

## Aldehyd-Komplexe

**Reiner Birk, Heinz Berke\***, Hans-Ulrich Hund, Kaspar Evertz,

*Fakultät für Chemie, Universität Konstanz, Postfach 5560, 7750 Konstanz (B.R.D.)*

**Gottfried Huttner und Laszlo Zsolnai**

*Anorganisch-Chemisches Institut, Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270,  
 6900 Heidelberg (B.R.D.)*

(Eingegangen den 28. August 1987)

### Abstract

The syntheses of  $\eta^2$ -aldehyde complexes  $(OC)_2(PEt_3)_2FeRCHO$  ( $R = H$ , **2a**;  $R = Ph$ , **2b**) via substitution of the nitrogen ligand in  $[(OC)_2(PEt_3)_2Fe]_2N_2$  (**1**) with formaldehyde or benzaldehyde are reported. From photochemical ligand exchange reactions were obtained the formaldehyde complexes  $cp^*M(CO)_2CH_2O$  ( $cp^* = C_5Me_5$ ,  $M = Mn$ , **4a**;  $M = Re$ , **4b**). **2b** and **4a** were characterized by X-ray crystallography.

### Zusammenfassung

Die Synthese von  $\eta^2$ -Aldehyd-Komplexen  $(OC)_2(PEt_3)_2FeRCHO$  ( $R = H$ , **2a**;  $R = Ph$ , **2b**) durch Substitution des Stickstoffliganden in  $[(OC)_2(PEt_3)_2Fe]_2N_2$  (**1**) mit Form- und Benzaldehyd wird berichtet. Durch photochemische Ligandtauschreaktionen wurden darüber hinaus die Formaldehyd-Komplexe  $cp^*M(CO)_2CH_2O$  ( $cp^* = C_5Me_5$ ,  $M = Mn$ , **4a**;  $M = Re$ , **4b**) dargestellt. **2b** und **4a** wurden durch eine Röntgenstrukturbestimmung charakterisiert.

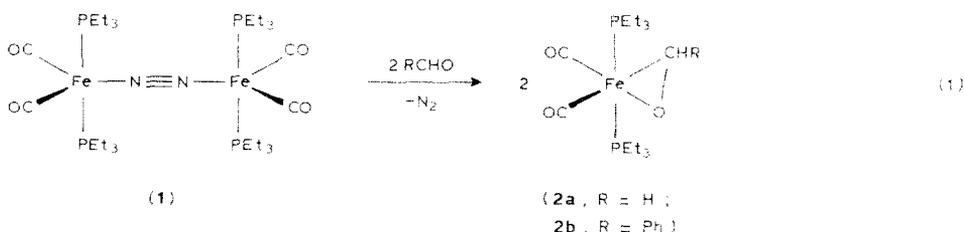
### Einleitung

Übergangsmetallaldehyd-Verbindungen sind trotz intensiver Suche immer noch als Raritäten zu betrachten. Lediglich von Übergangsmetallformaldehyd-Komplexen sind mehrere Vertreter bekannt [1–8]. Für die meisten, bisher synthetisierten Aldehydkomplexe gilt, dass sie in Lösung eine merkliche Tendenz zur Eliminierung des Aldehydliganden zeigen. In diesem Zusammenhang ist eine wichtige chemische Fragestellung, auf welchem Weg die Stabilität von Formaldehydkomplexen erhöht werden könnte. In dieser Arbeit wurde deshalb versucht, ausgehend von den von

uns bereits früher dargestellten, phosphitsubstituierten Eisenformaldehyd-Systemen, den Einfluss von stärker donierenden Phosphorsubstituenten auf die Stabilität dieser Spezies zu ergründen. Mit dem gleichen Motiv sollte auch der Frage nachgegangen werden, inwieweit andere Koordinationsgeometrien als Pentakoordination, die bei den bisher bekannten stabilen Aldehydkomplexen überwiegt, eine stärkere Bindung von RCHO-Molekülen bewirken können.

## Resultate und Diskussion

Der bereits früher erhaltene  $\mu$ -Distickstoffkomplexe **1** [2a] wird bei  $-40^\circ\text{C}$  mit einer etherischen Lösung von monomerem Formaldehyd oder Benzaldehyd umgesetzt. Gemäss Gl. 1 bilden sich Dicarboxylbis(triethylphosphan)formaldehydeisen (**2a**) bzw. Benzaldehyddicarboxylbis(triethylphosphan)eisen (**2b**) in 60–70%iger Ausbeute.



Die Konstitution der Verbindungen **2** wurden durch spektroskopische und elementaranalytische Befunde abgeleitet. **2b** wurde darüber hinaus durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Für **2** beobachtet man in den IR-Spektren im Bereich von  $2000\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$  zwei Banden, die  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Schwingungen *cis*-ständiger Carbonylgruppierungen und eine Absorption, die jeweils der  $\eta^2$ -fixierten Aldehydeinheit zugeordnet wird (siehe Tab. 1).

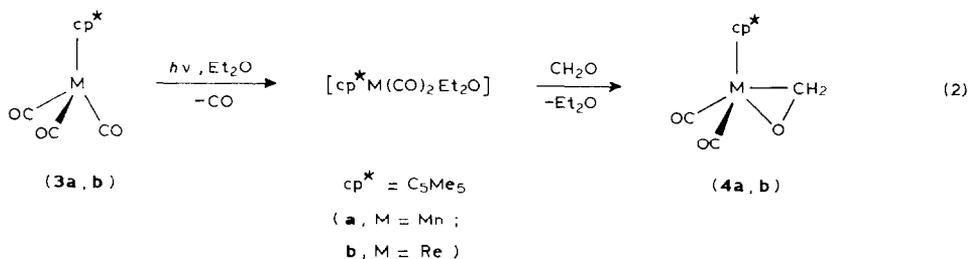
Tabelle 1

IR-,  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der Komplexe **2** und **4**

Verbindung	IR		$^1\text{H}$ -NMR		$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR
	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu(\text{C}=\text{O})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\delta$ (ppm) rel. TMS	$J(\text{P}, \text{H}-\text{H})$ (Hz)	$\delta$ (ppm) rel. $\text{H}_3\text{PO}_4$
<b>2a</b>	1953s 1887vs	1215w	3.99 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) 1.56 ( $-\text{CH}_2-$ ) 1.09 ( $-\text{CH}_3$ )	2.9 (t) 3.4 (sept) 7.1 (quint)	55.3
<b>2b</b>	1934s 1874vs	—	7.9–7.1 ( $-\text{Ph}$ ) 5.7 ( $-\text{CHO}$ ) 1.4 ( $-\text{CH}_2-$ ) 1.08 ( $-\text{CH}_3$ )	(m) <1 (t) 3.4 (sept) 7.9 (quint)	58.7
<b>4a</b>	1954s 1872vs	1272w	3.40 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) 1.41 ( $\text{C}_5\text{Me}_5$ )	(s) (s)	
<b>4b</b>	1967s 1880vs	1218w	3.44 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) 2.01 ( $\text{C}_5\text{Me}_5$ )	(s) (s)	

Der Aufbau von **2** wird auch durch die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren gestützt. Diese zeigen charakteristische Resonanzen (vgl. Tab. 1), deren Kopplungsmuster höherer Ordnung für *trans*-ständige Phosphanliganden typisch sind. Durch die Anbindung an das Übergangsmetallzentrum erfahren die Signale der Aldehydteilchen im Einklang mit früheren Beobachtungen eine Hochfeldverschiebung [3] von 5–6 ppm gegenüber denjenigen der freien Spezies (vgl. Tab. 1).

Für die Bindung von Formaldehydeinheiten wurden auch  $(\text{Me}_5\text{C}_5)\text{M}(\text{CO})_2$ -Fragmente ( $\text{Me}_5\text{C}_5 = \text{cp}^*$ ,  $\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$ ) erprobt, um der Frage nachzugehen, inwieweit Formaldehydliganden in pseudooktaedrischen Komplexen fest gebunden werden können. Setzt man aus  $\text{cp}^*\text{M}(\text{CO})_3$ -Komplexen ( $\text{M} = \text{Mn}$ , **3a**;  $\text{M} = \text{Re}$ , **3b**) nach Gl. 2 photochemisch erzeugte Etheraddukte  $\text{cp}^*\text{M}(\text{CO})_2\text{Et}_2\text{O}$  mit monomerem Formaldehyd um, so erhält man die Formaldehydsysteme Dicarboxylaldehydpentamethylcyclopentadienylmangan (**4a**) bzw. -rhenium (**4b**).



**4a** erweist sich sowohl in Lösung als auch im Festkörper als äusserst instabil und zerfällt zu **3a** und  $\text{H}_2$ . Auch eine kurzfristige Handhabung bei Raumtemperatur bewirkt bereits erhebliche Zersetzung, so dass die spektroskopische Identifizierung von **4a** ohne Beimengung von **3a** nicht gelang. **4b** ist erheblich stabiler und kann bei Raumtemperatur kurzzeitig gehandhabt werden. Der Aufbau von **4a** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse als Mischkristall mit **3a** gesichert. **4a** und **4b** wurden ausserdem durch die spektroskopischen und elementaranalytischen Daten identifiziert. Im IR-Spektrum im Bereich von  $2100\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$  beobachtet man für **4** jeweils drei charakteristische Banden, die  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ - und  $\nu(\text{CH}_2\text{O})$ -Schwingungen zugeschrieben werden. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **4** werden Resonanzen um  $\delta$  3.4 ppm den Formaldehydprotonen zugeordnet, in einem Absorptionsbereich, der um ca. 0.5 ppm höher liegt als bei **2a** (vgl. Tab. 1).

**4a** und **4b** stellen im Vergleich zu **2a** doch relativ labile Systeme dar, obwohl  $\text{cp}^*\text{M}(\text{CO})_2$ -Fragmente als durchaus elektronenreich einzustufen sind und daher prinzipiell  $\pi$ -Acceptorliganden wie Formaldehyd gut binden sollten. Offensichtlich besitzen pseudo-pentakoordinierte Fragmente keine günstige Abstimmung der Orbitale für die stabile Fixierung von Aldehydteilchen.

#### Röntgenstrukturbestimmung von **2b** und **4a** [10\*]

Unter den bekannten Röntgenstrukturanalysen von Aldehydkomplexen stellen diejenigen mit Formaldehyd als Ligand bei weitem die Mehrheit dar. Im allgemeinen sind Komplexe mit substituierten Aldehyden wesentlich instabiler, ebenso

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

Tabelle 2

Kristall- und Verfeinerungsdaten von **2b** und **4a**

	<b>2b</b>	<b>4a</b>
Formel	C <sub>21</sub> H <sub>36</sub> FeO <sub>3</sub> P	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> MnO <sub>3</sub>
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>P2<sub>1</sub></i>
<i>a</i> (Å)	10,576(8)	8,978(3)
<i>b</i> (Å)	14,323(7)	12,835(4)
<i>c</i> (Å)	30,10(3)	11,233(4)
$\beta$ (°)		98,60(3)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	4559,6	1279,9
Temp. (°C)	-50	-30
Kristallabmessung (mm)	0,1 × 0,2 × 0,3	0,3 × 0,3 × 0,4
Farbe	gelb	orange
Strahlung	Mo-K $\alpha_1$ , Graphitmonochromator	
Diffraktometer	Syntex P3	
Abs. Koeff. (cm <sup>-1</sup> )	8,28	9,83
Scan-Geschw. (Grad/min)	1,8 ≤ $\dot{\omega}$ ≤ 29,3	1,8 ≤ $\dot{\omega}$ ≤ 19,5
2 $\theta$ -Scanbereich (Grad)	1 ≤ 2 $\theta$ ≤ 45	2 ≤ 2 $\theta$ ≤ 50
Scan-Technik	$\omega$ -scan	
$\Delta\omega$ (Grad)	1	1
gesammelte Reflexe	2983	2365
gesammelte Reflexe mit <i>I</i> > 2 $\sigma$	1675	1761
<i>R<sub>F</sub></i> (%)	8,12	6,06
<i>R<sub>I</sub></i> 2 (%)	9,47	6,93

pseudooktaedrische Formaldehyd-Komplexe. Sie erlauben daher keine Strukturuntersuchungen.

**2b** und **4a** konnten dagegen in kristalliner Form isoliert werden. Geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturuntersuchung wurden von beiden durch Abkühlen einer Lösung in Pentan auf -80 °C erhalten.

Die Kristall- und Molekülstrukturen von **2b** und **4a** wurden auf einem Syntex-P3-Diffraktometer [11] ermittelt. Die Kristallparameter und die Messbedingungen sind in Tab. 2 wiedergegeben. Die Atomkoordinaten und die Temperaturfaktoren für **2b** können Tab. 3 entnommen werden.

Die Koordinationsgeometrie um das Eisenzentrum in **2b** ist annähernd trigonalbipyramidal mit den Phosphansubstituenten in axialer und dem  $\eta^2$ -gebundenen Aldehydsystem in äquatorialer Stellung. Die Strukturparameter von **2b** vergleichen sich gut mit denjenigen anderer Strukturbestimmungen von Aldehyd- und Ketonkomplexen [1–9] (siehe Tab. 4).

Die Bindung des Benzaldehyd-Moleküls zum Eisen-Zentrum ist stark asymmetrisch in dem Sinne, dass die Spiegelebene des (OC)<sub>2</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Fe-Fragments, die die Phosphor-Atome der Phosphan-Liganden beinhaltet, die (C–O)<sub>Benzaldehyd</sub>-Bindung nicht halbiert. Dafür sprechen Bindungslängendifferenzen von ca. 6 pm und eine Differenz der Bindungswinkel C(2)–Fe–C(3)/C(1)–Fe–O(3) von etwa 6°. Bei Gegenüberstellung zu einem strukturverwandten Fe(CO)<sub>2</sub>[P(OMe)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>-Formaldehyd-Komplex [2] erscheinen die Bindungsparameter der Aldehyd-Einheit zum Eisen-Zentrum vergleichbar. Wie bei diesem muss auch bei **2b** der Fe–O(3)-Abstand

Tabelle 3

Lageparameter und Temperaturfaktoren ( $10^4 \text{ pm}^2$ ) der Verbindung **2b**. Die Atombezeichnungen richten sich nach der Festlegung in Fig. 1. Die anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  beziehen sich auf:  $T = \exp(-1/4[h^2a^*^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12} + \dots])$  (Die Angaben in Klammern entsprechen den Standardabweichungen in Einheiten der jeweils letzten Dezimalstelle)

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U$		
Fe	0.4939(2)	0.8827(1)	0.11173(6)			
P(1)	0.3718(3)	0.7645(2)	0.0872(1)			
P(2)	0.6297(3)	0.9919(2)	0.1348(1)			
C(1)	0.547(1)	0.899(1)	0.0568(5)	0.030(3)		
O(1)	0.588(1)	0.9077(8)	0.0219(3)			
C(2)	0.595(1)	0.801(1)	0.1334(5)	0.031(3)		
O(2)	0.6653(9)	0.7460(7)	0.1472(4)			
C(3)	0.372(1)	0.9339(9)	0.1581(4)	0.031(3)		
O(3)	0.3488(8)	0.9668(6)	0.1191(3)			
C(4)	0.281(1)	0.8736(9)	0.1812(4)	0.026(3)		
C(5)	0.154(1)	0.869(1)	0.1694(5)	0.036(4)		
C(6)	0.073(1)	0.809(1)	0.1925(5)	0.038(4)		
C(7)	0.113(2)	0.761(1)	0.2272(5)	0.053(5)		
C(8)	0.235(2)	0.765(1)	0.2410(5)	0.054(5)		
C(9)	0.320(1)	0.820(1)	0.2189(5)	0.038(4)		
C(10)	0.300(1)	0.6775(9)	0.1242(5)	0.033(4)		
C(11)	0.393(2)	0.624(1)	0.1540(5)	0.047(4)		
C(12)	0.233(1)	0.799(1)	0.0566(5)	0.039(4)		
C(13)	0.256(2)	0.871(1)	0.0202(5)	0.049(4)		
C(14)	0.459(1)	0.696(1)	0.0482(5)	0.045(4)		
C(15)	0.391(2)	0.607(1)	0.0310(6)	0.061(5)		
C(16)	0.566(1)	1.111(1)	0.1378(5)	0.041(4)		
C(17)	0.542(2)	1.149(1)	0.0925(6)	0.056(5)		
C(18)	0.689(2)	0.971(1)	0.1907(5)	0.050(4)		
C(19)	0.797(2)	1.029(2)	0.2067(7)	0.088(7)		
C(20)	0.768(1)	1.007(1)	0.1002(5)	0.044(4)		
C(21)	0.853(2)	0.920(1)	0.1000(5)	0.055(5)		

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Fe	0.0187(9)	0.0214(9)	0.0305(9)	0.000(1)	0.002(1)	0.000(1)
P(1)	0.021(2)	0.023(2)	0.035(2)	-0.003(2)	-0.001(2)	-0.002(2)
P(2)	0.023(2)	0.027(2)	0.036(2)	-0.003(2)	-0.001(2)	-0.003(2)
O(1)	0.039(6)	0.074(8)	0.034(6)	0.010(6)	0.005(5)	-0.009(6)
O(2)	0.037(6)	0.038(5)	0.059(7)	0.003(6)	-0.008(5)	0.016(5)
O(3)	0.031(5)	0.024(5)	0.040(6)	-0.007(5)	0.005(5)	0.010(4)

unter die mittleren bis langen Fe–O-Bindungslängen eingeordnet werden. Die Fixierung der Benzaldehyd-Gruppierung erfolgt in **2b** offensichtlich mit einem geringen Fe–O-Bindungsanteil.

Eine nur lockere Bindung des Benzaldehydmoleküls zum Eisenzentrum kann auch aus einer, bezogen auf das freie Benzaldehydteilchen, geringen (C–O)<sub>Benzaldehyd</sub>-Bindungsaufweitung von ca. 6 pm abgeleitet werden. Bei dem strukturanalogen Eisen-Formaldehydkomplex [2b] und bei einem Bisphosphannickelketon-Komplex [9] liegt diese Aufweitung im Bereich von 11 pm. Der Bindungswinkel, den die beiden CO-Gruppen in **2b** einschliessen ( $104.4^\circ$ ), weicht deutlich vom idealen Winkel einer trigonalen Bipyramide ( $120^\circ$ ) ab. Dies spricht

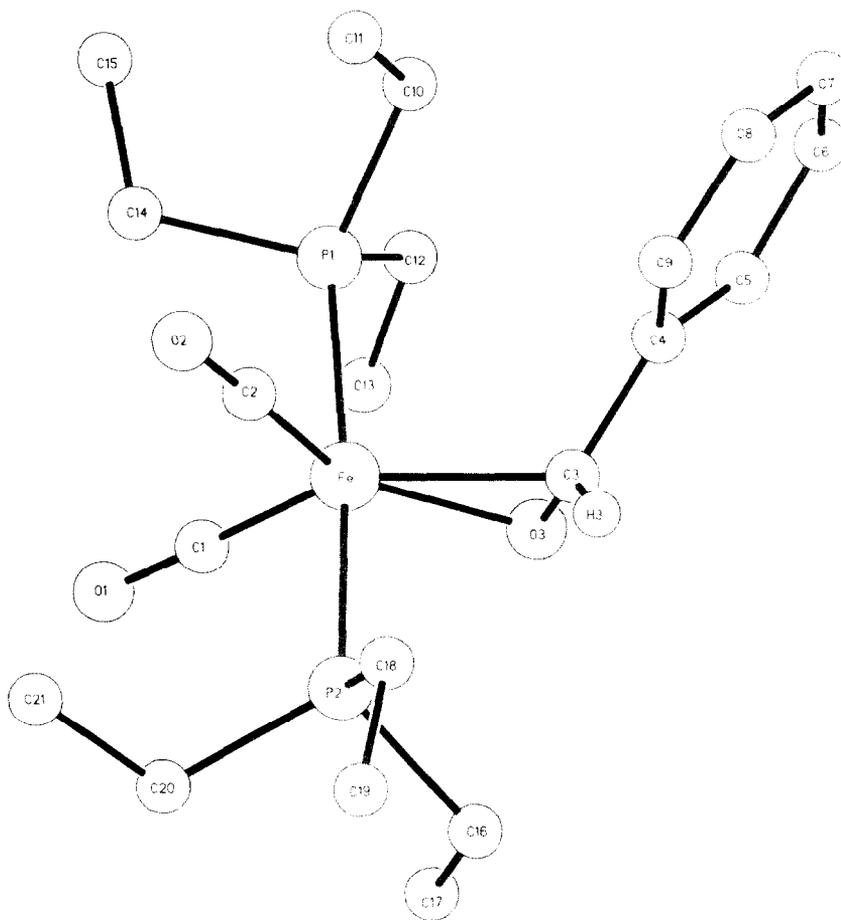


Fig. 1. Strukturmodell des Komplexes **2b**.

für eine schlechte Akzeptorfähigkeit, d.h. ein hochliegendes  $\pi^*$ -Orbital des Benzaldehyd-Liganden.

Die Strukturbestimmung von **4a** war mit Schwierigkeiten verbunden, da **4a** mit **3a** in einem Verhältnis von 1/1 zusammenkristalliert. Zudem bestand eine Lagefehlordnung zwischen den Molekülen von **3a** und **4a**, darüber hinaus eine Rotationsfehlordnung des Formaldehydliganden in **4a**, so dass keine ausreichende Verfeinerung erreicht werden konnte. In Fig. 2 ist allein **4a** mit nur einer Orientierung des Formaldehydliganden wiedergegeben.

Aufgrund der Fehlordnungsprobleme sind die gegebenen Strukturparameter von **4a** nicht verlässlich diskutierbar. Es ist zu erkennen, dass das Pentamethylcyclopentadienylmangan-Fragment einen vergleichbaren Aufbau besitzt wie andere Cymantren-Derivate [12]. Darüber hinaus lässt sich eindeutig feststellen, dass die Formaldehydeinheit an das  $\text{cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2$ -Gerüst  $\eta^2$ -gebunden vorliegt.

Tabelle 4

Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) der Verbindung **2b** (Die Atomkennzeichnung folgt dem Strukturmodell Fig. 1. In Klammern angegebene Zahlen entsprechen den Standardabweichungen in Einheiten der jeweils letzten Dezimalstelle)

Fe–P(1)	2.254(4)	C(1)–Fe–C(3)	142.8(6)
Fe–P(2)	2.235(4)	C(2)–Fe–C(3)	112.2(6)
Fe–C(1)	1.76(1)	C(1)–Fe–O(3)	105.8(5)
Fe–C(2)	1.72(1)	C(2)–Fe–O(3)	149.7(5)
Fe–C(3)	2.04(1)	C(3)–Fe–P(1)	97.6(4)
Fe–O(3)	1.963(3)	C(3)–Fe–P(2)	86.6(4)
C(2)–O(2)	1.16(2)	O(3)–Fe–P(1)	92.9(3)
C(3)–O(3)	1.29(2)	O(3)–Fe–P(2)	92.2(3)
C(3)–H(3)	0.91(1)	C(3)–Fe–O(3)	37.5(3)
C(3)–C(4)	1.47(2)	Fe–C(1)–O(1)	176(1)
(C–C) <sub>av,Ph</sub>	1.38	Fe–C(2)–O(2)	179(1)
(P–C) <sub>av</sub>	1.82	Fe–C(3)–O(3)	68.2(7)
(C–C) <sub>av,Et</sub>	1.52	Fe–O(3)–C(3)	74.3(7)
		Fe–C(3)–C(4)	121.9(9)
P(1)–Fe–P(2)	174.9(2)	Fe–C(3)–H(3)	111(1)
C(1)–Fe–P(1)	88.7(5)	O(3)–C(3)–H(3)	136(1)
C(2)–Fe–P(1)	88.2(5)	H(3)–C(3)–C(4)	96(1)
C(1)–Fe–P(2)	89.6(5)	(Fe–P–C) <sub>av</sub>	115.3
C(2)–Fe–P(2)	87.7(5)	(P–C–C) <sub>av</sub>	115
C(1)–Fe–C(2)	104.4(6)	(C–C–C) <sub>av,Ph</sub>	120

### Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden mit getrockneten Lösungsmitteln unter N<sub>2</sub> oder Ar als Schutzgas durchgeführt. Pentamethylcyclopentadienyltricarbonylmangan (**3a**) bzw. -rhenium (**3b**) [13] und  $\mu$ -Distickstoffbis[dicarbonylbis(triethylphosphan)-eisen] (**1**)

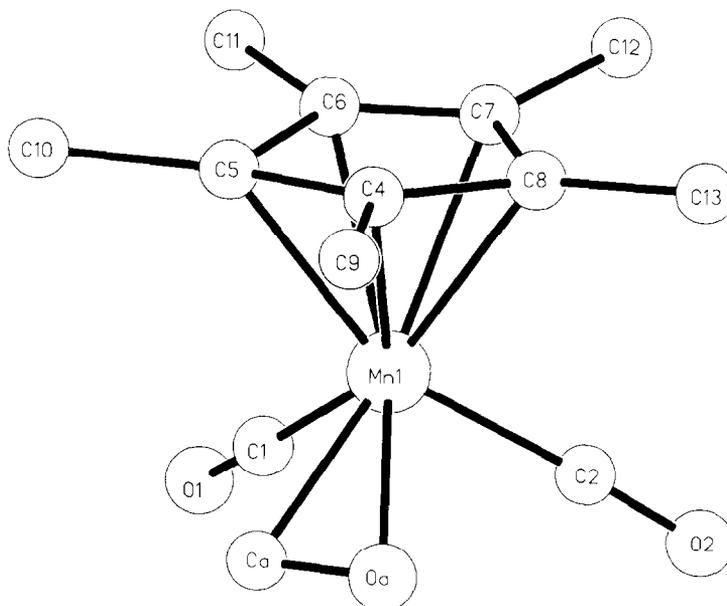


Fig. 2. Strukturmodell der Verbindung **4a**.

[14] wurden nach Literaturvorschriften erhalten und identifiziert. Benzaldehyd wurde vor Gebrauch jeweils frisch destilliert. Zur Darstellung etherischer Lösungen von monomerem Formaldehyd wurde Paraformaldehyd p.A. der Firma Merck verwendet. Die Darstellung der etherischen Lösung geschieht wie folgt [15]: Paraformaldehyd wird zuerst bei 80 °C im Hochvakuum getrocknet, anschliessend bei 150 °C im Vakuum thermolysiert und in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle aufgefangen. Durch Aufkondensieren von Ether erhält man die gewünschte Lösung, die jeweils sofort weiter verarbeitet wird.

Die Bestrahlungen wurden mit einer Quecksilberhochdrucklampe Philips HPK 125 durchgeführt.

Geräte: <sup>1</sup>H-NMR: Bruker WM 250 FT; <sup>31</sup>P-NMR: Bruker WP 80; IR: Zeiss IMR 40, Massenspektrometer: Varian MAT 112 (Ionenquellentemperatur 230 °C, Beschleunigungsspannung 70 eV).

### 1. Dicarboxyl(formaldehyd)bis(triethylphosphan)eisen (**2a**)

1.5 g (2 mmol) **1** werden bei –20 °C in 50 ml Ether vorgelegt und mit einer etherischen Lösung von monomerem Formaldehyd versetzt. Man lässt auf Raumtemperatur aufwärmen und rührt noch weitere 4 h. Danach wird der ausgefallene, oligomere Formaldehyd durch Filtration über Kieselgur entfernt, das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der ölige Rückstand mit Pentan extrahiert. Durch Abkühlen der Pentanlösung auf –80 °C erhält man **2a** in 73%iger Ausbeute (1.1 g) in Form gelber Kristalle.

Gef.: C, 47.82; H, 8.59; C<sub>15</sub>H<sub>32</sub>FeO<sub>3</sub>P<sub>2</sub> (378.21) ber.: C, 47.64; H, 8.53%. MS: *m/e* = 378 [M]<sup>+</sup>, 376 [M – 2H]<sup>+</sup>, 348 [M – 2H, –CO]<sup>+</sup>, 320 [M – 2H, 2CO]<sup>+</sup>, 292 [FeL<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 264 [FeL<sub>2</sub> – C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>]<sup>+</sup>.

### 2. Benzaldehyddicarboxylbis(triethylphosphan)eisen (**2b**)

1.5 g (2 mmol) **1** werden bei –20 °C in 50 ml Ether mit 1 ml (10 mmol) Benzaldehyd versetzt. Man lässt aufwärmen, rührt weitere 2 h bei Raumtemperatur und zieht anschliessend das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wird in Pentan aufgenommen und bei –80 °C zur Kristallisation belassen. Man erhält **2b** in 65%iger Ausbeute (1.18 g) als gelbe, leicht grünlichgelbe Kristalle, die sich als luft- und temperaturlabil erwiesen.

Gef.: C, 55.41; H, 8.00; C<sub>21</sub>H<sub>36</sub>FeO<sub>3</sub>P<sub>2</sub> (454.31) ber.: C, 55.52; H, 7.99%.

### 3. Dicarboxyl(formaldehyd)pentamethylcyclopentadienylmangan (**4a**)

5.48 g (20 mmol) cp<sup>\*</sup>Mn(CO)<sub>3</sub> (**3a**) in 300 ml Ether werden bei –50 °C unter Argon 4 h lang bestrahlt. Die entstandene rote Lösung wird mit überschüssigem, monomerem Formaldehyd versetzt und 8 h bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene, oligomere Formaldehyd wird durch Filtration über Kieselgur entfernt, das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand in Pentan aufgenommen. Durch Abkühlen auf –80 °C erhält man **2** in Form orangefarbener Kristalle. Ausbeute: 1.23 g (25%).

Gef.: C, 56.81; H, 6.09; C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>MnO<sub>3</sub> (276.21) ber.: C, 56.53; H, 6.20%. MS: *m/e* = 276 [M]<sup>+</sup>, 274 [M – 2H]<sup>+</sup>, 246 [M – 2H, –CO]<sup>+</sup>, 218 [M – 2H, –2CO]<sup>+</sup>, 190 [cp<sup>\*</sup>Mn]<sup>+</sup>.

#### 4. Dicarbonyl(formaldehyd)pentamethylcyclopentadienylrhenium (**4b**)

4.05 g (10 mmol)  $\text{cp}^*\text{Re}(\text{CO})_3$  (**3b**) werden, wie unter 3. beschrieben, bestrahlt, mit Formaldehyd umgesetzt und aufgearbeitet. Man erhält **4b** als beiges Kristallinat in 21%iger Ausbeute (850 mg).

Gef.: C, 38,51; H, 3,99.  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{Re}$  (407.48) ber.: C, 38,32; H, 4,21%. MS:  $m/e = 407 [M]^+$ ,  $405 [M - 2H]^+$ ,  $000 [M - 2H, -CO]^+$ ,  $349 [M - 2H, -2CO]^+$ ,  $321 [\text{cp}^*\text{Re}]^+$ .

#### Literatur

- 1 (a) K.L. Brown, C.E.L. Headford, K. Marsden und W.R. Roper, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 503; (b) G.R. Clark, C.E.L. Headford, K. Marsden und W.R. Roper, *J. Organomet. Chem.*, 231 (1982) 335; (c) C.E.L. Headford und W.R. Roper, *ibid.*, 244 (1983) C53.
- 2 (a) H. Berke, W. Bankhardt, G. Huttner, J. von Seyerl und L. Zsolnai, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 2754; (b) H. Berke, G. Huttner, G. Weiler und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 219 (1981) 353.
- 3 H. Berke, R. Birk, G. Huttner und L. Zsolnai, *Z. Naturforsch. B*, 39 (1984) 1380.
- 4 S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 2019.
- 5 (a) S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 2985; (b) G.E. Herberich und J. Okuda, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 400.
- 6 W.E. Buhro, A.T. Patton, C.E. Strouse, J.A. Gladysz, F.B. McCormick und M.C. Etter, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 1056.
- 7 (a) M.L.H. Green, G. Parkin, K.J. Moynihan und K. Prout, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 1540; (b) M.L.H. Green und G. Parkin, *ibid.*, (1986) 90
- 8 (a) R.S. Threlkel und J.E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 2650; (b) S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, *ibid.*, 105 (1983) 1690; (c) K. Kropp, V. Skippe, C. Erker und C. Krueger, *ibid.*, 105 (1983) 3353; (d) P.T. Barger und J.E. Bercaw, *Organometallics*, 3 (1984) 278.
- 9 R.R. Countryman und B.R. Penfold, *J. Cryst. Mol. Struct.*, 2 (1972) 281.
- 10 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52683, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 11 G. Sheldrick, Göttingen, Programmsystem SHELXTL, Revision 4, 1983.
- 12 K.G. Caulton, *Coord. Chem. Rev.*, 38 (1981) 1.
- 13 I. Bernal, J.D. Korp, W.A. Herrmann und R. Serrano, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 434.
- 14 R. Birk, H. Berke, G. Huttner, L. Dahlenburg, H.-U. Hund und L. Zsolnai, in Vorbereitung.
- 15 J.F. Walker und R.E. Krieger, *Formaldehyd*, Publ. Comp. Huntington, New York, 1975.