

Stereo- und regioselektive Mehrfachadditionen an komplexgebundenes Cyclooctatetraen in $[\text{CpFe}(\eta^6\text{-Cot})]^+$

Paul T. Beurskens ^a, Wil P. Bosman ^a, Hugo C. Brussaard ^b, Jürgen Heck ^b, Robert J.M. Klein Gebbink ^a, Michiel Maters ^b und Jan M.M. Smits ^b

^a Vakgroep Anorganische en Algemene Chemie, Universiteit Nijmegen, Toernooiveld, 6525 ED Nijmegen (Netherlands)

^b Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, W-2000 Hamburg 13 (Deutschland)

(Eingegangen den 19. Juli 1993)

Abstract

The cationic complex $[\text{CpFe}(\eta^6\text{-Cot})]^+$ (Cot = cyclooctatetraene) **1** has been shown to be very suitable for high yield nucleophilic additions. The nucleophiles Nu^- (Nu = $\text{HC}(\text{CO}_2\text{Me})_2$, **2a**; $\text{HC}(\text{CO}_2\text{Et})_2$, **2b**; NMe_2 , **2c**; H, **2d**) add exclusively at the Cot ring, and stereoselectively in *exo* position with respect to the metal centre. Subsequently, the electrophilic addition of H^+ to the neutral compound $\text{CpFe}(2\text{-}6\text{-}\eta\text{-C}_8\text{H}_8\text{-}1\text{-}exo\text{-Nu})$ generates the new cationic product $[\text{CpFe}(2\text{-}7\text{-}\eta\text{-C}_8\text{H}_9\text{-}1\text{-}exo\text{-Nu})]^+$ (**4**), which can add a second nucleophile revealing an *exo*, *exo*-1,7-disubstituted cyclooctadienyl ligand. The X-ray structure analysis of the methyl malonate compound **2a** (space group $P2_1/c$, $a = 19.083(1)$ Å, $b = 7.9169(5)$ Å, $c = 11.278(2)$ Å, $\beta = 106.77(1)^\circ$, $R_{\text{merge}} = 0.062$) shows the η^{2-6} coordination mode of the *cyclo*- C_8 -ligand, the *exo*-position of the Nu-substituent, and the *endo*-position of the hydrogen atom at the sp^3 carbon atom of the C_8 -ring confirmed by residual electron density. The *cyclo*- C_8 -ring is bent, and the angle between the two best planes, which are defined by C-7, C-8, C-1 and C-2–C-6, amounts to 122.7° .

Zusammenfassung

Der Kationkomplex $[\text{CpFe}(\eta^6\text{-Cot})]^+$ (Cot = Cyclooctatetraen) hat sich als sehr geeignet für nukleophile Additionen in hohen Ausbeuten erwiesen. Die Nucleophile Nu^- (Nu = $\text{HC}(\text{CO}_2\text{Me})_2$, **2a**; $\text{HC}(\text{CO}_2\text{Et})_2$, **2b**; NMe_2 , **2c**; H, **2d**) addieren ausschließlich am Cot-Ring und stereoselektiv in *exo*-Position relativ zum Metallzentrum. Die anschließende elektrophile Addition von H^+ zur Neutralverbindung $\text{CpFe}(2\text{-}6\text{-}\eta\text{-C}_8\text{H}_8\text{-}1\text{-}exo\text{-Nu})$ erzeugt ein neues kationisches Produkt $[\text{CpFe}(2\text{-}7\text{-}\eta\text{-C}_8\text{H}_9\text{-}1\text{-}exo\text{-Nu})]^+$ (**4**), das ein zweites Nucleophil zu addieren vermag. Man erhält so einen *exo*, *exo*-1,7-disubstituierten Cyclooctadienylliganden. Die Röntgenstrukturanalyse der Methylmalonat-Verbindung **2a** (Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 19.083(1)$ Å, $b = 7.9169(5)$ Å, $c = 11.278(2)$ Å, $\beta = 106.77(1)^\circ$, $R_{\text{merge}} = 0.062$) beweist einen η^{2-6} -Koordinationsmodus des *cyclo*- C_8 -Liganden und die *exo*-Position des Nu-Substituenten. Die *endo*-Position des Wasserstoffatoms am sp^3 -Kohlenstoffatom konnte aufgrund der Restelektronendichte bestätigt werden. Der *cyclo*- C_8 -Ring ist gewinkelt, und der Winkel zwischen den zwei besten Ebenen, die durch C-7, C-8, C-1 und C-2–C-6 definiert sind, beträgt 122.7° .

Key words: Iron; Cyclooctatetraene; Selectivity

1. Einleitung

Nucleophile Additionen an ungesättigte organische Liganden gehören seit langem zum Standardrepertoire der präparativen Organometalchemie [1] und werden

aufgrund ihrer außerordentlichen Stereo- und Regioselektivität auch erfolgreich in der Synthese von Naturstoffen eingesetzt [2]. Unsere Untersuchungen zeigen, daß sich dieses Synthesekonzept auch auf größere komplexierte Carbocyclen wie Cyclooctatetraen erweitern läßt und so einen Zugang zu stereo- und regioselektiven *Mehrfachsubstitutionen* am *cyclo*- C_8 -Liganden erlaubt. Motivation für diese Untersuchung

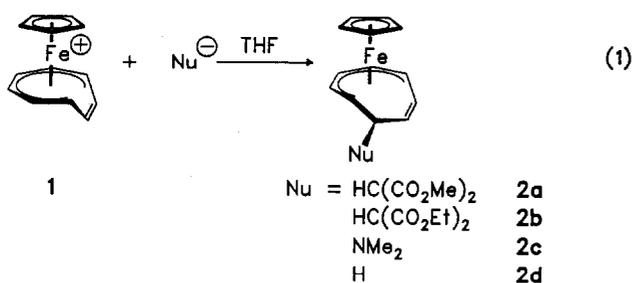
Correspondence to: Prof. Dr. J. Heck.

ist, Wege zur selektiven Synthese von *Cyclo-C₈*-Verbindungen zu erschließen [3], deren Bedeutung sich zum Beispiel in Arbeiten zur Synthese von *C₈*-Terpenoiden [4] und neungliedrigen Lactamringen [5] widerspiegelt.

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Nucleophile Addition

Ausgangsverbindung für unsere Untersuchungen ist $[\text{CpFe}(\eta^6\text{-Cot})]\text{PF}_6$ (IPF_6), das in einer photochemischen Reaktion aus $[\text{CpFe}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]\text{PF}_6$ und Cot leicht zugänglich ist [6]. Die Addition von Nucleophilen Nu^- ($\text{Nu} = \text{HC}(\text{CO}_2\text{R})_2$, $\text{R} = \text{Et}, \text{Me}; \text{NMe}_2$; H) an das Kation $[\text{CpFe}(\eta^6\text{-Cot})]^+$ (**1**) erfolgt entsprechend der Davis-Green-Mingos-Regel [1] chemoselektiv nur am *cyclo-C₈*-Liganden und in guten bis sehr guten Ausbeuten (Gl. (1)).



Der Cyclooctatrienylkomplex **2d** ($\text{Nu} = \text{H}$) wurde bereits früher durch Reaktion von $\text{Fe}(\text{Cot})_2$ mit Cyclopentadien hergestellt [7].

Das Ergebnis einer Röntgenstrukturanalyse an **2a** ($\text{Nu} = \text{HC}(\text{CO}_2\text{Me})_2$) (Abb. 1) zeigt, daß das Nucleophil an C-1 des *cyclo-C₈*-Liganden stereoselektiv in *exo*-Position zum Metall addiert. In Nachbarstellung zum Substituenten bleibt eine nichtkoordinierte Doppelbindung mit dem Abstand zwischen C-7 und C-8 von 1.301(11) Å erhalten, so daß für den *cyclo-C₈*-Liganden eine 2-6- η -Koordination resultiert. Eine Strukturvariante mit einer 1-3:5-6- η -Bindung zum Metall [8], die sich aus einer Addition des Nucleophils an C-4 des Cot-Liganden in **1** ergäbe, wird nicht gefunden. Die Abwinklung der nichtkomplexierten Allyleinheit C-1-C-7-C-8 aus der Ebene der metallgebundenen C-Atome beträgt 122.7° und entspricht dem Diederwinkel am Cot-Liganden in **1** [6]. Im großen und ganzen stimmen die Abstände und Winkel der $\text{M}(\eta^5\text{-C}_8\text{H}_8\text{R})$ -Einheit in **2a** gut mit den entsprechenden Strukturdaten des valenzisoelektronischen Komplexes $(\text{CO})_3\text{Mn}(2\text{-}6\text{-}\eta\text{-C}_8\text{H}_8\text{-}1\text{-}exo\text{-Me})$ (**3**) überein, der durch *elektrophile* Addition von MeI an $[(\text{CO})_3\text{Mn}(\eta^4\text{-Cot})]^-$ erhalten wird [9]. Allerdings sind in Abweichung zu **3** die Metall-Kohlenstoffabstände zum *C₈*-Liganden im Fe-Komplex **2a** durchweg etwa 0.2 Å länger.

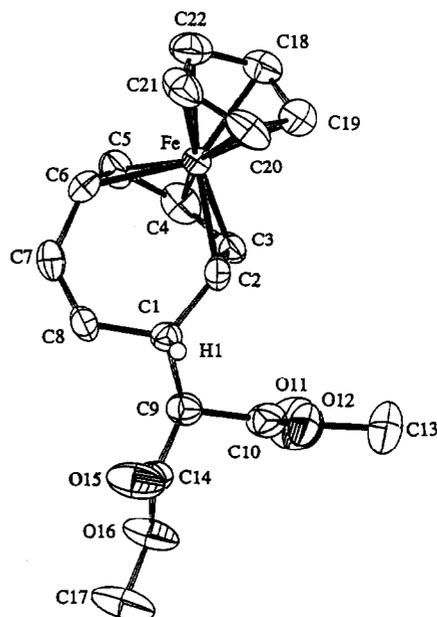


Abb. 1. Molekülstruktur von **2a** im Kristall (ORTEP-Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die H-Atome mit Ausnahme von 1-H sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen). Bindungslängen (Å): Fe-C-2, 2.043(7); Fe-C-3, 2.025(6); Fe-C-4, 2.055(7); Fe-C-5, 1.998(7); Fe-C-6, 2.062(7); C-1-C-2, 1.524(10); C-1-C-8, 1.490(9); C-2-C-3, 1.438(10); C-3-C-4, 1.387(11); C-4-C-5, 1.400(10); C-5-C-6, 1.403(12); C-6-C-7, 1.499(12); C-7-C-8, 1.301(11); C-1-C-9, 1.546(9). Bindungswinkel (°): C-2-C-3-C-8, 117.1(6); C-2-C-1-C-9, 110.9(5); C-8-C-1-C-9, 107.9(5); C-1-C-2-C-3, 126.8(6); C-2-C-3-C-4, 124.7(7); C-3-C-4-C-5, 125.6(7); C-4-C-5-C-6, 123.9(7); C-5-C-6-C-7, 125.9(7); C-6-C-7-C-8, 129.5(7); C-1-C-8-C-7, 126.8(6).

Entsprechend der chiralen Molekülsymmetrie der Punktgruppe C_1 von **2a** wie auch der übrigen Derivate beobachtet man acht verschiedene ^{13}C - und ^1H -NMR-Signale für den *cyclo-C₈*-Liganden beziehungsweise neun ^1H -NMR-Signale für **2d**. Trotz der strukturellen Übereinstimmung zwischen den zwei valenzisoelektronischen Komplexen **2a** und **3** werden für **2a** wie auch für die übrigen Derivate von **2b**–**2d** im Gegensatz zu **3** NMR-spektroskopisch weder Indizien für ein dynamisches Gleichgewicht zwischen einer η^5 -Cyclooctatrienyl- und einer η^5 -Bicyclo[5.1.0]octadienyl-Form noch für eine entartete haptotrope 1,3-Verschiebung gefunden [9].

2.2. Reaktivierung für weitere nucleophile Additionen

Zur weiteren Aktivierung der CpFe-Komplexe **2a**–**2d** für eine erneute nucleophile Addition steht im Prinzip die Hydridabstraktion mit Ph_3CBF_4 als gängige Methode in der Organometallchemie zur Verfügung, um kationische π -Komplexe zu erzeugen [1,10–12]. Versuche zur Hydridabstraktion von **2a** mit Ph_3CBF_4

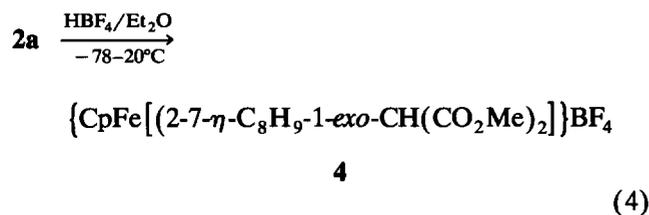
bei Raumtemperatur führen jedoch ausschließlich zum Ausgangskomplexkation **1** zurück (Gl. (2)). Selbst Reaktionen bei -78°C ergeben nur ein Produktgemisch, in dem $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch **1** noch als Hauptprodukt nachgewiesen werden kann. Vergleichbare Beobachtungen berichten Astruc und Mitarbeiter von nukleophil substituierten Fe-Benzolkomplexen [13].



Die Bildung des Ausgangsproduktes läßt sich dadurch erklären, daß in der Reaktion von **2a** mit dem Tritylkation ein Elektronentransfer zur Bildung des Tritylradikals [13] und des Radikalkationkomplexes $2\mathbf{a}^+$ erfolgt und dann das relativ stabile Malonoylradikal abgespalten wird [14] (Gl. (3)). Ein Indiz für die radikalisch verlaufende Reaktion ist die spontane Farbänderung der Reaktionslösung von orangerot nach dunkelgrün bei Zugabe des Tritylkations. Die Abstraktion eines *endo*-ständiges Hydrids mit dem Tritylkation wird aus sterischen Gründen verhindert [13,15].



Eine weitere Möglichkeit zur Reaktivierung für nukleophile Additionen bietet die Protonierung neutraler π -Komplexe mit noch freien Doppelbindungen im π -Liganden [1,16]. Ein Vorteil der zweiten Methode gegenüber der ersten kann der Erhalt der stereochemischen Information am ursprünglich Nukleophilsubstituierten C-Atom sein, da bei der Protonierung dessen Konfiguration im allgemeinen unbeeinflusst bleibt. Die Protonierung des Neutralkomplexes **2a** mit HBF_4 in Diethylether verläuft quantitativ zu einem einzigen Kation **4** (Gl. (4)).

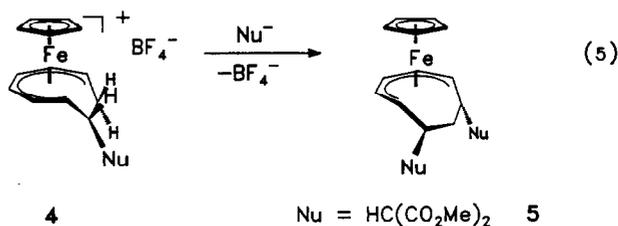


Eine ^1H - und ^{13}C -NMR-Analyse des neuen Kations stimmt mit der Bildung des Komplexkations **4** überein. Ganz typisch ist die Tieffeldverschiebung der Cp-Protonensignale von etwa 1 ppm beim Übergang vom Neutralkomplex **2a** zum Komplexkation **4**. In ^{13}C -NMR-Spektren äußert sich dieser Ladungseffekt in einer Tieffeldverschiebung von mehr als 6 ppm für den Cp-Liganden. Vom η^6 -Cyclooctatrienliganden wird ein Protonensignal der endocyclischen Methylengruppe ungewöhnlich hochfeld verschoben ($\delta = -1.98$ ppm).

Die Zuordnung dieses Signales zum *exo*-ständigen Proton am sp^3 -hybridisierten C-Atom C-8 steht im Einklang mit der Zuordnung der Resonanzsignale von $(\text{CO})_3\text{Mn}(\eta^5\text{-Cyclooctatrienyl})$ [9], dessen *exo*-ständiges H-Atom ebenfalls bei höchstem Feld absorbiert. Erklären ließe sich diese Hochfeldverschiebung durch den für Sandwichverbindungen charakteristischen Anisotropiekegel [17]. Durch Abwinklung des nicht-komplexierten Teiles des Cyclooctatrienliganden aus der η^6 -Ebene (vergl. Struktur von **1** in Ref. [6]) wird das *exo*-Proton von C-8 über den komplexierten Teil des Cyclooctatrienliganden geschoben und gerät somit in den abschirmenden Teil des Anisotropiekegels.

2.3. Nukleophile Addition

Die Bildung von **4** erlaubt eine weitere erfolgreiche nukleophile Addition zu **5** ($\text{Nu} = \text{Nu}' = \text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})_2$) (Gl. (5)). Aufgrund der wenigen Resonanzsignale für den *cyclo*- C_8 -Liganden vom Produkt **5** in ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren ist für das Fragment $\text{Fe}(\text{cyclo-C}_8)$ eine lokale Symmetrie der Punktgruppe C_3 mit der Spiegelebene durch Fe, C-4 und C-8 anzunehmen. Die Addition des zweiten Nukleophils erfolgt damit regioselektiv an C-7 und stereoselektiv in *exo*-Position zum Zentralmetall.



Einfache nukleophile Additionen an *cyclo*- C_8 -Liganden in Cyclooctatrienyl- und isomeren Bicyclo[5.1.0]octadienyl-Kationkomplexen sind seit längerem bekannt [18,19] und führen in der Regel zu neutralen Cyclooctatrien- und Bicyclo[5.1.0]octadienkomplexen. Voraus geht diesen Komplexen die Protonierung der entsprechenden Cot-Komplexe. Indem man—wie oben gezeigt—with einem kationischen Cot-Komplex beginnt, hat man die Möglichkeit, bereits als ersten Schritt eine nukleophile Addition durchzuführen. Durch eine anschließende Reaktivierung mittels Protonierung sowie durch eine weitere nukleophile Addition an den komplexgebundenen *cyclo*- C_8 -Liganden bietet sich erstmals die Möglichkeit zum stereoselektiven Aufbau 1,3-substituierter *cyclo*- C_8 -Produkte unter Erhalt der monocyclischen Struktur [19]. Ausgehend von Cot war bisher nur die 1,2- und 1,4-Disubstitution von *cyclo*- C_8 -Verbindungen durch elektrophile Addition an Cot^{2-} möglich [20].

3. Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden in der gewohnten Schlenktechnik unter N₂ als Schutzgas ausgeführt, die verwendeten Lösungsmittel Toluol, Hexan, THF und Diethylether wurden mit den üblichen Alkalimetallen oder Alkalimetallegerungen und [D₆]Benzol, [D₆]Aceton mit Molekularsieb (4 Å) unter Stickstoff getrocknet. IR: Lösungen der Komplexe in Toluol oder Hexan gegen Toluol oder Hexan als reines Lösungsmittel, KBr-Küvetten, FT-IR 1720X (Perkin-Elmer). MS: EI-MS, VG 7070E. NMR: Bruker AC 100, 200 und 500. Elementaranalysen: EA1108 (Carbo Erba Instruments). [CpFe(η⁶-Cot)]PF₆ (1PF₆) [6b], NaCH(CO₂R)₂ (R = Me, Et) [21], LiN-Me₂ [22] wurden nach Literaturvorschriften hergestellt, Li[BHEt₃] wurde als 0.1 M Lösung in THF von Fa. Janssen bezogen.

3.1. Darstellung von CpFe[2-6-η-C₈H₈-1-exo-CH(CO₂-Me)₂] (2a)

Zu einer Suspension von 0.5 g (1.35 mmol) [CpFe(η⁶-Cot)]PF₆ in 10 ml THF wird eine Lösung von 0.21 g (1.36 mmol Na[CH(CO₂Me)₂] in 15 ml THF langsam zugetropft. Die erhaltene rote Reaktionslösung wird im Vakuum zur Trockne eingengt und der Rückstand mit Toluol erschöpfend extrahiert. Der Toluolextrakt wird weitgehend eingengt, mit Hexan überschichtet und auf -30°C abgekühlt. Dabei fallen orangerote Kristallnadeln aus. Ausbeute: 0.46 g (96%) 2a.

IR (Nujol): ν 1735s (C=O); 1674w (C=C, frei) cm⁻¹.

¹H-NMR ([D₆]Benzol): δ 3.87 (s, 5H, Cp); 3.82 (m, 1H, 1-H); 4.03 (m, 1H, 2-H); 4.04 (m, 1H, 3-H); 4.30 (m, 1H, 5-H); 3.51 (m, 1H, 6-H); 5.78 (m, 1H, 7-H); 5.40 (m, 2H, 4-H, 8-H); 3.09 (d, 1H, 9-H); 3.40 (s, 3H, Me); 3.23 (s, 3H, Me).

¹³C-NMR ([D₆]Benzol): δ 48.8 (C-1); 40.3, 45.3, 77.2, 79.0, 100.4 (C-2-C-6); 52.3 (Me); 52.5 (Me); 61.2 [C(H)(CO₂Me)₂]; 77.8 (Cp); 126.4, 130.2 (C-7, C-8); 168.7, 169.2 (CO₂Me).

MS (EI, 70 eV): m/z(%) 356(58) [M⁺]; 297(11) [M⁺-CO₂Me]; 232(32) [M⁺-C₅H₅CO₂Me]; 225(62) [M⁺-CH(CO₂Me)₂]; 212(11) [M⁺-C₂H₂(CO₂Me)₂]; 199(31) [M⁺-C₃H₃(CO₂Me)₂]; 186(29) [M⁺-C₄H₄(CO₂Me)₂]; 172(27) [M⁺-C₅H₅(CO₂Me)₂]; 160(16) [M⁺-Cp-CH(CO₂Me)₂]; 121(100) [M⁺-C₉H₉(CO₂Me)₂]; 115(58), 103(20), 59(8), 56(68).

Anal. Gef.: C, 60.62; H, 5.72. C₁₈H₂₀FeO₄ Ber.: C, 60.70; H, 5.66%.

3.2. Darstellung von CpFe[2-6-η-C₈H₈-1-exo-CH(CO₂-Et)₂] (2b)

Wie unter 3.1. mit 1.9 g (5.1 mmol) 1 in 40 ml THF und 1.22 g (6.7 mmol) Na[CH(CO₂Et)] in 15 ml THF.

Die Extraktion des Reaktionsrückstandes erfolgt mit Hexan. Nach vollständigem Einengen des Extraktes bleibt 2b als dunkelrotes Öl zurück. Ausbeute: 1.8 g (92%) 2b.

IR (Nujol): ν 1730s (C=O); 1671w (C=C, frei) cm⁻¹.

¹H-NMR ([D₆]Benzol): δ 3.88 (s, 5H, Cp); 3.84 (m, 1H, 1-H); 4.1 (m, 1H, 2-H); 4.1 (m, 1H, 3-H); 5.39 (t, 1H, 4-H); 4.30 (m, 1H, 5-H); 3.50 (m, 1H, 6-H); 5.74 (m, 1H, 7-H); 5.45 (m, 1H, 8-H); 3.06 (m, 1H, 9-H); 3.74 (q, 2H, CH₂-CH₃); 4.05 (q, 2H, CH₂-CH₃); 1.25 (t, 3H, CH₂-CH₃); 1.37 (t, 3H, CH₂-CH₃).

¹³C-NMR ([D₆]Benzol): δ 14.8, 14.9 (CH₂CH₃); 61.5, 61.7 (CH₂CH₃, C-9); 49.0, (C-1); 40.2, 45.2, 77.3, 78.9, 100.4 (C-2-C-6); 77.8 (Cp); 126.5, 130.2 (C-7, C-8); 169.0, 169.5 (CO₂Et).

MS (EI, 70 eV): m/z(%) 384(42) [M⁺]; 318(38) [M⁺-C₅H₆]; 311(13) (M⁺-CO₂Et); 280(70) [M⁺-CO₂Et-CH₃O]; 246(50), 236(39), 225(56) [M⁺-CH(CO₂Et)₂]; 199(38) [M⁺-C₃H₃(CO₂Et)₂]; 186(21) [M⁺-C₄H₄(CO₂Et)₂]; 174(81) [M⁺-C₅H₅(CO₂Et)₂]; 160(12) [M⁺-Cp-CH(CO₂Et)₂]; 121(100) [M⁺-C₉H₉(CO₂Et)₂]; 115(76), 103(20), 56(55), 29(70).

Anal. Gef.: C, 62.33; H, 6.29. C₂₀H₂₄FeO₄ Ber.: C, 62.50; H, 6.30%.

3.3. Darstellung von CpFe(2-6-η-C₈H₈-1-exo-NMe₂) (2c)

Wie unter 3.2. mit 0.57 g (1.54 mmol) 1 und 0.08 g (1.57 mmol) LiNMe₂. Ausbeute: 0.33 g (80%) 2c.

IR (Nujol): ν 1657 (C=C, frei) cm⁻¹.

¹H-NMR ([D₆]Benzol): δ 3.92 (s, 5H, Cp); 4.18 (dd, 1H, 1-H); 3.54 (dd, 1H, 2-H); 4.10 (dd, 1H, 3-H); 5.53 (t, 1H, 4-H); 4.34 (dd, 1H, 5-H); 3.22 (dd, 1H, 6-H); 5.61 (m, 1H, 7-H); 5.28 (d, 1H, 8-H); 2.15 (s, 6H, Me).

¹³C-NMR ([D₆]Benzol): δ 41.5 (Me); 66.3 (C-1); 77.5 (Cp); 44.0, 77.8, 78.2, 80.2, 99.5 (C-2-C-6); 131.0, 144.2 (C-7, C-8).

MS (EI, 70 eV): m/z(%) 269(69) [M⁺]; 254(38) [M⁺-Me]; 225(63) [M⁺-NMe₂]; 212(13) [M⁺-CHNMe₂]; 199(35) [M⁺-C₂H₂NMe₂]; 186(32) [M⁺-C₃H₃NMe₂]; 165(93) [M⁺-Cot]; 160(19) [M⁺-CpNMe₂]; 147(64) [M⁺-CpFe]; 134(25), 121(100) [M⁺-C₈H₈NMe₂]; 103(25), 56(78).

Anal. Gef.: C, 66.41; H, 7.13; N, 4.90. C₁₅H₁₉FeN Ber.: C, 66.93; H, 7.11; N, 5.20%.

3.4. Darstellung von CpFe(2-6-η-C₈H₉) (2d)

0.77 g (2.1 mmol) 1 werden in 10 ml THF suspendiert und bei -30°C tropfenweise mit 2.1 ml einer 1 M Lösung von Li[BHEt₃] in THF versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird die orangerote Reaktionslösung zur Trockne eingengt, der Rückstand mit Hexan extrahiert, der dunkelrote Hexanextrakt auf ca. 5-6 ml eingengt und auf -28°C abgekühlt. 2d

fällt als orangefarbenes Kristallinat aus. Ausbeute: 0.35 g (74%) **2d**.

IR (Nujol): ν 1673 (C=C, frei) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Benzol): δ 3.96 (s, 5H, Cp); 1.59 (dm, 1H, 1-H_{exo}); 2.50 (dm, 1H, 1-H_{endo}); 4.01 (m, 1H, 2-H); 4.12 (m, 1H, 3-H); 5.42 (t, 1H, 4-H); 4.39 (dd, 1H, 5-H); 3.69 (dd, 1H, 6-H); 5.94 (m, 1H, 7-H); 5.41 (m, 1H, 8-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Benzol): δ 27.0 (C-1); 44.6, 47.9, 77.3, 77.8, 98.4 (C-2–C-6); 76.5 (Cp); 124.7, 126.7 (C-7, C-8).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) 226(100) [M^+]; 199(15) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}$]; 160(62) [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_6$]; 134(35) [$\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_8$]; 121(48) [$\text{M}^+ - \text{C}_8\text{H}_9$]; 56(76).

Anal. Gef.: C, 68.53; H, 6.27. $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{Fe}$ Ber.: C, 69.06; H, 6.24%.

3.5. Darstellung von $\{\text{CpFe}[2-7-\eta-\text{C}_8\text{H}_9-1\text{-exo-CH}(\text{CO}_2\text{Me})_2]\}\text{BF}_4$ (**4**)

Zu einer Lösung von 2.2 g (6.18 mmol) **2a** in 100 ml Diethylether wird bei -78°C 1 ml einer etherischen Lösung mit 54% HBF_4 gegeben. Es entsteht eine orange-gelbe Suspension, aus der sich nach Erwärmen auf Raumtemperatur ein dunkel rotbraunes Öl abscheidet. Das Öl wird zwei- bis dreimal mit Ether gewaschen, in sehr wenig Acetonitril gelöst und mit reichlich Diethylether wieder zum Ausscheiden gebracht. Die helle überstehende Lösung wird dekantiert und das Öl am Hochvakuum getrocknet. Ausb. 2.69 g (98%).

IR (KBr): ν 1731 (C=O) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton): δ 5.45 (s, 5H, Cp); -1.74 (dd, 1H, 8-H_{exo}); 1.43 (m, 1H, 8-H_{endo}); 3.39 (d, 1H, 9-H); 3.69 (s, 3H, Me); 3.81 (s, 3H, Me); 4.29 (1H, 1-H); 5.83, 5.93 (2H, 3-H, 6-H); 6.82, 7.01 (2H, 2-H, 7-H); 7.09, 7.32 (2H, 4-H, 5-H).

Anal. Gef.: C, 47.63; H, 4.58. $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{BF}_4\text{FeO}_4$ Ber.: C, 48.69; H, 4.77%.

3.6. Darstellung von $\{\text{CpFe}(2-6-\eta-\text{C}_8\text{H}_9-1,7\text{-exo,exo-}[\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})_2]_2)\}$ (**5**)

Zu einer Suspension von 580 mg (1.31 mmol) **4** in 40 ml THF werden unter Rühren 6.3 ml einer 0.2 M Lösung von $\text{Na}[\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})_2]$ in THF getropft. Dabei entsteht eine orange-rote Lösung, die nach 45 min zur Trockne eingengt und gut am Hochvakuum getrocknet wird. Der Rückstand wird mit Toluol extrahiert, der Extrakt zur Trockne eingengt, der Rückstand in wenig kaltem Hexan digeriert und filtriert. Ausbeute: 580 mg (91%) **5** als gelbes Kristallpulver. Analysenreine Kristalle werden durch Kristallisation aus der Hexanlösung erhalten.

IR (Nujol): ν 1745 (C=O) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Benzol): δ 3.42 (s, 5H, Cp); -0.57 (q, 1H, 8-H_{exo}); 1.06 (d,

1H, 8-H_{endo}); 3.31 (s, 12H, Me); 3.36 (s, 1H, 9-H); 3.93 (m, 2H, 2-H, 6-H); 3.81 (m, 2H, 3-H, 5-H); 5.59 (1H, 4-H); 2.85 (2H, 7-H, 1-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Benzol): δ 26.3 (C-1); 48.8, 61.4 (C-2, C-3); 51.5, 51.6 (O-Me); 42.4, 73.1, 103.4 (C-2–C-6); 77.5 (Cp); 168.6, 169.0 (CO_2Me).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) 488 (37) [M^+]; 423 (48) [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_5$]; 357 (47) [$\text{M}^+ - \text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})_2$]; 356 (21) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2$]; 232, 318 (100); 290 (36); 252 (48); 218 (27); 199 (13) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_4[(\text{CO}_2\text{Me})_2]_2$]; 186 (15) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_5[(\text{CO}_2\text{Me})_2]_2$]; 152 (74); 121 (30) [$\text{M}^+ - \text{C}_9\text{H}_{10}[(\text{CO}_2\text{Me})_2]_2$]; 105 (90); 91 (22); 70 (35); 59 (50).

TABELLE 1. Atomlagen und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (\AA^2) von **2a**, $U_{\text{äq}} = 1/3 \sum \sum a_i \cdot a_j \cdot a_i a_j U_{ij}$

Atom	x	y	z	$100 \times U_{\text{äq}}$
Fe	0.36137(5)	0.1678(1)	0.26835(8)	2.79(3)
C(1)	0.2491(3)	0.0405(8)	0.4177(7)	3.1(2)
C(2)	0.2689(3)	0.1572(9)	0.3248(6)	3.5(2)
C(3)	0.2525(4)	0.1313(8)	0.1934(6)	3.6(3)
C(4)	0.2899(4)	0.0212(9)	0.1375(8)	4.7(3)
C(5)	0.3544(4)	-0.0651(9)	0.1977(8)	4.4(3)
C(6)	0.3823(4)	-0.0787(8)	0.3267(8)	4.1(3)
C(7)	0.3462(4)	-0.1676(9)	0.4109(6)	4.0(2)
C(8)	0.2904(4)	-0.1212(8)	0.4474(6)	3.8(3)
C(9)	0.1665(4)	-0.0021(9)	0.3761(6)	3.7(3)
C(10)	0.1411(4)	-0.0667(8)	0.4835(8)	4.3(3)
O(11)	0.1718(3)	-0.0497(7)	0.5907(5)	6.8(3)
O(12)	0.0771(3)	-0.1447(7)	0.4431(4)	6.5(2)
C(13)	0.0459(6)	-0.212(2)	0.5366(9)	8.3(5)
C(14)	0.1195(4)	0.144(1)	0.3182(8)	5.2(3)
O(15)	0.0801(3)	0.1459(9)	0.2137(6)	9.5(3)
O(16)	0.1282(3)	0.2718(7)	0.3967(5)	6.2(2)
C(17)	0.0909(9)	0.426(2)	0.348(2)	11.5(8)
C(18)	0.4066(4)	0.344(1)	0.1752(7)	4.3(3)
C(19)	0.3724(4)	0.4263(9)	0.2517(7)	4.3(3)
C(20)	0.4073(5)	0.3734(9)	0.3745(7)	5.1(3)
C(21)	0.4617(4)	0.257(1)	0.3708(8)	5.8(3)
C(22)	0.4617(4)	0.237(1)	0.2492(9)	5.5(3)
H(1)	0.256(3)	0.102(6)	0.499(5)	3(2)
H(2)	0.258(3)	0.262(6)	0.339(4)	1(2)
H(3)	0.225(3)	0.219(8)	0.138(6)	5(2)
H(4)	0.279(3)	0.031(8)	0.051(6)	5(2)
H(5)	0.387(4)	-0.097(8)	0.146(7)	7(2)
H(6)	0.437(3)	-0.099(7)	0.351(5)	4(2)
H(7)	0.364(3)	-0.271(8)	0.438(6)	5(2)
H(8)	0.275(3)	-0.190(7)	0.514(5)	5(2)
H(9)	0.160(3)	-0.098(8)	0.322(6)	4(2)
H(131)	0.038(4)	-0.116(6)	0.589(6)	8(3)
H(132)	0.082(4)	-0.288(9)	0.594(7)	11(4)
H(133)	-0.005(2)	-0.249(9)	0.493(6)	9(3)
H(171)	0.038(2)	0.414(11)	0.302(7)	9(4)
H(172)	0.121(4)	0.505(10)	0.313(8)	13(4)
H(173)	0.089(6)	0.492(12)	0.423(6)	12(5)
H(18)	0.390(3)	0.335(7)	0.091(5)	3(2)
H(19)	0.322(4)	0.496(8)	0.222(6)	6(2)
H(20)	0.393(3)	0.398(7)	0.442(6)	5(2)
H(21)	0.491(3)	0.192(8)	0.442(6)	5(2)
H(22)	0.491(4)	0.180(9)	0.216(7)	7(3)

Anal. Gef.: C, 56.61; H, 5.68. $C_{23}H_{28}FeO_8$ Ber.: C, 56.57; H, 5.78%.

3.7. Röntgenstrukturanalysen

Die Messung von **2a** erfolgte mit dem Enraf-Nonius-Diffraktometer CAD4 bei 20°C mit graphitmonochromatisierter Mo-K α -Strahlung (experimentelle Einzelheiten s. Ref. 23a). Eine Translationsuche mit dem Fe-Atom im Ursprung ergab die totale Struktur (TRACOR [24]). Mit Ausnahme der Wasserstoffatome wurden alle Atome noch durch eine nachfolgende Phasenverfeinerung genauer bestimmt (DIRDIF [24]). Die H-Atome wurden mit einer Differenzfouriersynthese lokalisiert. Abschließend erfolgte eine "full-matrix"-Verfeinerung (SHELX s. Ref. 23a, b) mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Atome ausser Wasserstoff.

3.7.1. Messdaten zur Strukturanalyse von **2a**

Reflexe, 9727 gesamt, davon 4728 symmetrieunabhängig und 2841 signifikant [$|F_0| > 6.0\sigma(F_0)$]. Messbereich $2^\circ < \theta < 30^\circ$, Scan-Winkel 1.5° , Messzeit variabel, jedoch maximal 70 s, $0 < h < 26$, $-11 < k < 11$, $-15 < l < 15$, Absorptionskoeffizient $\mu = 9.38 \text{ cm}^{-1}$, Verfeinerung bis $R = 0.051$, gewichtete Verfeinerung $R_w = 0.047$ ($w = 1.0/[\sigma(F)^2 + 0.0003 F^2]$).

3.7.2. Kristalldaten von **2a**

$CpFe[2-6-\eta-C_8H_8-1-exo-CH(CO_2Me)_2]$, $C_{18}H_{20}FeO_4$, 356.2, Kristallgröße $0.05 \times 0.12 \times 0.33 \text{ mm}$, monoklin, $P2_1/c$, $a = 19.083(1) \text{ \AA}$, $b = 7.9169(5) \text{ \AA}$, $c = 11.278(2) \text{ \AA}$, $\beta = 106.77(1)^\circ$, $V = 1631 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $d_{\text{ber.}} = 1.450 \text{ g cm}^{-3}$. Die Atomlagen sind für **2a** in Tabelle 1 wiedergegeben.

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für technisch-wissenschaftliche Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57369, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

Dank

Wir danken der Fa. BASF für die grosszügige Spende an Cot und der Europäischen Gemeinschaft im Rahmen des Science Projektes (CT 910 740) für finanzielle Unterstützung.

Literatur

1 (a) Ch. Elschenbroich und A. Salzer, *Organometallics*, VCH Weinheim, 1992, S. 292; (b) A.J. Pearson, S. Mallik, R. Mortezaei,

- M.W.D. Perry, R.J. Shively, Jr. und W.J. Youngs, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 8034; A.J. Pearson, *Acc. Chem. Res.*, 13 (1980) 463 A.J. Pearson, S.L. Kole und J. Yoon, *Organometallics*, 5 (1986) 2075; A.J. Birch, B.M.R. Bandara, K. Chamberlain, B. Chauncey, D. Dahler, A.I. Day, I.D. Jenkins, L.F. Kelley, T.C. Khor, G. Kretschmer, A.J. Liepa, A.S. Narula, W.D. Raverty, E. Rizzardo, C. Sell, G.R. Stephenson, D.J. Thompson und D.H. Williamson, *Tetrahedron*, 37 (1981) 289; L.A.P. Kane-Maguire, E.D. Honig und D.A. Sweigart, *Chem. Rev.*, 84 (1984) 525; P.S. Braterman, in *Reactions of Coordinated Ligands*, Plenum, New York, 1986; B.M. Trost und T.R. Verhoeven, in G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Hrsg.) *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon, New York, Vol. 8, 1982 S. 799, Pearson, ebenda S. 939–1011; J.W. Faller und K.-H. Chao, *Organometallics*, 3 (1984) 927.
- 2 G.R. Stephenson, in K.H. Dötz und R.W. Hoffmann (Hrsg.), *Organic Synthesis via Organometallics*, Verlag Friedrich Vieweg und Sohn, Braunschweig, 1991; H.J. Knölker, R. Boese und K. Hartmann, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 1745; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 1678; H.J. Knölker, M. Baumeister, D. Bläser, R. Boese und J.B. Pannek, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 225; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 223; A.J. Pearson, *Pure Appl. Chem.*, 55 (1983) 1767; M. Rosenblum und J.C. Watkins, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 6316; I.M. Palotai, G.R. Stephenson und L.A.P. Kane-Maguire, *J. Organomet. Chem.*, 319 (1987) C5.
- 3 (a) A.J. Pearson, S. Mallik, A.A. Pinkerton, J.P. Adams und S. Zheng, *J. Org. Chem.*, 57 (1992) 2910; N.A. Petasis und M.A. Patane, *Tetrahedron*, 48 (1992) 5757; (b) K.S. Feldman, M.J. Wu und D.P. Rotella, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, (1990) 8490; C.M.G. Filippo, N. Huu Vo und L.A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 2762; L.A. Paquette und H.J. Kang *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 2610; L.A. Paquette, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 642; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 609.
- 4 C. Tringalli, G. Oriente, M. Piatelli, C. Geraci, G. Nicolosi und E. Breitmaier, *Can. J. Chem.*, 66 (1988) 2799.
- 5 G.L. Olson, M.E. Voss, D.E. Hill, M. Kahn, V.S. Madison und C.M. Cook, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 323.
- 6 J. Heck und W. Massa, *J. Organomet. Chem.*, 376 (1989) C15.
- 7 A. Greco, A. Carbonaro, F. Cambisi und G. Dall'Asta, *Chim. Ind. (Italien)*, 52 (1970) 877.
- 8 M.A. Bennett, T.W. Matheson, G.R. Robertson, A.K. Smith und P.A. Tucker, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 2353.
- 9 M. Brookhart, S.K. Noh, F.J. Timmers und Y.H. Hong, *Organometallics*, 7 (1988) 2458.
- 10 S. Hansson, J.F. Miller und L.S. Liebeskind, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 9660.
- 11 Siehe z.B.: E.O. Fischer und R.D. Fischer, *Angew. Chem.*, 72 (1960) 919. M.L.H. Green und P.L. Nagy, *J. Organomet. Chem.*, 1 (1963) 58; M. Rosenblum, *Acc. Chem. Res.*, 7 (1974) 122; A.J. Birch und I.D. Jenkins, in J. Halpern (Hrsg.), *Transition Metal Organometallics in Organic Syntheses*, Academic Press, New York, 1976, Kap. 1, S. 1 ff.
- 12 J.W. Faller, H.H. Murray, D.L. White und K.H. Chao, *Organometallics*, 3 (1983) 400.
- 13 D. Mandon, L. Toupet und D. Astruc, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 1320.
- 14 E.S. Huyser, in *Free-Radical Chain Reaction*, Wiley-Interscience, New York, 1970, S. 26.
- 15 A.J. Birch, K.B. Chamberlain, M.A. Haas und D.J. Thompson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, (1973) 1882; L.A. Paquette, R.G. Daniels und R. Gleiter, *Organometallics*, 3 (1984) 560.
- 16 M. Green, S. Greenfield und M. Kersting, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 18.

- 17 Ch. Elschenbroich, J. Koch, J. Schneider, B. Spangenberg und P. Schiess, *J. Organomet. Chem.*, 317 (1986) 41.
- 18 A. Salzer, *Inorg. Chim. Acta*, 18 (1976) L31; J. Müller und H. Mehnig, *J. Organomet. Chem.*, 96 (1975) 83; J. Evans, B.F.G. Johnson und J. Lewis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1972) 2668; M. Cooke, P.T. Draggett, M. Green, B.F.G. Johnson, J. Lewis und D.J. Yarrow, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1971) 621; R. Aumann und S. Winstein, *Angew. Chem.*, 82 (1970) 667; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 9 (1970) 638.
- 19 R. Aumann und J. Knecht, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 174.
- 20 Vergl. dazu: L.A. Paquette und K.A. Henzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 4649; A.C. Cope und M. Burg, *J. Am. Chem. Soc.*, 74 (1952) 168.
- 21 A.J. Pearson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, (1977) 2069.
- 22 R.A. Benkeser und W.P. Fitzgerald, *J. Org. Chem.*, 26 (1961) 4179.
- 23 (a) J.M.M. Smits, H. Behm, W.P. Bosman und P.T. Beurskens, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.*, 18 (1988) 447; (b) G.M. Sheldrick, *SHELX-86-Program for Crystal Structure Determination*, Universität Göttingen, 1986.
- 24 P.T. Beurskens, G. Admiraal, G. Beurskens, W.P. Bosman, S. Garcia-Granda, R.D. Gould, J.M.M. Smits und C. Smykalla, *The DIRDIF Program Systems*, Technical Report of Crystallography Laboratory, University of Nijmegen, The Netherlands, 1992.