

Organische Synthesen mit Übergangsmetallkomplexen, 19¹⁾**β-Methylen-cyclopentenone durch templatgesteuerte [2 + 2 + 1]-Cycloaddition von Alkinen an Allene und Kohlenmonoxid mit Eisencarbonyl**

Rudolf Aumann* und Hermann-Josef Weidenhaupt

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

Eingegangen am 8. August 1986

Alkine, Allene und Kohlenmonoxid lassen sich im Eintopf-Verfahren durch templatgesteuerte [2 + 2 + 1]-Cycloadditionen zu β-Methylen-cyclopentenonen **3** und **4** verknüpfen. Die Reaktionen verlaufen über Carbonylisen-Komplexe als Zwischenstufen. Die Regio- und Stereoselektivität der Synthese wurde anhand von Modellreaktionen studiert. Das im Massenspektrum beobachtete Zerfallsmuster der Verbindungen entspricht ihrer Retro-Synthese.

Organic Syntheses via Transition Metal Complexes, 19¹⁾. – β-Methylen-cyclopentenones via Iron Carbonyl-Induced [2 + 2 + 1] Cycloaddition of Alkynes to Allenes and Carbon Monoxide

From alkynes, allenes, and carbon monoxide β-methylen-cyclopentenones **3** and **4** are obtained in a one-pot procedure. The reaction involves a template-induced [2 + 2 + 1] cycloaddition via carbonyl iron complexes as intermediates. The regio- and stereoselectivity of this synthesis has been studied by means of model reactions. The fragmentation pattern observed in the mass spectrum of these compounds corresponds to the retro-synthesis.

Durch Drei-Komponenten-Kondensation von Allenen (**2**), Alkinen (**1**) und Kohlenmonoxid mittels Eisencarbonyl in aprotischen Lösungsmitteln lassen sich mit 15–56% Ausbeute (nicht optimiert) die β-Methylen-cyclopentenone **3** und **4** (bzw. **3'** und **4'**) herstellen. Die Umsetzung kann thermisch mit Fe₂(CO)₉ (Verfahren 1) oder – mit meist höheren Gesamtausbeuten – photochemisch mit Fe(CO)₅ (Verfahren 2) durchgeführt werden. Die Reaktion verläuft sehr regio- und stereoselektiv.

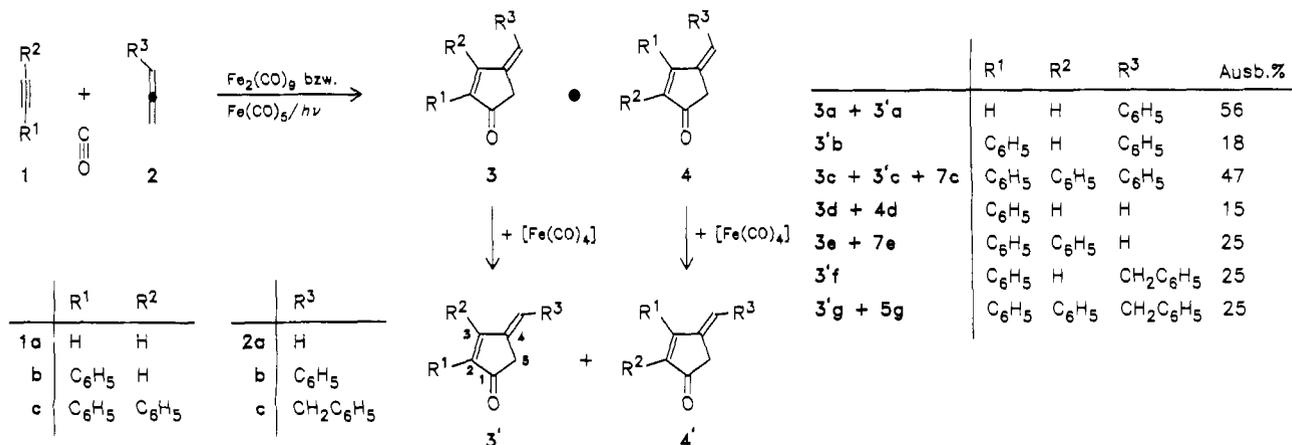
Regiokontrolle der Verknüpfung einer Allen- 2 mit einer Alkin-Einheit 1 in einer einkernigen Carbonyl-eisen-Matrix

Wie aus Schema 1 ersichtlich, gibt es für unsymmetrisch substituierte Alkine und Allene (K = kleiner Substituent, G = und G' = großer Substituent) vier verschiedene Möglich-

keiten der Verknüpfung zu β-Methylen-cyclopentenonen **D–G**.

Die Ringbildung erfolgt stufenweise über π-Allyl-σ-Komplexe **B** und **C** und erfordert drei C–C-Verknüpfungsschritte, die sich jeweils durch hohe Regioselectivität auszeichnen. Für die erste C–C-Bindung wird diese durch eine vom Raumbedarf der Gruppen R¹, R² und R³ diktierte, diastereoselektive Koordinierung der Liganden in den π-Komplexen **A** bestimmt und bei der Oxidativen Kupplung der π-Alkin- mit dem mittleren C-Atom der π-Allen-Einheit auf die π-Allyl-σ-Komplexe²⁾ **B** und **C** übertragen. Wir folgern aus Modellbetrachtungen, daß hierbei aus sterischen Gründen mehr **B** als **C** gebildet wird.

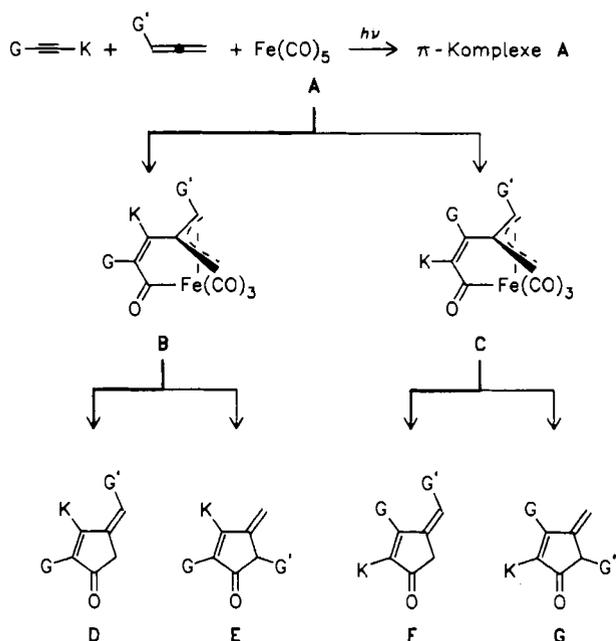
Vermutlich wird das Allen primär bevorzugt über die niedriger substituierte C=C-Bindung koordiniert. Somit befindet sich G' in **A** (infolge der Orthogonalität des π-Sy-



stems) auf der vom Metall abgewandten Seite und in **B** (nach Knüpfung der ersten C–C-Bindung) in *syn*-Stellung an der π -Allylgruppe.

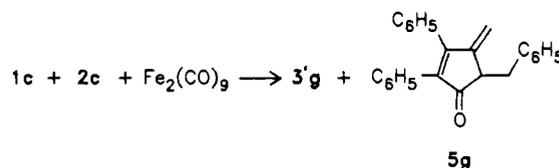
Die Reduktive Eliminierung von Cyclopentenonen **D** und **E** (bzw. **F** und **G**) aus **B** (bzw. **C**) erfolgt durch Verknüpfung eines σ -Acyl- mit einem π -Allyl-Kohlenstoff. Hierfür gibt es zwei verschiedene Möglichkeiten. Man kann jedoch davon ausgehen, daß die Reduktive Eliminierung bevorzugt am niedriger substituierten terminalen Allyl-Kohlenstoff eintritt. Somit sollte die Bildung von Cyclopentenonen **D** aus **B** (bzw. **F** aus **C**) begünstigt sein, und insgesamt besonders die von **D** (Reaktionsweg im Formelschema hervorgehoben). Dies konnte anhand unserer Modellstudien exemplarisch bestätigt werden.

Schema 1. Unterschiedliche Verknüpfungsmuster bei der Oxidativen Kupplung einer Alkin- mit einer Allen-Einheit in einer einkernigen Carbonylisen-Matrix und der Reduktiven Eliminierung von β -Methylen-cyclopentenonen aus den π -Allyl- σ -Komplexen



Bei der Drei-Komponenten-Kondensation von Phenylacetylen (**1b**) ($G = C_6H_5$, $K = H$) mit Propadien (**2a**) ($G' = H$) und Eisencarbonyl werden die den Cyclopentenonen **D** und **F** entsprechenden Verbindungen **3d** und **4d** im Verhältnis 4:1 gebildet. Hingegen ist bei der Oxidativen Kupplung von **1b** mit dem sperrigen Phenylallen (**2b**) ($G' = C_6H_5$) die Regioselektivität des ersten C–C-Verknüpfungsschritts bereits so hoch, daß nur noch das dem Cyclopentenon **D** entsprechende Isomere isoliert werden konnte.

Wenngleich die Substitution von Wasserstoff gegen eine Phenylgruppe im Ausgangsmaterial eine hohe Regioselektivität bei der Oxidativen Kupplung bewirkt, so ist die Diskriminierung von Methyl- und Benzylsubstituenten an den terminalen Allyl-Kohlenstoffen der π -Allyl- σ -Komplexe schon wesentlich geringer und beträgt bei der Reaktion von **1c** ($G = C_6H_5$, $K = C_6H_5$) mit Benzylallen (**2c**) ($G' = CH_2C_6H_5$) **3'g**:**5g** nur noch 3:1.



Stereokontrolle der Konfiguration der *exo*-Methylen-Gruppe

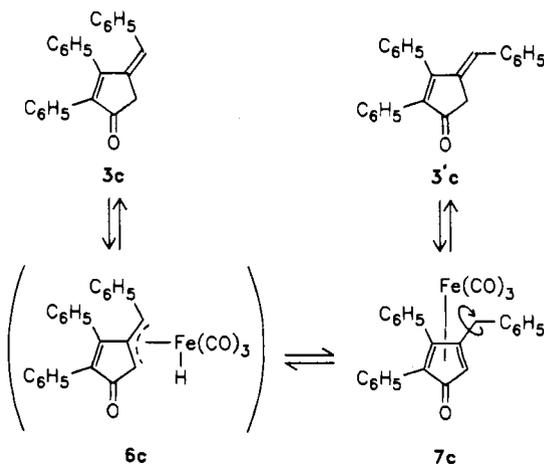
Wie aus Schema 1 ersichtlich ist, sollten bei kinetischer Reaktionskontrolle bevorzugt Cyclopentenone **3** entstehen, in denen die *exo*-Methylen-Gruppen die *Z*-Konfiguration aufweisen. Abhängig von der Reaktionszeit finden wir jedoch neben diesen mehr oder weniger große Anteile an *E*-Isomeren **3'**.

Das *Z/E*-Verhältnis hängt von den Reaktionsbedingungen ab. Wird die Drei-Komponenten-Kondensation photochemisch induziert, so entstehen bis zu 50% *Z*-Isomere **3**. Bei thermischer Reaktionsführung mit $Fe_2(CO)_9$ erhält man mit zunehmender Reaktionsdauer steigende Anteile an *E*-Isomeren.

Anhand von Kontrollexperimenten ließ sich zeigen, daß durch $Fe_2(CO)_9$ eine Isomerisierung der *Z*- zu den thermodynamisch stabileren, da sterisch weniger gehinderten *E*-Isomeren bewirkt wird.

Die Konfigurationszuordnung für *E*- und *Z*-Isomere läßt sich anhand von 1H -NMR- und IR-Spektren leicht treffen. Im *E*-Isomeren wird das Resonanzsignal der Ring-Methylenprotonen bei 300 MHz aufgrund des Anisotropie-Effekts der Phenylgruppe gegenüber dem *Z*-Isomeren um ca. 30–60 Hz nach tieferem Feld verschoben. Noch deutlichere Unterschiede zeigen sich gegebenenfalls beim Vergleich der Chemischen Verschiebungen von H^3 . Diagnostisch nützlich ist eine hypsochrome Verschiebung der $\nu C=O$ -Schwingung um 20–30 cm^{-1} bei den *Z*-Isomeren, die wir auf eine geringfügige Verdrillung des Dienon-Systems infolge sterischer Wechselwirkungen der Substituenten an C^3 mit denen an der *exo*-Methylen-Gruppe zurückführen.

Rührt man (isomerenfreies) **3c** in Ether 12 h mit $Fe_2(CO)_9$, so entsteht ein ca. 2:1-Gemisch aus **3c** und **3'c**, wie sich anhand von 1H -NMR-Spektren oder DC-Tests leicht nachweisen läßt. Zusätzlich findet man in der Reaktionslösung



M – CO), 141 (90, 169 – CO), 115 (48, 141 – C₂H₂), 71 (13), 55 (43).

3'a: Schmp. 104°C. – ¹H-NMR: δ = 7.87 (1H, d, ³J = 5.3 Hz, H³), 7.44–7.30 (5H, m, C₆H₅), 6.66 (1H, s, =CHPh), 6.29 (1H, d, ³J = 5.3 Hz, H²), 3.26 (2H, s, CH₂). – ¹³C-NMR: δ = 205.76 (s, C=O), 161.87 (d, C³), 137.25 und 135.70 (s, C⁴ und C¹ C₆H₅), 132.21 (d, C²); 128.88, 128.73 (2C), 128.47, 127.98 (je d, C₆H₅); 38.91 (t, C⁵). – IR (KBr): νC=O 1690 cm⁻¹. – MS (70 eV): m/z (%) = 170 (M⁺, 80), 169 (30, M – 1), 141 (100, 169 – CO), 115 (58, 141 – C₂H₂), 71 (32), 55 (75).

C₁₂H₁₀O (170.2) Ber. C 84.68 H 5.92
3a: Gef. C 85.00 H 6.10
3'a: Gef. C 84.47 H 6.09

4-[(E)-Benzyliden]-2-phenyl-2-cyclopenten-1-on (3'b): Darstellung nach Verfahren 1 aus **1b** und **2b**; R_f (Petrolether/Ether 3:1) = 0.42; Ausb. 18%, Schmp. 148°C. – ¹H-NMR: δ = 8.04 (1H, s, H³), 7.87–7.85 und 7.44–7.30 (6H bzw. 4H, m, 2C₆H₅), 6.73 (1H, s, =CHPh), 3.49 (2H, s, CH₂). – ¹³C-NMR: δ = 203.42 (s, C=O), 156.08 (d, C³); 140.85, 136.34, 135.72, 131.21 (je s, 2C¹ C₆H₅, C² und C⁴); 129.04, 128.76 (2C), 128.65 (2C), 128.47 (3C), 128.09 (2C), 127.14 (je d, 2C₆H₅ und =CHPh); 40.91 (t, CH₂). – IR (KBr): νC=O 1680 cm⁻¹. – MS (70 eV): m/z (%) = 246 (M⁺, 100), 245 (20, M – 1), 217 (56, 245 – CO), 202 (44), 115 (30, 217 – PhC₂H), 83 (45), 69 (29).

C₁₈H₁₄O (246.3) Ber. C 87.78 H 5.73
 Gef. C 88.02 H 5.74

4-[(Z)-Benzyliden]-2,3-diphenyl- (3c) und 4-[(E)-Benzyliden]-2,3-diphenyl-2-cyclopenten-1-on (3'c) sowie [2-5-η-(4-Benzyl-2,3-diphenyl-2,4-cyclopentadien-1-on)tricarbonylisen(0) (7e): Darstellung aus **1c** und **2b** nach Verfahren 1 liefert 24% **3'c**, Verfahren 2 liefert **3c:3'c:7c** = ca. 1:1:1, Gesamtausb. 47%; R_f (Petrolether/Ether 3:1) für **3c** = 0.28, **3'c** = 0.30, **7c** = 0.17.

3c: Schmp. 115°C. – ¹H-NMR: δ = 7.20–6.75 (16H, m, 3C₆H₅ und =CHPh), 3.52 (2H, s, CH₂). – ¹³C-NMR: δ = 202.11 (s, C=O), 162.77 (s, C³), 144.23 (s, C²); 135.35, 134.52, 134.10, 130.54 (s, C⁴ und C¹ C₆H₅); 129.57, 128.90, 128.67, 128.52, 127.57, 127.48, 127.37, 126.74, 126.14 (je d, Intensitätsverhältnis unklar, 3C₆H₅ und =CHPh); 43.18 (t, CH₂). – IR (KBr): νC=O 1700 cm⁻¹. – MS (70 eV): m/z (%) = 322 (M⁺, 100), 321 (20, M – 1), 293 (5, 321 – CO), 215 (15), 178 (8, 293 – PhC₃H₂), 115 (6, 293 – Ph₂C₂), 91 (5).

3'c: Schmp. 180°C. – ¹H-NMR: δ = 7.41–7.21 (15H, m, 3C₆H₅), 6.54 (1H, s, =CHPh), 3.63 (2H, s, CH₂). – ¹³C-NMR: δ = 202.85 (s, C=O), 167.00 (s, C³); 139.87 (3C), 137.23, 136.92, 133.53, 130.90 (s, 3C¹ C₆H₅, C², C³ und C⁴); 129.55, 129.18, 129.03, 128.69, 128.57, 128.41, 128.06, 127.85, 127.75, 127.53, 126.43 (d, 3C₆H₅ und =CHPh), 40.30 (t, CH₂). – IR (KBr): νC=O 1690 cm⁻¹. – MS (70 eV): m/z (%) = 322 (M⁺, 100), 293 (10), 231 (26, M – C₇H₇), 215 (42), 203 (20), 178 (24, Ph₂C₂), 138 (12), 108 (20), 91 (36), 71 (44).

C₂₄H₁₈O (322.4) Ber. C 89.41 H 5.63
3c: Gef. C 89.32 H 5.69
3'c: Gef. C 89.08 H 5.54

7c: Schmp. 143°C (Zers.). – ¹H-NMR (C₆D₆/CS₂ 1:1): δ = 7.80–7.77 (2H, m), 7.10–7.01 (5H, m), 6.94–6.89 (6H, m) sowie 6.55–6.52 (2H, m, 3C₆H₅); 3.88 (1H, s, H⁵), 3.57 und 3.19 (je 1H, AX-System, ²J = –14.3 Hz, CH₂Ph). – ¹³C-NMR: δ = 207.62 [s, Fe(CO)₃], 170.46 (s, C=O); 137.11, 130.87 und 129.32 (je s, C¹ C₆H₅); 130.63, 128.54, 128.13 (2C), 128.05, 127.79 (2C), 127.55 (2C), 127.34 (2C), 127.13 (3C), 126.48 (d, arom. CH); 104.96 (s, C³), 101.66 (s, C⁴), 83.66 (s, C²), 63.80 (d, C⁵), 32.56 (t, CH₂). – IR (KBr): νC≡O

2070 cm⁻¹ (100), 2015 (85), 1986 (92), 1635. – MS (70 eV): m/z (%) = 462 (M⁺, 2), 434 (14), 406 (6), 378 (100), 322 (36), 215 (41), 178 (22, Ph₂C₂), 115 (22, PhC₃H₂).

C₂₇H₁₈FeO₄ (462.3) Ber. C 70.15 H 3.92
 Gef. C 69.61 H 4.04

4-Methylen-2-phenyl-2-cyclopenten-1-on (3d) und 4-Methylen-3-phenyl-2-cyclopenten-1-on (4d): Darstellung nach Verfahren 1 aus **1b** und **2a**; **3d:4d** = 4:1, Gesamtausb. 15%; R_f (Petrolether/Ether 3:1) für **3d** = 0.46, **4d** = 0.58.

3d: Schmp. 68°C. – ¹H-NMR: δ = 7.90 (1H, s, H³), 7.83–7.80 und 7.44–7.35 (2 bzw. 3H, m, C₆H₅), 5.46 (1H, d, J = 1.5 Hz, =CH_a), 5.31 (1H, d, J = 0.4 Hz, =CH_b), 3.19 (2H, dd, J = 1.5 und 0.4 Hz, H⁵). – ¹³C-NMR: δ = 203.75 (s, C=O), 153.02 (d, C³); 143.71, 142.11, 130.96 (je s, C², C⁴, C¹ C₆H₅); 128.74 (2C), 128.32 (2C), 127.23 (d, C₆H₅); 112.64 (t, =CH₂), 40.81 (t, C-5). – IR (KBr): νC=O 1680 cm⁻¹. – MS (70 eV): m/z (%) = 170 (M⁺, 100), 169 (80, M – 1), 141 (39, 169 – CO), 127 (11), 115 (52, 141 – C₂H₂), 102 (40).

4d: Schmp. 104°C. – ¹H-NMR: δ = 7.46 (5H, s, C₆H₅), 6.36 (1H, s, H²), 5.51 (1H, „s“, =CH_a), 5.42 (1H, „s“, =CH_b), 3.20 (2H, „s“, H⁵). – ¹³C-NMR: δ = 204.12 (s, CO), 170.18 (s, C³), 143.30 und 132.98 (s, C⁴ und C¹ C₆H₅), 132.98 (d, C²); 129.79 (2C), 128.58 (2C), 128.08 (d, C₆H₅), 113.45 (t, =CH₂), 41.21 (t, C-5). – IR (KBr): νC=O 1700 cm⁻¹. – MS (70 eV): m/z (%) = 170 (M⁺, 100), 169 (70, M – 1), 141 (60, 169 – CO), 115 (20, 141 – C₂H₂), 102 (10, 141 – C₃H₃), 76 (4).

C₁₂H₁₀O (170.2) Ber. C 84.68 H 5.92
3d: Gef. C 84.85 H 5.91
4d: Gef. C 84.50 H 6.04

4-Methylen-2,3-diphenyl-2-cyclopenten-1-on (3e) und Tricarbonyl-[2-5-η-(4-methyl-2,3-diphenyl-2,4-cyclopentadien-1-on)]isen(0) (7e): Darstellung nach Verfahren 1 aus **1c** und **2a**; **3e:7e** = 2:1, Gesamtausb. 25%; R_f (Petrolether/Ether 3:1) für **3e** = 0.35, R_f (Ether) für **7e** = 0.47.

3e: Schmp. 95°C. – ¹H-NMR: δ = 7.38–7.20 (10H, m, 2C₆H₅), 5.41 (1H, dd, J = 1.3 und 1.5 Hz, =CH₂), 5.33 (1H, dd, J = 1.6 und 1.5 Hz, =CH₂), 3.33 (2H, dd, J = 1.6 und 1.3 Hz, H⁵). – ¹³C-NMR: δ = 202.63 (s, C=O), 163.67 (s, C³); 143.29, 141.11, 132.89 (je s, 2C¹ C₆H₅, C²); 129.38 (2C), 128.67 (2C), 128.54 (2C), 128.28 (2C), 127.69 (2C) (d, 2C₆H₅), 112.81 (t, =CH₂), 40.28 (t, C-5). – IR (KBr): νC=O 1695 cm⁻¹. – MS (70 eV): m/z (%) = 246 (M⁺, 100), 245 (20, M – 1), 217 (50, 245 – CO), 202 (46), 178 (20, Ph₂C₂), 176 (22, 217 – C₃H₃).

C₁₈H₁₄O (246.3) Ber. C 87.78 H 5.73
 Gef. C 87.21 H 5.74

7e: Schmp. 125°C. – ¹H-NMR: δ = 7.59–7.18 (10H, m, 2C₆H₅), 4.19 (1H, s, H⁵), 2.09 (3H, s, CH₃). – ¹³C-NMR: δ = 207.91 [s, Fe(CO)₃], 170.36 (s, C=O), 131.11 und 129.70 (s, 2C¹ C₆H₅); 130.69 (2C), 129.09 (2C), 128.64 (2C), 128.28 (2C), 127.69, 127.38 (je d, 2C₆H₅), 105.37 (s, C³), 99.20 (s, C⁴), 84.00 (s, C²), 65.24 (d, C⁵), 12.73 (q, CH₃). – IR (KBr): νC≡O 2067 cm⁻¹ (100), 2012 (98), 1993 (98); νC=O 1630. – MS (70 eV): m/z (%) = 386 (M⁺, 8), 358 (21), 330 (46), 302 (100), 234 (58), 178 (46), 151 (21), 116 (16), 56 (74).

C₂₁H₁₄FeO₄ (386.2) Ber. C 65.31 H 3.65
 Gef. C 65.37 H 3.76

2-Phenyl-4-[(E)-2-phenylethyliden]-2-cyclopenten-1-on (3'f): Darstellung nach Verfahren 1 oder 2 aus **1b** und **2c**, Ausb. 25%, R_f (Petrolether/Ether 3:1) = 0.36; Schmp. 103°C. – ¹H-NMR: δ = 7.90 (1H, s, H³), 7.83–7.19 (10H, m, 2C₆H₅), 6.05 (1H, t, J = 7.7 Hz, =CH), 3.56 (2H, d, J = 7.7 Hz, CH₂Ph), 3.22 (2H, s, CH₂),

C⁵). — ¹³C-NMR: δ = 202.94 (s, C=O), 153.99 (je d, C³); 141.85, 139.09, 136.15, 131.30 (s, 2 C¹ C₆H₅, C², C⁴); 128.55 (2 C), 128.44 (2 C), 128.31 (2 C), 128.25 (2 C), 127.02, 126.29 (d, 2 C₆H₅), 38.77 (t, C⁵), 36.23 (t, CH₂Ph). — IR (KBr): νC=O 1690 cm⁻¹. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 260 (M⁺, 76), 232 (32), 217 (14), 153 (16), 141 (36), 128 (78, PhC₄H₃), 115 (36), 91 (100, C₇H₇).

C₁₉H₁₆O (260.4) Ber. C 87.66 H 6.19
Gef. C 87.17 H 6.23

2,3-Diphenyl-4-[(E)-2-phenylethyliden]-2-cyclopenten-1-on (3'g) und 5-Benzyl-4-methylen-2,3-diphenyl-2-cyclopenten-1-on (5g): Darstellung aus 1c und 2c nach Verfahren 1 oder 2, 3'g:5g = 4:1, Gesamtausb. 25%; R_f(Petrolether/Ether 3:1) für 3'g = 0.35, 5g = 0.42.

3'g: Schmp. 141°C. — ¹H-NMR: δ = 7.34–7.15 (15H, m, 3 C₆H₅), 5.92 (1H, t, *J* = 7.7 Hz, =CH–), 3.57 (2H, d, *J* = 7.7 Hz, CH₂Ph), 3.35 (2H, s, H⁵). — ¹³C-NMR: δ = 202.30 (s, C=O), 165.26 (s, C³); 140.63, 139.20, 137.38, 133.41, 130.88 (je s, 3 C¹ C₆H₅, C² und C⁴); 129.51 (2 C), 128.80 (3 C), 128.54 (3 C), 128.34 (2 C), 127.76 (3 C), 126.78 (2 C), 126.78 (2 C), 126.26 (d, 3 C₆H₅ und =CHPh), 38.20 (t, C⁵), 36.38 (t, CH₂Ph). — IR (KBr): νC=O 1690 cm⁻¹. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 336 (M⁺, 100), 245 (44, M – C₇H₇), 217 (56, 245 – CO), 202 (34), 178 (24, 217 – C₃H₃), 115 (26), 91 (82, C₇H₇).

5g: Schmp. 106°C. — ¹H-NMR: δ = 7.30–7.16 sowie 7.04–6.94 (15H, m, 3 C₆H₅), 5.25 (1H, d, ⁴*J* = 1.4 Hz, =CH_a), 5.21 (1H, d, ⁴*J* = 0.9 Hz, =CH_b), 3.44 (1H, dddd, *J* = 4.8, 6.7, 1.4 und 0.9 Hz, H⁵), 3.22 (2H, d von AB-System, *J* = –13.4 und 4.8 bzw. 6.7 Hz, CH₂Ph). — ¹³C-NMR: δ = 204.98 (s, C=O), 164.50 (s, C³); 147.55, 140.64, 137.50, 133.00, 130.60 (s, 3 C¹ C₆H₅, C² und C⁴); 129.65, 129.42 (2 C), 128.67 (3 C), 128.51 (3 C), 128.23 (2 C), 127.84 (2 C),

127.75, 126.42 (d, 3 C₆H₅); 113.29 (t, =CH₂), 49.98 (d, C⁵), 36.90 (t, –CH₂–). — IR (KBr): νC=O 1700 cm⁻¹. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 336 (M⁺, 94), 245 (42, M – C₇H₇), 217 (54, 245 – CO), 202 (33), 178 (20, Ph₂C₂), 115 (18), 91 (100, C₇H₇).

C₂₅H₂₀O (336.5) Ber. C 89.25 H 5.99
3'g: Gef. C 88.40 H 5.92
5g: Gef. C 89.43 H 6.30

CAS-Registry-Nummern

1a: 74-86-2 / 1b: 536-74-3 / 1c: 501-65-5 / 2a: 463-49-0 / 2b: 2327-99-3 / 2c: 40339-20-6 / 3a: 105122-33-6 / 3'a: 105122-34-7 / 3'b: 105122-35-8 / 3c: 105122-36-9 / 3'c: 105122-37-0 / 3d: 105122-38-1 / 3e: 105122-40-5 / 3'f: 105122-41-6 / 3'g: 105122-42-7 / 4d: 105122-39-2 / 5g: 105139-51-3 / 7c: 105122-43-8 / 7e: 105122-44-9 / CO: 630-08-0 / Fe₂(CO)₉: 15321-51-4 / Fe(CO)₅: 13463-40-6

¹⁾ 18. Mitteilung: R. Aumann, H.-D. Melchers, H.-J. Weidenhaupt, *Chem. Ber.* **120** (1987) 17, vorstehend.

²⁾ Ein zweikerniger Komplex dieses Typs wurde anhand einer Kristallstruktur-Analyse charakterisiert, R. Aumann, H.-J. Weidenhaupt, B. Krebs, M. Dartmann, Veröffentlichung in Vorbereitung.

³⁾ H.-J. Weidenhaupt, *Dissertation*, Univ. Münster 1986; R. Ben-Shoshan, R. Petit, *Chem. Commun.* **1968**, 247; A. Nakamura, P.-J. Kim, N. Haqihara, *J. Organomet. Chem.* **3** (1965) 7.

⁴⁾ R. Aumann, H.-J. Weidenhaupt, Veröffentlichung in Vorbereitung.

[184/86]