

## Metallorganische Lewissäuren

### LIII \*. Koordination von metallorganischen Lewissäuren an Übergangsmetall-gebundene Nitril- und Carbonylgruppen

Michael Wieser, Christopher Missling, Christian Robl \*\* und Wolfgang Beck

Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstraße 1, 80333 München (Deutschland)

(Eingegangen den 6. Dezember 1993)

#### Abstract

The addition of  $(OC)_5Re^+$ ,  $Cp(OC)(Ph_3P)M^+$  ( $M = Fe, Ru$ ),  $Cp(Ph_3P)_2Ru^+$ ,  $(OC)_5M$  ( $M = Cr, W$ ) and  $Cp(OC)_2Mn$  to the nitrile groups of  $Cp(OC)_2FeCH_2CN$ ,  $Cp(OC)_2FeCH_2CH_2CN$  and  $(OC)_3Fe(\eta^4-C_6H_7CN)$ , and of  $(OC)_5Re^+$  to the carbonyl group  $Cp(OC)_2FeCH_2CHO$ , yields the organonitrile-bridged complexes  $[Cp(OC)_2FeCH_2CNRe(CO)_5]BF_4$ ,  $[Cp(OC)_2FeCH_2CH_2CNRe(CO)_5]BF_4$ ,  $[(OC)_3Fe(\eta^4-C_6H_7CNRe(CO)_5)]BF_4$ ,  $[Cp(OC)_2FeCH_2CNM(CO)(PPh_3)Cp]BF_4$ ,  $[Cp(OC)_2FeCH_2CH_2CNM(CO)(PPh_3)Cp]BF_4$  ( $M = Fe, Ru$ ),  $[CpFe(\eta^5-C_5H_4CH_2CNRu(PPh_3)_2Cp)]BF_4$ ,  $Cp(OC)_2FeCH_2CNM(CO)_5$ ,  $Cp(OC)_2FeCH_2CH_2CNM(CO)_5$ ,  $(OC)_3Fe(\eta^4-C_6H_7CNM(CO)_5)$  ( $M = Cr, W$ ),  $Cp(OC)_2FeCH_2CNMn(CO)_2Cp$  and  $[Cp(OC)_2FeCH_2CHORe(CO)_5]BF_4$ , respectively. The structure of  $[Cp(OC)_2FeCH_2CNRe(CO)_5]BF_4$  has been determined by X-ray diffraction.

#### Zusammenfassung

Die Addition von  $(OC)_5Re^+$ ,  $Cp(OC)(Ph_3P)M^+$  ( $M = Fe, Ru$ ),  $Cp(Ph_3P)_2Ru^+$ ,  $(OC)_5M$  ( $M = Cr, W$ ) und  $Cp(OC)_2Mn$  an die Nitrilgruppen von  $Cp(OC)_2FeCH_2CN$ ,  $Cp(OC)_2FeCH_2CH_2CN$  und  $(OC)_3Fe(\eta^4-C_6H_7CN)$  sowie von  $(OC)_5Re^+$  an die Carbonylgruppe von  $Cp(OC)_2FeCH_2CHO$  ergibt die Organonitril-verbrückten Komplexe  $[Cp(OC)_2FeCH_2CNRe(CO)_5]BF_4$ ,  $[Cp(OC)_2FeCH_2CH_2CNRe(CO)_5]BF_4$ ,  $[(OC)_3Fe(\eta^4-C_6H_7CNRe(CO)_5)]BF_4$ ,  $[Cp(OC)_2FeCH_2CNM(CO)(PPh_3)Cp]BF_4$ ,  $[Cp(OC)_2FeCH_2CH_2CNM(CO)(PPh_3)Cp]BF_4$  ( $M = Fe, Ru$ ),  $[CpFe(\eta^5-C_5H_4CH_2CNRu(PPh_3)_2Cp)]BF_4$ ,  $Cp(OC)_2FeCH_2CNM(CO)_5$ ,  $Cp(OC)_2FeCH_2CH_2CNM(CO)_5$ ,  $(OC)_3Fe(\eta^4-C_6H_7CNM(CO)_5)$  ( $M = Cr, W$ ),  $Cp(OC)_2FeCH_2CNMn(CO)_2Cp$  und  $[Cp(OC)_2FeCH_2CHORe(CO)_5]BF_4$ . Die Struktur von  $[Cp(OC)_2FeCH_2CNRe(CO)_5]BF_4$  wurde röntgenographisch bestimmt.

*Key words:* Phosphorus; Chromium; Tungsten; Nitrile; Bridging ligand; Metal carbonyl cations

#### 1. Einleitung

Organonitril-verbrückte Komplexe sind bisher eher selten beschrieben worden. Meist handelt es sich dabei um homometallische Verbindungen, die über Dimerisierungs-Reaktionen entstehen [2]. Erst kürzlich wurden einige zwei- und dreikernige Eisenkomplexe mit 2,2-Dicyano-1-ferrocenyl-1-methyl-ethen-Liganden be-

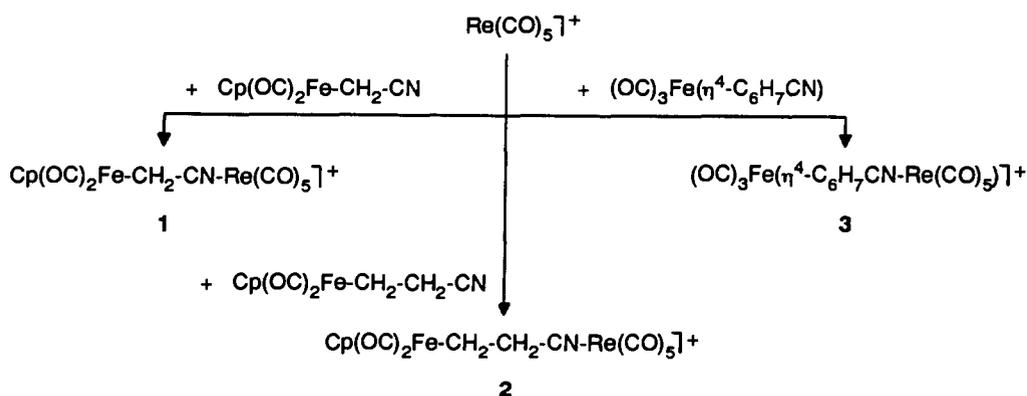
schrieben [3]. Durch Addition eines Metallcarbonylfragmentes an die Nitrilgruppe von Mesitylcyanid wird die Koordination eines zweiten ungesättigten Metallcarbonylfragmentes an das aromatische System erleichtert oder in einigen Fällen erst ermöglicht [4]. Auch dinucleare und polymere Komplexe mit Polynitrilen [2], z.B. mit Tricyanomethanid, Tetracyanoethylen (TCNE), Tetracyanoquinodimethan (TCNQ) [5] oder Hexacyanotrimethylencyclopropan [6] sind bekannt.

Nitrile haben zwei potentielle Koordinationsstellen [7]: Zum einen das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom, zum anderen die  $C\equiv N$ -Dreifachbindung. Bei

Correspondence to: Prof. Dr. W. Beck.

\* LII. Mitteilung siehe Lit. 1.

\*\* Röntgenstrukturanalyse.



den meisten Nitrilkomplexen beträgt der  $M-N\equiv C$ -Winkel annähernd  $180^\circ$ . Mit elektronenreichen Komplexen ist auch die side on Koordination eines Nitrils bekannt [8]. In polynuclearen Nickel- und Eisen-Komplexen kann ein Nitril auch als  $\mu-\eta^1:\eta^2$ -Brücke vorliegen [9]. Den Nitrilkomplexen vom Typ  $L_nM-NCR$  lassen sich die isolobalen [10] Cyanid-verbrückten Verbindungen  $L_nM-CN-M'L_m$  [11] an die Seite stellen.

Interessant ist das Verhalten des hier verwendeten Ausgangskomplexes  $\text{Cp(OC)}_2\text{FeCH}_2\text{CN}$  bei Protonierung [12]. Dabei wird die  $\text{Fe}-C-\sigma$ -Bindung gespalten und es bildet sich ein kationischer Komplex mit  $\pi$ -gebundenem Ketimin-Liganden. Analoge Umlagerungen zeigt auch  $\text{Cp(OC)}_2\text{FeCH}_2\text{CHO}$  bei Protonierung [13] und Alkylierung [14]. Da  $(\text{OC})_5\text{Re}^+$  und  $\text{Cp(OC)(Ph}_3\text{P)M}^+$  ( $M = \text{Fe, Ru}$ ) isolobal [10] zum Proton und zu Carbeniumionen sind, untersuchten wir die Reaktionen dieser Lewissäuren mit  $\text{Cp(OC)}_2\text{FeCH}_2\text{CN}$  und  $\text{Cp(OC)}_2\text{FeCH}_2\text{CHO}$ . Die Koordination verschiedener kationischer, metallorganischer Lewissäuren an organische O- und N-Donoren wurde kürzlich beschrieben [15]. Durch Koordination von metallorganischen Lewissäuren wie  $\text{Cp(OC)}_3\text{M}^+$  ( $M = \text{Mo, W}$ ) oder  $\text{Cp(OC)}_2\text{Fe}^+$  an Sauerstoffatome in Acetylkomplexen sind bimetallische Verbindungen mit  $\mu-\{\eta^1:\eta^1-$

$\text{C,O}\}$ - und  $\mu-\{\eta^2:\eta^2\text{-C, O}\}$ -Brücken zugänglich [16].

Im folgenden wird gezeigt, daß sich heterometallische Organonitril-verbrückte Komplexe in übersichtlicher Weise durch die Koordination von metallorganischen Lewissäuren an Übergangsmetall-gebundene Liganden mit Nitrilgruppen zugänglich sind.

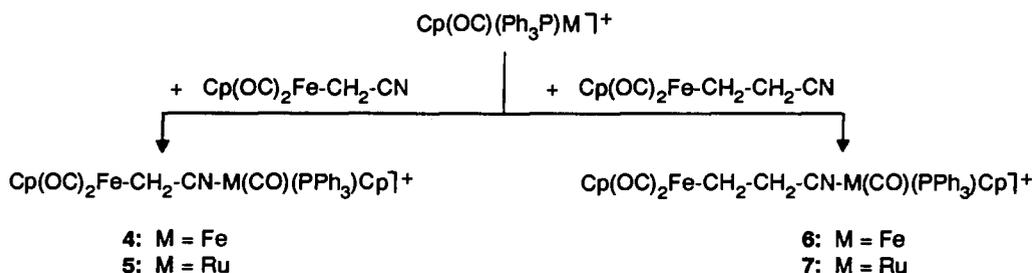
## 2. Ergebnisse und Diskussion

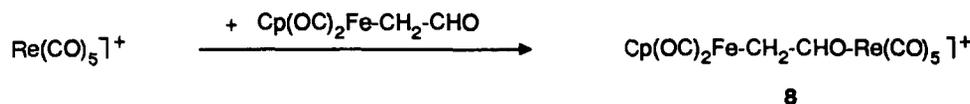
$(\text{OC})_5\text{Re}(\text{FBF}_3)$  läßt sich an die Organonitril-Liganden von  $\text{Cp(OC)}_2\text{FeCH}_2\text{CN}$ ,  $\text{Cp(OC)}_2\text{FeCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$  und  $(\text{OC})_3\text{Fe}(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_7\text{CN})$  wie an organische Nitrile [17] addieren; es bilden sich die kationischen, Nitril-verbrückten Verbindungen 1–3.

Die Darstellung der Komplexe 4–7 gelingt durch Umsetzung der *in situ* erzeugten chiralen Verbindungen  $\text{Cp(OC)(Ph}_3\text{P)M}(\text{BF}_4)$  ( $M = \text{Fe, Ru}$ ) mit  $\text{Cp(OC)}_2\text{FeCH}_2\text{CN}$  und  $\text{Cp(OC)}_2\text{FeCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ .

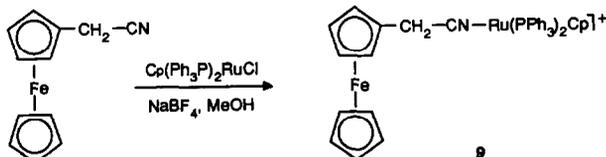
Auf dieselbe Weise entsteht 8 durch die Koordination von  $(\text{OC})_5\text{Re}^+$  an das Sauerstoffatom der Aldehydgruppe von  $\text{Cp(OC)}_2\text{FeCH}_2\text{CHO}$ .

An Ferrocenylacetonitril lassen sich metallorganische Lewissäuren wie  $(\text{OC})_5\text{Re}^+$  oder  $\text{Cp(OC)(Ph}_3\text{P)M}^+$  ( $M = \text{Fe, Ru}$ ) nicht koordinieren, da diese den Ferrocenylrest oxidieren. Setzt man allerdings Cp-





$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{RuCl}$  direkt mit Ferrocenylacetonitril in Anwesenheit von  $\text{NaBF}_4$  um, so kann man den Komplex **9** isolieren.



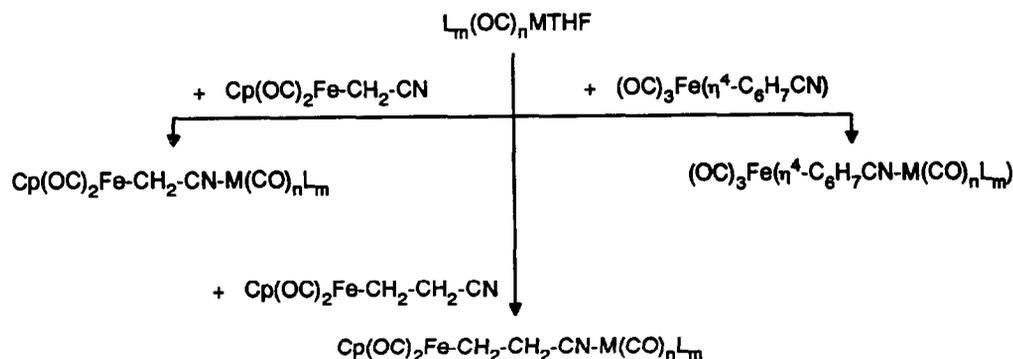
Als Nebenprodukt entsteht dabei unerwarteterweise der bekannte [18] Nitril-verbrückte Komplex  $[\text{Cp}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ru-CN-Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cp}]^+$ , der sich auch aus  $\text{Cp}(\text{PPh}_3)_2\text{RuCl}$ ,  $\text{NaBF}_4$  und Triazin [19] bildet. Verlängert man die Reaktionszeit erhöht sich die Ausbeute an  $[\text{Cp}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ru-CN-Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cp}]^+$  erheblich.

Wie mit organischen Nitrilen lassen sich die neutralen 16-Elektronensysteme  $(\text{OC})_5\text{M}$  als  $(\text{OC})_5\text{MTHF}$ ,  $\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$  mit  $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{FeCH}_2\text{CN}$ ,  $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{FeCH}_2\text{-CH}_2\text{CN}$  und  $(\text{OC})_3\text{Fe}(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_7\text{CN})$  umsetzen und so die Komplexe **10**, **11**, **13**–**16** darstellen. Bei den Reaktionen mit  $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Mn THF}$  konnte nur **12** rein isoliert werden.

Im Carbonylbereich von **1**–**3** sind die IR-Absorptionen für die kationischen  $(\text{OC})_5\text{Re}$ -Gruppen mit je einer  $\nu_1$ -Bande bei  $2170\text{ cm}^{-1}$  charakteristisch. Für die Carbonylliganden der  $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}$ -Gruppen findet man bei **1**, **2** und **4**–**7** jeweils zwei Absorptionen bei

$2000\text{ cm}^{-1}$  und  $1950\text{ cm}^{-1}$ . Bei **3** sind die Banden bei  $1978\text{ cm}^{-1}$  und  $1960\text{ cm}^{-1}$  der  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe zuzuordnen. Eine end-on-Koordination eines Übergangsmetallfragmentes an eine Nitrilfunktion kann sowohl eine Erhöhung als auch eine Erniedrigung der CN-Valenzschwingung verursachen [7,20]. Bei **1**–**3** beobachtet man wie bei der Koordination von Acetonitril an  $(\text{OC})_5\text{Re}^+$  eine auffallend starke Verschiebung dieser Banden um  $53$ – $61\text{ cm}^{-1}$  nach höheren Wellenzahlen. Für **1** ist dies ein Hinweis darauf, daß keine Umlagerung wie bei der Protonierung stattfindet. Bei **4**–**7** fällt die Erhöhung der CN-Valenzschwingungsbande um etwa  $10\text{ cm}^{-1}$  niedriger aus. Für einen kationischen Komplex mit side-on-gebundenem Keiminliganden wäre eine  $\nu(\text{CN})$ -Bande bei  $1550\text{ cm}^{-1}$  zu erwarten [12]. Auch die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopischen Daten bestätigen die für **1**–**3** vorgeschlagenen Strukturen und weisen keine Besonderheiten auf. Bei **4**–**7** sind die unterschiedlichen Verschiebungen und die komplizierten Kopplungsmuster der diastereotopen Methylenprotonen charakteristisch für die Koordination der chiralen Lewis Säuren.

Für **8** treten im IR-Spektrum die Carbonylbanden für die  $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}$ -Gruppe nicht unter  $1989\text{ cm}^{-1}$ , also bei überraschend hohen, die Absorption der koordinierten C=O-Gruppe bei  $1543\text{ cm}^{-1}$  bei relativ kleinen Wellenzahlen auf [15]. Dies könnte als Hinweis für eine  $\sigma,\pi$ -Umlagerung aufgefaßt werden. Allerdings



**10:**  $\text{M}(\text{CO})_n\text{L}_m = \text{Cr}(\text{CO})_5$   
**11:**  $\text{M}(\text{CO})_n\text{L}_m = \text{W}(\text{CO})_5$   
**12:**  $\text{M}(\text{CO})_n\text{L}_m = \text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}$

**13:**  $\text{M}(\text{CO})_n\text{L}_m = \text{Cr}(\text{CO})_5$   
**14:**  $\text{M}(\text{CO})_n\text{L}_m = \text{W}(\text{CO})_5$

**15:**  $\text{M}(\text{CO})_n\text{L}_m = \text{Cr}(\text{CO})_5$   
**16:**  $\text{M}(\text{CO})_n\text{L}_m = \text{W}(\text{CO})_5$

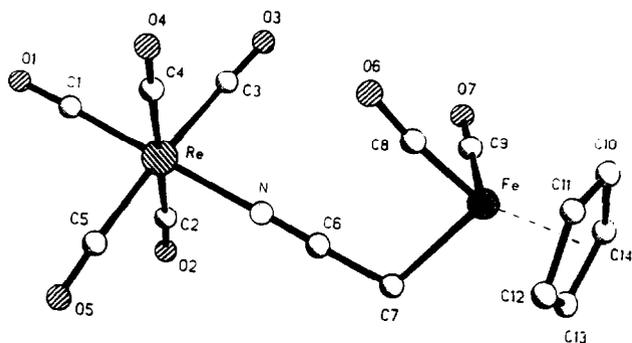


Fig. 1.

zeigt das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des  $\text{A}_2\text{X}$ -Systems von **8** ein Dublett bei 2.02 ppm für die Protonen der Methylengruppe und ein Triplet bei 9.04 ppm für die der Aldehydgruppe. Bei einer  $\sigma, \pi$ -Umlagerung unter Bildung eines kationischen Fe-Komplexes mit einem  $\pi$ -gebundenem Enol-Liganden wäre das Kopplungsmuster eines ABX-Systems zu erwarten. Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum fällt das im Vergleich zu **1** und **2** etwas tieffeldverschobene Signal für den an Fe  $\sigma$ -gebundenen Methylenkohlenstoff bei 15.88 ppm auf.

Bei **9** ist die CN-Valenzschwingungsbande ( $2268\text{ cm}^{-1}$ ) im Vergleich zu Ferrocenylacetonitril [21] um  $20\text{ cm}^{-1}$  nach größeren Wellenzahlen verschoben. Die NMR-Spektren von **9** enthalten die charakteristischen Signale der Ferrocenylgruppe und der Cyclopentadienyl- und der  $\text{PPh}_3$ -Liganden.

In den IR-Spektren von **10–16** sind die Bandenmuster für die Di-, Tri- bzw. Pentacarbonylmetall-Gruppen charakteristisch. Die typischen  $\text{a}_1$ -Banden der  $(\text{OC})_5\text{Cr}$ - und  $(\text{OC})_5\text{W}$ -Gruppen liegen erwartungsgemäß bei  $2069\text{--}2077\text{ cm}^{-1}$ . Für **12** lassen sich die Absorptionen bei  $2021\text{ cm}^{-1}$  und  $1947\text{ cm}^{-1}$  den CO-Liganden am Fe und bei  $1924\text{ cm}^{-1}$  und  $1835\text{ cm}^{-1}$  den CO-Liganden am Mn zuordnen [13,20]. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren belegen ebenfalls das Vorliegen der Komplexe **10–16**. Die genaue Interpretation der Signale der Cyclohexadienfragmente in **3**, **15** und **16** gelingt durch den Vergleich mit literaturbekannten Verbindungen [22]. Die  $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale der Nitrilgruppen werden durch die Koordination um 7–15 ppm tieffeldverschoben und sind damit neben CN-Valenzschwingungsbanden eine gute Sonde für die Bildung der hier beschriebenen Produkte.

### 3. Kristallstrukturanalyse von **1**

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **1** wurden aus einer konzentrierten  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung durch langsames Abkühlen auf  $-30^\circ\text{C}$  erhalten.

Bei end-on-kordinierten Nitrilkomplexen betragen die C–N-Bindungsabstände  $107\text{--}122\text{ pm}$  und die M–C–N-Bindungswinkel etwa  $175^\circ$  [2,7]. Mit  $114.5\text{ pm}$  und  $178^\circ$  bewegen sich die entsprechenden Werte bei **1** in diesem Rahmen. Der Re–N-Abstand beträgt  $211.7\text{ pm}$ . Für die Komplexe  $\text{Cl}_3(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Re-NCCH}_3$  [24] und  $\text{Br}_4(\text{ON})\text{Re-NCCH}_3$  [21] wurden für diesen Abstand  $217$  bzw.  $212\text{ pm}$  gemessen. Der Bindungsabstand Re–C zum axialen Carbonylliganden ist mit  $194.4\text{ pm}$  gegenüber den Abständen zu den äquatorialen Carbonylliganden mit durchschnittlich  $200\text{ pm}$  deutlich verkürzt. Dies ist auf das gegenüber Carbonylgruppen stärkere Donorvermögen des Nitrilliganden zurückzuführen. Der Winkel Fe–C(7)–C(6) ist mit  $111.7^\circ$  nahe dem Tetraederwinkel von  $109.5^\circ$ .

### 4. Experimenteller Teil

Die Umsetzungen wurden in Schlenkrohren unter Argon mit sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt.

IR: Perkin-Elmer-Infrared-Spektrophotometer 841, Nicolet 5ZDX FT-IR-Spektrometer.

TABELLE 1. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope thermische Parameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) von **1**; Äquivalente isotrope  $U$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Re	3932(1)	2500	9000(1)	43(1)
Fe	–344(2)	–755(1)	6343(1)	46(1)
O(1)	4914(13)	4284(5)	10838(7)	93(3)
O(2)	7828(10)	1359(6)	9607(7)	78(3)
O(3)	1788(13)	1134(7)	10901(8)	98(4)
O(4)	83(11)	3709(6)	8411(6)	79(3)
O(5)	6047(11)	3676(6)	6937(8)	86(3)
O(6)	–1979(14)	1371(6)	6855(7)	101(4)
O(7)	171(15)	–1287(7)	8843(7)	105(4)
C(1)	4527(16)	3617(7)	10174(9)	64(4)
C(2)	6414(15)	1744(7)	9412(9)	53(3)
C(3)	2589(14)	1630(7)	10240(10)	58(4)
C(4)	1484(14)	3277(7)	8621(8)	52(3)
C(5)	5283(14)	3280(7)	7715(10)	55(4)
C(6)	2908(13)	615(8)	7049(9)	55(3)
C(7)	2454(14)	–229(8)	6192(10)	70(4)
C(8)	–1284(14)	558(8)	6620(8)	63(4)
C(9)	–21(17)	–1085(8)	7870(10)	69(4)
C(10)	–2639(17)	–1778(9)	5865(11)	80(5)
C(11)	–2411(21)	–981(10)	5003(13)	97(6)
C(12)	–573(24)	–1074(11)	4518(10)	101(6)
C(13)	343(18)	–1955(9)	5084(12)	86(5)
C(14)	–964(18)	–2392(13)	5904(10)	86(4)
N	3237(11)	1283(5)	7732(7)	51(3)
F(1)	5783(15)	516(6)	11797(8)	147(5)
F(2)	6074(13)	2234(4)	12228(6)	140(4)
F(3)	5354(22)	1091(8)	13647(9)	237(8)
F(4)	8031(19)	966(11)	12832(13)	221(8)
B	6122(30)	1251(11)	12643(16)	94(7)

TABELLE 2. Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und Bindungswinkel (°) von 1

Re–C(1)	194,4(10)	Re–N	211,7(7)
Re–C(2)	202,3(10)	Fe–C(7)	207,7(10)
Re–C(3)	200,0(10)	Fe–C(8)	177,3(10)
Re–C(4)	200,6(9)	Fe–C(10)	210,7(12)
Re–C(5)	198,3(10)	N–C(6)	144,5(12)
C(1)–Re–N	179,0(4)	C(6)–C(7)–Fe	111,7(7)
C(2)–Re–N	91,1(3)	C(7)–Fe–C(8)	94,9(4)
C(6)–N–Re	178,2(7)	C(7)–Fe–C(9)	92,3(5)
C(7)–C(6)–N	178,9(10)	C(8)–Fe–C(9)	94,7(4)

NMR: Jeol FX 90 Q, GSX 270.

Die Ausgangskomplexe  $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}(\text{CH}_2)_n\text{CN}$  ( $n = 1, 2$ ) [12,14],  $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{FeCH}_2\text{CHO}$  [13],  $(\text{OC})_3\text{Fe}(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_7\text{CN})$  [25],  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CN})$  [26],  $(\text{OC})_5\text{Re}(\text{FBF}_3)$  [27],  $\text{Cp}(\text{OC})(\text{Ph}_3\text{P})\text{Fe}(\text{BF}_4)$  [28],  $\text{Cp}(\text{OC})(\text{Ph}_3\text{P})\text{Ru}(\text{BF}_4)$  [15],  $(\text{OC})_5\text{MTHF}$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$ ) [29] und  $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{MnTHF}$  [30] wurden nach Literaturvorschriften erhalten.

#### 4.1. $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{FeCH}_2\text{CNRe}(\text{CO})_5]\text{BF}_4$ (1)

150 mg (0.44 mmol)  $(\text{OC})_5\text{ReCH}_3$  werden in 5 ml  $\text{CH}_2\text{H}_2$  gelöst und mit 61  $\mu\text{l}$  (0.44 mmol)  $\text{HBF}_4$ -Lösung in Ether (54%ig) versetzt. Innerhalb weniger min fällt ein feiner, weißer Niederschlag von  $(\text{OC})_5\text{Re}(\text{FBF}_3)$  aus. Nach 1 h gibt man 104 mg (0.48 mmol)  $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{-FeCH}_2\text{CN}$  dazu und rührt noch weitere 10 min. Die gelbbraune Lösung wird vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand dreimal mit je 10 ml Ether bzw. Pentan gewaschen. Nach 6 h Trocknen im Hochvak. erhält man 1 als gelben Feststoff. Ausbeute: 247 mg (89%); Zersetzung ab 141°C. IR (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{CN}) = 2251$  m,  $\nu(\text{CO}) = 2168$  w, 2054 s, 2016 vs, 1958 s,  $\nu(\text{BF}) = 1054$  s.  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz, Aceton- $d_6$ ):  $\delta$  1.59 (s, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 5.29 (s, 5 H, Cp) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (22.5 MHz, Aceton- $d_6$ ):  $\delta$  –31.93 ( $\text{CH}_2$ ), 86.73 (Cp), 140.24 (CN), 178.19 (Re–CO(eq)), 179.40 (Re–CO(ax)), 214.85 (Fe–CO) ppm. (Gef.: C, 26.61; H, 1.26; N, 2.35.  $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{-BF}_4\text{FeNO}_7\text{Re}$  ber.: C, 26.69; H, 1.12; N 2.22%. Molmasse 630.0).

#### 4.2. $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{FeCH}_2\text{CH}_2\text{CCNRe}(\text{CO})_5]\text{BF}_4$ (2)

2 wird wie 1 aus 150 mg (0.44 mmol)  $(\text{OC})_5\text{ReCH}_3$ , 61  $\mu\text{l}$  (0.44 mmol)  $\text{HBF}_4$ -Lösung in Ether (54%ig) und 111 mg (0.48 mmol)  $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{FeCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$  synthetisiert. Das Produkt fällt als blaßgelbes Pulver an. Ausbeute: 229 mg (81%); Zersetzung ab 139°C. IR (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{CN}) = 2300$  vw,  $\nu(\text{CO}) = 2169$  w, 2083 m, 2044 vs, 1994 s, 1949 s,  $\nu(\text{BF}) = 1055$  s.  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz, Aceton- $d_6$ ):  $\delta$  1.55 (tr, 2 H, Fe– $\text{CH}_2$ ,  $^3J = 8.1$  Hz), 3.08 (tr, 2 H,  $\text{CH}_2$ –CN,  $^3J = 8.1$  Hz), 5.10 (s, 5 H, Cp) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (22.5 MHz, Aceton- $d_6$ ): –6.62 (Fe– $\text{CH}_2$ ), 24.95 ( $\text{CH}_2$ –CN), 86.43 (Cp), 130.94 (CN),

178.11 (Re–CO(eq)), 179.06 (Re–CO(ax)), 217.09 (Fe–CO) ppm. (Gef.: C, 27.32; H, 1.39; N, 2.27.  $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{-BF}_4\text{FeNO}_7\text{Re}$  ber.: C, 27.97; H, 1.41; N 2.18%. Molmasse 644.0).

#### 4.3. $[(\text{OC})_3\text{Fe}(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^4\text{-C}_6\text{H}_7\text{CNRe}(\text{CO})_5)]\text{BF}_4$ (3)

3 wird wie 1 aus 150 mg (0.44 mmol)  $(\text{OC})_5\text{ReCH}_3$ , 61  $\mu\text{l}$  (0.44 mmol)  $\text{HBF}_4$ -Lösung in Ether (54%ig) und 117 mg (0.48 mmol)  $(\text{OC})_3\text{Fe}(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^4\text{-C}_6\text{H}_7\text{CN})$  synthetisiert. Das Produkt fällt als blaßgelbes Pulver an. Ausbeute: 291 mg (92%); Zersetzung ab 156°C. IR (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{CN}) = 2291$  vw,  $\nu(\text{CO}) = 2168$  w, 2101 vw, 2060 vs, 2046 s, 2033 m, 2017 m, 1978 s, 1960 s,  $\nu(\text{BF}) = 1062$  s.  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz, Aceton- $d_6$ ):  $\delta$  2.14 (m, 1 H, 5-H(exo)), 2.45 (m, 1 H, 5-H(endo)), 3.43 (m, 3 H, 1, 4, 6-H), 5.48 (m, 2 H, 2, 3-H) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (22.5 MHz, Aceton- $d_6$ ):  $\delta$  60.32 (C-4), 65.42 (C-1),

TABELLE 3. Kristallographische Daten für 1 [23\*]

Summenformel	$\text{C}_{14}\text{H}_7\text{BF}_4\text{FeNO}_7\text{Re}$
Molmasse	629.96
Kristallgröße	0,22 × 0,28 × 0,10
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1$ (Nr.4)
a[pm]	701,90(9)
b[pm]	1229,34(14)
c[pm]	1121,51(14)
$\beta$ [°]	90,740(10)
Volumen [ $\text{nm}^3$ ]	0,9676(2)
Z	2
Dichte (ber.) [ $\text{g cm}^{-3}$ ]	2,162
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	7,156(Mo–K $\alpha$ )
Diffraktometer	Siemens R3m/V
Meßtemperatur [°C]	22
Meßbereich $2\theta$ [°]	5–50
Scanbreite [°]	1,1
Scangeschwindigkeit [°/min]	2,93–14,65
Gemessene Reflexe	3827
Symmetrisch unabhängige Reflexe	3447
Beobachtete Reflexe	3133 [ $ F  > 3\sigma_{ F }$ ]
hkl-Bereich	$0 \leq h \leq 8, -14 \leq k \leq 14, -13 \leq l \leq 13$
Programm	SHELXTL PLUS 3.43
H-Atome	geometrisch positioniert (nur Cp-Atome)
Verfeinerte Parameter	264
Gewichtung	$w = 1/\sigma_{ F }^2$
R-Werte	$R = 0,0282, R_w = 0,0222, R_g = 0,0215$
Extrema der letzten Differenz-Fourier-Synthese [ $\times 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$ ]	0,98 / –1,05
Numerische Absorptionskorrektur (min./max. Transmission)	0,18 / 0,53
Absolute Konfiguration	$\eta = 1,08(2)$

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

84.57 (C-3), 130.39 (CN), 178.25 (Re-CO(eq)), 179.32 (Re-CO(ax)), 210.57 (Fe-CO) ppm. (Gef.: C, 26.48; H, 1.25; N, 2.03.  $C_{15}H_7BF_4FeNO_8Re$  ber.: C, 27.38; H, 1.07; N 2.13%. Molmasse 658.1).

#### 4.4. $[Cp(OC)_2FeCH_2CNFe(CO)(PPh_3)Cp]BF_4$ (4)

Zu einer Suspension von 108 mg (0.20 mmol)  $Cp(OC)(PPh_3)FeI$  und 45 mg (0.23 mmol)  $AgBF_4$  in 5 ml  $CH_2Cl_2$  werden 43.4 mg (0.20 mmol)  $Cp(OC)_2FeCH_2CN$  gegeben. Das Reaktionsgemisch wird unter Lichtausschluß 20 min bei Raumtemperatur gerührt, wobei die Farbe von gelb nach tiefrot umschlägt. Ausgefallenes  $AgI$  wird durch Zentrifugieren abgetrennt, die Lösung um die Hälfte im Vak., eingengt und das Produkt durch Zugabe von Pentan als ziegelrotes Pulver ausgefällt. Dieses wird mit Pentan gewaschen und 6 h im Hochvak. getrocknet. Ausbeute 120 mg (84%); Schmelzpunkt: 81–85°C. IR (KBr,  $cm^{-1}$ ):  $\nu(CN) = 2237$  w,  $\nu(CO) = 2020$  s, 1968 s,  $\nu(BF) = 1084$  s.  $^1H$ -NMR (270 MHz, Aceton- $d_6$ ):  $\delta$  1.09 (d, 1 H,  $CH_2$ ,  $^2J = -13.9$  Hz), 1.20 (d, 1 H,  $CH_2$ ,  $^2J = -14.6$  Hz), 4.99 (s, 5 H, Cp), 5.06 (s, 5 H, Cp), 7.34–7.72 (m, 15 H,  $PPh_3$ ) ppm.  $^{13}C$ -NMR (67.8 MHz, Aceton- $d_6$ ):  $\delta$  37.32 ( $CH_2$ ), 84.08 (Cp), 85.82 (Cp), 128.78, 130.85 132.74, 132.84 ( $PPh_3$ ), 214.47 (Fe-CO) ppm.  $^{31}P$ -NMR (109.4 MHz, Aceton- $d_6$ ):  $\delta$  67.49 (s,  $PPh_3$ ) ppm. (Gef.: C, 53.81; H, 3.86; N, 2.10.  $C_{33}H_{27}BF_4Fe_2NO_3P \cdot 0.25 CH_2Cl_2$  ber.: C, 54.24; H, 3.76; N 1.90%. Molmasse 736.3).

#### 4.5. $[Cp(OC)_2FeCH_2CNRu(CO)(PPh_3)Cp]BF_4$ (5)

Zu einer Suspension von 49 mg (0.1 mmol)  $Cp(OC)(PPh_3)RuCl$  und 65 mg (0.3 mmol)  $AgBF_4$  in 5 ml  $CH_2Cl_2$  werden 22 mg (0.1 mmol)  $Cp(OC)_2FeCH_2CN$  gegeben. Das Reaktionsgemisch wird unter Lichtausschluß für 15 min gerührt. Der  $AgCl$ -Niederschlag wird abzentrifugiert, die klare gelbe Lösung abpipettiert und das Produkt durch Zugabe von Pentan als beigelgelbes Pulver ausgefällt. Dieses wird mit Pentan gewaschen und 6 h im Hochvak. getrocknet. Ausbeute 68 mg (89%); Schmelzpunkt: 84–88°C. IR (KBr,  $cm^{-1}$ ):  $\nu(CN) = 2242$  w,  $\nu(CO) = 2022$  s, 1969 s,  $\nu(BF) = 1083$  s.  $^1H$ -NMR (270 MHz, Aceton- $d_6$ ):  $\delta$  1.19 (m, 2 H,  $CH_2$ ), 5.07 (s, 5 H, Cp), 5.36 (s, 5 H, Cp), 7.44–7.61 (m, 15 H,  $PPh_3$ ) ppm.  $^{31}P$ -NMR (109.4 MHz, Aceton- $d_6$ ):  $\delta$  50.33 (s,  $PPh_3$ ) ppm. (Gef.: C, 46.15; H, 3.33; N, 1.82.  $C_{33}H_{27}BF_4FeNO_3PRu \cdot 2CH_2Cl_2$  ber.: C, 45.20; H, 3.36; N 1.51%. Molmasse 930.1).

#### 4.6. $[Cp(OC)_2FeCH_2CH_2CNFe(CO)(PPh_3)Cp]BF_4$ (6)

6 wird wie 4 aus 113 mg (0.21 mol)  $Cp(OC)(PPh_3)FeI$ , 47 mg (0.22 mmol)  $AgBF_4$  und 48.3 mg (0.21 mmol)  $Cp(OC)_2FeCH_2CH_2CN$  dargestellt. 6 fällt nach dem Trocknen im Hochvak., als rotes Pulver an. Ausbeute: 132 mg (85%); Schmelzpunkt: 83–87°C. IR (KBr,

$cm^{-1}$ ):  $\nu(CN) = 2274$  vw,  $\nu(CO) = 2006$  s, 1982 s, 1945 s,  $\nu(BF) = 1084$  s.  $^1H$ -NMR (270 MHz, Aceton- $d_6$ ):  $\delta$  1.26 (m, 2 H, Fe- $CH_2$ ), 1.70 (m, 2 H,  $CH_2$ -CN), 5.33 (s, 5 H, Cp), 5.37 (s, 5 H, Cp), 7.46–7.62 (m, 15 H,  $PPh_3$ ) ppm.  $^{31}P$ -NMR (109.4 MHz, Aceton- $d_6$ ):  $\delta$  68.04 (s,  $PPh_3$ ) ppm. (Gef.: C, 54.66; H, 4.10; N, 2.00.  $C_{34}H_{29}BF_4Fe_2NO_3P \cdot 0.25 CH_2Cl_2$  ber.: C, 54.83; H, 3.96; N 1.87%. Molmasse 750.3).

#### 4.7. $[Cp(OC)_2FeCH_2CH_2CNRu(CO)(PPh_3)Cp]BF_4$ (7)

7 wird wie 5 aus 94 mg (0.19 mol)  $Cp(OC)(PPh_3)RuCl$ , 42 mg (22 mmol)  $AgBF_4$  und 44 mg (0.21 mmol)  $Cp(OC)_2FeCH_2CH_2CN$  dargestellt. 7 fällt nach dem Trocknen im Hochvak. als beigelgelbes Pulver an. Ausbeute: 147 mg (94%); Schmelzpunkt: 95–98°C. IR (KBr,  $cm^{-1}$ ):  $\nu(CN) = 2277$  w,  $\nu(CO) = 2004$  s, 1984 s, 1945 s,  $\nu(BF) = 1072$  s.  $^1H$ -NMR (270 MHz, Aceton- $d_6$ ):  $\delta$  0.93 (m, 2 H, Fe- $CH_2$ ), 2.48 (m, 2 H,  $CH_2$ -CN), 4.97 (s, 5 H, Cp), 5.37 (s, 5 H, Cp), 7.41–7.69 (m, 15 H,  $PPh_3$ ) ppm.  $^{31}P$ -NMR (109.4 MHz, Aceton- $d_6$ ):  $\delta$  50.45 (s,  $PPh_3$ ) ppm. (Gef.: C, 50.45; H, 3.70; N, 1.75.  $C_{34}H_{29}BF_4FeNO_3PRu \cdot 0.5 CH_2Cl_2$  ber.: C, 50.73; H, 3.70; N 1.71%. Molmasse 816.8).

#### 4.8. $[Cp(OC)_2FeCH_2CHORe(CO)_5]BF_4$ (8)

150 mg (0.44 mmol)  $(OC)_5ReCH_3$  werden in 5 ml  $CH_2H_2$  gelöst und mit 61  $\mu$ l (0.44 mmol)  $HBF_4$ -Lösung in Ether (54%ig) versetzt. Innerhalb weniger Minuten fällt ein feiner, weißer Niederschlag von  $(OC)_5ReFBF_3$  aus. Nach 1 h gibt man 106 mg (0.48 mmol)  $Cp(OC)_2FeCH_2CN$  dazu und rührt noch weitere 10 min. Die orangefarbene Lösung wird auf  $-30^\circ C$  gekühlt und mit 15 ml Ether versetzt. Der ausgefallene Niederschlag wird bei  $-30^\circ C$  abzentrifugiert, noch zweimal auf dieselbe Weise umgefällt, bei der gleichen Temperatur mit Pentan gewaschen sowie 24 h im Hochvakuum getrocknet. 8 ist ein rotorangefarbener Feststoff, der bei oberhalb von  $-15^\circ C$  zu einem roten Öl zerfließt. Ausbeute: 181 mg (65%); Schmelzpunkt:  $-15^\circ C$ . IR (Nujol,  $cm^{-1}$ ):  $\nu(CO) = 2165$  w, 2101 w, 2051 vs, 2002 sh, 1989 vs, 1543 s,  $\nu(BF) = 1060$  s.  $^1H$ -NMR (90 MHz, Aceton- $d_6$ ):  $\delta$  2.04 (d, 2 H,  $CH_2$ ,  $^3J = 6.3$  Hz), 5.19 (s, 5 H, Cp), 9.04 (tr, 1 H, CHO,  $^3J = 6.3$  Hz) ppm.  $^{13}C$ -NMR (22.5 MHz, Aceton- $d_6$ ):  $\delta$  15.88 ( $CH_2$ ), 85.39 (Cp), 178.64 (Re-CO(eq)), 179.40 (Re-CO(ax)), 202.41 (CHO), 213.27 (Fe-CO) ppm. (Gef.: C, 25.52; H, 1.90.  $C_{14}H_8BF_4FeO_8Re$  ber.: C, 26.56; H, 1.27%. Molmasse 633.0).

#### 4.9. $CpFe[\eta^5-C_5H_4CH_2CNRu(PPh_3)_2Cp]BF_4$ (9)

Eine Suspension aus 109 mg (0.14 mmol)  $Cp(Ph_3P)_2RuCl$ , 57 mg (0.25 mmol) Ferrocenylacetonitril und 55 mg (0.5 mmol)  $NaBF_4$  werden 1 h unter Lichtausschluß unter Rückfluß erhitzt. Danach wird das

Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit zweimal je 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert und auf eine Chromatographiesäule (Durchmesser 1 cm, 15 cm lang,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (neutral),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) aufgegeben. Man eluiert das Produkt als hellgelbe Bande, zieht das Lösungsmittel ab und wäscht solange mit Ether bis überschüssiges Ferrocenylacetonitril vollständig entfernt ist. Nach dem Trocknen am Hochvakuum erhält man **9** als hellgelben Feststoff. Ausbeute: 87 mg (62%); Zersetzung: 161°C. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{CN}) = 2268$  vw.  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  3.76 (br, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.92–4.22 (m, 9 H, Fe–Cp, Fe– $\text{C}_5\text{H}_4\text{R}$ ) 4.40 (s, 5 H, Ru–Cp), 6.69–7.27 (m, 30 H,  $\text{PPh}_3$ ) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (22.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  19.19 ( $\text{CH}_2\text{-CN}$ ), 67.28, 68.20, 68.84 (Fe–Cp, Fe– $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 83.34 (Ru–Cp), 115.99, 116.63 (Fe– $\text{C}_5\text{H}_4$ , CN), 128.28–132.75 ( $\text{PPh}_3$ ) ppm. (Gef.: C, 62.33; H, 4.65; N, 1.50.  $\text{C}_{53}\text{H}_{46}\text{BF}_4\text{FeP}_2\text{Ru}$  ber.: C, 63.49; H, 4.62; N, 1.40%. Molmasse 1002.6).

#### 4.10. $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{FeCH}_2\text{CNCr}(\text{CO})_5$ (**10**)

150 mg (0.68 mmol)  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  werden in 20 ml THF gelöst und 2 h bei Raumtemperatur mit einer Quecksilberhochdrucklampe bestrahlt. Zu der dunkelgelben  $(\text{OC})_5\text{CrTHF}$ -Lösung werden 147 mg (0.68 mmol)  $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{FeCH}_2\text{CN}$  gegeben. Nach 30 min wird das Lösungsmittel abgezogen, der gelbe Feststoff mit zweimal 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert und auf eine Chromatographiesäule (Durchmesser 1 cm, 25 cm lang, Kieselgel, Pentan) aufgegeben. Um Spuren von  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  abzutrennen, wird mit insgesamt 200 ml Pentan gespült. Anschließend eluiert man mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  nacheinander zwei gelbe Fraktionen. Bei der zweiten Bande handelt es sich um nicht umgesetztes  $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{FeCH}_2\text{CN}$ . Die erste Fraktion wird vom Lösungsmittel befreit und 6 h im Hochvakuum getrocknet. **5** ist ein gelbes Pulver. Ausbeute: 239 mg (87%); Zersetzung ab 75°C. IR (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{CN}) = 2242$  m,  $\nu(\text{CO}) = 2072$  w, 2036 s, 1984 s, 1929 vs, 1905 sh, 1877 s.  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  0.25 (s, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.79 (s, 5 H, Cp) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (22.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  –29.79 ( $\text{CH}_2$ ), 85.19 (Cp), 139.99 (CN), 213.99 (Fe–CO), 215.25 (Cr–CO(eq)), 220.03 (Cr–CO(ax)) ppm. (Gef.: C, 41.11; H, 1.73; N, 3.42.  $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{CrFeNO}_7$  ber.: C, 40.53; H, 2.00; N 3.70%. Molmasse 409.0).

#### 4.11. $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{FeCH}_2\text{CNW}(\text{CO})_5$ (**11**)

150 mg (0.43 mmol)  $\text{W}(\text{CO})_6$  werden in 20 ml THF gelöst und 2 h bei Raumtemperatur mit einer Quecksilberhochdrucklampe bestrahlt. Zu der dunkelgelben  $(\text{OC})_5\text{CrTHF}$ -Lösung werden 92 mg (0.43 mmol)  $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{FeCH}_2\text{CN}$  gegeben. Nach 30 min wird das Lösungsmittel abgezogen. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt wie bei **5**. Nach dem Trocknen fällt **6** als gelbes Pulver an. Ausbeute: 147 mg (63%); Schmelz-

punkt: 90°C, Zersetzung ab 149°C. IR (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{CN}) = 2234$  vw,  $\nu(\text{CO}) = 2073$  w, 2026 vs, 1998 s, 1975 s, 1921 vs, 1870 vs.  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  0.35 (s, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.85 (s, 5 H, Cp) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (22.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  –30.51 ( $\text{CH}_2$ ), 85.88 (Cp), 136.54 (CN), 197.48 (W–CO(eq)), 200.86 (W–CO(ax)), 213.88 (Fe–CO) ppm. (Gef.: C, 31.02, H 1.43; N, 2.74.  $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{FeNO}_7\text{W}$  ber.: C, 31.09; H, 1.30; N 2.59%. Molmasse 540.9).

#### 4.12. $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{FeCH}_2\text{CNMn}(\text{CO})_2\text{Cp}$ (**12**)

150 mg (0.74 mmol)  $\text{CpMn}(\text{CO})_3$  werden in 20 ml THF gelöst und 2 h bei Raumtemperatur mit einer Quecksilberhochdrucklampe bestrahlt. Zu der violetten  $\text{CpMn}(\text{OC})_2\text{THF}$ -Lösung werden 160 mg (0.74 mmol)  $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{FeCH}_2\text{CN}$  gegeben. Nach 30 min wird das Lösungsmittel abgezogen, der orangebraune Feststoff mit zweimal 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert und auf eine Chromatographiesäule (Durchmesser 1 cm, 25 cm lang, Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) aufgegeben. Man eluiert mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  nacheinander eine orangefarbene und eine gelbe Fraktion. Bei der zweiten Bande handelt es sich um nicht umgesetztes  $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{FeCH}_2\text{CN}$ . Die erste Fraktion wird vom Lösungsmittel befreit und 6 h im Hochvakuum getrocknet. **7** ist ein dunkelgelbes Pulver. Ausbeute: 198 mg (68%); Zersetzung ab 129°C. IR (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{CN}) = 2236$  vw,  $\nu(\text{CO}) = 2021$  vs, 1937 vs, 1924 vs, 1853 vs.  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  0.50 (s, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.95 (s, 5 H, Fe–Cp), 4.34 (s, 5 H, Mn–Cp) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (22.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = –27.25 ( $\text{CH}_2$ ), 82.35 (Mn–Cp), 85.65 (Fe–Cp), 143.37 (CN), 214.68 (Fe–CO) ppm. (Gef.: C, 48.19; H, 3.25; N, 3.46.  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{FeMnNO}_4$  ber.: C, 48.89; H, 3.08; N 3.56%. Molmasse 393.0).

#### 4.13. $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{FeCH}_2\text{CH}_2\text{CNCr}(\text{CO})_5$ (**13**)

150 mg (0.68 mmol)  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  werden in 20 ml THF gelöst und 2 h bei Raumtemperatur mit einer Quecksilberhochdrucklampe bestrahlt. Zu der dunkelgelben  $(\text{OC})_5\text{CrTHF}$ -Lösung werden 147 mg (0.68 mmol)  $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{FeCH}_2\text{CN}$  gegeben. Nach 30 min wird das Lösungsmittel abgezogen. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt wie bei **5**. Nach dem Trocknen fällt **8** als gelbes Pulver an. Ausbeute: 198 mg (69%); Schmelzpunkt: 73°C, Zersetzung ab 138°C. IR (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{CN}) = 2266$  vw,  $\nu(\text{CO}) = 2074$  w, 2017 s, 1991 s, 1958 vs, 1926 vs, 1874 s.  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  0.70 (tr, 2 H, Fe– $\text{CH}_2$ ,  $^3J = 8.0$  Hz), 1.45 (tr, 2 H,  $\text{CH}_2\text{-CN}$ ,  $^3J = 8.0$  Hz), 3.79 (s, 5 H, Cp) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (22.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  –6.08 (Fe– $\text{CH}_2$ ), 24.41 ( $\text{CH}_2\text{-CN}$ ), 85.18 (Cp), 132.52 (CN), 214.19 (Fe–CO), 216.18 (Cr–CO(eq)), 219.53 (Cr–CO(ax)) ppm. (Gef.: C, 42.27; H, 2.56; N 3.50.  $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{CrFeNO}_7$  ber.: C, 42.58; H, 2.14; N, 3.31%. Molmasse 423.1).

#### 4.14. $Cp(OC)_2FeCH_2CH_2CNW(CO)_5$ (14)

150 mg (0.43 mmol)  $W(CO)_6$  werden in 20 ml THF gelöst und 2 h bei Raumtemperatur mit einer Quecksilberhochdrucklampe bestrahlt. Zu der dunkelgelben  $(OC)_5WTHF$ -Lösung werden 99 mg (0.43 mmol)  $Cp(OC)_2FeCH_2CN$  gegeben. Nach 30 min wird das Lösungsmittel abgezogen. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt wie bei 5. Nach dem Trocknen fällt 9 als gelbes Pulver an. Ausbeute: 153 mg (64%); Schmelzpunkt: 91°C, Zersetzung ab 146°C. IR (Nujol,  $cm^{-1}$ ):  $\nu(CN) = 2262$  vw,  $\nu(CO) = 2077$  w, 2017 s, 1985 s, 1956 s, 1917 vs, 1869 s.  $^1H$ -NMR (90 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  0.67 (tr, 2 H, Fe- $CH_2$ ,  $^3J = 8.3$  Hz), 1.50 (tr, 2 H,  $CH_2$ -CN,  $^3J = 8.3$  Hz), 3.77 (s, 5 H, Cp) ppm.  $^{13}C$ -NMR (22.5 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  -6.49 (Fe- $CH_2$ ), 24.14 ( $CH_2$ -CN), 85.19 (Cp), 128.61 (CN), 195.78 (W-CO(ax)), 197.30 (W-CO(eq)), 216.12 (Fe-CO) ppm. (Gef.: C, 32.29; H, 1.90; N, 2.93.  $C_{15}H_9FeNO_7W$  ber.: C, 32.46; H, 1.63; N 2.53%. Molmasse 554.9).

#### 4.15. $(OC)_3Fe[\eta^4-C_6H_7CNCr(CO)_3]$ (15)

150 mg (0.68 mmol)  $Cr(CO)_6$  werden in 20 ml THF gelöst und 2 h bei Raumtemperatur mit einer Quecksilberhochdrucklampe bestrahlt. Zu der dunkelgelben  $(OC)_5CrTHF$ -Lösung werden 147 mg (0.68 mmol)  $(OC)_3Fe(\eta^4-C_6H_7CN)$  gegeben. Nach 30 min wird das Lösungsmittel abgezogen. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt wie bei 5. Nach dem Trocknen fällt 10 als blaßgelbes Pulver an. Ausbeute: 235 mg (79%); Zersetzung ab 109°C. IR (Nujol,  $cm^{-1}$ ):  $\nu(CN) = 2266$  vw,  $\nu(CO) = 2068$  m, 2007 m, 1977 vs, 1948 s, 1922 vs, 1890 s.  $^1H$ -NMR (90 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  0.83 (m, 1 H, 5-H (exo)), 1.04 (m, 1 H, 5-H(endo)), 1.69 (m, 3 H, 1, 4-H), 2.09 (m, 1 H, 6-H), 4.25 (m, 2 H, 2, 3-H) ppm.  $^{13}C$ -NMR (22.5 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  26.51 (C-6), 28.65 (C-5), 54.39 (C-4), 58.56 (C-1), 83.26 (C-3), 87.63 (C-2), 132.25 (CN), 209.93 (Fe-CO), 214.79 (Cr-CO(eq)), 219.27 (Cr-CO(ax)) ppm. (Gef.: C, 40.76; H, 2.17; N 3.37.  $C_{15}H_7CrFeNO_8$  ber.: C, 41.22; H, 1.61; N, 3.20%. Molmasse 437.08).

#### 4.16. $(OC)_3Fe[\eta^4-C_6H_7CNW(CO)_5]$ (16)

150 mg (0.43 mmol)  $W(CO)_6$  werden in 20 ml THF gelöst und 2 h bei Raumtemperatur mit einer Quecksilberhochdrucklampe bestrahlt. Zu der dunkelgelben  $(OC)_5CrTHF$ -Lösung werden 105 mg (0.43 mmol)  $(OC)_3Fe(\eta^4-C_6H_7CN)$  gegeben. Nach 30 min wird das Lösungsmittel abgezogen. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt wie bei 5. Nach dem Trocknen fällt 11 als blaßgelbes Pulver an. Ausbeute: 176 mg (72%); Schmelzpunkt: 106°C, Zersetzung ab 130°C. IR (Nujol,  $cm^{-1}$ ):  $\nu(CN) = 2262$  vw,  $\nu(CO) = 2069$  m, 2059 w, 2008 m, 1976 vs, 1939 s, 1911 vs, 1886 s.  $^1H$ -NMR (90 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  0.87 (m, 1 H, 5-H(exo)), 1.09 (m, 1 H,

5-H(endo)), 1.69 (m, 3 H, 1, 4-H), 2.13 (m, 1 H, 6-H), 4.29 (m, 2 H, 2, 3-H) ppm.  $^{13}C$ -NMR (22.5 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  26.60 (C-6), 28.77 (C-5), 54.61 (C-4), 58.59 (C-1), 83.34 (C-3), 87.89 (C-2), 128.34 (CN), 197.11 (W-CO), 209.97 (Fe-CO) ppm. (Gef.: C, 31.84; H, 1.31; N 2.49.  $C_{15}H_7FeNO_8W$  ber.: C, 31.67; H, 1.24; N, 2.46%. Molmasse 568.80).

### Literatur und Bemerkungen

- 1 E. Fritsch, Th. Kerscher, K. Polborn und W. Beck, *J. Organomet. Chem.*, 460 (1993) C25.
- 2 H. Endres, in G. Wilkinson, R.D. Gillard, J.A. McCleverty (eds.), *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 2, Oxford, 1987; 261 W. Kaim and M. Moscherosch, *Coord. Chem. Rev.*, 129 (1994) 157.
- 3 L.I. Leon'eva und A.Z. Rubezhof, *Organomet. Chem., USSR*, 5 (1992) 436.
- 4 V.S. Kaganovich und M.I. Rybinskaya, *J. Organomet. Chem.*, 407 (1991) 215.
- 5 W. Sacher, U. Nagel und W. Beck, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 895.
- 6 E. Fritsch, *Dissertation*, Universität München, 1991.
- 7 B.N. Storhoff und H.C. Lewis, *Coord. Chem. Rev.*, 23 (1977) 1.
- 8 Vgl. z.B.: T.C. Wright, G. Wilkinson, M. Motavelli und M.B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1986) 2017; P.A. Chetcuti, C.B. Knobler und M.F. Hawthorn, *Organometallics*, 7 (1988) 650; J. Barera, M. Sabat und W.D. Harman, *Organometallics*, 12 (1993) 4381.
- 9 I.W. Bassi, C. Benedicenti, M. Calcaterra, R. Intrito, R. Rucci und C. Santini, *J. Organomet. Chem.*, 144 (1978) 225; M.A. Andrews, C.B. Knobler und H.D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 7260.
- 10 R. Hoffmann, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 725; F.G.A. Stone, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 85.
- 11 W.P. Fehlhammer und M. Fritz, *Chem. Rev.*, 93 (1993) 1243.
- 12 J.K.P. Ariyaratne und M.L.H. Green, *J. Chem. Soc.*, (1963) 2976.
- 13 J.K.P. Ariyaratne und M.L.H. Green, *J. Chem. Soc.*, (1964) 1.
- 14 A. Cutler, S. Raghu und M. Rosenblum, *J. Organomet. Chem.*, 77 (1974) 381.
- 15 J. Milke, C. Missling, K. Sünkel und W. Beck, *J. Organomet. Chem.*, 445 (1993) 219; J.H. Merrifield, J.M. Fernandez, W.E. Buhro und J.A. Gladysz, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 4022; J.M. Fernandez und J.A. Gladysz, *Inorg. Chem.*, 25 (1985) 2672; W.E. Buhro, S. Georghiou, J.M. Fernandez, A.T. Patton, C.E. Strouse und J.A. Gladysz, *Organometallics*, 5 (1986) 956; F. Agbossou, J.A. Hamsden, Y. Huang, A.M. Arif und J.A. Gladysz, *Organometallics*, 11 (1992) 693; D.M. Dalton, J.M. Fernandez, K. Emerson, Garner, N.Q. Mendez, J.J. Kowalczyk, J.M. Fernandez, K. Emerson, R.D. Larsen und J.A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 5146; I. Saura-Llamas, D.M. Dalton, A.M. Arif und J.A. Gladysz, *Organometallics*, 11 (1992) 683; J.W. Faller und Y. Ma, *J. Am. Chem. Soc.*, 133 (1991) 1579 und dort zit. Lit.; J.W. Faller, Y. Ma, C.J. Smart und M.I. DiVerdi, *J. Organomet. Chem.*, 420 (1991) 237; R.J. Kulawiec, J.W. Faller und R.H. Crabtree, *Organometallics*, 9 (1990) 745.
- 16 S.J. LaCroce und A.R. Cutler, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 2312; K. Sünkel, K. Schloter, W. Beck, K. Ackermann und U. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, 241 (1983) 333; J. Markham, W. Tolman, K. Menard und A. Cutler, *J. Organomet. Chem.*, 294 (1985) 45; A.R. Cutler, P.K. Hanna und J.C. Vites, *Chem. Rev.*, 88 (1988) 1363.
- 17 K. Raab und W. Beck, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 3830.

- 18 G.J. Baird, S.G. Davies, S.D. Moon und S.J. Simpson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1985) 1479.
- 19 A. Mishra und U.C. Agarwala, *Inorg. Chimica Acta*, 170 (1990) 209.
- 20 F. Hohmann, H. Tom Dieck, C. Krüger und Y.-H. Tsay, *J. Organomet. Chem.*, 171 (1979) 353; M. Herberhold und H. Brabetz, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 3896, 3909.
- 21 G. Ciani, D. Giusto, M. Manassero und M. Sansoni, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1975) 2156.
- 22 M. Wieser und W. Beck, *Chem. Ber.*, 126 (1993) 1081.
- 23 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftliche Information mbH, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57875, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 24 M.G.B. Drew, D.G. Tisley und R.A. Walton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1970) 600.
- 25 M.A. Hashmi, J.D. Munro, P.L. Pauson und J.M. Williamson, *J. Chem. Soc., A* (1967) 240; A.J. Birch, P.E. Cross, J. Lewis, D.A. White und S.B. Wild, *J. Chem. Soc., A* (1968) 332.
- 26 D. Lednicer, J.K. Lindsay und C.R. Hauser, *J. Org. Chem.* 23 (1958) 653.
- 27 W. Beck und K. Raab, *Inorg. Synth.*, 26 (1989) 106.
- 28 D.A. Brown, H.J. Lyons, A.R. Manning und J.M. Rowley, *Inorg. Chim. Acta*, 3 (1969) 346; D.L. Reger, C.J. Coleman und P.J. McElligott, *J. Organomet. Chem.*, 171 (1979) 73.
- 29 W.P. Fehlhammer, W.A. Herrmann und K. Öfele, in G. Brauer (ed.), *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. III, 3. Aufl., 1995 und 2022, Ferdinand Enke Verlag Stuttgart, 1981.
- 30 W. Strohmeier, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 873; W. Strohmeier und F.-J. Müller, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 3608.