Übergangsmetall-Methylen-Komplexe, X [1]
Methylen- und Alkyl-Eisen-Komplexe aus Diazoalkanen.
Molekülstruktur von μ -Carbonyl- μ -tert-butoxycarbonyl-methylen-
bis[carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)eisen] (Fe-Fe)

Transition Metal Methylene Complexes, X [1]
 Methylene and Alkyl Iron Complexes from Diazoalkanes.
 Molecular Structure of μ -Carbonyl- μ -tert-butoxycarbonyl-methylene-
 bis[carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)iron] (Fe-Fe)

Wolfgang A. Herrmann*, Johann Plank
 Institut für Chemie der Universität Regensburg,
 Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg 1, Deutschland

Ivan Bernal und Michael Creswick
 Department of Chemistry, University of Houston, Houston, Texas 77004, USA

Z. Naturforsch. **35b**, 680–688 (1980); eingegangen am 3. Dezember 1979

μ -Alkoxycarbonylmethylene, σ -Alkyl, Bridging Ligands, Carbonyl Complexes, Iron

The novel doubly bridged μ -methylene iron complexes μ -[C(H)CO₂R]- μ -CO[(η^5 -C₅H₅)Fe(CO)]₂ (R = C₂H₅: **3a**; R = ^tC₄H₉: **3b**) have been synthesized by low-temperature photolysis of the corresponding alkyldiazoacetates **2a** and **2b**, resp., in the presence of [(η^5 -C₅H₅)Fe(CO)]₂ (**1**) and characterized by means of their analytical data and IR, ¹H NMR and mass spectroscopy. The geometry of **3b** has been established by single crystal X-ray diffraction techniques. σ -Alkyl iron complexes of the type (η^5 -C₅H₅)Fe(CO)₂[CHRR'] are accessible from the corresponding diazoalkanes N₂=CRR'.

1. Einleitung

Seit der Entdeckung des ersten stabilen Übergangsmetall-Carben-Komplexes durch Fischer und Maasböl [2] im Jahre 1964 wurden Hunderte von weiteren Vertretern dieser Verbindungsklasse nach verschiedenen Methoden dargestellt. Um so überraschender ist der noch immer verhältnismäßig geringe Bekanntheitsgrad von Carben-Systemen, die mit ihrem zentralen Kohlenstoffatom nicht nur an ein Metallatom gebunden sind, sondern zwei Komplexfragmente miteinander verbrücken. Durch Verwendung aliphatischer Diazoverbindungen konnten wir eine Serie sehr stabiler μ -Methylen-Komplexe vom Typ [L_xM]₂CRR' in der Reihe der Mangan-, Cobalt- und Rhodium-Carbonyle synthetisieren, unter denen sich auch die ersten Beispiele verbrückter CH₂-Komplexe befinden [3–9]. Im Verlaufe dieser Arbeiten entdeckten wir auch in einigen N-Alkyl-N-nitrosoharnstoffen die Fähigkeit zur

Bildung von einfachen μ -Methylen- bzw. μ -Methylen-Metall-Derivaten [10, 11].

In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir einige neue dem Typ I zugehörige μ -Methylen-Komplexe in der Reihe der Organoeisen-Verbindungen sowie σ -Alkyl-Eisen-Komplexe, die gleichermaßen durch Verwendung von Diazoalkan-Vorstufen dargestellt werden können.

2. Anmerkungen zur Nomenklatur von CRR'-Komplexen

Die Nomenklatur für Metallkomplexe mit Carbenen, [CRR'] [13], und Carbinen, [CR] [12], als Liganden bedarf eines Kommentars.

a) Bei Koordination eines Carbens an ein Metallfragment unter Bildung monomerer Spezies der Art L_xM=CRR' kommt dem Carben-Kohlenstoffatom aufgrund der Ergebnisse zahlreicher Röntgenstrukturanalysen an Derivaten mit den verschiedensten

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. A. Herrmann.

Übergangsmetallen sowie R- und R'-Liganden sp^2 -Charakter zu [13].

b) In der verbrückten Form $L_xM-CRR'-ML_x$ ist das an zwei Metalle gebundene ursprüngliche Carben-C-Atom aufgrund von Röntgenstrukturanalysen [1, 6, 8, 10, 11, 14–22] sowie Neutronenbeugungsanalysen [23, 24] annähernd sp^3 -hybridisiert.

Die IUPAC-Nomenklatur [25] geht bei der Benennung metallorganischer Komplexverbindungen von der Konstitution des Liganden aus, der für alle Koordinationsarten seinen Stammnamen beibehält. Danach ist z.B. Kohlenmonoxid grundsätzlich ein „Carbonyl“-Ligand ohne Rücksicht auf terminalen („carbonyl“) oder brückenbildenden Charakter („ μ -carbonyl“ bzw. „ μ_3 -carbonyl“) [Regel 7.323]. Somit sind etwa die Hybridisierung des Haftatoms oder die Art oder gar „Stärke“ der Bindungen zu einem oder mehreren Metallen keine Nomenklatur-Kriterien. Was die CRR'-Liganden betrifft, so sind sie als „...alkylyden“-Derivate zu bezeichnen; für das unsubstituierte CH_2 -Radikal wird der Name „Methylen“ beibehalten [Regel A 4.1]. $CH(CH_3)$ ist danach „Ethyliden“, während $C(CO_2CH_3)_2$ „Bis(methoxycarbonyl)methylen“ ist [26].

Nach dieser Konzeption sollten alle CRR'-Liganden in Metallkomplexen den Stammnamen

bindungen sowie weitere bisher bekannte Eisen-Komplexe mit verbrückenden CRR'-Liganden [14, 37–39] zu.

3. Neue μ -Methylen-Eisen-Komplexe

Die Tieftemperaturphotolyse von Bis[dicarbonyl- $(\eta^5$ -cyclopentadienyl)eisen] ($Fe-Fe$) (**1**) in Gegenwart von Diazoessigsäureethylester (**2a**) bzw. Diazoessigsäure-*tert*-butylester (**2b**) führt entsprechend Gleichung (1) nach säulenchromatographischer Aufarbeitung der Rohprodukte zu den roten, im kristallinen Zustand wie auch in Lösung nur wenig luftempfindlichen neutralen μ -Methylen-Komplexen **3a** ($R = C_2H_5$) bzw. **3b** ($R = tC_4H_9$).

Aufgrund der analytischen und spektroskopischen Befunde setzen sich die neuen zweikernigen Eisen-Komplexe konstitutionell aus jeweils zwei $(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)$ -Bausteinen zusammen, die über eine Alkoxy-carbonyl-carben-Funktion sowie über eine Carbonyl-Brücke symmetrisch miteinander verknüpft sind. Der Diamagnetismus der Komplexe zwingt zusätzlich zur Annahme einer Metall-Metall-Bindung. Die Infrarot-Spektren (Tab. I) weisen im Valenzschwingungsbereich terminaler Metall-Carbonyl-Gruppen zwei etwas unterschiedlich starke Absorptionen auf. Im Bereich der μ_2 -Carbonyl-Brücken erscheint ferner um 1800 cm^{-1} eine weitere

„...methylen“ bzw. „...alkylyden“ erhalten, wobei die Koordinationsart durch die μ -Nomenklatur bereits eindeutig festgelegt ist [Regeln 7.611 und 7.612] [25]. Angesichts der im Vergleich zu $L_xM-CRR'-ML_x$ -Komplexen viel größeren Zahl bisher bekannter $L_xM=CRR'$ -Verbindungen (für die sich die Carben-Nomenklatur eingebürgert hat), und um einer endgültigen IUPAC-Regelung nicht vorzugreifen, verwenden wir im folgenden die „...carben“- und „...methylen“-Bezeichnungen für alle Koordinationsarten synonym. Dieser Verbindungsklasse gehören also auch die als γ -Lacton-Komplexe des Cobalts [27–36] beschriebenen Ver-

intensive Bande. Die CO-Frequenzen der Ester-Carbonyl-Gruppen findet man gegenüber den Positionen der freien Diazoester nur unerheblich verschoben; hieraus folgt zwingend, daß die Ester-Gruppen im Gegensatz zu den kürzlich von uns beschriebenen μ -Heteromethylen-Cobalt-Komplexen an der Koordination des Carben-Liganden nicht beteiligt sind [6, 7]. In den 1H -NMR-Spektren (Tab. II) beobachtet man in Übereinstimmung mit der symmetrischen Verbrückung der beiden $(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)$ -Fragmente jeweils nur ein scharfes Singulett für die Protonensätze der beiden Cyclopentadienyl-Gruppen, das in $[D_8]$ -THF bis -70°C

Tab. I. Auszug aus den Infrarot-Spektren der μ -Methylen-Eisen-Komplexe μ -CH(CO₂R)- μ -CO-[(η^5 -C₅H₅)Fe(CO)]₂ (**3a**, **b**)^a.

Verbindung	R =	$\nu(\text{Fe}-)\text{C}\equiv\text{O}-$	$\nu(\text{Fe}_2-)\text{C}=\text{O}-$	$\nu\text{C}=\text{O}$ (Ester)-Frequenzen [cm ⁻¹]
3a ^b	C ₂ H ₅	1994 sst, 1953 st	1785 st, 1776 st ^d	1662 m
3a ^c	C ₂ H ₅	2004 sst, 1968 st	1797 st	1679 m, 1650 m
3b ^b	^t C ₄ H ₉	1991 sst, 1952 st	1755 st	1676 m
3b ^c	^t C ₄ H ₉	1999 sst, 1961 st	1791 st	1671 m, 1636 m

^a Beckman Infrarotgitterspektrometer 4240 mit Datenkoppler 4060-A; Reproduzierbarkeit ± 1 cm⁻¹; ^b KBr-Preßling; ^c CH₂Cl₂-Lösung; ^d Bandenaufspaltung vermutlich durch Kristalleffekte bedingt.

Tab. II. ¹H-NMR-Daten der μ -Methylen-Eisen-Komplexe μ -CH(CO₂R)- μ -CO-[(η^5 -C₅H₅)Fe(CO)]₂ (**3a**, **b**)^a.

Verbindung	R =	τCH	$\tau\text{C}_5\text{H}_5$	τCH_2	τCH_3	Solvens
3a	C ₂ H ₅	1—0,25(1)	15,17(10)	45,97(2)	38,83(3)	[D ₈]-THF
3a	C ₂ H ₅	1—0,27(1)	15,00(10)	45,92(2)	38,76(3)	[D ₇]-DMF
3b	^t C ₄ H ₉	1—0,33(1)	15,20(10)	—	18,57(9)	[D ₈]-THF
3b	^t C ₄ H ₉	1—0,36(1)	15,00(10)	—	18,53(9)	[D ₇]-DMF

^a Varian T-60; int. -TMS. Hochgestellte Ziffern vor den τ -Werten: Multiplizitäten; Werte in Klammern: relative Intensitäten.

seine Form und Multiplizität beibehält. Die Methylen-Protonen der CH(CO₂R)-Brückenkopffunktion treten mit Singulets erwartungsgemäß [1] im Verschiebungsbereich um $\tau - 0,3$ auf. Die übersichtlichen Massenspektren von **3a** und **3b** (Varian MAT CH 5; Direkteinlaß) weisen prinzipiell die gleichen Zerfallsschemata wie die bereits im Detail beschriebenen Spektren der μ -Methylen-Cobalt-Komplexe vom Typ μ -CH(CO₂R)[(η^5 -C₅H₅)Co(CO)]₂ [9] auf und werden deshalb hier nicht mehr gesondert diskutiert.

4. Molekülstruktur von μ -Carbonyl- μ -tert-butoxycarbonylmethylen-bis[carbonyl-(η^5 -cyclopentadienyl)eisen] (Fe-Fe) (**3b**)

Obwohl die analytischen und spektroskopischen Daten zu einem widerspruchsfreien Bild hinsichtlich der Konstitution der neuen μ -Methylen-Eisen-Komplexe führen (vgl. Tab. I und II), erlauben sie keine schlüssige Konfigurations-Zuordnung. Um die Frage der *cis/trans*-Isomerie zumindest für den kristallinen Zustand eindeutig zu klären, haben wir am μ -tert-Butoxycarbonylmethylen-Derivat (**3b**) eine dreidimensionale, vollständige Einkristall-Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

3b kristallisiert aus verdünnten Methylenchlorid/Diethylether-Lösungen (2:1; -15 °C) monoklin in der Raumgruppe P2₁/c mit den Zell-

konstanten $a = 1686,5(6)$, $b = 1525,5(6)$ und $c = 1550,1(11)$ pm bzw. $\beta = 109,31(7)^\circ$; $V = 3763,73 \text{ \AA}^3$; $d_{\text{ber.}} = 1,553 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $d_{\text{gef.}} = 1,559 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ für $Z = 8$. Es wurden insgesamt 3845 Reflexe aufgenommen ($4,0^\circ \leq 2\theta \leq 40,0^\circ$; MoK α -Strahlung; Enraf-Nonius-Diffraktometer CAD-4, vgl. Lit. [8]), von denen 1495 Daten mit $I > 2\sigma(I)$ für die Strukturverfeinerung verwendet wurden. $R(F) = 0,0692$, $R_w(F) = 0,0514^*$. Es befinden sich zwei unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Zelle, deren Strukturdaten zum Teil erheblich voneinander abweichen.

Die Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1) bestätigte nicht nur das Vorliegen einer Methylen-Brückenfunktion, sondern erwies auch die *cis*-Konfiguration des zweikernigen Organometall-Skeletts (η^5 -C₅H₅)Fe(CO)-Fe(CO)(η^5 -C₅H₅). Ein Vergleich der Strukturparameter von **3b** (Tab. III) mit den Molekülabbmessungen der ebenfalls zweifach verbrückten Eisen-Komplexe (μ -CO)₂[(η^5 -C₅H₅)Fe(CO)]₂ [40, 41], μ -CO- μ -CS[(η^5 -C₅H₅)Fe(CO)]₂ [42] sowie (μ -CS)₂[(η^5 -C₅H₅)Fe(CO)]₂ [43] unterstreicht erneut die von uns an anderen, ausschließlich Methylen-Brücken aufweisenden Organometall-Komplexen

* Vollständige Listen der Atomparameter sowie der thermischen Parameter sind von den Autoren auf Wunsch erhältlich.

Abb. 1. Darstellungen der beiden voneinander unabhängigen Moleküle von μ -Carbonyl- μ -*tert*-butoxycarbonyl-methylen-bis[carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)eisen] (Fe–Fe) (**3b**).

Tab. III. Ausgewählte Strukturparameter von **3b**.

Bindungslängen [pm]			Winkel [°]		
	Molekül 1	Molekül 2		Molekül 1	Molekül 2
Fe(1)–C(3)	191,2(25)	192,6(23)	Fe(1)–C(3)–Fe(2)	85,3(1,0)	81,3(1,0)
Fe(2)–C(3)	179,4(23)	191,9(26)	Fe(1)–C(4)–Fe(2)	81,5(1,0)	79,4(0,9)
Fe(1)–C(4)	186,2(24)	196,7(25)	Torsionswinkel [°]		
Fe(2)–C(4)	198,2(25)	199,5(22)	C(1)–Fe(1)–Fe(2)–C(2)	1,28	1,65
Fe(1)–C(1)	180(3)	179(3)	C ₅ H ₅ –Fe(1)–Fe(2)–C ₅ H ₅	0,20	1,75
Fe(2)–C(2)	178(3)	174(3)			
Fe(1)–C ₅ H ₅ (zentr.)	213(1)	212(1)			
Fe(2)–C ₅ H ₅ (zentr.)	211(1)	210(1)			

vom Typ μ -CR₂[ML_x]₂ (R = H; ML_x = (η^5 -C₅H₅)Mn(CO)₂ [1, 3], (η^5 -C₅H₅)Rh(CO) [10, 11]) beobachtete geometrische Invarianz der unmittelbar betroffenen Bindungslängen und -winkel beim (formalen) Ersatz einer μ -CO-Gruppe gegen eine μ -Methylen-Funktion. Während in den bisher beschriebenen, lediglich eine Methylen-Brücke enthaltenden Zweikernkomplexen des Mangans, Cobalts und Rhodiums ausschließlich die *trans*-Konfiguration der C₅H₅M(CO)_x-Bausteine gefunden wurde, ist **3b** überraschenderweise *cis*-konfiguriert, obwohl zwingende Gründe hierfür nicht offenkundig sind. Somit stellt **3b** strenggenommen eine *meso*-Form dar, in der den chiralen Metallatomen unterschiedliche Konfigurationssymbole zukommen (R, S bzw. S, R).

5. σ -Alkyl-Eisen-Komplexe aus Diazoalkanen

Die Synthese von zweikernigen μ -Methylen-Komplexen aus den entsprechenden Diazo-Vorstufen legte die Frage nach dem bisher nicht untersuchten Reaktionsverhalten der Diazoalkane gegenüber dem einkernigen Anion [$(\eta^5$ -C₅H₅)Fe(CO)₂][–] (**1a**) nahe. Es war anzunehmen, daß Reaktionen dieser Art zu anionischen Carben- und/oder neutralen Alkyl-Komplexen führen würden.

Die Darstellung von Alkyl-Komplexen des Typs (η^5 -C₅H₅)Fe(CO)₂R durch Umsetzung des Dicarboxyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrat-Anions mit den entsprechenden Alkylhalogeniden ist ein seit langem bekanntes und bestens bewährtes Syntheseprinzip [44].

Tab. IV. Auszug aus den Infrarot-Spektren der σ -Alkyl-Eisen-Komplexe $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{R}$ (**4a-e**)^a.

Verbindung	R	$\nu(\text{M}-)\text{C}\equiv\text{O}$ -Frequenzen	$\nu(\text{C}=\text{O})$ Ester-Frequenzen [cm^{-1}]
4c	CH_3	2001 st, 1938 sst [KBr] 2004 st, 1958 sst [CCl_4]	
4a	$\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	2015 st, 1970 sst [Film] 2019 st, 1975 sst [CCl_4]	1692 st, 1683 st [Film] 1733 st, 1691 m [CCl_4]
4b	$\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$	2017 sst, 1966 sst [Film] 2020 sst, 1973 sst [CCl_4]	1730 st, 1724 st [Film] 1730 st, 1683 st [CCl_4]
4d	$\text{CH}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$	2024 sst, 1989 sst, 1945 m [KBr] 2028 sst, 1991 sst [CCl_4]	1733 m, 1700 st, 1680 st [KBr] 1737 m [CCl_4]
4e	1.3-Dioxindanyl(2)	2022 sh, 2017 st, 1987 st, 1974 st, 1946 s [KBr] 2029 st, 1998 sst [CH_2Cl_2]	1700 m, 1672 sst, 1666 sh [KBr] 1702 (br) s, 1676 st [CH_2Cl_2]

^a Beckman Infrarotgitterspektrometer 4240 mit Datenkoppler 4060-A; Reproduzierbarkeit $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$.

Bei unseren Untersuchungen über die Komplexchemie aliphatischer Diazoverbindungen konnten wir einen weiteren Zugang zu dieser Verbindungskategorie erschließen, der durch den Einsatz von Diazoalkanen anstelle der Alkylhalogenide gekennzeichnet ist und sich im einzelnen wie folgt darstellt:

Methode A: Umsetzung der Diazokomponente $\text{R}_2\text{C}=\text{N}_2$ mit dem Komplexsalz $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$ bei -78°C und Zusatz von Wasser nach beendeter Stickstoffabspaltung.

Methode B: Thermische Reaktion von $\text{R}_2\text{C}=\text{N}_2$ mit dem zweikernigen Eisenkomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$.

Methode C: Tieftemperatur-Photolyse von $\text{R}_2\text{C}=\text{N}_2$ mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ bei -100 bis -120°C .

Hierbei ist wegen ihrer guten Ausbeuten (bis zu 84%) insbesondere die Methode A von präparativer Bedeutung. Zur experimentellen Durchführung bereitet man zunächst durch Reduktion von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ mit Natrium-Amalgam in Tetrahydrofuran eine Lösung des Komplexsubstrats $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]$ und setzt dann bei -78°C die

Diazoverbindung in geringem Überschuß zu. Sobald die rasch verlaufende N_2 -Abspaltung beendet ist, läßt man langsam auf Raumtemperatur erwärmen und gibt einen etwa zehnfachen Überschuß Wasser zu. Nach 30 min Rühren kann das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgearbeitet werden. Die hierbei isolierten σ -Alkyl-Komplexe werden durch Umkristallisation bzw. Kugelrohrdestillation (Hochvakuum) analysenrein erhalten. Die Verbindungen **4a, c, d** sind mäßig bis stark luftempfindlich und wurden aufgrund ihrer elementaranalytischen und spektroskopischen Daten identifiziert (Tabn. IV und V).

Zur Untersuchung des Reaktionsablaufs bei dieser Synthese bot sich ein einfaches Experiment an: Wir setzten nach Abreaktion der Diazokomponente mit dem komplexen Eisensalz **1a** D_2O zu und konnten nun massenspektroskopisch die deuterierten σ -Alkyl-Komplexe $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{CDR}_2]$ nachweisen. Dieser Befund läßt darauf schließen, daß das Diazo-Substrat zunächst unter Stickstoffabspaltung mit **1a** ein σ -Alkyl-Anion **5** ergibt, das anschließend durch Protonierung (bzw. Deuterierung) in den entsprechenden σ -Alkyl-Komplex **4** überführt wird:

Tab. V. ^1H -NMR-Parameter der σ -Alkyl-Eisen-Komplexe $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{R}$ (**4a-e**)^a.

Verbindung	R	$\tau_{\text{C}_6\text{H}_4}$	$\tau_{\text{C}_5\text{H}_5}$	$\tau_{\text{CH}_2\text{CH}_3}$	τ_{CH}	$\tau_{\text{CH}_2\text{CO}_2\text{R}}$	τ_{CH_3}
4c	CH_3	—	15,87(5)	—	—	—	19,95(3)
4a	$\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	—	15,10(5)	45,97(2)	—	18,50(2)	38,80(3)
4b	$\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$	—	15,17(5)	—	—	16,50(2)	18,53(9)
4d	$\text{CH}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$	—	15,13(5)	—	17,33(1)	—	16,37(6)
4e	1.3-Dioxindanyl(2)	22,4–3,2(4)	15,00(5)	—	16,68(1)	—	—

^a Varian T-60A; int. –TMS; CDCl_3 -Lösungen; vgl. Tab. III.

Die Formulierung dieser Reaktionsfolge über ein σ -Alkyl-Anion wird neben den [D]-Experimenten noch durch die Tatsache gestützt, daß beim Einsatz von Diazokomponenten mit Substituenten (R, R'), welche negative Ladungen am Diazokohlenstoffatom infolge mangelnder Mesomerie systeme nicht stabilisieren können, die Ausbeuten drastisch absinken. So erhält man nach diesem Verfahren die σ -Methyl-Verbindung **4c** nur zu 7%, während die Komplexe **4a** und **4b** in Ausbeuten von 84 bzw. 31% zugänglich sind. Der präparative Wert des Verfahrens wird vor allem dadurch bedingt, daß die Darstellung von σ -Alkyl-Eisen-Komplexen durch Umsetzung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{H}$ mit Diazoverbindungen an der außerordentlich schlechten Zugänglichkeit des Hydrids [45] scheitert.

Beim Darstellungsverfahren nach Methode B läßt man Lösungen der Diazokomponente und des zweikernigen Eisen-Komplexes **1** bis zum Ende der N₂-Entwicklung unter Rückfluß kochen. Bei der chromatographischen Aufarbeitung des Rohprodukts erhält man die σ -Alkyl-Komplexe **4a** und **4b** als sehr luftempfindliche Öle (25 bzw. 28%). Ihre spektroskopischen Daten finden sich in den Tabn. IV und V. Die wesentlich geringeren Ausbeuten als bei Weg A sind insbesondere darauf zurückzuführen, daß der Wasserstoff hier durch Abstraktion aus dem Lösungsmittel (Dioxan, Tetrahydrofuran) auf den Carben-Teil übertragen werden muß. Der nahe liegende Zusatz von Wasser brachte erheblich verminderte Ausbeuten an Alkyl-Komplexen. Es scheint, daß in diesem Fall die Diazoverbindung nur in geringem Maße mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ reagiert und im wesentlichen organische Zersetzungsprodukte (Carben-Folgeprodukte) bildet. Die Darstellungsmethode C sei angesichts des hohen apparativen Aufwandes und der geringen Ausbeuten (6 bis 18%) nur am Rande erwähnt.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in Schutzgasatmosphäre (N₂) und unter Verwendung absolutierter sowie N₂-gesättigter Lösungsmittel durchgeführt. Bis[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)eisen] (Fe-Fe) (**1**) wurde aus Pentacarbonyleisen und Dicyclopentadien dargestellt [46], vor seiner Verwendung aus Methylenchlorid/Diethylether (5:1) bei -35 °C umkristallisiert und gegebenenfalls durch Reduktion mit Natrium-Amalgam in das komplexe Salz $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$ (**1a**) [46] übergeführt. Handelsüblicher Diazoessigsäureethylester (**2a**) [47] (Sdp. 28–30 °C/3 Torr) und durch Acylspaltung von Diazoacetessigsäure-*tert*-butylester mit Methanol/Natriummethylat synthetisierter Diazoessigsäure-*tert*-butylester (**2b**) [49] (Sdp. 51–53 °C/11 Torr) wurden vor ihrer Verwendung vakuumdestilliert. Die Darstellung von Diazomalonsäuredimethylester (**2d**) erfolgte durch Diazogruppenübertragung auf Malonsäure-dimethylester [48] mittels Tosylazid [50]. Nach demselben Syntheseprinzip wurde 2-Diazo-1,3-dioxindan aus 1,3-Dioxindan und Tosylazid bereitet [51]. Diazomethan wurde als frisch bereitete, über KOH getrocknete 0,20–0,25 M ethanolfreie Lösung in Diethylether [52] eingesetzt.

Für die Tieftemperatur-Photolysen wurde eine Tauchlampenapparatur aus Duran-Glas mit Innen- und Außenkühlung verwendet [7], wobei die Reaktionslösungen mit einem 32 mm-Circulus-Magnetstab kräftig turbuliert wurden. Als Lichtquelle dienten eine 125 W-Quecksilber-Hochdrucklampe (HPK 125 Watt, Philips) sowie ein 150 Watt-Quecksilber-Hochdruckbrenner (TQ 150/Z 1, Original Hanau Quarzlampengesellschaft), als Kühlsystem ein LAUDA-Ultrakryomat K 120 W (Kühlflüssigkeit: Methylcyclohexan). Die Tieftemperatur-Reaktionen wurden in einem thermostatisierbaren Schlenkgefäß (Kühlmantel) durchgeführt. Die Reinigung ölgiger Reaktionsprodukte erfolgte in einer Kugelrohr-Apparatur BÜCHI GKR-50. Die chromatographische Aufarbeitung von Rohprodukten erfolgte an wassergekühlten Kieselgel-Säulen [53].

1. μ -Carbonyl- μ -ethoxycarbonylmethylen-bis-[carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)eisen] (Fe-Fe) (**3a**)

In einer Tauchlampenapparatur mit Innen- und Außenkühlung werden 1,77 g (5,0 mmol) Bis[di-

carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)eisen](Fe-Fe) (**1**) in 230 ml Tetrahydrofuran gelöst, auf -110°C abgekühlt und mit 3,1 ml (30 mmol) Diazoessigsäure-ethylester (**2a**) versetzt. Die Lösung bestrahlt man nun 3 h mit dem Licht einer 125 W-Quecksilber-Hochdrucklampe. Hierbei sammeln sich insgesamt 630 ml (*ca.* 28 mmol) Gas (CO und N_2) in der angeschlossenen Bürette. Nach beendeter Bestrahlung wird die Reaktionslösung noch 10 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend im Wasserstrahlvakuum eingengt und der ölige, rotbraune Rückstand durch Säulenchromatographie an Kieselgel 60 (Akt. II–III, $60 \times 2,4$ cm) aufgearbeitet. Mit reinem Benzol entwickelt sich zunächst eine orangegelbe Zone von 220–280 mg (23–30%) Ferrocen (Schmp. 171 – 173°C ; Identitätsnachweis: IR- und Massenspektrum), der mit demselben Elutionsmittel eine tiefrote, nicht umgesetzte Ausgangsverbindung **1** enthaltende Zone nachfolgt (30–70 mg, 1–3%, Schmp. 193 – 194°C ; Identitätsnachweis: IR-Spektrum). Mit Diethylether eluiert man dann als braunrote Zone ein Öl (*ca.* 0,9 g), das ein Gemisch aus (η^5 - C_5H_5) $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (**4a**) sowie organischen Photolyseprodukten des Diazoessigesters darstellt (Ethylen-1,2-dicarbonsäure-diethylester und Essigsäure-ethylester) und durch Hochvakuum-Destillation im rotierenden Kugelrohr fraktioniert wird (vgl. Arbeitsvorschrift 4; Ausbeute 160 mg, 6,1%). Unmittelbar auf die Zone der σ -Alkylverbindung **4a** folgt mit Diethylether die kurze karminrote Zone des μ -Methylen-Komplexes **3a**, der nach dem Abdampfen des Eluats aus Methylenchlorid/Diethylether (2:1) bei -35°C umkristallisiert wird. Schmp. 183 – 184°C (Zers.). Violettrote Nadeln; löslich in polaren Solventien (z. B. THF, DMF, CH_2Cl_2). Ausbeute 210 mg (10%).

3a: $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{Fe}_2\text{O}_5$ (412,0)

Ber.	C 49,56	H 3,91	Fe 27,11	N 0,00,
Gef.	C 49,31	H 3,97	Fe 26,75	N 0,00.

Molmasse

412 (massenspektrometrisch);

416 (dampfdruckosmometrisch in Chloroform).

2. μ -Carbonyl- μ -tert-butoxycarbonylmethylen-bis-[carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)eisen] (Fe-Fe) (**3b**)

Die Durchführung der Tieftemperatur-Photolyse von 1,77 g (5,0 mmol) **1** sowie 4,40 ml (30 mmol) Diazoessigsäure-tert-butylester (**2b**) in 230 ml Tetrahydrofuran erfolgt unter sinngemäßer Anwendung der Arbeitsvorschrift 1. Bei der säulenchromatographischen Reinigung des Rohprodukts an Kieselgel (Akt. II–III, Säule $60 \times 2,4$ cm) entwickeln sich mit Benzol in entsprechender Weise eine orangegelbe Zone von Ferrocen sowie eine tiefrote Zone von unverbrauchtem **1**. Mit Diethylether eluiert man als braunrote Zone ein Öl (*ca.* 1,1 g), das ein Gemisch von (η^5 - C_5H_5) $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (**4b**) und organischen Zersetzungsprodukten des Diazoessigesters darstellt und durch Hochvakuum-Destillation im rotierenden Kugelrohr aufgearbeitet wird (vgl.

Arbeitsvorschrift 5; Ausbeute 240 mg, 8,2%). Auf die braunrote Zone der σ -Alkylverbindung **4b** folgt unmittelbar mit Diethylether die konzentrierte, tiefrote Zone des μ -Methylen-Komplexes **3b**, der durch Kristallisation des eingengten Eluats aus Methylenchlorid/Diethylether (2:1) bei -35°C analysenrein erhalten wird. Zers. ab 176°C unter Dunkelfärbung (kein Schmp.). Karminrote Nadeln und/oder Spieße. Löslichkeiten wie **3a**. Ausbeute 490 mg (22%).

3b: $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{Fe}_2\text{O}_5$ (440,1)

Ber.	C 51,86	H 4,58	Fe 12,69	N 0,00,
Gef.	C 51,67	H 4,53	Fe 12,39	N 0,00.

Molmasse

440 (massenspektrometrisch);

438 (dampfdruckosmometrisch in Chloroform).

3. Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)methyleisen (**4c**)

In einem thermostatisierbaren 250 ml-Schlenkgefäß mit Kühlmantel und aufgesetztem Tropftrichter wird eine Lösung von 13,2 mmol $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$ (*in situ* dargestellt durch Reduktion von 2,36 g **1** mit einer Legierung aus 0,40 g Natrium und *ca.* 54 g Quecksilber) in 75 ml Tetrahydrofuran auf -78°C abgekühlt und tropfenweise mit 30 ml einer auf dieselbe Temperatur vorgekühlten 0,20–0,25 M Diazomethan-Lösung in Diethylether versetzt. Man rührt nach beendeter Zugabe noch 30 min bei -78°C und läßt dann innerhalb von *ca.* 2 h auf Raumtemperatur kommen. Sodann werden 2,0 ml (0,11 mol) dest. Wasser zugesetzt und 15 h gerührt. Chromatographie des nach dem Abdampfen der im Wasserstrahlvakuum flüchtigen Anteile zurückbleibenden festen, braunen Rohprodukts an Kieselgel 60 (Akt. II–III, Säule $30 \times 2,4$ cm) ergibt mit *n*-Pentan eine leuchtend orange Zone von **4c**, die aus *n*-Pentan/Diethylether (3:1) umkristallisiert wird. Schmp. 78 – 81°C (Lit. [46]; Schmp. 79 – 81°C). Ausbeute 175 mg (7%). Weitere Charakterisierung: Elementaranalyse, Massenspektrum.

4. Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)-(ethoxycarbonylmethylen)eisen (**4a**)

Zu einer durch Reduktion von 2,36 g **1** mit einer Legierung aus 0,40 g Natrium und *ca.* 54 g Quecksilber *in situ* dargestellten Lösung von 13,2 mmol $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$ in 75 ml Tetrahydrofuran werden bei -78°C 1,50 ml (15 mmol) frisch destillierter Diazoessigsäure-ethylester (**2a**) in 10 ml Tetrahydrofuran tropfenweise zugesetzt. Nach dem Ende der sofort einsetzenden N_2 -Entwicklung wird auf $+10^\circ\text{C}$ erwärmt und mit 2,0 ml (0,11 mol) dest. Wasser versetzt. Man rührt noch 30 min, engt im Wasserstrahlvakuum ein und chromatographiert den braunen, öligen Rückstand an Kieselgel 60 (Akt. II–III, $60 \times 1,2$ cm). Mit Benzol entwickelt sich dabei die tiefrote bis violettrote Zone von unumgesetztem **1** (300 mg, 16%). Mit Benzol/Diethyl-

ether (5:1) folgt die orangerote, langgezogene Zone der σ -Alkylverbindung **4a**. Nach dem Einengen und Trocknen im Hochvakuum erhält man ein braunes Öl, das zur Nachreinigung im rotierenden Kugelrohr destilliert wird. Bei 120–130 °C (Luftbadtemperatur)/ 5×10^{-4} Torr destilliert **4a** als luftempfindliches, in allen gebräuchlichen organischen Solventien gut lösliches, gelbbraunes Öl. Ausbeute 2,91 g (84%).

4a: $C_{11}H_{12}FeO_4$ (264,1)

Ber.	C 50,03	H 4,58	Fe 21,15	N 0,00,
Gef.	C 50,58	H 4,58	Fe 19,45	N 0,00.

Molmasse

264 (massenspektrometrisch);

248 (dampfdruckosmometrisch in Benzol).

**5. Dicarboxyl(η^5 -cyclopentadienyl)-
(*tert*-butoxycarbonylmethyl)eisen (**4b**)**

Eine Lösung von 1,77 g (5,0 mmol) **1** in 100 ml Tetrahydrofuran wird mit 1,00 ml (6,8 mmol) Diazoessigsäure-*tert*-butylester (**2b**) in 10 ml Tetrahydrofuran auf einmal versetzt und dann 12 h unter Rückfluß gekocht. Bei der Chromatographie des roten, öligen Rohprodukts an Kieselgel (Akt. II–III, $60 \times 2,4$ cm) erhält man mit Benzol zunächst eine tiefrote Zone von unumgesetztem **1** (320 mg, 18%), der mit reinem Diethylether die orange gefärbte Zone der σ -Alkylverbindung **4b** nachfolgt. Beim Einengen der Etherzone erhält man ein dunkelrotes Öl, das durch Kurzwegdestillation im rotierenden Kugelrohr gereinigt wird. Bei 170–185 °C (Luftbadtemperatur) und $5 \cdot 10^{-3}$ Torr destilliert **4b** als luftempfindliche, in allen gebräuchlichen organischen Solventien gut lösliche, gelbe Flüssigkeit. Ausbeute 409 mg (28%).

4b: $C_{13}H_{16}FeO_4$ (292,1)

Ber.	C 53,45	H 5,52	Fe 19,12	N 0,00,
Gef.	C 53,82	H 5,17	Fe 19,27	N 0,00.

Molmasse

292 (massenspektrometrisch);

296 (dampfdruckosmometrisch in Benzol).

**6. Dicarboxyl(η^5 -cyclopentadienyl)-
[bis(methoxycarbonylmethyl)]eisen (**4d**)**

Zu einer Lösung von 13,2 mmol $Na[(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2]$ in 75 ml Tetrahydrofuran (dargestellt durch Reduktion von 2,36 g **1** mit einer Legierung aus 0,40 g Natrium und ca. 54 g Quecksilber) läßt man bei –78 °C langsam 2,50 ml (ca. 15 mmol) frisch destillierten Diazomalonsäure-dimethylester (**2d**) in 10 ml Tetrahydrofuran zutropfen, wobei sofort eine lebhaft Gasentwicklung (N_2) einsetzt. Nach dem Ende der N_2 -Abspaltung läßt man die Lösung auf Raumtemperatur kommen, versetzt mit 2,0 ml (0,11 mol) dest. Wasser und rührt noch 30 min. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum wird der rotbraune Rückstand an Kieselgel 60 (Akt. II–III, Säule $60 \times 2,4$ cm) chromatographiert. Mit reinem

Benzol erhält man eine tiefrote Zone von unverbrauchtem **1** (520 mg, 11%), der mit Diethylether die lange, gelbe Zone der σ -Alkylverbindung **4d** nachfolgt. Nach dem Einengen des Eluats erhält man 1,47 g gelbes Rohprodukt, das aus Methylenchlorid/Diethylether (1:1) bei –35 °C umkristallisiert wird. Gelbe Nadeln. Schmp. 122–124 °C (Zers.). Ausbeute 1,26 g (31%).

4d: $C_{12}H_{12}FeO_6$ (308,1)

Ber.	C 46,79	H 3,93	Fe 18,13	N 0,00,
Gef.	C 46,32	H 3,95	Fe 18,67	N 0,00.

Molmasse

308 (massenspektrometrisch);

316 (dampfdruckosmometrisch in Chloroform).

**7. Dicarboxyl(η^5 -cyclopentadienyl)-
[1.3-dioxindanyl(2)]eisen (**4e**)**

In einer Tauchlampenapparatur mit Innen- und Außenkühlung [7] werden 1,77 g (5,0 mmol) **1** in 230 ml Tetrahydrofuran gelöst, auf –110 °C abgekühlt und bei dieser Temperatur mit 2,62 g (15 mmol) 2-Diazo-1.3-dioxindan versetzt. Man läßt die Reaktionslösung auf –80 °C kommen und bestrahlt bei dieser Temperatur 5 h mit einem 150 Watt-Quecksilber-Hochdruckbrenner (TQ 150/Z 1). Unter Dunkelfärbung der Lösung entwickeln sich hierbei insgesamt 250 ml (11 mmol) Gas (CO und N_2). Nach Beendigung der Photolyse läßt man die Lösung auf Raumtemperatur erwärmen und rührt dann noch 12 h. Nach dem Eindampfen im Wasserstrahlvakuum wird der dunkelrote, ölige Rückstand durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Akt. II–III, Säule $60 \times 2,5$ cm) gereinigt. Mit Benzol eluiert man dabei eine orange Zone von Ferrocen (210 mg, 23%) sowie eine rote Zone von unverbrauchtem **1** (80 mg, 4,5%). Mit Benzol/Diethylether (2:1) erhält man ein rotbraunes Eluat, das ca. 500 mg eines öligen, nicht näher untersuchten organischen Zersetzungsproduktes der Diazoverbindung ergibt. Mit Benzol/Diethylether (1:1) ist schließlich die hellgelbe, langgezogene Zone der Alkylverbindung **4e** eluierbar. Nach dem Einengen der Zone verbleibt ein gelbbrauner, nahezu analysenreiner Feststoff, der bei –35 °C aus Methylenchlorid/Diethylether umkristallisiert wird. Gelbbraune Prismen. Schmp. 129 bis 131 °C (Zers.). Ausbeute 560 mg (18%).

4e: $C_{16}H_{10}FeO_4$ (322,1)

Ber.	C 59,66	H 3,13	N 0,00,
Gef.	C 59,60	H 3,11	N 0,00.

Molmasse

322 (massenspektrometrisch);

320 (dampfdruckosmometrisch in Chloroform).

Dank

Für großzügige Unterstützung dieser Arbeit durch Sach- und Personalmittel danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der National Science Foundation und der Welch Foundation herzlich.

- [1] IX. Mitteilung: M. Creswick, I. Bernal und W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **172**, C 39 (1979).
- [2] E. O. Fischer und A. Maasböl, *Angew. Chem.* **76**, 745 (1964); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **3**, 580 (1964).
- [3] W. A. Herrmann, B. Reiter und H. Biersack, *J. Organomet. Chem.* **97**, 245 (1975).
- [4] W. A. Herrmann und I. Schweizer, *Z. Naturforsch.* **33b**, 911 (1978).
- [5] W. A. Herrmann, *Chem. Ber.* **111**, 1077 (1978).
- [6] W. A. Herrmann, I. Schweizer, M. Creswick und I. Bernal, *J. Organomet. Chem.* **165**, C 17 (1979).
- [7] W. A. Herrmann und I. Schweizer, *Z. Naturforsch.* **33b**, 1128 (1978).
- [8] M. Creswick, I. Bernal, W. A. Herrmann und I. Steffl, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [9] K. K. Mayer und W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **182**, 361 (1979).
- [10] W. A. Herrmann, C. Krüger, R. Goddard und I. Bernal, *Angew. Chem.* **89**, 342 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16**, 334 (1977).
- [11] W. A. Herrmann, C. Krüger, R. Goddard und I. Bernal, *J. Organomet. Chem.* **140**, 73 (1977).
- [12] Vgl. hierzu: E. O. Fischer und U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* **100**, 59 (1975).
- [13] Zusammenfassung: E. O. Fischer, *Angew. Chem.* **86**, 651 (1974); *Adv. Organomet. Chem.* **14**, 1 (1976).
- [14] R. Aumann, H. Wormann und C. Krüger, *Angew. Chem.* **88**, 640 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15**, 609 (1976).
- [15] T. Yamamoto, A. R. Garber, J. R. Wilkinson, Ch. B. Boss, W. E. Streib und L. J. Todd, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 354.
- [16] H. Ueda, Y. Kai, N. Yasuoka und N. Kasai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **50**, 2250 (1977).
- [17] E. O. Fischer, T. L. Lindner, H. Fischer, G. Huttner, P. Friedrich und F. R. Kreißl, *Z. Naturforsch.* **32b**, 648 (1977).
- [18] M. B. Hursthouse, R. A. Jones, K. M. Abdul Malik und G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 4128 (1979).
- [19] R. B. Calvert, J. R. Shapley, A. J. Schultz, J. M. Williams, S. L. Suib und G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 6240 (1978).
- [20] J. Levisalles, H. Rudler, Y. Jeannin und F. Dahan, *J. Organomet. Chem.* **178**, C 8 (1979); *J. Organomet. Chem.* **187**, 233 (1980).
- [21] T. V. Ashworth, M. Berry, J. A. K. Howard, M. Laguna und F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 43.
- [22] J. Martin-Gil, J. A. K. Howard, R. Navarro und F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, im Druck.
- [23] A. J. Schultz, J. M. Williams, R. B. Calvert, J. R. Shapley und G. D. Stucky, *Inorg. Chem.* **18**, 319 (1979).
- [24] T. F. Koetzle, F. Takusagawa, A. Fumagalli und W. A. Herrmann, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- [25] International Union of Pure and Applied Chemistry, *Nomenclature of Inorganic Chemistry*, 2nd Edition, Butterworths, London 1971.
- [26] International Union of Pure and Applied Chemistry, *Nomenclature of Organic Chemistry*, 2nd Edition, Butterworths, London 1971.
- [27] H. W. Sternberg, J. G. Shukys, Ch. D. Donne, R. Markby, R. A. Friedel und J. Wender, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 2339 (1959).
- [28] O. S. Mills und G. Robinson, *Proc. Chem. Soc. (London)* **1959**, 156.
- [29] O. S. Mills und G. Robinson, *Inorg. Chim. Acta* **1**, 61 (1962).
- [30] J. C. Sauer, R. D. Cramer, V. A. Engelhardt, T. A. Ford, H. E. Holmquist und B. W. Howk, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 3677 (1959).
- [31] G. Albanesi und M. Tovaglieri, *Chim. Ind. (Milan)* **41**, 189 (1959).
- [32] G. Albanesi, *Chim. Ind. (Milan)* **46**, 1169 (1964).
- [33] G. Albanesi und E. Gavezotti, *Chim. Ind. (Milan)* **47**, 1322 (1965).
- [34] D. J. S. Guthrie, I. U. Khand, G. R. Knox, J. Kollmeier, P. L. Pauson und W. E. Watts, *J. Organomet. Chem.* **90**, 93 (1975).
- [35] S. Sato, A. Morishima und H. Wakamatsu, *J. Chem. Soc. Jpn.* **91**, 557 (1970).
- [36] G. Pályi, G. Váradi, A. Vizi-Orosz und L. Markó, *J. Organomet. Chem.* **90**, 85 (1975).
- [37] E. O. Fischer, V. Kiener und R. D. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **16**, P 60 (1969).
- [38] R. B. King und M. S. Saran, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 811 (1973).
- [39] F. Seel und G. V. Rösenthaller, *Angew. Chem.* **82**, 182 (1970); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **9**, 166 (1970).
- [40] O. S. Mills, *Acta Crystallogr.* **11**, 620 (1958).
- [41] R. F. Bryan und P. T. Greene, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 3068.
- [42] D. E. Beckman und R. A. Jacobson, *J. Organomet. Chem.* **179**, 187 (1979).
- [43] J. W. Dunker, J. S. Finer, J. Clardy und R. J. Angelici, *J. Organomet. Chem.* **114**, C 49 (1976).
- [44] Vgl. M. Dub, *Organometallic Compounds*, Vol. I, 2nd Edition, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1966; vgl. 1st Supplement, Springer 1975.
- [45] M. L. H. Green, C. N. Street und G. Wilkinson, *Z. Naturforsch.* **14b**, 738 (1959).
- [46] R. B. King, *Organometallic Syntheses*, Bd. I, Academic Press, New York, London 1965; vgl. W. P. Fehlhammer, W. A. Herrmann und K. Öfele, *Handbuch der präparativen Anorganischen Chemie* (G. Brauer, Hrsgb.), 3. Auflage, Bd. 3, Ferdinand Enke Verlag, im Druck.
- [47] Präparat der Firma EGA-Chemie (Aldrich).
- [48] Präparat der Firma E. Merck.
- [49] M. Regitz, J. Hocker und A. Liedhegener, *Org. Synth.* **48**, 36 (1968).
- [50] B. W. Peace, F. C. Carman und D. S. Wulfsberg, *Synthesis* **1971**, 658.
- [51] M. Regitz, H. Schwall, G. Heck, B. Eistert und G. Bock, *Liebigs Ann. Chem.* **690**, 125 (1965).
- [52] Th. I. DeBoer und H. J. Backer, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **73**, 299 (1954); vgl. Th. I. DeBoer und H. J. Backer, *Org. Synth.*, Coll. Vol. IV, 250 (1963).
- [53] N₂-gesättigtes Kieselgel 60 (0,063–0,200 mm), Merck 7734.