun wird auf -78°C abgekühlt und 175 mg (0.55 mmol) $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Cr}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$ [18] zugegeben. Man läßt langsam auf RT kommen, rührt weitere 30 min und entfernt dann das Lösungsmittel im Vakuum. Es wird zweimal mit je 10 ml CH_2Cl_2 extrahiert, die CH_2Cl_2 -Lösungen werden vereinigt und bis auf 2 ml eingengt. Diese konzentrierte Lösung wird auf eine Chromatographiesäule (Durchmesser 1 cm, 25 cm lang, Kieselgel, CH_2Cl_2 /Ether (2/1)) aufgebracht. Mit einem CH_2Cl_2 /Ether-Gemisch (2/1) werden nacheinander zwei rote Zonen eluiert. Während sich die erste Fraktion als **1a** erweist, handelt es sich bei der zweiten Fraktion um nicht umgesetztes Diacetylferrocen. Durch Überschichten einer konzentrierten CH_2Cl_2 -Lösung von **1a** mit Ether

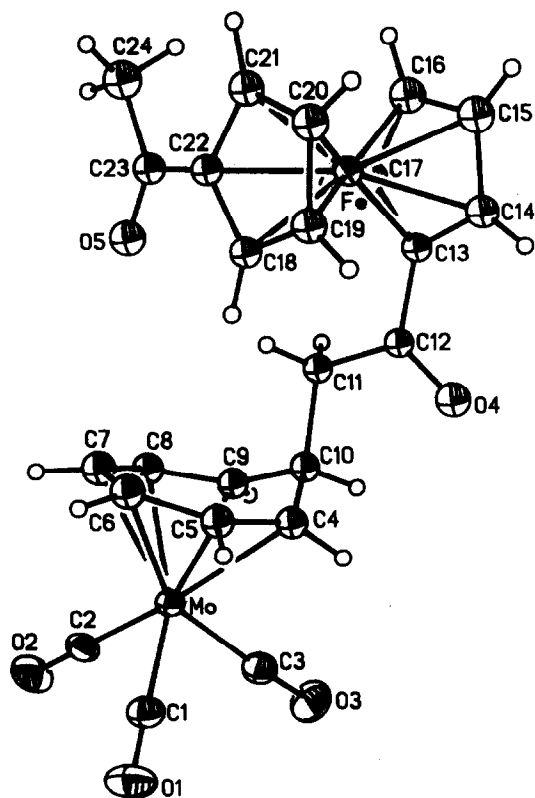


Fig. 1. Struktur von **1b** im Kristall.

erhält man im Laufe von 2 Tagen dunkelrote, quaderförmige Kristalle. Ausbeute: 152 mg (56%). IR (Nujol, cm^{-1}): 1982s, 1905s, 1862s, 1662m. $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CD_2Cl_2): δ 1.94 (d, 2H, COCH_2 , $J = 6.84$ Hz), 2.29 (s, 3H, COCH_3), 3.71 (m, 1H, H(1), C_7H_7), 4.11 (t, 2H, C_7H_7 , H(2,7)), 4.48 (t, 4H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{COCH}_2$), 4.63 (t, 2H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{COCH}_3$), 4.72 (t, 2H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{COCH}_2$), 4.98 (m, 2H, C_7H_7 , H(3,6)), 6.13 (m, 2H, C_7H_7 , H(4,5)) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 90 MHz): δ 27.62 (CCH_3), 34.61 (CCH_2), 50.93 (C_7H_7 , C(1)), 69.72 (C_7H_7 , C(2,7)), 70.67 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{COCH}_2$, C(2,5)), 70.93 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{COCH}_3$, C(2',5')), 73.56 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{COCH}_2$, C(3,4)), 73.73 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{COMe}$, C(3',4')), 80.22 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{COH}_2$, C(1)), 81.04 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{COMe}$, C(1)), 97.42 (C_7H_7 , C(3,6)), 101.07 (C_7H_7 , C(4,5)), 199.26 (COCH_2), 200.56 (COCH_3) ppm (Gef.: C, 57.20; H, 4.09. $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{CrFeO}_5$ ber.: C, 58.10; H, 4.03%. Molmasse 495.85).

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{COMe})\text{Fe}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{COCH}_2(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Mo}(\text{CO})_3]$ (**1b**)

Die Verbindung **1b** wird analog zu **1a** aus 25 mg KH, 150 mg Diacetylferrocen und 197 mg (0.55 mmol) $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Mo}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$ synthetisiert. Ausbeute 187 mg (63%). IR (Nujol, cm^{-1}): 1983s, 1906s, 1863s, 1663m. $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CD_2Cl_2): δ 1.95 (d, 2H, COCH_2 , $J = 6.84$ Hz), 2.31 (s, 3H, COCH_3), 3.71 (m, 1H, C_7H_7 , H(1)), 4.11 (t, 2H, C_7H_7 , H(2,7)), 4.48 (t, 4H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{COCH}_2$, $J = 1.96$ Hz), 4.63 (t, 2H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{COCH}_3$, $J = 22$ Hz), 4.72 (t, 2H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{COCH}_3$, $J = 2.2$ Hz), 4.98 (m, 2H, C_7H_7 , H(3,6)), 6.11 (m, 2H, H(4,5), C_7H_7) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 90 MHz): δ

Tabelle 1

Kristallographische Daten von **1b** und **3** [21*]

	1b	3
<i>Kristall-Parameter</i>		
Summenformel	C ₂₄ H ₂₀ FeMoO ₅	C ₁₆ H ₉ FeO ₆ Re
Molmasse (g/mol)	539.8	539.2
Kristallgröße (mm)	0.35 × 0.35 × 0.2	0.5 × 0.5 × 0.6
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P $\bar{1}$
a (pm)	909.26(5)	601.3(2)
b (pm)	1968.06(6)	1155.2(3)
c (pm)	1268.64(8)	1233.5(4)
α (°)	90	107.38(2)
β (°)	107.119(8)	102.64(2)
γ (°)	90	95.41(2)
V (nm ³)	2.13213(4)	0.7861
Z	4	2
ρ_{ber} (g cm ⁻³)	1.68	2.28
μ (mm ⁻¹)	1.29	87.50
<i>Meßparameter</i>		
	Nicolet-R3	Enraf-Nonius CAD-4
Meßtemperatur (°)	20	21
Meßbereich 2 θ (°)	4–50	4–46
Scanbreite/Untergr. (°)	4–30	
Reziprokes Gitter	$\pm h, + k, \pm l$	$\pm h, \pm k, + l$
Gemessene Reflexe	7682	2305
Symm. unabh. Reflexe	3725	2177
beobachtet mit $I > 2\sigma(I)$	2989	2139
<i>Strukturlösung und Verfeinerung</i>		
Programme	SHELXS 86	SHELXTL-PLUS
R	0.042	0.038
R _w	0.045	0.035
g	0.0002	0
Verfeinerte Parameter	165	217
Restelektronendichte (e · 10 ⁻⁶ pm ⁻³)	0.80 / -0.41	1.64 / -2.16
Emp. Absorptionskorrektur (min./max. Trans.)	0.094	0.98% / 1.01%

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

27.59 (COCH₃), 34.58 (COCH₂), 50.87 (C₇H₇, C(1)), 69.73 (C₇H₇, C(2,7)), 70.63 (C₅H₄COCH₂, C(2,5)), 70.89 (C₅H₄COCH₃, C(2',5')), 73.53 (C₅H₄COCH₂, C(3,4)), 73.72 (C₅H₄COCH₃, C(3',4')), 80.16 (C₅H₄COCH₂, C(1)), 81.0 (C₅H₄COCH₃, C(1)), 97.39 (C₇H₇; C(3)C(6)), 101.07 (C₇H₇; C(4,5)), 199.23 (COCH₂), 200.53 (COCH₃) ppm. (Gef.: C, 53.78; H, 3.70. C₂₄H₂₀FeMoO₅ ber.: C, 53.25; H, 3.89%. Molmasse 539.79).

(Ph₃P)(OC)(Cp)FeC(O)CH₂(η^6 -C₇H₇)Cr(CO)₃ (**2a**)

200 mg (0.44 mmol) (Ph₃P)(OC)(Cp)FeC(O)CH₃ [17] werden in 15 ml THF gelöst. Bei -78 °C werden 0.3 ml (0.48 mmol) LiⁿBu (1.6 M Lösung in Hexan)

Tabelle 2

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope thermische Parameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von **1b**

Atom	x	y	z	U_{eq}^a
Mo	2409(1)	1453(1)	790(1)	45(1)
Fe	-2686(1)	1410(1)	-5658(1)	44(1)
C(1)	3251(4)	2316(3)	1478(7)	64(2)
O(1)	3789(3)	2795(2)	1918(6)	97(2)
C(2)	3056(4)	1139(3)	2908(6)	64(2)
O(2)	3440(4)	966(2)	4172(5)	99(2)
C(3)	3698(5)	1091(3)	224(7)	69(2)
O(3)	4408(3)	860(3)	-153(6)	111(2)
C(4)	1481(4)	1593(2)	-1963(5)	52(1)
C(5)	1071(4)	2051(3)	-1129(5)	54(1)
C(6)	617(4)	1907(3)	96(6)	59(1)
C(7)	592(4)	1273(3)	818(6)	61(1)
C(8)	1019(4)	626(3)	500(6)	54(1)
C(9)	1465(4)	469(2)	-651(5)	51(1)
C(10)	1204(3)	829(2)	-2194(5)	47(1)
C(11)	18(3)	674(2)	-3179(5)	46(1)
C(12)	-268(3)	946(2)	-4795(5)	43(1)
O(4)	412(3)	1252(2)	-5278(4)	62(1)
C(13)	-1399(3)	831(2)	-5820(5)	45(1)
C(14)	-1861(4)	1198(3)	-7227(6)	54(1)
C(15)	-2969(5)	987(3)	-7829(7)	65(1)
C(16)	-3197(5)	496(3)	-6808(6)	65(1)
C(17)	-2228(4)	405(2)	-5551(6)	53(1)
C(18)	-2130(4)	2033(2)	-3780(5)	47(1)
C(19)	-2476(4)	2448(3)	-5117(6)	55(1)
C(20)	-3597(4)	2306(2)	-5860(6)	57(1)
C(21)	-3965(4)	1803(3)	-4988(6)	55(1)
C(22)	-3051(4)	1632(2)	-3676(5)	47(1)
C(23)	-3019(4)	1087(2)	-2529(6)	51(1)
O(5)	-2164(3)	979(2)	-1515(4)	67(1)
C(24)	-4035(4)	686(3)	-2640(7)	76(2)

^a Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

langsam zugetropft. Die gelbe Lösung färbt sich dabei sofort rot. Nach 0.5 h Rühren bei -78°C werden 138 mg (0.44 mmol) $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Cr}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$ [16] zugegeben. Die Farbe schlägt langsam nach dunkelbraun um. Man läßt auf Raumtemperatur kommen und entfernt dann das Lösungsmittel im Vakuum. Die zurückbleibende, ölige, dunkelbraune Substanz wird 2-mal mit je 10 ml CH_2Cl_2 extrahiert und bis auf etwa 3 ml eingeeengt. Zur Reinigung wird diese Lösung auf eine Chromatographiesäule (Durchmesser 1 cm, 25 cm lang, Kieselgel, CH_2Cl_2) aufgebracht. Mit CH_2Cl_2 eluiert man nacheinander eine rasch wandernde gelbe Zone und eine orange Zone. Bei der zweiten Fraktion handelt es sich um das Produkt, ein orangebraunes Pulver.

Ausbeute: 81 mg (25.3%). IR (Nujol, cm^{-1}): 1982vs, 1906vs, 1869s, 1595m. $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CD_2Cl_2): δ 1.85 (dd, 2H, COCH_2), 2.94 (m, 1H, H(1), C_7H_7), 3.39 (t, 1H, H(2), C_7H_2), 3.68 (t, 1H, H(7), C_7H_7), 4.31 (d, 5H, C_5H_5), 4.57 (m, 2H, H(3,6), C_7H_7), 5.93 (m, 2H, H(4,5), C_7H_7), 7.37–7.53 (m, 15H, PPh_3) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (90 MHz, CD_2Cl_2): δ 32.86 (COCH_2), 68.59 (C_7H_7 , C(2)), 70.18

Tabelle 3

Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und -winkel ($^{\circ}$) von **1b**

C(4)–C(10)	151.9(6)	C(11)–C(12)	150.2(6)
C(4)–C(5)	136.5(7)	C(12)–O(4)	122.9(6)
C(5)–C(6)	142.4(8)	C(12)–C(13)	147.9(5)
C(6)–C(7)	139.4(7)	C(22)–C(23)	147.4(7)
C(7)–C(8)	142.7(7)	C(23)–O(5)	121.8(5)
C(8)–C(9)	136.3(8)	C(23)–C(24)	148.2(8)
C(9)–C(10)	151.3(6)	C(19)–C(20)	141.0(6)
C(10)–C(11)	153.7(5)	C(14)–C(15)	141.1(7)
Mo–C(4)	244.8(4)	Fe–C(19)	206.5(5)
Mo–C(5)	234.9(4)	Fe–C(16)	205.9(5)
C(11)–C(12)–O(4)	121.7(4)	C(9)–C(10)–C(11)	111.1(4)
C(11)–C(12)–C(13)	118.3(4)	C(4)–C(10)–C(11)	114.6(4)
C(13)–C(12)–O(4)	120.0(4)	C(4)–C(10)–C(9)	109.9(4)
C(22)–C(23)–O(5)	119.4(4)	C(10)–C(11)–C(12)	114.5(4)
C(24)–C(23)–O(5)	121.7(5)	C(12)–C(13)–C(14)	123.7(4)
C(22)–C(23)–C(24)	118.9(4)	C(12)–C(13)–C(17)	127.7(4)

(C₇H₇, C(7)), 85.40 (C₅H₅), 98.14 (C₇H₇, C(3)), 98.24 (C₇H₇, C(6)), 98.60 (C₇H₇, C(4)), 99.25 (C₇H₇, C(5)), 128.24 (d, PPh₃, *meta*), 129.94 (d, PPh₃, *para*), 133.45 (d, PPh₃, *ortho*), 136.58 (d, PPh₃, *ipso*) ppm. ³¹P-NMR (270 MHz, CH₂Cl₂): δ 75.45 (s, PPh₃) ppm. (Gef.: C, 61.25; H, 4.47. C₃₆H₂₉CrFePO₅ ber.: C, 62.22; H, 4.29%. Molmasse 680.34).

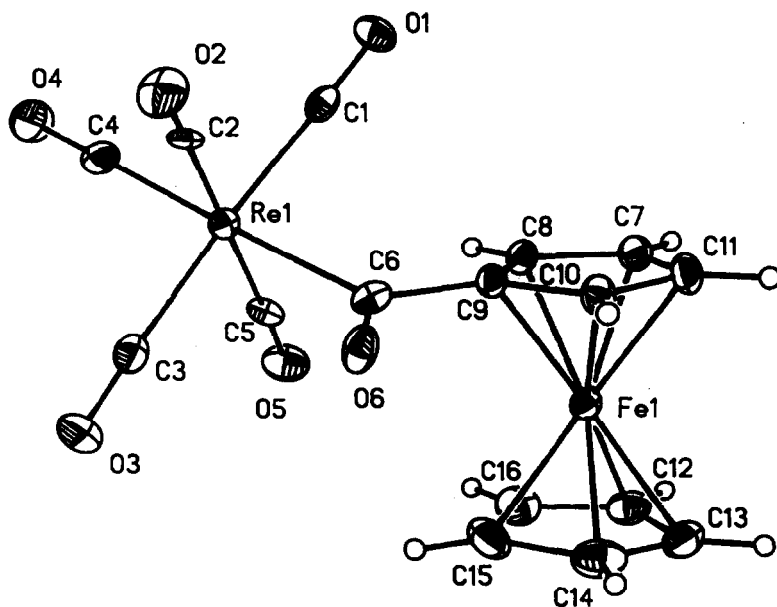
Fig. 2. Struktur von **3** im Kristall.

Tabelle 4

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope thermische Parameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von **3**

Atom	x	y	z	U_{eq}^a
Re(1)	3502(1)	-710(1)	7143(1)	32(1)
Fe(1)	2019(3)	-4411(2)	8131(1)	35(1)
O(1)	7447(13)	-105(8)	9468(7)	54(4)
O(2)	1157(16)	1337(8)	8478(8)	66(4)
O(3)	-906(16)	-1349(9)	5042(8)	68(4)
O(4)	6365(17)	1056(10)	6283(8)	82(5)
O(5)	5057(15)	-3064(9)	5718(7)	65(4)
O(6)	-651(12)	-1871(7)	7688(7)	49(4)
C(1)	6065(20)	-358(10)	8604(11)	41(5)
C(2)	2071(18)	637(10)	8018(9)	36(4)
C(3)	749(22)	-1100(11)	5784(11)	46(5)
C(4)	5312(20)	399(12)	6590(10)	49(5)
C(5)	4575(18)	-2184(12)	6263(9)	40(5)
C(6)	1422(17)	-1863(10)	7829(9)	35(5)
C(7)	4924(19)	-3623(11)	9495(9)	46(5)
C(8)	4700(17)	-2990(10)	8683(9)	37(5)
C(9)	2499(17)	-2567(10)	8597(8)	34(4)
C(10)	1366(19)	-2978(10)	9354(9)	42(5)
C(11)	2904(21)	-3608(11)	9918(9)	51(5)
C(12)	2292(22)	-6161(12)	7270(11)	56(6)
C(13)	337(22)	-6172(12)	7728(11)	58(6)
C(14)	-1094(21)	-5452(14)	7262(12)	71(7)
C(15)	-39(24)	-5016(13)	6455(11)	67(7)
C(16)	2086(24)	-5460(13)	6514(11)	64(6)

^a Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.**(Ph₃P)(OC)(Cp)FeC(O)CH₂(η^6 -C₇H₇)Mo(CO)₃ (**2b**)**

Die Verbindung **2b** wird analog zu **2a** aus 200 mg (0.44 mmol) (Ph₃P)(OC)(Cp)FeC(O)CH₃ [19], 0.3 ml (0.48 mmol) LiⁿBu (1.6 M Lösung in Hexan) und 157 mg (0.44 mmol) [(η^7 -C₇H₇)Mo(CO)₃]₂BF₄ [16] hergestellt. Das Produkt ist ein braunes Pulver. Ausbeute: 96 mg (29.9%). ¹H-NMR (90 MHz, CD₂Cl₂): δ 2.13 (dd, 2H, COCH₂), 3.06 (m, 1H, H(1), C₇H₇), 3.66 (t, 1H, C(7)),

Tabelle 5

Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und -winkel (°) von **3**

Re(1)–C(1)	200.4(11)	Fe(1)–C(12)	202.6(12)
Re(1)–C(4)	196.9(14)	Fe(1)–C(13)	204.9(13)
Re(1)–C(6)	220.8(12)	Fe(1)–C(14)	200.6(11)
Fe(1)–C(7)	205.2(9)	Fe(1)–C(15)	203.6(11)
Fe(1)–C(8)	202.7(10)	C(6)–O(6)	121.9(13)
Fe(1)–C(9)	200.8(11)	C(6)–C(9)	150.7(17)
Fe(1)–C(10)	201.4(11)	C(8)–C(9)	144.7(15)
Fe(1)–C(11)	204.3(10)	C(9)–C(10)	143.0(18)
Fe(1)–C(6)–O(6)	120.9(9)	C(6)–C(9)–C(10)	123.1(10)
Re(1)–C(6)–C(9)	122.4(7)	C(6)–C(9)–C(8)	128.6(11)
C(9)–C(6)–O(6)	116.4(11)	C(8)–C(9)–C(10)	108.2(10)
C(4)–Re(1)–C(6)	176.8(4)	C(9)–C(10)–C(11)	106.5(10)

C₇H₇), 3.95 (t, 1H, C(2), C₇H₇), 4.34 (d, 5H, C₅H₅), 4.71 (m, 2H, H(3,6), C₇H₇), 6.02 (m, 2H, C(4,5), C₇H₇), 7.37–7.51 (m, 15H, PPh₃) ppm. ¹³C-NMR (90 MHz, CD₂Cl₂): δ 36.11 (COCH₂), 71.61 (C₇H₇, C(2)), 73.04 (C₇H₇, C(7)), 85.43 (C₅H₅), 97.27 (C₇H₇, C(3)), 97.36 (C₇H₇, C(6)), 100.39 (C₇H₇, C(4)), 101.01 (C₇H₇, C(5)), 128.25 (d, PPh₃, *meta*), 129.96 (d, PPh₃, *para*), 133.29 (d, PPh₃, *ortho*), 136.56 (d, PPh₃, *ipso*) ppm. ³¹P-NMR (270 MHz, CH₂Cl₂): δ 75.45 ppm. (Gef.: C, 58.74; H, 4.39. C₃₆H₂₉FeMoPO₅ ber.: C, 59.44; H, 4.02%. Molmasse 727.38).

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{Re}(\text{CO})_5] (3)$

118 mg (0.47 mmol) Ferrocensäurechlorid FeCOCl [20] werden in 10 ml THF gelöst und auf –78 °C abgekühlt. Zu dieser Lösung gibt man die orange THF-Lösung (10 ml) von Na[Re(CO)₅]L; die aus 238 mg (0.36 mmol) Re₂(CO)₁₀ durch Natriumamalgam-Reduktion synthetisiert wurde. Es wird nun langsam auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend weitere 45 min gerührt. Es wird vom Lösungsmittel befreit und mit 15 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Die CH₂Cl₂-Lösung wird bis auf 2 ml eingengt und auf eine mit Al₂O₃/CH₃CN gefüllte Chromatographiesäule aufgebracht (Al₂O₃ neutral, Aktivitätsstufe 1, Merck). Durch Eluieren mit Acetonitril erhält man eine rote Fraktion, die nach dem Abziehen des CH₃CN im Vakuum nochmal mit 10 ml Pentan gewaschen wird. **3** fällt hierbei als rosafarbenes Pulver an. Durch Umkristallisieren aus CH₂Cl₂ bei tiefen Temperaturen (–20 °C) werden rote quaderförmige Kristalle erhalten. Ausbeute: 190 mg (75%). IR (Nujol, cm⁻¹): 2134m, 2033s, 2012s, 1979vs, 1572m, 1543m. ¹H-NMR (90 MHz, CD₂Cl₂): δ 4.22 (s, 5H, Cp), 4.48 (t, 2H, H(3,4)), 4.61 (t, 2H, H(2–5), *J* 1.95 Hz) ppm. ¹³C-NMR (90 MHz, CD₂Cl₂): δ 69.47 (C₅H₅), 69.85 (C(2),C(5)), 71.22 (C(2)–C(5)), 99.38 (C(1)), 181.57 (Re-CO_{ax}), 183.88 (Re-CO_{aq}) ppm. (Gef.: C, 34.06; H, 1.73. C₁₆H₉FeO₆Re ber.: C, 35.64; H, 1.67%. Molmasse 539.21).

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser herzlicher Dank für großzügige Förderung.

Literatur und Bemerkungen

- 1 J. Breimair, T. Weidmann, B. Wagner und W. Beck, Chem. Ber., im Druck.
- 2 A.N. Nesmeyanov, L.G. Makarova und V.N. Vinogradov, Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim., 12 (1973) 2796; K.H. Pannell, J.B. Cassias, G.M. Crawford und A. Flores, Inorg. Chem., 15 (1976) 2671; A.N. Nesmeyanov, E.G. Perevalova, L.I. Leontyeva und S.A. Yeremin, Dokl. Ak. Nauk. SSSR, 243 (1978) 1208.
- 3 M. Herberhold und H. Kniesel, J. Organomet. Chem., 334 (1987) 347; M. Herberhold, H. Kniesel, L. Haumaier, A. Gieren und C. Rinz-Perez, Z. Naturforsch. B, 41 (1986) 1431; M. Herberhold, W. Feger und U. Thewalt, Z. Naturforsch. B, 45 (1990) 447.
- 4 M. Cais und M. Feldkirch, Tetrahedron Lett., (1961) 440; M.O. Rausch, E.O. Fischer und H. Grubert, J. Am. Chem. Soc., 82 (1960) 76; J. Trotter und A.C. MacDonald, Acta Crystallogr., 21 (1966) 359; G.J. Small und J. Trotter, Can. Chem., 42 (1964) 1746; J.-P. Wang, J.-M. Hwu und S.-L. Wang, J. Organomet. Chem., 371 (1989) 71; J.-P. Wang und J.-M. Hwu, J. Organomet. Chem., 399 (1990) 141.
- 5 P. Braunstein, T.M. Gomes Carneiro und D. Matt, J. Organomet. Chem., 367 (1989) 117.
- 6 C. Floriani und P. Veya, The Enolates as an Organotransition Bimetallic Species to the Reactivity versus Electrophiles, Herbstversammlung der Schweizer Chem. Gesellschaft, Bern 1989.

- 7 G. Bashiardes, St.P. Collingwood, St.G. Davies und S.C. Preston, *J. Organomet. Chem.*, 364 (1989) C29.
- 8 I. Weinstock, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 8298.
- 9 M. Akita, A. Kondoh, T. Kawahara, T. Takagi und Y. Moro-oka, *Organometallics*, 7 (1988) 366.
- 10 R. Gompper und H.-U. Wagner, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 389.
- 11 S.G. Davies, *Aldrichim. Acta*, 23 (1990) 31 und dort zitierte Literatur; S.G. Davies, A.E. Derome und J.P. McNally, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 2854.
- 12 J.E. Jensen, L.C. Campbell, S. Nakanishi und Th.C. Flood, *J. Organomet. Chem.*, 244 (1983) 61.
- 13 G.J. Palenik, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 2424.
- 14 J.O. Dunitz und P. Pauling, *Helv. Chim. Acta*, 43 (1960) 2188.
- 15 H.J. Müller, U. Nagel, M. Steimann, K. Polborn und W. Beck, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 1387.
- 16 D.W.H. Rankin und A. Robertson, *J. Organomet. Chem.*, 105 (1976) 331.
- 17 M. Rosenblum und R.B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 5443.
- 18 J.D. Munro und P.L. Pauson, *J. Chem. Soc.*, (1961) 3475; R.B. King und M.B. Bisnette, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 785; A. Salzer und H. Werner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 418 (1975) 88.
- 19 J.P. Bibler und A. Wojcicki, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 889.
- 20 H.J. Lorkowski, R. Pannier und A. Wende, *J. Prakt. Chem.*, 35 (1967) 149.
- 21 Kristalle von **1b** durch Übersichten einer gesättigten CH_2Cl_2 -Lösung mit Ether, von **3** durch Kühlen einer gesättigten CH_2Cl_2 -Lösung auf -25°C . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55473, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.