

Komplexbildung und Elektronentransferreaktionen von 8,8-Bis(dimethylamino)heptafulven¹⁾, Umsetzungen mit Nonacarbonyldiisen und Tetracyanodimethan²⁾

Jörg Daub *, Adelheid Hasenhündl und Knut M. Rapp

Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg,
Universitätsstr. 31, D-8400 Regensburg

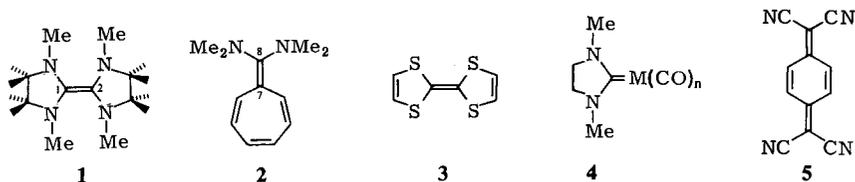
Eingegangen am 8. Dezember 1981

Die Synthese von 8,8-Bis(dimethylamino)heptafulven (**2**) ist beschrieben. Durch die Umsetzung von **2** mit Nonacarbonyldiisen (**8**) entsteht der Tricarbonyl(heptafulven)eisen(0)-Komplex **9**. Dieser fluktuiert in der NMR-Zeitskala. Eine Einelektronentransfer-Reaktion erfolgt zwischen **2** und Tetracyanodimethan (**5**) unter Bildung von $2^{+\cdot}$ und $5^{-\cdot}$. $2^{+\cdot}$ stabilisiert sich durch Dimerisierung. $5^{-\cdot}$ wird je nach Reaktionsbedingungen an **5** assoziiert oder reduziert zum Dianion 5^{2-} .

Formation of Complexes and Electron Transfer Reactions of 8,8-Bis(dimethylamino)heptafulvene¹⁾, Reactions with Nonacarbonyldiiron and Tetracyanoquinodimethane²⁾

The synthesis of 8,8-bis(dimethylamino)heptafulvene (**2**) is described. Reaction of nonacarbonyldiiron (**8**) with **2** leads to the tricarbonyl(heptafulvene)iron complex **9** which is fluxional on the NMR time scale. One electron transfer occurs during the reaction of **2** and tetracyanoquinodimethane (**5**) forming $2^{+\cdot}$ and $5^{-\cdot}$. $2^{+\cdot}$ dimerizes to bicycloheptatrienylmethyl cation. Depending on the reaction conditions $5^{-\cdot}$ forms a complex with **5** or is reduced to 5^{2-} .

In 8,8-Bis(dimethylamino)heptafulven (**2**) sind Strukturmerkmale von Tetraaminoethen **1** und Tetrathiafulvalen (TTF) (**3**) enthalten³⁾. Gemeinsam für **1**–**3** ist die Erhöhung der Elektronendichte in der zentralen C–C-Doppelbindung (C-7–C-8 in **2**) durch die Substituenten. Im Gegensatz zu **1** und **3** ist in **2** die Ladungsverteilung in der C-7–C-8-Bindung unsymmetrisch. **2** ist als „Fulven mit inverser Ringpolarisation“ zu klassifizieren⁴⁾.



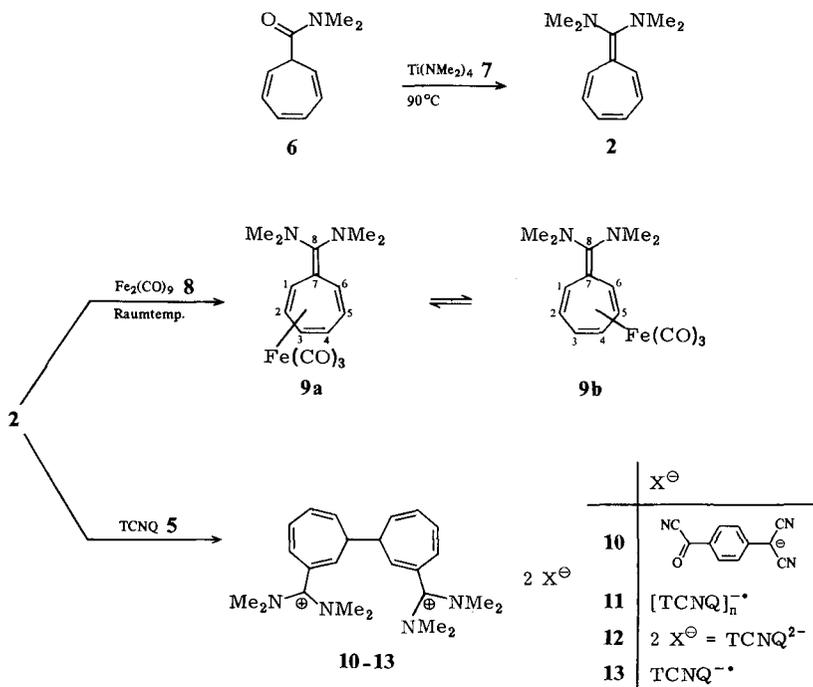
Ein Kennzeichen für die Chemie von **1** ist die Bildung von Übergangsmetallcarben-Komplexen **4** bei der Umsetzung mit Übergangsmetallcarbonylen durch Spaltung der zentralen C–C-Doppelbindung⁵⁾. Diese Reaktion ist im Hinblick auf die Olefindismutation und die Olefinmetathese von Interesse. **3** ist die Elektronendonator-Komponente

für die Herstellung organisch-eindimensionaler Leiter⁶. Bei der Umsetzung von **3** mit Tetracyanquinodimethan (TCNQ) (**5**) im Verhältnis 1:1 entstehen separate Stapel von **3** und **5**, deren Stabilität und hohe elektrische Leitfähigkeit mit einem partiellen Elektronentransfer in Verbindung gebracht werden muß. **2** ist ein starker Elektronendonator, Umsetzungen von **2** mit Oxidationsmitteln ergeben Bicycloheptatrienylmethyl-Kationen⁷.

Wie verhält sich das Heptafulven **2** im Vergleich zu **1** und **3** bei Umsetzungen mit Nonacarbonyl Eisen (**8**) und Tetracyanquinodimethan (**5**)?

Chemie

8,8-Bis(dimethylamino)heptafulven (**2**), ein violettbrauner Feststoff, wurde aus Cycloheptatrien-7-carbonsäure-dimethylamid (**6**) und Tetrakis(dimethylamino)titan (**7**) dargestellt⁸. **2** ist hydrolyseempfindlich und reagiert rasch mit Sauerstoff⁷. Die Umsetzung von **2** mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (**8**) ergibt den Tricarbonyl Eisen(0)-Komplex **9** als grünroten Feststoff. Aus **2** und TCNQ (**5**) entstehen je nach eingesetzten Molverhältnissen verschiedene Substanzen. Das bei der Umsetzung im Molverhältnis **2**:**5** = 1:1 erhaltene Produkt ist grün und äußerst sauerstoffempfindlich. Mit Sauerstoff entsteht daraus ein rotbrauner Feststoff mit der Zusammensetzung **10**. Bei der Umsetzung von **2** und **5** im Verhältnis 1:2 entsteht **11** als schwarzer Feststoff. Erst durch längeres Durchleiten von O_2 durch die Lösung von **11** wird daraus ebenfalls **10** gebildet.



Spektroskopie und Strukturcharakterisierung

Charakteristische spektroskopische Daten von **2** und **9** sind in Tab. 1 gegenübergestellt. Abb. 1 zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **9** in Abhängigkeit von der Temperatur. Tab. 2 enthält die chemischen Verschiebungen von C-7 und C-8 von **2**, **9** und den Verbindungen **14**⁹⁾, **15**¹⁰⁾ und **16**¹¹⁾. Da die Mittelwerte für C-7 und C-8 in den Verbindungen **2**, **9** und **14–16** gleich sind, muß dem Tricarbonyleisenkomplex **9** ebenfalls die Heptafulven-Struktur zugeordnet werden.

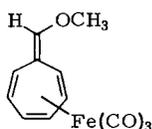
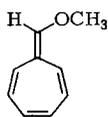
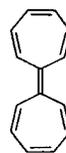
Tab. 1. Spektroskopische Daten von **2** und **9**

	2	9
IR ^{a)}	in KBr: 1640, 1600	in <i>n</i> -Hexan: 2027, 1965, 1952 in KBr: 1992, 1940, 1931, 1905, 1575, 1512
UV/VIS ^{b)}	231 (3.7), 335 (3.4), 430 (2.45), 580 (≈ 1.0)	272 (4.1), 336 (4.15), 442 (4.07)
$^1\text{H-NMR}$ ^{c)}	2.55 (s, NCH_3) 4.55, 4.78, 5.00 (m, CH)	2.80 (s, 12H, NCH_3) 4.23 (br. s, 2H), 4.87 (br. s, 4H)
$^{13}\text{C-NMR}$ ^{d)}	40.0 (q, NCH_3) 105.7 (t, $J = 11$ Hz, C-7) 120.8 (d, $J = 156$ Hz, C-2, C-5) 130.8 (d, $J = 153$ Hz, C-3, C-4) 139.3 (d, $J = 152$ Hz, C-1, C-6) 157.5 (s, C-8)	41.1 (q, NCH_3) 93.3 (s, C-7) 74.5, 95.8, 100.1 (jeweils m, C-1 bis C-6) 161.0 (s, C-8) 215.5 (s, CO)

a) $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$, Carbonylbereich. – b) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (log ϵ), **2** in Diethylether, **9** in Cyclohexan. – c) 30°C , in CD_2Cl_2 , δ/ppm . – d) 33°C , **2** in CDCl_3 , **3** in C_6D_6 , δ/ppm .

Tab. 2. $^{13}\text{C-NMR}$ - δ -Werte (ppm) von C-7 und C-8 der Verbindungen **2**, **9** und **14–16**

δ	9	2	14	15	16
C-7	93.3	105.7	118.0	122.2	129.5
C-8	161.0	157.5	148.2	143.8	129.5
$\frac{\sum \delta_n}{n}$	127.15	128.60	133.10	133.0	129.5

**14****15****16**

Die Reaktion von **2** mit **5** läßt sich analytisch gut durch die Elektronenspektroskopie verfolgen: Der bei der Umsetzung von **2:5 = 1:1** entstehende grüne Feststoff weist, wenn die spektroskopischen Untersuchungen unter strengem Sauerstoffausschluß durchgeführt werden, eine Bande bei $\lambda_{\text{max}} = 328$ nm mit hoher Intensität auf. Dies entspricht der primären Bildung von **12**¹²⁾. Durch Oxidation mit Sauerstoff geht die Bande bei 328 nm zurück, eine Bande bei $\lambda_{\text{max}} = 482$ nm wird gebildet. Diese Absorption entspricht dem α, α -Dicyan-*p*-toluoylcyanid-Strukturteil und damit der Bildung von **10**¹³⁾.

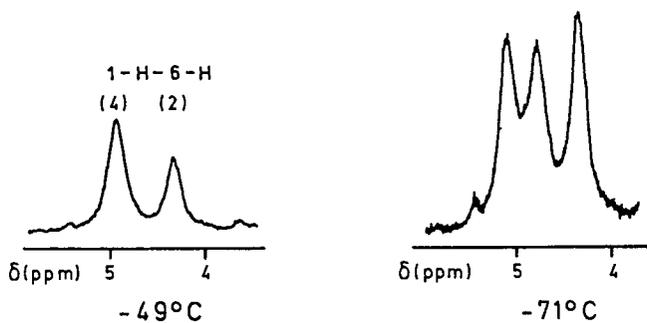


Abb. 1. ^1H -NMR-Spektrum (in CD_2Cl_2) von **9**, Aufnahmetemp. -49 und -71°C

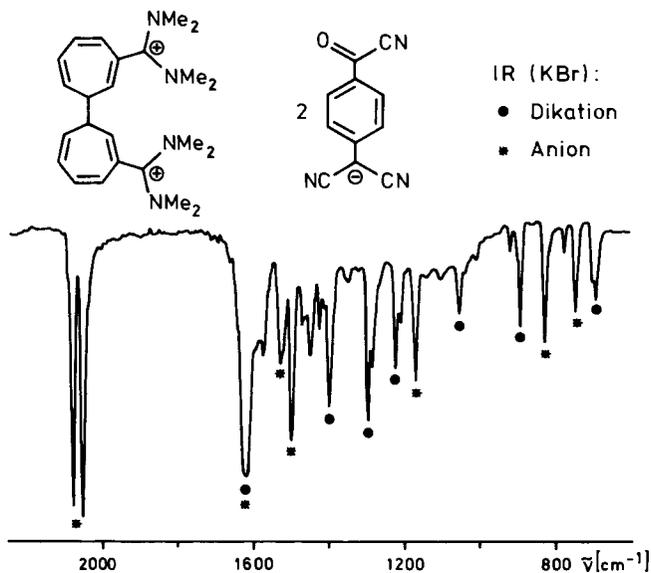
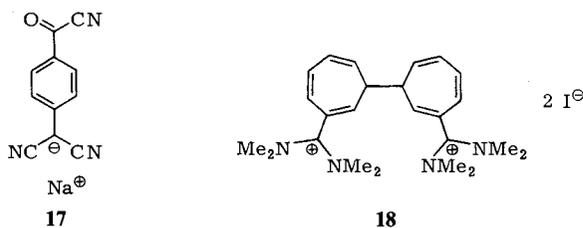


Abb. 2. IR-Spektrum von **10**. Zuordnungen für intensive Banden sind gekennzeichnet



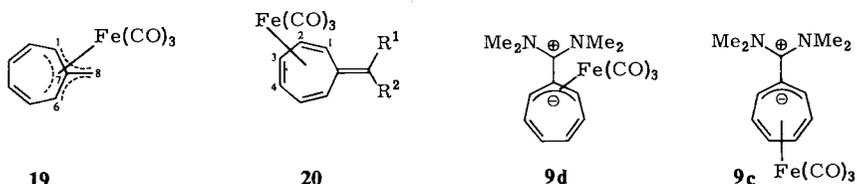
10 wurde isoliert und die Struktur spektroskopisch charakterisiert. Abb. 2 zeigt das IR-Spektrum, das die Strukturmerkmale von Natrium- α,α -dicyan-*p*-toluoylcyanid **17**^{13a)} und Bicycloheptatrienylmethylum-iodid **18**⁷⁾ enthält. Daneben können elektronen-

spektroskopisch stets die charakteristischen Absorptionen von $\text{TCNQ}^{\cdot -}$ ($\lambda_{\text{max}} = 840, 743, 420$) und damit das Vorliegen von **13** nachgewiesen werden¹⁴. Dies wird auch durch die ESR-Spektroskopie bestätigt.

Für den anionischen Strukturteil von **11** ist das Elektronenspektrum mit den intensiven Absorptionen $\lambda_{\text{max}} = 842$ und 393 nm typisch. Diese Bandenlagen entsprechen dem TCNQ (**5**) ($\lambda_{\text{max}} = 395$ nm) und $\text{TCNQ}^{\cdot -}$ (**5 $^{\cdot -}$**) ($\lambda_{\text{max}} = 842$ und 420 nm). Das Verhältnis der Extinktions-Koeffizienten für diese Banden ist in **11**: $A(\lambda = 393 \text{ nm}) : A(\lambda = 842 \text{ nm}) = 1.45$. Dieser Wert weist auf ein Assoziat zwischen **5** und **5 $^{\cdot -}$** hin. Für $[\text{TCNQ}]_2^{\cdot -}$ muß das Verhältnis $A(\lambda = 393 \text{ nm}) : A(\lambda = 842 \text{ nm}) \approx 2.2$ sein, in **11** ist somit der Anteil von TCNQ kleiner als eins¹⁵. Außerdem ist das ESR-Spektrum mit $g \approx 2.0$ ein Zeichen für das Vorliegen von $\text{TCNQ}^{\cdot -}$. **11** ist ebenfalls sauerstoffempfindlich und kann unter Durchleiten von Sauerstoff in **10** übergeführt werden.

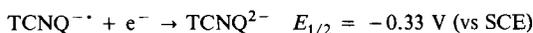
Diskussion

Die Umsetzung von **2** mit **8** bei Raumtemperatur führt, im Gegensatz zu **1**, nicht zur Spaltung der C-7 – C-8-Bindung unter Bildung von Carben-Komplexen. Dies kann mit der Spezifität der Komplexbildung von **2** an $\text{Fe}(\text{CO})_3$ in Beziehung gesetzt werden: Verschiedene Carbonylisen-Komplexe der Heptafulvene sind beschrieben, wobei die mit **9** vergleichbaren einkernigen Komplexe entweder die 1,6,7,8-Tetrahydroheptafulven-Struktur **19** oder 1,2,3,4-Tetrahydroheptafulven-Struktur **20** aufweisen¹⁶. Im Falle unterschiedlicher Substituenten an C-8 können stereoisomere $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplexe der Struktur **20** nachgewiesen werden. In **9** liegt, wie insbesondere die NMR-Daten zeigen, eine Struktur mit Komplexierung am Siebenring vor. Bemerkenswert für die Struktur von **9** ist die hohe Symmetrie, die aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum folgt. **9** muß in der NMR-Zeitskala fluktuierend sein, wobei die Fluktuation **9a** \rightleftharpoons **9b** sehr wahrscheinlich ist. Allerdings kann eine Beteiligung des Dien-Komplexes **9c** und des Allylanion-Komplexes **9d** ebenfalls möglich sein¹⁷. Die Elektronendichte des Heptafulvens wird durch die Komplexbildung mit $\text{Fe}(\text{CO})_3$ vermindert¹⁸.

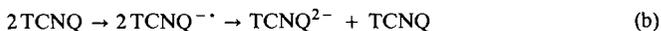


Bei der Umsetzung von Heptafulvalen (**16**) mit TCNQ (**5**) konnte durch Elektronenspektroskopie nur ein Elektronentransfer von ungefähr 3% von **16** auf **5** nachgewiesen werden¹⁹. Anders das Verhalten von **2**: Im Schema 1 sind die Reaktionsabläufe zusammengestellt, die zur Bildung der spektroskopisch identifizierten Verbindungen **10** – **13** führen.

Durch cyclische Voltammetrie wurde für die Oxidation von **2** ein Halbpeakpotential von -0.42 V vs SCE in Acetonitril gemessen⁷. Für die Reduktionsreaktion von TCNQ (**5**) ergeben sich²⁰:



Eine Redoxreaktion zwischen **2** und **5** ist somit thermodynamisch erlaubt. Somit stehen für die Bildung von TCNQ^{2-} zwei Wege offen:

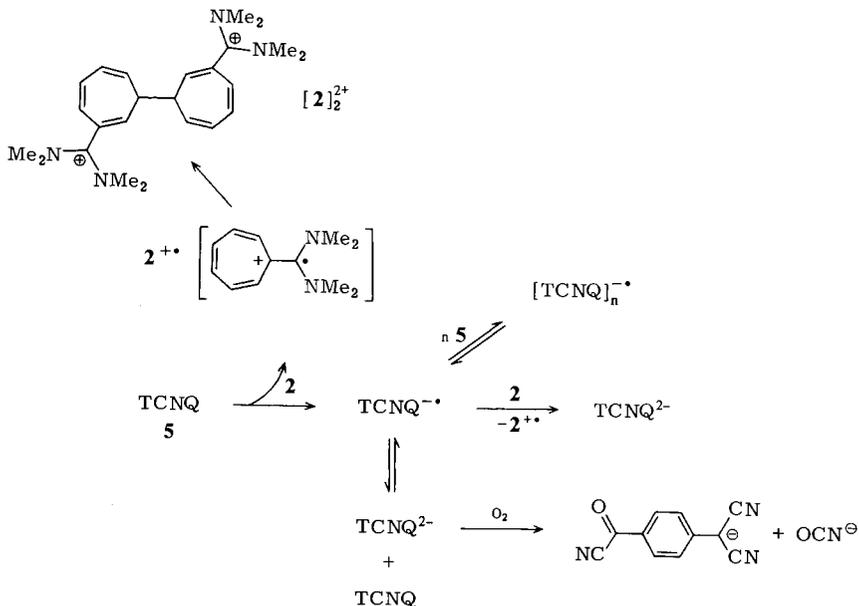


Aufgrund der Redox-Potentiale muß im vorliegenden Fall Reaktionsweg (a) bevorzugt sein.

TCNQ^{2-} -Salze sind im allgemeinen stark sauerstoffempfindlich. Eine Stabilisierung als Cobalt(III)-Chelat-Salz ist beschrieben^{12a)}. Offensichtlich erhöhen Dikationen ebenfalls die Stabilität von TCNQ^{2-} . Die Abfangreaktion mit O_2 ergibt irreversibel α, α -Dicyan-*p*-toluoylcyanoimid und Isocyanat.

Im Falle der Umsetzung von **2** mit **5** im Verhältnis 1:2 wird $\text{TCNQ}^{\cdot-}$ (**5⁻**) durch Komplexierung mit **TCNQ** stabilisiert. Allerdings kann durch die Oxidation mit Sauerstoff wiederum die Bildung von α, α -Dicyan-*p*-toluoylcyanoimid und damit **10** nachgewiesen werden. Dies muß auf die Disproportionierung von $\text{TCNQ}^{\cdot-}$ entsprechend (b) zurückgeführt werden.

Schema 1. Redoxreaktionen zwischen **2** und **5**. Stöchiometrie ist nicht berücksichtigt



Diese Untersuchungen wurden durch die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* und den *Fonds der Chemischen Industrie* gefördert. Der *Deutschen Shell AG* danken wir für eine Chemikalien-spende. Die ESR-Messungen wurden von Prof. *J. Hüttermann* und *G. Schmidt* im Institut für Biophysik und physikalische Biochemie durchgeführt.

Experimenteller Teil

Schmp.: unkorrigiert. – IR-Spektren: Perkin Elmer 325 und Beckman Modell Acculab. – UV-Spektren: Beckman Acta M VI. – ESR: Bruker ER 420. – MS: Varian CH 5 und MAT 311 A.

Acetonitril wurde über CaH_2 getrocknet. – Säulenchromatographie: Kieselgel der Fa. Macherey, Nagel & Co., Düren (Korngröße 0.05 – 0.20 mm).

8,8-Bis(dimethylamino)heptafulven (2): Zu 3.1 g (19 mmol) Cycloheptatrien-7-carbonsäure-dimethylamid (**6**)^{8a}) werden unter Stickstoff langsam 3 ml (12.6 mmol) Tetrakis(dimethylamino)-titan (**7**) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird unter Rühren 4.5 h auf 90 °C gehalten. Nach dem Abkühlen werden 200 ml wasserfreier, tiefsiedender Petrolether zugegeben, 10 min wird gerührt und anschließend vom ausgefallenen Titandioxid abfiltriert. Nach Abdestillieren des Petrolethers wird der Rückstand im Kugelrohrföfen bei 150 °C Ofentemp. und 0.1 Torr destilliert. Ausb. 2.0 g (55%), Siedebereich 130 – 140 °C/0.01 Torr, violettbraune Kristalle mit Schmelzbereich 40 – 50 °C. **2** ist äußerst instabil gegen Sauerstoff und Feuchtigkeit. – MS (hochauflösend): $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2$ Ber. 190.14699, Gef. 190.14746. – IR (KBr): 3040 (CH), 2880 (CH), 2800 (CH), 1640 (C=C), 1600, 1045, 930, 720 cm^{-1} . – MS (70 eV): $m/e = 190$ (37%, M^+), 146 (7, $\text{M} - \text{NMe}_2$), 132 (13), 116 (15), 105 (13), 101 (11), 91 (100, C_7H_7^+). – Weitere spektroskopische Daten Tab. 1 und 2.

[8,8-Bis(dimethylamino)heptafulven]tricarbonyleisen(0) (9): 3.2 g (17 mmol) **2** und 4.3 g (12 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (**8**) werden in 30 ml THF gelöst und 20 h bei Raumtemp. unter Sauerstoff gerührt. Das Reaktionsgemisch wird filtriert und das Lösungsmittel bei 40 °C im Rotationsverdampfer entfernt. Zurück bleibt dunkelrotes Öl, das sich nach einiger Zeit bei 0 °C in einen Kristallbrei umwandelt. Durch SC (70 g Kieselgel) mit Aceton als Laufmittel werden 2.2 g (39%) grünrote Kristalle mit Schmp. 84 – 86 °C abgetrennt. – MS (hochauflösend): $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{FeN}_2\text{O}_3$ Ber. 330.0667, Gef. 330.0665. – MS (70 eV): $m/e = 330$ (28%, M^+), 302 (85, $\text{M} - \text{CO}$), 274 (100, $\text{M} - 2\text{CO}$), 246 (96, $\text{M} - 3\text{CO}$).

Umsetzung von 2 mit TCNQ (5) im Verhältnis 1:1: Unter Stickstoff werden 0.50 g (2.6 mmol) **2** und 0.55 g (2.7 mmol) **5** in 300 ml wasserfreiem Acetonitril 12 h gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel abgezogen; zurückbleiben 1.05 g grüne Plättchen. – UV (sauerstofffreies Acetonitril): λ_{max} (log ϵ) = 840 (0.4), 740 (0.18), 482 (0.26), 422 (0.30), 328 nm (1.6). In Gegenwart von Sauerstoff verschwindet die Bande bei $\lambda = 328$ nm; die Intensität der Bande $\lambda = 482$ nimmt zu. Die Signale $\lambda_{\text{max}} = 840, 740, 422$ nm entsprechen **13**¹⁴), die Bande $\lambda_{\text{max}} = 482$ nm gehört zu **10**¹³), und der Verbindung **12** ist die Bande $\lambda_{\text{max}} = 328$ zuzuordnen¹²). TCNQ^{-•} wird außerdem durch das ESR-Spektrum belegt. Der grüne Feststoff ergibt im ESR-Spektrum einen g -Wert = 2.0071. Das IR-Rohspektrum weist die typischen Absorptionen für den Bis(cycloheptatrienyl)methylkation-Strukturteil (*) auf. IR (KBr): 2179, 2169, 2150, 2125, 2120 (CN), 1630* (C = $\overset{+}{\text{N}}\text{C}$), 1600, 1570, 1525, 1502, 1400*, 1315, 1170*, 1185, 1050*, 890*, 820, 805 cm^{-1} .

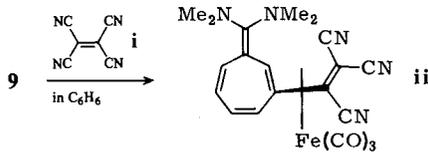
Isolierung von 10: Zu einer Lösung von 2.05 g (10.0 mmol) frisch umkristallisiertem **5** in 250 ml wasserfreiem Acetonitril werden unter Stickstoff 1.90 g (10 mmol) **2** in 40 ml wasserfreiem Acetonitril getropft. Die zunächst rotbraune Lösung wird unter Stickstoff 1 h bei 75 °C und 12 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und mit Luft begast. Es verbleibt ein grüner Rückstand von 4.3 g. Das IR-Spektrum weist die Banden von **10** auf. Zur Reinigung wird ein Teil des Feststoffs in Acetonitril gelöst und über Kieselgel filtriert. Der auf dem Filter verbleibende rotbraune Feststoff **10** hat folgende spektroskopische Daten: IR (KBr) (Abb. 2): 2160 (CN), 2100 (CN), 1620 (C = $\overset{+}{\text{N}}\text{C}$), 1500, 1400, 1300, 1225, 1170, 890, 830, 745, 690 cm^{-1} . – UV (Acetonitril): λ_{max} (log ϵ) = 480 nm (4.1).

Umsetzung von **2** mit TCNQ (**5**) im Molverhältnis 2 : 5 \approx 1 : 2: 0.50 g (2.6 mmol) **2** werden bei 75 °C zu einer gesättigten Lösung von 1.03 g (5.0 mmol) **5** in Acetonitril gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 30 min bei 75 °C und 24 h bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wird abgezogen, zurück bleiben 1.5 g eines blauschwarzen Feststoffs. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Verbindung **11** überein. – IR (KBr): 2180 (CN), 2150 (CN), 1625 (C=N \leftarrow), 1565, 1502, 1400 cm $^{-1}$. – UV (Acetonitril): λ_{\max} (log ϵ) = 842 (4.5), 825 (sh), 760 (4.1), 742 (4.2), 725 (sh), 678 (3.8), 662 (3.7), 393 (4.6), 262 (3.8), 222 nm (4.2); ϵ (393): ϵ (842) = 1.45. – ESR-Spektrum (fest): Singulett mit $g \approx 2.0$.

Umsetzung von **11** mit Sauerstoff: 3 mg **11** in 10 ml wasserfreiem Acetonitril werden 90 min mit Sauerstoff begast. Das Verhältnis der Extinktionen $E(395 \text{ nm}) : E(745 \text{ nm})$ erhöht sich auf 11.25. Zusätzlich entsteht eine weitere Bande mit $\lambda_{\max} = 482 \text{ nm}$, charakteristisch für **10**¹².

- 1) 8. Mitteilung in der Reihe „Fulvene mit inverser Ringpolarisation“. 7. Mitteil.: T. Knöchel, W. Pickl und J. Daub, J. Chem. Soc., Chem. Commun., im Druck.
- 2) Über diese Untersuchungen wurde auf der Arbeitstagung der Stiftung Volkswagenwerk, 20. und 21. 3. 1979, Freiburg/Breisgau berichtet.
- 3) 3a) N. Wiberg, Angew. Chem. **80**, 809 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 766 (1968). – 3b) R. W. Hoffmann, Angew. Chem. **80**, 823 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 754 (1968). – 3c) D. M. Lemal in The Chemistry of the Amino Group (S. Patai), S. 701, Interscience Publishers, London 1968. – 3d) M. Narita und C. U. Pittman jr., Synthesis **1976**, 489.
- 4) 4a) M. Baier, J. Daub, A. Hasenhündl, A. Merz und K. M. Rapp, Angew. Chem. **93**, 196 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 198 (1981). – 4b) K. M. Rapp und J. Daub, Tetrahedron Lett. **1976**, 2011.
- 5) M. F. Lappert, J. Organomet. Chem. **100**, 139 (1975).
- 6) 6a) A. J. Heeger in Highly Conducting One-Dimensional Solids (Hrsg. J. T. Devreese, R. P. Evrard und V. E. van Doren, S. 69, Plenum Press, New York 1979. – 6b) J. H. Perlstein, Angew. Chem. **89**, 534 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 519 (1977).
- 7) W. Bauer, J. Daub, A. Hasenhündl, K. M. Rapp und P. Schmidt, Tetrahedron Lett. **22**, 2977 (1981).
- 8) 8a) W. Betz, J. Daub und K. M. Rapp, Liebigs Ann. Chem. **1974**, 2089. – 8b) H. Weingarten und W. A. White, J. Org. Chem. **31**, 2874 (1966).
- 9) Z. Goldschmidt und Y. Bakal, J. Organomet. Chem. **179**, 197 (1979).
- 10) A. Hasenhündl, K. M. Rapp und J. Daub, Chem. Lett. **1979**, 597.
- 11) K. Kato, Y. Kitahara, N. Morita und T. Asao, Chem. Lett. **1977**, 873.
- 12) 12a) S. G. Clarkson, B. C. Lane und F. Basolo, Inorg. Chem. **11**, 662 (1972). – 12b) M. R. Szychanski und R. P. van Duyne, J. Am. Chem. Soc. **98**, 250 (1976).
- 13) 13a) W. R. Hertler, H. D. Hartzler, D. S. Acker und R. E. Benson, J. Am. Chem. Soc. **84**, 3387 (1962). – 13b) A. Lombardo und T. R. Fico, J. Org. Chem. **44**, 209 (1979).
- 14) 14a) D. S. Acker, R. J. Harder, W. R. Hertler, W. Mahler, L. R. Melby, R. E. Benson und W. E. Mochel, J. Am. Chem. Soc. **82**, 6408 (1960). – 14b) R. H. Boyd und W. D. Phillips, J. Chem. Phys. **43**, 2927 (1965).
- 15) 15a) A. Rembaum, V. Hadek und S. P. S. Yen, J. Am. Chem. Soc. **93**, 2532 (1971). – 15b) M. Murakami und S. Yoshimura, Bull. Chem. Soc. Jpn. **48**, 157 (1975).
- 16) 16a) D. J. Ehntholt, G. F. Emerson, R. C. Kerber, J. Am. Chem. Soc. **91**, 7547 (1969). – 16b) M. R. Churchill und J. P. Fennessey, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1970**, 1056. – 16c) D. J. Ehntholt und R. C. Kerber, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1970**, 1457. – 16d) R. C. Kerber und D. J. Ehntholt, Synthesis **1970**, 449. – 16e) G. T. Rodeheaver, G. C. Farrant und D. F. Hunt, J. Organomet. Chem. **30**, C 22 (1971). – 16f) J. A. S. Howell, B. F. G. Johnson, P. L. Josty und J. Lewis, J. Organomet. Chem. **39**, 329 (1972). – 16g) B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. McArdle und G. L. P. Randall, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1972**, 2076. – 16h) M. R. Churchill und B. G. DeBoer, Inorg. Chem. **12**, 525 (1973). – 16i) R. C. Kerber und D. J. Ehntholt, J. Am. Chem. Soc. **95**, 2927 (1973). – 16j) A. Eisenstadt, J. M. Guss und R. Mason, J. Organomet. Chem. **80**, 245 (1974). – 16k) Z. Goldschmidt und S. Antebi, Tetra-

- dron Lett. **1978**, 1225. – ¹⁶ⁱ⁾ Z. Goldschmidt und Y. Bakal, J. Organomet. Chem. **168**, 215 (1979). – ^{16m)} Z. Goldschmidt und Y. Bakal, J. Organomet. Chem. **179**, 197 (1979).
- ¹⁷⁾ Vgl. ^{17a)} P. Hofmann, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 251 (1978). – ^{17b)} E. Sepp, A. Pürzer, G. Thiele und H. Behrens, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 261 (1978).
- ¹⁸⁾ Eine Konsequenz auf die chemische Eigenschaft zeigt sich bei der Umsetzung mit Tetracyanethylen (TCNE): Während **2** und TCNE (**i**) eine Elektronentransferreaktion geben unter Bildung von TCNE^{-•}, ergibt die Reaktion von **9** mit TCNE ein Substitutionsprodukt, für das aufgrund spektroskopischer Daten der Strukturvorschlag **ii** [Schmp. über 250 °C, IR (KBr): 2175 (CN), 2142 (CN), 2030 (CO), 1968 (breite Bande, CO), 1595, 1578, 1400, 605 cm⁻¹. UV (CH₂Cl₂): λ_{max} = 582, 406, 306 nm. – MS (Felddesorption): m/e = 431] gemacht wird.



- ¹⁹⁾ Y. Akimoto, H. Yamaguchi und H. Mametsuka, Spectrochim. Acta, Part A **33**, 733 (1977).
- ²⁰⁾ ^{20a)} L. R. Melby, R. J. Harder, W. R. Hertler, W. Mahler, R. E. Benson und W. E. Mochel, J. Am. Chem. Soc. **84**, 3374 (1962). – ^{20b)} M. E. Peover, Trans. Faraday Soc. **60**, 417 (1964). – ^{20c)} Lit. ^{12b)}.

[428/81]