

Die Spaltung nichtgespannter CC-Einfachbindungen in Tricarbonylisenkomplexen 5,5-dialkylsubstituierter Cyclopentadiene

Peter Eilbracht* und Peter Dahler

Institut für Organische Chemie und Biochemie, Technische Hochschule Darmstadt, Petersenstr. 22, D-6100 Darmstadt

Eingegangen am 30. April 1979

Die Spaltung einer CC-Einfachbindung im η^4 -Spiroonadieneisen-Komplex **9** wird durch $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in siedendem Benzol initiiert und führt zum überbrückten (σ -Alkyl- π -cyclopentadienyl)eisen-Komplex **10**. Dieser reagiert – wiederum unter der Einwirkung von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ – weiter zum zweikernigen „Propylfulven-Komplex“ **16**. Die an Spirocyclopentadienen **6** beobachteten Umwandlungen unter CC-Bindungsspaltung lassen sich auf offenkettige 5,5-Dialkylcyclopentadiene **1** übertragen. Aus Kreuzungsversuchen und stereochemischen Befunden kann ein intramolekularer Reaktionsverlauf unter Wanderung der *endo*-Alkylgruppe abgeleitet werden.

Cleavage of Unstrained CC Single Bonds in Tricarbonyliron Complexes of 5,5-Dialkyl-substituted Cyclopentadienes

Cleavage of CC single bonds in η^4 -spironadieneiron complex **9** is initiated by $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in boiling benzene, leading to the bridged (σ -alkyl- π -cyclopentadienyl)iron complex **10**. By $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ the latter is transformed to the dinuclear "propylfulvene complex" **16**. The observed CC bond cleavage reactions of spirocyclopentadienes **6** can also be applied to monocyclic 5,5-dialkylcyclopentadienes **1**. Crossover experiments and stereochemical results suggest an intramolecular reaction path and migration of the *endo*-alkyl group.

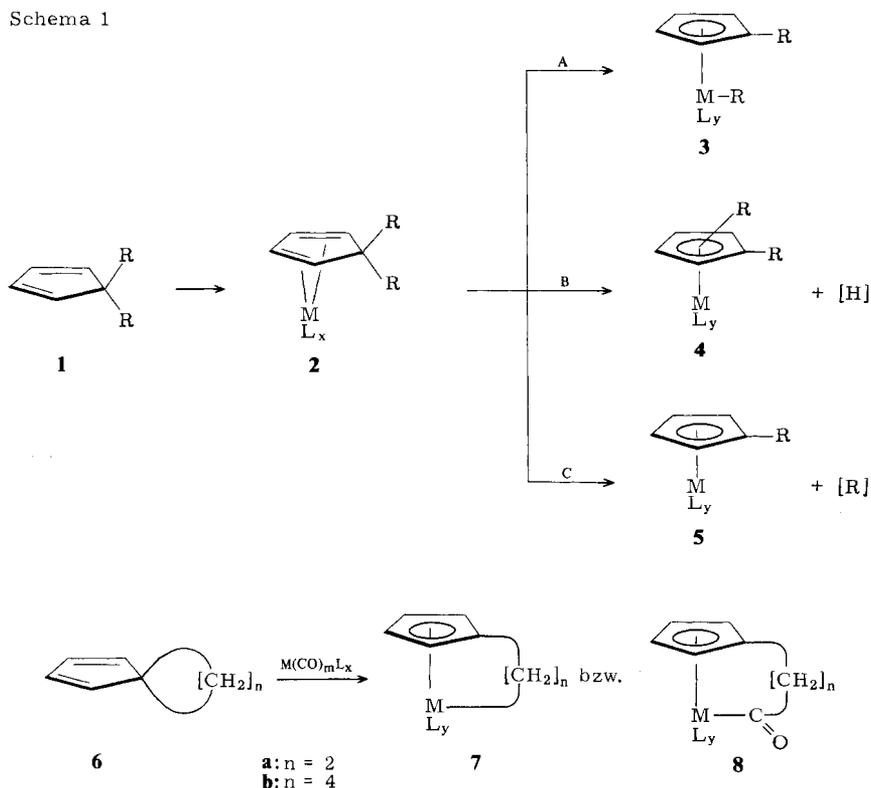
Cyclopentadien **1** (R = H) reagiert mit Übergangsmetallkomplexen^{1,2)} und mit Metallatomen³⁾ ohne Einwirkung einer zusätzlichen Base unter CH-Bindungsspaltung zu Cyclopentadienylkomplexen (zum Reaktionsverlauf vgl. Lit.^{4–15)}. Trotz der offensichtlich geringeren Fähigkeit von Übergangsmetallkomplexen zur Spaltung von CC-Einfachbindungen ist auch die analoge Umwandlung entsprechend substituierter Cyclopentadiene **1** in Cyclopentadienylkomplexe unter CC-Spaltung in zahlreichen Fällen beobachtet worden^{16–35)}. Solche CC-Bindungsspaltungsreaktionen werden nicht nur an gespannten Kohlenwasserstoffen des Typs **1**^{25,27,28,30–33,35)}, sondern auch an nichtgespannten Vertretern beobachtet^{25,26,29–31,35)}.

Für den Verbleib des abgespaltenen Molekülfragments gibt es nach den bisherigen Befunden mehrere Möglichkeiten (vgl. Schema 1): entweder wandert die Gruppe zum Zentralatom und bildet eine Metall-Kohlenstoff- σ -Bindung aus (A)^{28–35)}, oder die Gruppe wird im Cyclopentadienring an einer anderen Position angelagert. Das System stabilisiert sich dann durch Wasserstoffabspaltung zum Cyclopentadienylsystem (B)^{25,26)}. Schließlich kann die Gruppe auch vollständig aus dem Komplex abgespalten werden (C)^{16–23)}. Die Übertragung (**2** → **3**) einer Acylgruppe (R = COCH_3) ist mit mehreren Metallkomplexen beobachtet worden^{20,21)}, seltener dagegen die entsprechende Reaktion normaler Alkylgruppen^{28,29)}. Wir hatten gezeigt^{30–34)}, daß im Sinne die-

ses Reaktionstyps das gespannte Spiro[2.4]hepta-4,6-dien (**6a**) mit Metallcarbonylkomplexen zu überbrückten σ -Alkyl- oder σ -Acyl- π -cyclopentadienyl-Komplexen **7a** und **8a** und das weniger gespannte Spiro[4.4]nona-1,3-dien **6b** zu überbrückten Alkylkomplexen **7b** umgesetzt wird. Um tiefere Kenntnis zum Reaktionsablauf dieser Alkylgruppenabspaltung von Dien-Liganden und Anlagerung an das Zentralatom zu erhalten, haben wir die Umsetzung des Spiroonadiens **6b** mit Eisenkomplexen näher untersucht und das Verhalten verschiedener offenkettiger 5,5-Dialkylcyclopentadiene **1** ($R = \text{Alkyl}$) gegenüber Eisencarbonylkomplexen studiert. Über einen Teil dieser Untersuchungen hatten wir bereits kurz berichtet^{34,35}.

Für die im folgenden beschriebene Studie standen neben dem Spiro[4.4]nonadien **6b**³⁶) auch 5,5-Dimethyl-1,3-cyclopentadien (**1a**, $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$)³⁷) sowie 5,5-Diethyl- und 5-Ethyl-5-methyl-1,3-cyclopentadien (**1b** und **c**) zur Verfügung. Auf die im Vergleich zum Spiroheptadien **6a** und Spiroonadien **6b** schwierigere Synthese dieser Kohlenwasserstoffe sind wir bereits an anderer Stelle³⁸) eingegangen.

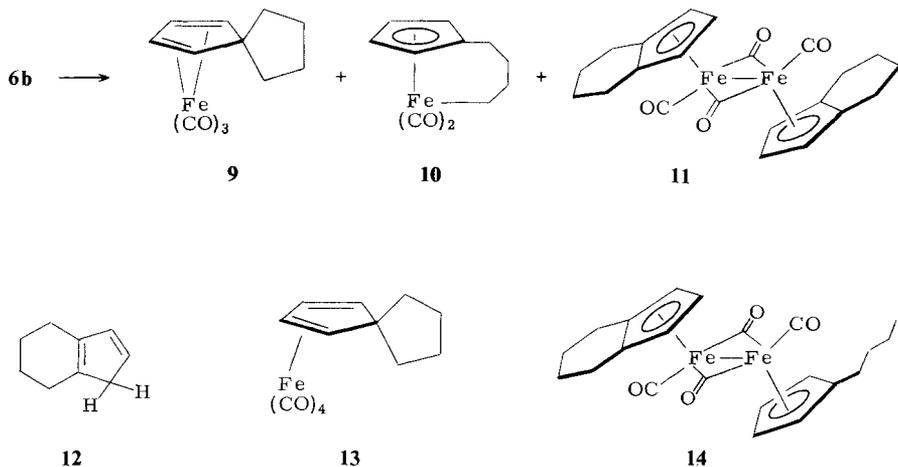
Schema 1



Umsetzung von Spiro[4.4]nona-1,3-dien (**6b**) mit Eisen(0)-Komplexen

Durch die Untersuchungen von Pauson und Mitarb.²⁵) ist bekannt, daß Spiro[4.4]nona-1,3-dien (**6b**) mit Pentacarbonylisen bei 130°C unter Isomerisierung des Kohlenwasserstoffs und Wasserstoffabspaltung zum zweikernigen Bis(tetrahydroindenyl)di-eisen-Komplex **11** reagiert. Bei der Umsetzung von **6b** mit dem reaktiveren $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in

siedendem Benzol kann dagegen der Spiroonadien-tricarbonylisen-Komplex **9** isoliert werden²⁶. Nach eigenen Befunden³⁰) enthält das hierbei gewonnene Reaktionsgemisch auch geringe Mengen (ca. 2%) des tetramethylenüberbrückten Dicarbonylkomplexes **10**.



Da angenommen werden kann, daß die CC-Bindungsspaltung des Spiroonadiens innerhalb eines Metallkomplexes stattfindet, mußte das Reaktionsverhalten des η^4 -Spiroonadien-Komplexes **9** eingehender untersucht werden. Da ferner bekannt ist, daß Alkyl-cyclopentadienyl-eisen-Komplexe unter Spaltung der Eisen-Kohlenstoff-Bindung, Alkylierung der Cyclopentadienyl-Liganden und Bildung zweikerniger (Alkylcyclopentadienyl)-Komplexe reagieren³⁹), lag es nahe, die drei isolierbaren Verbindungen als Produktfolge in der Reihe **9** \rightarrow **10** \rightarrow **11** zu betrachten. Um dies zu überprüfen und um genauere Kenntnis zur CC-Bindungsspaltung durch Metall(0)-Komplexe zu erhalten, wurde das chemische Verhalten der beiden einkernigen Produkte **9** und **10** eingehender untersucht.

Bei der Umsetzung des Spiroonadiens **6b** mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in Ether (24 h) und THF (3 h) bei Raumtemperatur sowie in siedendem Benzol (1.5 h) werden trotz unterschiedlicher Bedingungen vergleichbare Ausbeuten (35–50%) an Tricarbonylkomplex **9** und dem überbrückten Alkylkomplex **10** (2–5%) erhalten. Die erforderlichen Reaktionszeiten spiegeln die unterschiedliche Reaktivität des Nonacarbonyldieisens in den verwendeten Lösungsmitteln wider⁴⁰). Setzt man statt $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, das weniger reaktive $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ein und aktiviert dieses in Gegenwart von Spiroonadien **6b** nach der Methode von *Shvo* und *Hazum*⁴¹) mit Trimethylaminoxid, so läßt sich die Ausbeute an Dienkomplex **9** auf 72% steigern. Auch der tetramethylenverbrückte Komplex **10** fällt bei dieser Umsetzung mit ca. 6% Ausbeute an.

Der hierbei ebenfalls in geringen Mengen erhaltene Bis(tetrahydroindenyl)-Komplex **11** ist nach Kontrollversuchen unter diesen Bedingungen kein Reaktionsprodukt des Spiroonadiens, sondern muß auf geringe Anteile an Tetrahydroinden **12** (oder eines seiner Tautomere) in dem nach der Literaturvorschrift³⁶) dargestellten Spiroonadien **6b** zurückgeführt werden.

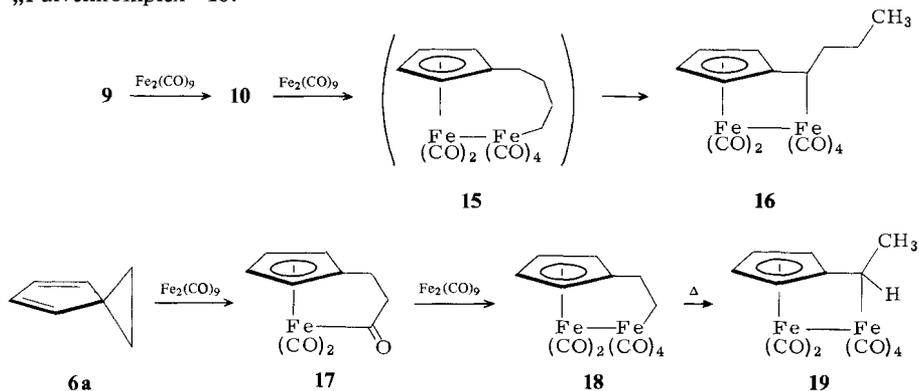
Der labile Tetracarbonylkomplex **13** des Spiroonadiens **6b** konnte bei einigen Umsetzungen zwar nachgewiesen, jedoch nicht rein isoliert werden.

Der Dienkomplex **9** reagiert bei 130°C (im Autoklaven) in Gegenwart und in Abwesenheit von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ weitgehend zum zweikernigen Bis(tetrahydroindenyl)-Komplex **11**. Dieses Produkt enthält nach dem Massenspektrum jedoch auch ein monohydriertes Produkt, das sich nicht vom Hauptprodukt abtrennen ließ. Vermutlich handelt es sich um den (Butylcyclopentadienyl)-tetrahydroindenyl-Komplex **14**. Ähnliche Hydrierungsprodukte wurden auch bei der Photolyse von **9** beobachtet⁽⁴²⁾. Die Bildung solcher hydrierter Verbindungen kann sowohl von dem bei der Bildung des Tetrahydroindenylsystems freigesetzten Wasserstoff als auch von βH -Eliminierungs- und Disproportionierungsreaktionen der Eisenalkylverbindung **10** herrühren.

Beim Erhitzen des Dienkomplexes **9** in Substanz auf 100°C unter Schutzgasatmosphäre bleibt das Ausgangsmaterial auch nach 5 h Reaktionsdauer unverändert. In Gegenwart von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ läßt sich unter diesen Bedingungen ein geringer Umsatz zu den zweikernigen Verbindungen **11** und **14** und zum (Butylcyclopentadienyl)-Komplex **10** beobachten. Die Alkylverbindung **10** zersetzt sich unter den gleichen Reaktionsbedingungen merklich und bildet in Gegenwart und in Abwesenheit von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ die zweikernigen Verbindungen **11** und **14**. Somit kann angenommen werden, daß zumindest ein Teil des zweikernigen Produkts **11** bei der Thermolyse des Spiroonadiens **6b** mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und des Spiroonadien-Komplexes **9** über die Metallalkyl-Verbindung **10** entstanden ist.

Während der Spiroonadien-Komplex **9** in siedendem Benzol unter Schutzgasatmosphäre mehrere Stunden stabil ist, setzt sich dieser mit äquimolaren Mengen $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in siedendem Benzol in 2 h zu ca. 50% fast ausschließlich zum überbrückten Alkyl-Komplex **10** neben geringen Mengen des „Fulvenkomplexes“ **16** um. Da auch die Alkylverbindung **10** in siedendem Benzol unter Schutzgas stabil ist, in Anwesenheit von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ unter den gleichen Reaktionsbedingungen jedoch bei äquimolarem Ansatz zu 60% (bezogen auf Umsatz) den „Fulvenkomplex“ **16**⁽⁴³⁾ bildet, kann dieses Reaktionsprodukt bei der Umsetzung des Dienkomplexes **9** mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ als Folgeprodukt aus **10** betrachtet werden.

Der aus dem Dienkomplex **9** über die Alkylverbindung **10** mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ gebildete „Fulvenkomplex“ **16** dürfte unter den gewählten Reaktionsbedingungen durch Einschiebung einer $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Einheit in die Eisen-Kohlenstoff-Bindung entstanden sein. Durch anschließende H-Verschiebung innerhalb des hypothetischen Zwischenprodukts **15**, möglicherweise über βH -Eliminierungsschritte, erfolgt dann Stabilisierung zum „Fulvenkomplex“ **16**.



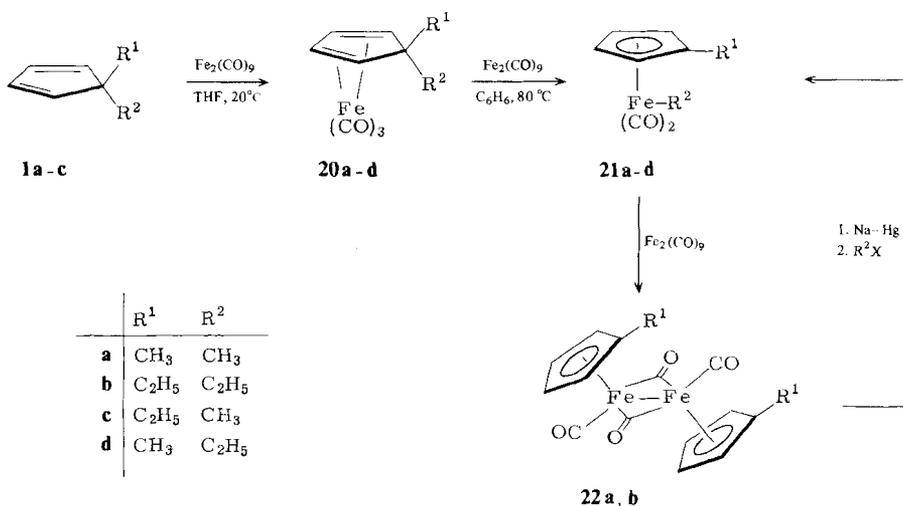
Hinweis für einen derartigen Reaktionsverlauf geben sehr ähnliche Befunde bei der Umsetzung des Spiroheptadiens **6a**³⁵, die neben dem Acylkomplex **17** auch die zu dem hypothetischen Zwischenprodukt **15** und dem „Fulvenkomplex“ **16** analogen Systeme **18** und **19** liefert. Entsprechende Kontrollversuche stützen die Annahme einer Reaktionsfolge **17** → **18** → **19**. Das chemische Verhalten des Acylkomplexes **17** und der Alkylverbindungen **18** und **10** lassen auf eine hohe Bildungstendenz der zweikernigen „Fulvenkomplexe“ schließen.

Im Gegensatz zu den Umsetzungen in siedendem Benzol ist der Spirononadien-Komplex **9** in THF bei Raumtemperatur gegenüber $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ebenso wie gegenüber $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in Gegenwart von vier Äquivalenten Trimethylaminoxid in siedendem Benzol (2 h) weitgehend stabil. Die Eisenkomplexe **10** bzw. **16** konnten hierbei nur in geringen Mengen isoliert werden.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, daß die CC-Bindungsspaltende Ringöffnung des komplex gebundenen Spirononadiens in **9** zum Alkylkomplex **10** durch $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ bewirkt wird und daß der resultierende Alkylkomplex **10** entweder thermisch unter Spaltung der Fe–C-Bindung zu den Zweikernkomplexen **11** und **14** oder unter dem Einfluß von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ zum „Fulvenkomplex“ **16** reagieren kann. Zum Reaktionsverlauf der CC-Bindungsspaltung unter der Einwirkung von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ kann angenommen werden, daß in einem Primärschritt durch $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ bzw. $\text{Fe}(\text{CO})_4$ zunächst eine CO-Gruppe aus **9** abgespalten wird. Die resultierende koordinativ ungesättigte Spezies $(\text{C}_9\text{H}_{12})\text{Fe}(\text{CO})_2$ sollte dann unter CC-Bindungsspaltung in die koordinativ gesättigte Alkylverbindung **10** übergehen. Andererseits kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß die CC-Bindungsspaltung innerhalb einer mehrkernigen Spezies abläuft.

Umsetzung von 5,5-Dialkylcyclopentadienen **1** mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$

Die am Spirononadien-Komplex **9** beobachtete CC-Bindungsspaltung durch $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in siedendem Benzol läßt sich auch auf die nichtgespannten 5,5-Dialkylcyclopentadiene **1a–c** übertragen.



Dimethyl- und Diethylcyclopentadien **1a** und **b** bilden mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in THF bei Raumtemperatur die entsprechenden Dienkomplexe **20a** bzw. **b**. CC-Bindungsspaltung und Alkylwanderung vom Liganden zum Metall zu den Alkylkomplexen **21** tritt unter diesen Bedingungen nicht ein.

Wie schon beim Spiroonadien-Komplex **9** beobachtet, wandeln sich auch die Dienkomplexe **20** unter der Einwirkung von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in siedendem Benzol in die entsprechenden Alkylkomplexe **21** um. Bei äquimolarem Ansatz beobachtet man nach 1,5 h ca. 30% Umsatz. Somit ist eine Reaktivitätsverminderung gegenüber **9** festzustellen. **21a** bzw. **b** lassen sich zu rund 70% (bezogen auf Umsatz) neben etwa 30% der zweikernigen Bis(alkylcyclopentadienyl)-Komplexe **22a** bzw. **b** isolieren.

Die Konstitutionen von **21a, b** und **22a, b** wurden durch unabhängige Synthesen belegt. Hierzu setzte man die Dimeren des Methylcyclopentadiens bzw. Ethylcyclopentadiens zunächst mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ zu den zweikernigen Komplexen **22a**²⁸⁾ und **22b**²⁵⁾ um. Diese wurden dann durch reduktive Spaltung der Metall-Metall-Bindung mit Natriumamalgam in die entsprechenden Dicarbonyl(π -cyclopentadienyl)eisen-Anionen übergeführt und anschließend mit den entsprechenden Alkylhalogeniden zu den Alkylverbindungen **21** umgesetzt.

Die Bildung der zweikernigen Komplexe **22** muß aufgrund eines entsprechenden Kontrollversuchs als eine durch $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ bewirkte Folgereaktion aus den Alkylverbindungen **21** betrachtet werden. In diesem Falle kann nicht, wie bei der analogen überbrückten Alkylverbindung **10**, eine Stabilisierung zu einem „Fulvenkomplex“ eintreten, vielmehr wird die Alkylgruppe unter der Einwirkung von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ vollständig abgespalten.

Mit den vorliegenden Ergebnissen ist gezeigt, daß unter geeigneten Reaktionsbedingungen sowohl Methylgruppen als auch Ethylgruppen in vergleichbarer Weise aus den Dienkomplexen **20** abgespalten werden können. Zur weiteren Klärung des Reaktionsverlaufs boten sich Kreuzungsversuche an. Hierzu wurde ein äquimolares Gemisch der Tricarbonylkomplexe **20a** und **b** mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in siedendem Benzol umgesetzt. Im Reaktionsgemisch konnten die beiden Alkylkomplexe **21a** und **b** nachgewiesen werden (NMR). Die ebenfalls denkbaren intermolekularen Kreuzungsprodukte **21c** und **d** sind nach dem Massenspektrum (FI-Methode) ebenfalls in geringen Mengen (ca. 1 – 2% der statistisch zu erwartenden Menge) nachweisbar. Aufgrund eines Kontrollversuchs muß jedoch angenommen werden, daß diese Produkte unter den angewandten Reaktionsbedingungen durch metallinduzierten Alkylgruppenaustausch aus den Verbindungen **21a** und **b** und nicht bei der Alkylgruppenwanderung entstanden sind. Damit ist ein weitgehender, wenn nicht sogar streng intramolekularer Verlauf der hier beschriebenen CC-Bindungsspaltungsreaktionen nahegelegt.

Diesen Schluß bestätigt auch das Verhalten des 5-Ethyl-5-methyl-1,3-cyclopentadiens (**1c**) gegenüber Eisencarbonyl-Komplexen. Die Umsetzung von **1c** mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in THF bei Raumtemperatur führt zu einem Gemisch der beiden isomeren Dienkomplexe **20c** und **d**, in dem das Isomere mit der Methylgruppe in *endo*-Stellung (**20c**) ca. um das Zweifache überwiegt. Die strukturelle Zuordnung erfolgte NMR-spektroskopisch unter Zuhilfenahme entsprechender Befunde an ähnlichen Komplexen¹⁹⁾

Setzt man das so erhaltene Gemisch der beiden Tricarbonylkomplexe **20c** und **d**, das mit chromatographischen Methoden nicht aufgetrennt werden konnte, mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in

siedendem Benzol um, so erhält man ein Gemisch der beiden isomeren Alkylverbindungen **21c** und **d**. Dasjenige Isomere, das unter Wanderung der Methylgruppe entstanden ist, überwiegt. Die ebenfalls möglichen intermolekularen Kreuzungsprodukte **21a** und **b** konnten in diesem Falle auch massenspektroskopisch (FI-Methode) nicht nachgewiesen werden. Wie schon bei den oben beschriebenen Versuchen wurden auch die hier anfallenden Alkylverbindungen **21c** und **d** auf unabhängigem Wege synthetisiert und charakterisiert (s. o.).

Diese Befunde erhärten somit die schon oben gezogene Schlußfolgerung, daß die CC-Bindungsspaltungsreaktion und die Wanderung einer Alkylgruppe intramolekular verläuft. Darüber hinaus kann aus den letzteren Ergebnissen gefolgert werden, daß die *endo*-Alkylgruppe wandert, denn aus einem Gemisch der Dienverbindungen **20c** und **d**, in dem das Isomere mit der Methylgruppe in *endo*-Stellung überwiegt, wird wiederum bevorzugt der Methyleisenkomplex **21c** gegenüber geringeren Mengen des Ethyleisenkomplexes **21d** gebildet.

Eine unterschiedliche Wanderungstendenz der Methyl- und der Ethylgruppe kann aus den vorliegenden Untersuchungen nicht abgelesen werden. Die Befunde am gemischt substituierten Cyclopentadien **1c** zeigen jedoch, daß aus sterischen Gründen die Komplexierung des Diens von der der Methylgruppe zugewandten Seite bevorzugt ist.

Herrn Prof. Dr. K. Hafner danken wir für die großzügige Förderung dieser Arbeit, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bonn-Bad Godesberg, für eine Sachbeihilfe und der *BASF AG*, Ludwigshafen/Rhein, für die Überlassung der Metallcarbonyle.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter Reinststickstoff oder Argon durchgeführt. – Chromatographische Trennungen: Aluminiumoxid der Firma Macherey, Nagel Co., Düren (B = basisch, I–IV = Aktivitätsstufen). – Schmelzpunkte: Heitzschmikroskop der Firma Reichert, Wien, nicht korrigiert. – IR-Spektren: 125 Perkin-Elmer Infrarot-Gitterspektrophotometer. – UV-Spektren: DK 2 Beckman Spektralphotometer. – NMR-Spektren: A 60 A Varian NMR-Spektrometer und Varian XL 100 (TMS als innerer Standard bei $\delta = 0.0$ ppm). – MS: Varian 311 A Massenspektrometer (mit Datensystem SS 100), Direkteinlaß, EI = Elektronenimpact, 70 eV, FI = Feldionisation.

1. Umsetzung von **6b** mit $Fe_2(CO)_9$ in Benzol, Ether oder THF zu **9** und **10**

a) Eine Mischung von 5.0 g (41.6 mmol) **6b**³⁶ und 15.0 g (41.2 mmol) $Fe_2(CO)_9$ in 250 ml absol. Benzol wurde unter Stickstoff bei kräftigem Rühren 1.5 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen und Filtrieren vom nichtumgesetzten Eisencarbonyl wurde die dunkelrote Reaktionslösung eingeeengt, der ölige Rückstand mit wenig Ether aufgenommen und an Al_2O_3 (B IV) mit Hexan/Ether (4: 1) chromatographiert. Die erste gelbe Zone ergab nach Entfernen des Lösungsmittels 5.25 g eines gelben Öls, das nach dem NMR-Spektrum neben **6b** und seinem Dimeren den Tricarbonylisen-Komplex **9**²⁶ und den Alkyl-Komplex **10**³⁰ enthielt. Dieses Gemisch ließ sich durch weitere Chromatographie an Al_2O_3 (B IV) mit Hexan auftrennen. Aus der ersten, gelben Zone erhielt man 3.72 g (34%) **9**, aus der zweiten, gelben Zone 0.21 g (2%) **10**, die beide durch Destillation i. Hochvak. (Kugelrohrapparatur, Ofentemp. ca. 80–100°C) weiter gereinigt wurden.

Als drittes Reaktionsprodukt ließen sich bei der ersten Chromatographie aus einer weiteren roten Zone 0.79 g (8%, Schmp. 149°C, Zers.) **11**^{25,26} isolieren. Behandelt man dagegen das nach der Literaturmethode dargestellte **6b**³⁶ zuvor mehrere Stunden mit $NaNH_2$ in THF und destilliert **6b** ohne vorherige Hydrolyse ab, läßt sich die Bildung von **11** weitgehend zurückdrängen.

b) Eine Mischung von 2.4 g (20 mmol) **6b** und 10.0 g (27.5 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in 100 ml absol. Ether wurde unter Stickstoff 24 h bei Raumtemp. gerührt. Die rotbraune Reaktionsmischung wurde anschließend eingengt und der dunkelrote Rückstand wie oben aufgearbeitet. Man erhielt 2.5 g (48%) **9** und 70 mg (2%) **10**.

c) Die analoge Umsetzung von **6b** mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in absol. THF bei Raumtemp. (3 h) ergab bei gleicher Aufarbeitung 2.41 g (46%) **9** und 0.25 g (5%) **10**. Bei diesem Versuch trat bei der chromatographischen Aufarbeitung eine weitere vorlaufende gelbe Zone auf, die neben dem Ausgangskohlenwasserstoff ca. 0.3 g **13** enthält. Diese labile Verbindung ließ sich jedoch nicht frei vom Ausgangskohlenwasserstoff **6b** und von **9** isolieren [MS (EI, 70 eV): $m/e = 280$ (M^+ , ^{56}Fe), IR (Film): $\nu_{\text{CO}} = 2075, 2040, 1995, 1960 \text{ cm}^{-1}$].

2. *Darstellung von 9 mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und Trimethylaminoxid:* Zu einem Gemisch von 3.0 g (40 mmol) Trimethylaminoxid und 1.2 g (10 mmol) **6b** in 30 ml absol. Benzol wurde bei 0°C eine Lösung von 3.92 g (20 mmol) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in 20 ml absol. Benzol getropft. Anschließend erhitze man 1 h zum Sieden. Das Reaktionsgemisch wurde eingengt und der dunkelbraune Rückstand an Al_2O_3 (B IV) mit Hexan/Ether (10: 1) chromatographiert. Aus dem Eluat der ersten gelben Zonen ließen sich 1.86 g (72%) **9** und 0.14 g (6%) **10** gewinnen.

3. *Thermolyse von 9 in Gegenwart von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bei 130°C*

a) Eine Mischung von 710 mg (2.7 mmol) **9** und 1.0 ml (1.45 g, 7.4 mmol) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ wurde in einem Autoklaven 24 h auf 130°C erhitzt. Durch Aufarbeitung wie in Versuch 1 ließen sich 540 mg (87%) **11** und **14** isolieren. [M^+ (EI): $m/e = 464$ (rel. Int. 27%) neben 462 (27%)]. Daneben wurden ca. 45 mg (6%) **9**, ca. 5 mg (1%) **10** und ca. 5 mg (2%) dimeres **6b** gewonnen.

b) Beim analogen Versuch in Abwesenheit von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ führte die Umsetzung zu einem ähnlichen Reaktionsgemisch (88% **11** und **14**, 3% **9** und ca. 9% dimeres **6b**).

4. *Verhalten von 9 bei 100°C in Gegenwart von $\text{Fe}(\text{CO})_5$*

a) Eine Mischung von 60 mg (0.23 mmol) **9** und 0.2 ml (290 mg, 1.5 mmol) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ wurde unter Argon 5 h auf 100°C erhitzt. Nach Aufarbeitung wie in Versuch 1 ließen sich 55 mg (92%) **9** zurückgewinnen. Daneben isolierte man ca. 2 mg (4%) **10** und ca. 1 mg (2%) **11** und **14**.

b) Beim analogen Versuch ohne $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ließ sich keine Veränderung der Substanz beobachten. Das Ausgangsmaterial konnte quantitativ zurückgewonnen werden.

5. *Umsetzung von 9 mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in siedendem Benzol zu 10 und 16*

a) Eine Mischung von 2.3 g (8.8 mmol) **9** und 6.8 g (18 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in 250 ml absol. Benzol wurde unter Stickstoff 2 h bei Rückflußtemp. gerührt. Nach Einengen des Reaktionsgemischs chromatographierte man das verbliebene Rohprodukt an Al_2O_3 (B IV) mit Hexan/Ether (4: 1). Aus der ersten gelben Zone ließen sich 1.2 g (52%) **9** zurückgewinnen. Die zweite gelbe Zone ergab 0.92 g (45%) **10** und eine dritte orangefarbene Zone enthielt 0.04 g (1%) **16**⁴³, rote Kristalle vom Schmp. 59°C (aus Hexan bei -70°C) (Lit.⁴³) rotes Öl).

¹H-100-MHz-NMR (C_6D_6): $\delta = 4.26$ (m, 2H), 3.66 (m, 1H), 3.42 (m, 1H), 2.29 (dd, 3.5/11.0 Hz, 1H), 1.8 (m, 2H), 1.4 (m, 2H), 0.89 (t, 7.0 Hz, 3H). – IR (CCl_4): $\nu_{\text{CO}} = 2070, 1995, 1975, 1940 \text{ cm}^{-1}$. – UV (n-Hexan): λ_{max} (log ϵ) = 269 s (4.02), 320 s (3.81), 346 s (3.76), 489 nm (2.90). – MS (EI, 70 eV): $m/e = 400$ (M^+ , ^{56}Fe , 13%), 372, 344, 316, 288, 286, 260 (100%), 258, 232, 230, 228.

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{Fe}_2\text{O}_6$ (400.0) Ber. C 45.05 H 3.02

Gef. C 44.99 H 2.86 Molmasse 400 (M^+ , ^{56}Fe)

b) Bei einem analogen Versuch in siedendem Benzol ohne $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ließ sich das Ausgangsmaterial quantitativ zurückgewinnen.

c) Bei der entsprechenden Umsetzung von **9** mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in absol. THF bei Raumtemp. (3 h) wurde das Ausgangsmaterial zu 95% zurückgewonnen. Daneben ließ sich **10** zu 2% isolieren. Die Verbindungen **11** und **14** konnten nicht nachgewiesen werden.

6. *Umsetzung von 9 mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ /Trimethylaminoxid*: Eine Suspension von 0.70 g (9.2 mmol) Trimethylaminoxid und 1.2 g (4.6 mmol) **9** in 30 ml absol. Benzol wurde 2 h zum Sieden erhitzt und anschließend i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Nach Chromatographie wie oben wurden 0.94 g (78%) **9** zurückgewonnen. Daneben isolierte man 30 mg (3%) **10** und 50 mg (3%) **16**.

7. *Verhalten von 10 bei 100°C in Gegenwart und Abwesenheit von $\text{Fe}(\text{CO})_5$*

a) Ein Gemisch von 70 mg (0.3 mmol) **10** und 0.2 ml (290 mg, 1.5 mmol) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ wurde in einem geschlossenen Gefäß unter Argonatmosphäre 5 h auf 100°C erhitzt. Nach kurzer Zeit ließ sich eine Farbvertiefung der gelben Mischung nach tiefrot beobachten. Aufarbeitung wie oben ergab 55 mg (78%) **10** neben 10 mg (14%) eines Gemischs von **11** und **14**.

b) Ein analoger Ansatz ohne $\text{Fe}(\text{CO})_5$ führte zu starker Zersetzung. Nach entsprechender Aufarbeitung konnten 53% des Ausgangsmaterials neben 7% eines Gemischs von **11** und **14** gewonnen werden.

8. *Umwandlung von 10 in 16 mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in siedendem Benzol und in THF*

a) Ein Gemisch von 70 mg (0.3 mmol) **10** und 110 mg (0.3 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in 5 ml absol. Benzol wurde unter Stickstoff 1.5 h zum Sieden erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitungsmethode ließen sich 35 mg (50%) **10** zurückgewinnen. Daneben erhielt man 35 mg (29%) **16**.

b) Bei entsprechender Umsetzung von **10** mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in absol. THF bei Raumtemp. (3 h) wurde das Ausgangsmaterial zu 93% zurückgewonnen. Weitere Produkte ließen sich nicht nachweisen.

c) Bei Behandlung von **10** in siedendem Benzol (2 h) ohne $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ konnte das Ausgangsmaterial unverändert zurückgewonnen werden.

9. *Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Dienkomplexe 20*: Eine Mischung von 20 mmol Dien **1a** – c und 10 g (27.5 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in 100 ml absol. THF wurde bei Raumtemp. unter Stickstoff gerührt (3 h). Nach Filtrieren und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. chromatographierte man den dunklen öligen Rückstand an Al_2O_3 (B IV) mit Hexan/Ether (10: 1). Aus der ersten gelben Zone erhielt man durch Einengen und Destillation in einer Kugelrohrapparatur (Ofentemp. ca. 120°C/15 Torr) **20a** – d als gelbe Öle (spektroskopische Daten: Tab. 1).

a) *Tricarbonyl[1,2,3,4- η -(5,5-dimethyl-1,3-cyclopentadien)]eisen (20a)*: Gelbes Öl, Ausb. 41%.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{FeO}_3$ (234.0) Ber. C 51.32 H 4.30
Gef. C 51.62 H 4.21 Molmasse 234 (M^+ , ^{56}Fe)

b) *Tricarbonyl[1,2,3,4- η -(5,5-diethyl-1,3-cyclopentadien)]eisen (20b)*: Gelbes Öl, Ausb. 35%.

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{FeO}_3$ (262.1) Ber. C 54.99 H 5.38
Gef. C 55.14 H 5.29 Molmasse 262 (M^+ , ^{56}Fe)

c) *Tricarbonyl[1,2,3,4- η -(5-exo-ethyl-5-endo-methyl-1,3-cyclopentadien)]eisen (20c) und Tricarbonyl[1,2,3,4- η -(5-endo-ethyl-5-exo-methyl-1,3-cyclopentadien)]eisen (20d)*: Gelbes Öl, Ausb. 38%, Isomerenverhältnis 2.5: 1 (NMR).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{FeO}_3$ (248.1) Ber. C 53.26 H 4.88
Gef. C 53.43 H 4.74 Molmasse 248 (M^+ , ^{56}Fe)

10. *Umsetzung der Dienkomplexe 20a und b mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in siedendem Benzol*: Eine Mischung von jeweils 2 mmol der Dienkomplexe **20a**, **b** und 1.8 g (5.5 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in 50 ml absol. Benzol wurde unter Argon 1.5 h zum Sieden erhitzt. Die Reaktionslösung engte man ein und chroma-

tographierte den Rückstand zunächst an Al_2O_3 (B IV) mit Hexan/Ether (5:1). Die erste gelbe Zone enthielt ein Gemisch der jeweiligen Ausgangsverbindung **20** und des entsprechenden Alkylkomplexes **21**, das sich durch erneute Chromatographie an Al_2O_3 (B IV) mit Hexan/Ether (10:1) auftrennen ließ. Aus einer zweiten roten Zone der ersten Chromatographie ließen sich die zweikernigen dialkylsubstituierten Komplexe **22a** bzw. **b** gewinnen. Alle Produkte wurden durch Vergleich mit unabhängig dargestellten Proben identifiziert (vgl. Versuch 16).

a) Umsetzung von **20a**: 22% **21a** (bzw. 69%, bezogen auf Umsatz), 8% **22a** und 68% **20a**.

b) Umsetzung von **20b**: 18% **21b** (bzw. 64%, bezogen auf Umsatz), 7% **22b** und 72% **20b**.

Tab. 1. Spektroskopische Daten der Verbindungen **20** und **21**

	^1H -60-MHz-NMR (C_6D_6) δ	IR (Lösungs- mittel) ν_{CO} [cm^{-1}]	UV (n-Hexan) λ_{max} (log ϵ) [nm]	Massenspektrum (Hauptfragmente) m/e (rel. Int.)
20a	0.53 (s, 3H) 1.22 (s, 3H) 2.47 (mc, 2H) 4.83 (mc, 2H)	(Film) 2030 1955	282 (3.49)	234 (M^+ , ^{56}Fe , 3%), 206, 191, 178, 176, 163, 150, 148, 134 (100%)
20b	0.27–0.84 (m, 8H) 1.68 (m, 2H) 2.49 (mc, 2H) 4.75 (mc, 2H)	(Film) 2045 1965	283 (3.51)	262 (M^+ , ^{56}Fe , 2%), 234, 206, 178, 150 (100%)
20c/d	(im Gemisch ca. 2:1)			
20c :	0.3–0.9 (m, 5H) 1.16 (s, 3H) ca. 2.5 (t, 2H) ca. 4.5 (t, 2H)	(Film) 2040 1960		248 (M^+ , ^{56}Fe , 7%), 220, 192, 164, 162, 148 (100%)
20d :	0.52 (s, 3H) ca. 0.60 (t, 3H) 1.67 (q, 2H) ca. 2.5 (\approx t, 2H) ca. 4.5 (\approx t, 2H)			
21a	0.20 (s, 3H) 1.45 (s, 3H) 4.03 (mc, 4H)	(Film) 1995 1935	244 s (3.83) 276 s (3.44) 355 (2.89)	206 (M^+ , ^{56}Fe , 16%), 191, 178, 163, 150, 134 (100%)
21b	0.87 (t, 3H) 1.48 (m, 5H) 1.93 (q, 2H) 4.08 (s, 4H)	(CCl_4) 2000 1945	252 s (3.79) 281 s (3.59) 353 (2.89)	234 (M^+ , ^{56}Fe , 7%), 206, 178, 150, 149, 148 (100%)
21c	0.28 (s, 3H) 0.85 (t, 3H) 1.88 (q, 2H) 4.08 (s, 4H)	(Film) 2000 1935	243 s (3.83) 278 s (3.44) 355 (2.89)	220 (M^+ , ^{56}Fe , 14%), 205, 192, 177, 164, 148 (100%)
21d	1.47 (m, 8H) 4.0 (mc, 4H)	(Film) 1995 1935	254 s (3.75) 280 s (3.59) 352 (2.89)	220 (M^+ , ^{56}Fe , 9%), 192, 164, 162, 136, 134 (100%)

11. Verhalten von **21a** gegenüber $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$: Eine Lösung von 0.50 g (2.5 mmol) **21a** in 25 ml absol. Benzol wurde mit 1.35 g (3.7 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ 2 h unter Stickstoff zum Sieden erhitzt. Nach Einengen chromatographierte man den dunkelroten Rückstand an Al_2O_3 (B IV) mit Hexan/Ether (5:1) und erhielt neben ca. 50% Ausgangsmaterial 0.15 g (31%) Bis(methylcyclopentadienyl)di-eisen-Komplex **22a** (identifiziert durch Vergleich mit einer unabhängig dargestellten Probe).

12. *Umsetzung eines Gemischs der Tricarbonylisen-Komplexe 20a und b mit Fe₂(CO)₉*: Eine Mischung von 1.17 g (5 mmol) Methylkomplex **20a** und 1.31 g (5 mmol) Ethylkomplex **20b** wurde wie im voranstehenden Versuch umgesetzt und aufgearbeitet. Das ¹H-NMR-Spektrum des Gemischs der so erhaltenen (Cyclopentadienyl)alkyl-Komplexe ließ auf die Verbindungen **21a** und **b** im Verhältnis 1 : 1 schließen. Im Massenspektrum (FI-Methode) konnten nur geringe Mengen (ca. 3%) der intermolekularen Kreuzungsprodukte **21c** und **d** erkannt werden [M^+ : m/e = 220 (3%), neben den Molekülpeaks der Alkylkomplexe **21a** (m/e = 206) und **21b** (m/e = 234) (rel. Int. jeweils ca. 100%)].

13. *Verhalten eines Gemischs der Alkylkomplexe 21a und b gegenüber Fe₂(CO)₉ in siedendem Benzol*: Eine Mischung aus 0.21 g (1 mmol) **21a** und 0.24 g (1 mmol) **21b** wurde in 50 ml absol. Benzol zusammen mit 0.73 g (2 mmol) Fe₂(CO)₉ 1.5 h unter Stickstoff zum Sieden erhitzt. Anschließend filtrierte man das Reaktionsgemisch unter Stickstoff, engte ein und chromatographierte an Al₂O₃ (B IV) mit Hexan/Ether (10 : 1). Aus der ersten, gelben Zone wurde ein großer Teil (0.40 g) Ausgangsmaterials zurückgewonnen. Laut Massenspektrum (FI-Methode) enthielt dieses Gemisch der eingesetzten Verbindungen **21a** und **b** (M^+ : m/e = 206 bzw. 234) nunmehr auch geringe Mengen (ca. 5%) der Kreuzungsprodukte **21c** und **d** (m/e = 220).

14. *Umsetzung der isomeren Dienkomplexe 20c und d mit Fe₂(CO)₉*: Eine Mischung aus 1.72 g (6.9 mmol) der isomeren Dienkomplexe **20c** und **d** (im Verhältnis 2.5 : 1, vgl. Versuch 9c) und 2.51 g (6.9 mmol) Fe₂(CO)₉ in 25 ml absol. Benzol wurde unter Stickstoff 1.5 h zum Sieden erhitzt. Nach Filtrieren und Einengen des Reaktionsgemischs chromatographierte man den Rückstand an Al₂O₃ (B IV) mit Hexan/Ether (5 : 1). Aus der ersten gelben Zone ließen sich 1.5 g eines Gemischs der Dien-Komplexe **20c** und **d** sowie der Cyclopentadienyl-Komplexe **21c** und **d** gewinnen. Durch weitere Chromatographie an Al₂O₃ (B IV) mit Hexan/Ether (10 : 1) konnten diese Komplexe paarweise aufgetrennt werden, und man erhielt so 1.23 g (72%) des Ausgangsmaterials zurück (das Isomerenverhältnis ist nach dem NMR-Spektrum unverändert) sowie 0.27 g (18%) der isomeren Alkylkomplexe **21c** und **d** (im Verhältnis 1 : 4) (Identifizierung durch Vergleich mit unabhängig dargestellten Proben). Kreuzungsprodukte der Masse 206 (**21a**) bzw. 234 (**21b**) konnten im Massenspektrum (FI) dieser Probe nicht erkannt werden.

15. *Synthese der Bis(alkylcyclopentadienyl)tetracarbonyldisen-Komplexe 22a und b*: Eine Mischung aus 39.2 g (0.20 mol) Fe(CO)₅ und 75 mmol dimerem Methyl- bzw. Ethylcyclopentadien wurde in einem Autoklaven unter Stickstoffatmosphäre 72 h auf 170°C [a] bzw. 200°C, b] erhitzt. Anschließend nahm man das Reaktionsgemisch in Ether auf, kühlte auf -70°C ab und filtrierte das auskristallisierte Produkt ab. Man erhielt so **22a** und **b** als rote Kristalle.

a) **22a**²⁸⁾: 49%, Schmp. 96–98°C (aus Hexan).

b) **22b**²⁵⁾: 53%, Schmp. 69–70°C (aus Hexan).

16. *Darstellung der π -Alkylcyclopentadienyl- σ -alkyldicarbonylisen-Komplexe 21a–d aus 22a bzw. b*: Eine Lösung von 4.0 mmol **22a** bzw. **b** wurde unter Stickstoff mit 3.8 g (10 mmol Na) 6proz. Natriumamalgam 17 h gerührt. Anschließend versetzte man mit 12 mmol Alkyljodid, ließ weitere 24 h bei Raumtemp. rühren, filtrierte, engte ein und chromatographierte an Al₂O₃ (B IV) mit Hexan/Ether (10 : 1). Aus der ersten gelben Zone erhielt man nach Einengen und Destillieren in einer Kugelrohrapparatur (Ofentemp. 70°C/0.6 Torr) **21a–d** als gelbe Öle (spektroskopische Daten vgl. Tab. 1).

a) *Dicarbonylmethyl[(1,2,3,4,5- η -(methyl-2,4-cyclopentadien-1-yl)]isen (21a)*: Gelbes Öl, Ausb. 35%.

C₉H₁₀FeO₂ (206.0) Ber. C 52.47 H 4.89

Gef. C 52.69 H 4.81 Molmasse 206 (M^+ , ⁵⁶Fe)

b) Dicarbonylethyl[(1,2,3,4,5- η -(ethyl-2,4-cyclopentadien-1-yl)]eisen (**21b**): Gelbes Öl, Ausb. 48%.

$C_{11}H_{14}FeO_2$ (234.1) Ber. C 56.44 H 6.03
Gef. C 56.68 H 6.09 Molmasse 234 (M^+ , ^{56}Fe)

c) Dicarbonyl[(1,2,3,4,5- η -(ethyl-2,4-cyclopentadien-1-yl)]methyleisen (**21c**): Gelbes Öl, Ausb. 72%.

$C_{10}H_{12}FeO_2$ (220.1) Ber. C 54.58 H 5.50
21c: Gef. C 54.88 H 5.41 Molmasse 220 (M^+ , ^{56}Fe)
21d: Gef. C 54.76 H 5.42 Molmasse 220 (M^+ , ^{56}Fe)

d) Dicarbonylethyl[(1,2,3,4,5- η -(methyl-2,4-cyclopentadien-1-yl)]eisen (**21d**): Gelbes Öl, Ausb. 33%.

Literatur

- 1) T. S. Piper, F. A. Cotton und G. Wilkinson, J. Inorg. Nucl. Chem. **1**, 165 (1955).
- 2) B. F. Hallam, O. S. Mills und P. L. Pauson, J. Inorg. Nucl. Chem. **1**, 313 (1955).
- 3) ^{3a)} P. L. Timms, Chem. Commun. **1969**, 1033. – ^{3b)} P. L. Timms, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. **14**, 121 (1972). – ^{3c)} P. S. Skell, D. L. Williams-Smith und M. J. McGlinchey, J. Am. Chem. Soc. **95**, 3337 (1973).
- 4) H. W. Sternberg und I. Wender, Chem. Soc., Spec. Publ. **13**, 35 (1959).
- 5) P. L. Pauson, Proc. Chem. Soc., London **1960**, 297.
- 6) A. Davison, M. L. H. Green und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. **1961**, 3172.
- 7) R. B. King und A. Fronzaglia, Inorg. Chem. **5**, 1837 (1966).
- 8) R. K. Kochhar und R. Pettit, J. Organomet. Chem. **6**, 272 (1966).
- 9) ^{9a)} K. Jonas und G. Wilke, Angew. Chem. **81**, 534 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 519 (1969). – ^{9b)} M. Englert, P. W. Jolly und G. Wilke, Angew. Chem. **83**, 84 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 77 (1971).
- 10) S. A. Keppie und M. F. Lappert, J. Chem. Soc. A **1971**, 3216.
- 11) R. B. King und A. Fronzaglia, Inorg. Chem. **5**, 1837 (1966).
- 12) ^{12a)} A. P. Humphries und S. A. R. Knox, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1973**, 326. – ^{12b)} A. P. Humphries und S. A. R. Knox, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1975**, 1710.
- 13) T. H. Whitesides und J. Shelly, J. Organomet. Chem. **92**, 215 (1975).
- 14) E. M. VanDam, W. N. Brent, M. P. Silvon und P. S. Skell, J. Am. Chem. Soc. **97**, 465 (1975).
- 15) M. J. D'Aniello jr. und E. K. Barefield, J. Organomet. Chem. **76**, C 50 (1974).
- 16) J. W. Kang, K. Moseley und P. M. Maitlis, J. Am. Chem. Soc. **91**, 5970 (1969).
- 17) P. V. Balakrishnan und P. M. Maitlis, J. Chem. Soc. A **1971**, 1715.
- 18) G. E. Herberich und G. Greiss, J. Organomet. Chem. **27**, 113 (1971).
- 19) H. Müller und G. Herberich, Chem. Ber. **104**, 2772 (1971).
- 20) R. B. King und A. Efraty, J. Am. Chem. Soc. **93**, 4950 (1971); **94**, 3773 (1972).
- 21) R. B. King, W. M. Douglas und A. Efraty, J. Organomet. Chem. **69**, 131 (1974).
- 22) T. Hosokawa und P. M. Maitlis, J. Am. Chem. Soc. **94**, 3239 (1972).
- 23) T. Hosokawa, C. Calvo, H. B. Lee und P. M. Maitlis, J. Am. Chem. Soc. **95**, 4914 (1973).
- 24) T. Hosokawa und P. M. Maitlis, J. Am. Chem. Soc. **95**, 4924 (1973).
- 25) B. F. Hallam und P. L. Pauson, J. Chem. Soc. **1958**, 646.
- 26) G. F. Grant und P. L. Pauson, J. Organomet. Chem. **9**, 553 (1967).
- 27) C. H. DePuy, V. M. Kobal und D. H. Gibson, J. Organomet. Chem. **13**, 266 (1968).
- 28) R. M. Moriarty, K. M. Chen, M. R. Churchill und S. W. Y. Chang, J. Am. Chem. Soc. **96**, 3661 (1974).
- 29) F. W. S. Benfield und M. L. H. Green, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1974**, 1324.
- 30) P. Eilbracht, Chem. Ber. **109**, 1429 (1976).
- 31) P. Eilbracht, Chem. Ber. **109**, 3136 (1976).
- 32) P. Eilbracht, J. Organomet. Chem. **120**, C 37 (1976).
- 33) P. Eilbracht und P. Dahler, J. Organomet. Chem. **127**, C 48 (1977).
- 34) P. Eilbracht und P. Dahler, J. Organomet. Chem. **135**, C 23 (1977).
- 35) P. Eilbracht und U. Maysner, J. Organomet. Chem. **135**, C 26 (1977).
- 36) C. F. Wilcox jr. und R. R. Craig, J. Am. Chem. Soc. **83**, 3866 (1961).

- 37) ^{37a)} C. F. Wilcox jr. und M. Mesirov, J. Org. Chem. **25**, 1841 (1960). – ^{37b)} R. S. Rouse und W. E. Tyler, ebenda **26**, 3525 (1961).
- 38) P. Eilbracht, P. Dahler und W. Totzauer, Tetrahedron Lett. **1976**, 2225.
- 39) C. U. Pittman jr. und R. F. Felis, J. Organomet. Chem. **72**, 399 (1974), dort frühere Literatur.
- 40) G. Natile und G. Bor, J. Organomet. Chem. **35**, 185 (1972).
- 41) Y. Shvo und E. Hazum, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1975**, 829.
- 42) P. Eilbracht, unveröffentlicht.
- 43) Der „Fulvenkomplex“⁴⁴⁾ **16** wurde kürzlich auch bei der Umsetzung von Propenylfulven mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ erhalten⁴⁵⁾.
- 44) Die vereinfachende Bezeichnung „Fulvenkomplex“ spiegelt nicht die Bindungsverhältnisse in diesen Systemen wider, da es sich nicht um Olefin-Komplexe, sondern um delokalisierte σ, π -Alkyl-cyclopentadien-diy-Komplexe handelt [vgl. J. Meunier-Piret, P. Piret und M. VanMeersche, Acta Crystallogr. **19**, 85 (1965)].
- 45) J. D. Edwards, S. A. R. Knox und F. G. A. Stone, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1976**, 1813.