

Journal of Organometallic Chemistry, 91 (1975) 341–356
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

[η -(*trans*-1,2-DIHALOGENÄTHYLEN)]-TETRACARBONYLEISEN-KOMPLEXE: THERMISCHE UMWANDLUNG IN μ -[1- η : 1-2- η (*trans*-2-HALOGENVINYL)]- μ -HALOGEN-BIS(TRICARBONYLEISEN)-(Fe-Fe)-KOMPLEXE UND WEITERE ENTHALOGENIERUNGSREAKTIONEN

F.-W. GREVELS, D. SCHULZ und E. KOERNER VON GUSTORF

Institut für Strahlenchemie im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, D-4330 Mülheim (Ruhr), Stiftsstr. 34-36 (B.R.D.)

D.St.P. BUNBURY

Department of Physics, Schuster Laboratory, The University, Manchester, M13 9PL (Great Britain)

(Eingegangen den 4. Dezember 1974)

Summary

trans-1,2-Dihalogenoethylenes react with enneacarbonyldiiron in benzene to give the binuclear complexes μ -[*trans*-(CHX=CH)]- μ -(X')[Fe(CO)₃]₂ (III). The initially formed olefin-tetracarbonyliron complexes [*trans*-(CHX=CHX')]Fe(CO)₄ undergo insertion of a second [Fe(CO)₄] into a carbon-halogen bond finally leading to III. Some reactions of III occur with elimination of the halogen from the vinyl group to yield products which are also available from reactions of acetylene with carbonyliron complexes.

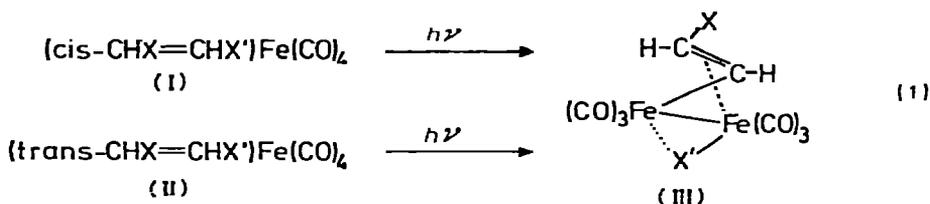
Zusammenfassung

Die Umsetzung von *trans*-1,2-Dihalogenäthylenen mit Enneacarbonyldi-eisen führt in Benzol über die Stufe der Olefin-tetracarbonyleisen-Komplexe [*trans*-(CHX=CHX')]Fe(CO)₄ hinaus unter Einschiebung eines weiteren [Fe(CO)₄] in eine Kohlenstoff-Halogen-Bindung zu den zweikernigen Komplexen μ -[*trans*-(CHX=CH)]- μ -(X')[Fe(CO)₃]₂ (III). Einige Reaktionen von III ergeben unter Eliminierung des an der Vinylgruppe verbliebenen Halogens Verbindungen, die auch durch Reaktion von Acetylen mit Carbonyleisen-Komplexen zugänglich sind.

Einleitung

Wie wir an anderer Stelle [1] berichtet haben, lassen sich die Tetracarbo-

nyleisen-Komplexe (I und II) von *cis*- und *trans*-1,2-Dihalogenäthylenen photochemisch in die μ -[1- η : 1-2- η (*trans*-2-Halogenvinyl)]- μ -halogen-bis(tricarbonyl-eisen)-(Fe—Fe)-Verbindungen (III) umwandeln.



Die Struktur von III wurde aus chemischen und spektroskopischen Befunden abgeleitet und durch die Röntgenstrukturanalyse [2] des Dibromderivats IIIa (X = X' = Br) gesichert.

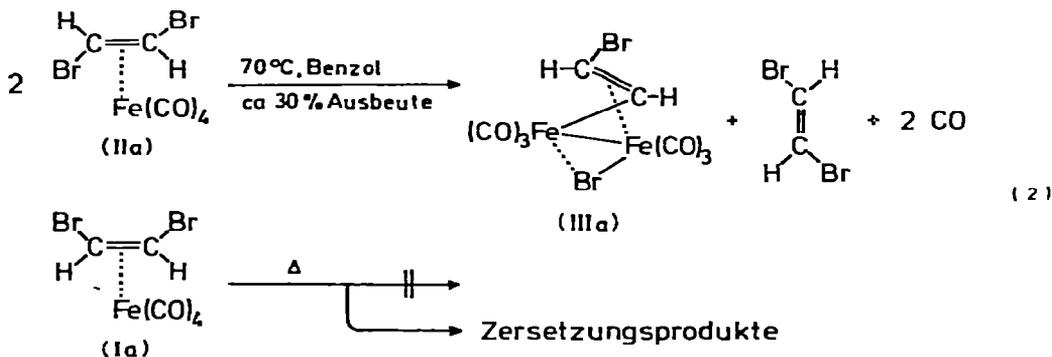
Im Zusammenhang mit Untersuchungen zum Mechanismus der photochemischen Bildung von III haben wir auch das thermische Verhalten der 1,2-Dihalogenäthylen-tetracarbonyleisen-Komplexe geprüft und fanden, dass sich einige der *trans*-Verbindungen auch ohne Lichteinwirkung zu III umsetzen lassen. Diese Reaktion folgt einem anderen Mechanismus als die photochemische Umsetzung [1]. Sie ist in präparativer Hinsicht wesentlich vorteilhafter, so dass z.B. IIIa nun, wie im folgenden berichtet wird, für weitere Reaktionen in grösserer Menge zur Verfügung steht.

Ergebnisse und Diskussion

Darstellung von III

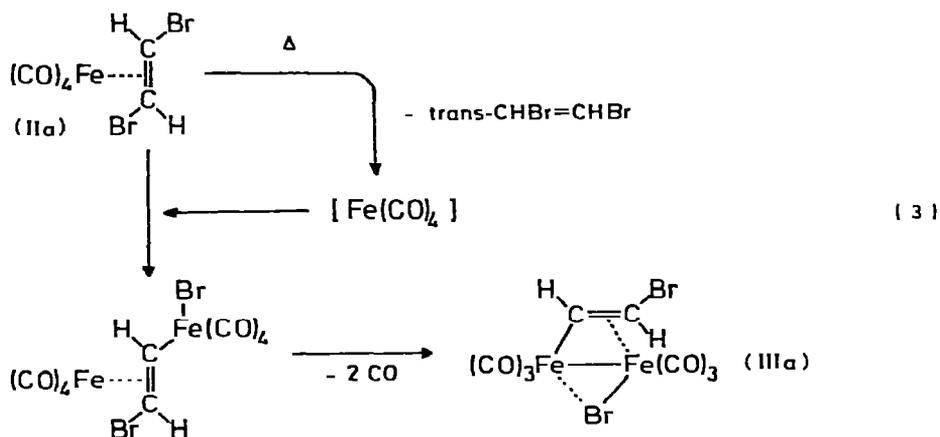
Eine Lösung von $[\eta$ -(*trans*-1,2-Dibromäthylen)]-tetracarbonyleisen (IIa) in Benzol oder aliphatischen Kohlenwasserstoffen nimmt beim Erhitzen auf 70°C rasch die dunkelrote Farbe des zweikernigen Komplexes IIIa an. Die Ausbeute an IIIa beträgt ca. 30%.

Der Komplex Ia des *cis*-1,2-Dibromäthylens hingegen zersetzt sich thermisch, ohne dass die Bildung von IIIa oder des entsprechenden Isomeren mit einer *cis*-Bromvinylbrücke zu beobachten ist.

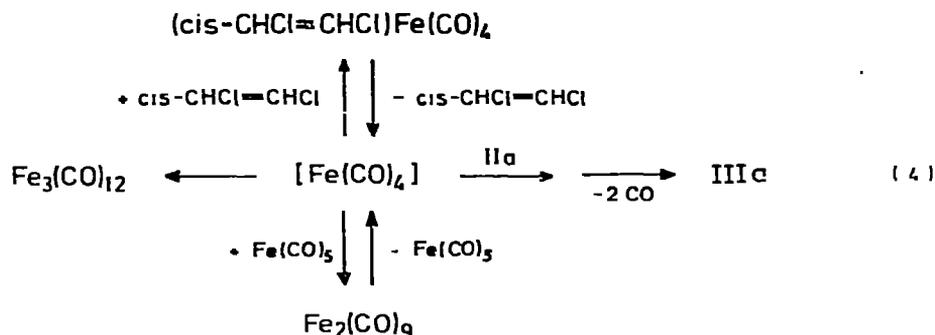


Gemäss Gleichung 3 sollte nach unserer Vorstellung die Umsetzung so ablaufen, dass IIa teilweise thermisch dissoziiert und sich die dabei gebildete Species $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ in die C—Br-Bindung eines noch koordinierten *trans*-1,2-Di-

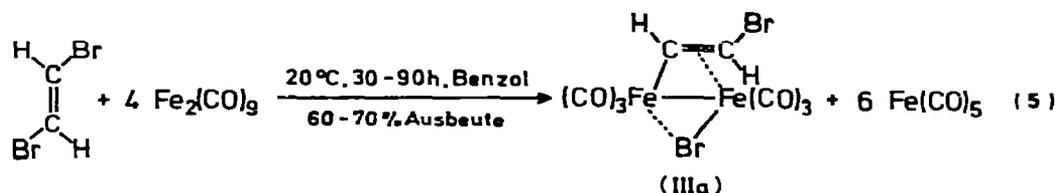
bromäthylens einschiebt.



Ausgehend von diesen Überlegungen fanden wir, dass sich IIa mit anderen $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ -Quellen auch unter milderen Bedingungen ($20\text{-}25^\circ\text{C}$), bei denen es für sich allein beständig ist, zu IIIa umsetzen lässt, z.B. mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ oder $[\text{cis-}(\text{CHCl=CHCl})]\text{Fe}(\text{CO})_4$. Die Bildung von $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ aus diesen Komplexen ist durch die gemäß Gleichung 4 ablaufenden Reaktionen belegt [3].



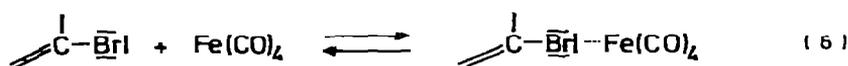
Die Reaktion mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ erwies sich als präparativ besonders günstig. Auf die vorherige Reindarstellung des Olefin- $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Komplexes [4] konnte verzichtet und *trans*-1,2-Dibromäthylen direkt mit der vierfachen Molmenge $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in Benzol umgesetzt werden (die zweifache Molmenge $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ war als Überschuss nicht ausreichend, weil das nach Gl. 4 zu erwartende CO einen Teil des $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ unter $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Bildung verbraucht).



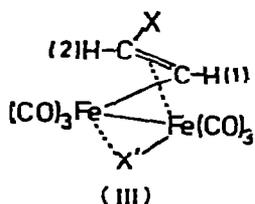
Durch diese vereinfachte Arbeitsweise wird die Ausnutzung des präparativ-gaschromatographisch [5] zu reinigenden *trans*-1,2-Dibromäthylens für die Ge-

winnung von IIIa beträchtlich verbessert und die Gesamtausbeute auf 60-70% gesteigert.

In anderen Lösungsmitteln wie z.B. Aceton, Essigsäureäthylester oder Tetrahydrofuran führt die Umsetzung des Dihalogenäthylens mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ nur bis zur Stufe des Tetracarbonyleisen-Komplexes [4]. Auch in Benzol kann die Bildung von IIIa durch Zusatz von etwas Ester oder Keton ($\geq 1\%$) nahezu vollständig unterdrückt werden. Wir werten dies als weiteren Hinweis auf die Rolle des $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ im Reaktionsablauf. Es ist bekannt, dass z.B. Tetrahydrofuran [6, 7] und Aceton [8, 9] mässig stabile Carbonylmetall-Komplexe bilden, aus denen sie durch andere Liganden wieder verdrängt werden können. Sie sind daher als Lösungsmittel für die Darstellung der Olefin- $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Komplexe recht gut geeignet, verhindern jedoch die Einschlebung von $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ in eine C-Br-Bindung, indem sie es aus einem der Insertion vermutlich vorgelagerten Gleichgewicht abfangen (Gl. 6).

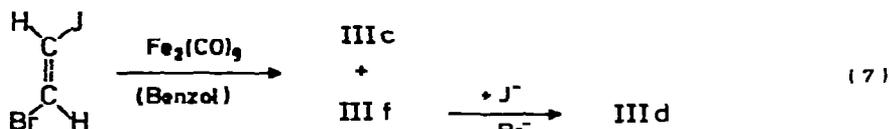


Die Umsetzung (Gl. 5) gelang auch mit einigen anderen *trans*-1,2-Dihalogenäthylenen (*trans*-1-Brom-2-fluoräthylen, *trans*-1-Brom-2-jodäthylen, *trans*-1,2-Dijodäthylen) und ergab die Produkte IIIb, IIIc und IIId. Das Dichlorderivat IIIe konnte thermisch weder nach Gl. 5 noch bei erhöhter Temperatur nach Gl. 2 dargestellt werden, sondern ist nur photochemisch [1] zugänglich.



	IIIa	IIIb	IIIc	III d	IIIe
X	Br	F	Br	J	Cl
X'	Br	Br	J	J	Cl

Obwohl das zur Darstellung von IIIc verwendete *trans*-1-Brom-2-jodäthylen frei von *trans*-1,2-Dijodäthylen war, enthielt das Rohprodukt auch III d. Vermutlich wird zunächst neben IIIc auch das Isomere III f ($X = \text{J}$, $X' = \text{Br}$) gebildet, das anschliessend das verbrückende Brom gegen Jod (aus Zersetzungsprodukten stammend) austauscht (Gl. 7). Das mit *trans*-Dijodäthylen erhaltene III d-Rohprodukt war u.a. durch $\text{Fe}_2\text{J}_2(\text{CO})_6$ [10] verunreinigt.



Spektren

¹H-NMR-Spektren (Tabelle 1). Zur Zuordnung der Signale wird die ¹H-¹⁹F-Kopplung in IIIb herangezogen. Die grössere Kopplungskonstante (82 Hz) entspricht der geminalen, die kleinere (33 Hz) der vicinalen ¹H-¹⁹F-Kopplung [11], d.h. das Signal bei tieferem Feld ist H(1) zuzuordnen, das bei höherem Feld H(2). Diese Reihenfolge findet sich auch in anderen zweikernigen Eisenkomplexen

TABELLE 1

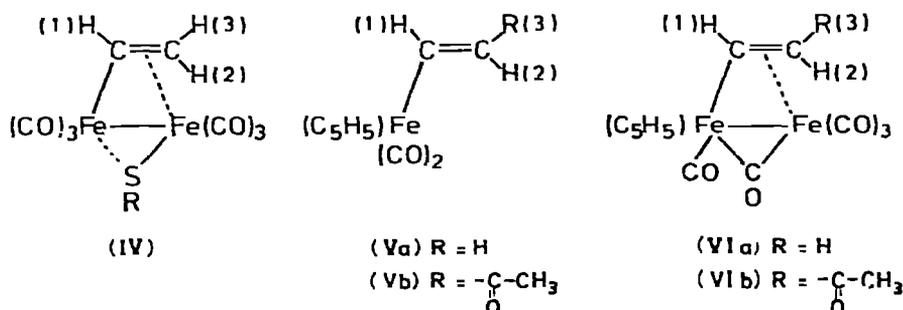
¹H-NMR-DATEN DER VERBINDUNGEN III UND EINIGER STRUKTURELL VERWANDTER KOMPLEXE

Verbindung	τ (ppm) ^a		τ (ppm) ^b		J (Hz)		
	H(1)	H(2)	H(1)	H(2)	H(1), H(2)	H(1), F	H(2), F
IIIa	1.35	4.84	1.66	5.12	10.5		
IIIb	2.10	3.73	2.54	4.12	8.8	33	32
IIIc	1.09	4.41			10.5		
IIId	0.83	4.64	1.17	4.94	11.2		
IIIe	1.76	5.04	1.97	5.28	10.5		

	Lit.	τ (ppm)			J (Hz)		
		H(1)	H(2)	H(3)	H(1), H(2)	H(1), H(3)	H(2), H(3)
IV ^c	12	1.85	7.17	6.22	15	9	
Va ^d	15	2.86	4.58	4.10	17.4	9.0	1.4
Vb ^d	15	1.23	3.64		16.4		
VIa ^d	15	-0.91	8.30	7.78	11.8	7.3	1.4
VIb ^d	15	-1.34	7.80		10.0		

^a CCl₄, 0°C. ^b C₆D₆, 10°C. ^c CS₂ (R = C₂H₅). ^d CDCl₃, Hexamethyldisiloxan als innerer Standard.

verwandter Struktur, z.B. IV [12] und VI [13, 14, 15]. Sie erinnert an die Verhältnisse in π -Allylkomplexen, in denen das mittelständige Proton bei deutlich tieferem Feld als die endständigen Protonen erscheint [16], so dass die Gruppierung Fe—C=C— auch als Ferra-allylsystem aufgefasst werden könnte [2], koordiniert an eine zweite Carbonylisen-Gruppe. Bemerkenswert ist die Lage des Protons H(1) bei ungewöhnlich tiefem Feld.



Koordinationsverschiebungen sind im allgemeinen positiv [16, 19], d.h. Doppelbindungs-Protonen erscheinen im Metallkomplex bei höherem Feld als im freien Liganden. Für die Verbindungen III fehlt ein entsprechender σ -Halogenvinyl-Komplex mit freier Doppelbindung als direkte Vergleichsmöglichkeit. Ein Vergleich der Daten (Tabelle 1) von Va [15, 17, 18] und IV [12] zeigt aber, dass die Koordinationsverschiebung zwar für H(2) und H(3) positiv, für H(1) jedoch negativ ist. Besonders deutlich macht sich dieser Effekt beim Wechsel von V nach VI bemerkbar [15] (weitere Beispiele sind mit R = CO—C₆H₅ und C₆H₅ beschrieben [13, 15]).

Mit zunehmender Elektronegativität beider Halogene erscheinen in der Reihe IIIId/IIIa/IIIe beide Protonensignale bei höherem Feld. H(1) ist davon

TABELLE 2

 $\nu(\text{CO})$ -BANDEN DER VERBINDUNGEN III (LÖSUNG IN n-HEXAN)

$\bar{\nu}(\text{CO}) (\text{cm}^{-1})$					Intensität
IIIa	IIIb	IIIc	IIId	IIIe	
2092	2092.5	2087	2088	2094.5	m
2060.5	2058	2056.5	2057.5	2062	sst
2028.5	2026.5	2024	2025	2030	st
2020.5	2017.5	2017.5	2018.5	2021.5	st
2008	2008.5			2009	schw
2001.5	1999.5	2000.5	2001	2002	m

stärker betroffen als H(2), denn ein elektronegativeres X (IIId/IIIc, IIIa/IIIb) verschiebt H(1) zu höherem, H(2) dagegen zu tieferem Feld, während ein elektronegativeres X' (IIIc/IIIa) beide Protonen zu höherem Feld verschiebt.

IR-Spektren (Tabelle 2). Die niedrige Symmetrie (C_1) lässt für III sechs IR-aktive CO-Streckschwingungen erwarten, die bei IIIa, IIIb und IIIe auch beobachtet werden, bei IIIc und IIId ist die schwächste Bande nicht eindeutig zu erkennen. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Verbindungen sind gering. In der Reihe IIId/IIIa/IIIe ($X = X' = \text{J, Br, Cl}$) werden sämtliche Banden zu etwas höheren Frequenzen verschoben. Der Vergleich IIIc/IIIa zeigt, dass der Einfluss des verbrückenden Halogens X' ausgeprägter ist als der von X (IIId/IIIc und IIIa/IIIb).

TABELLE 3

UV-DATEN DER VERBINDUNGEN III (LÖSUNG IN n-HEXAN)

$\bar{\nu} (\text{cm}^{-1})$, in Klammern $\epsilon (\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1})$				
IIIa	IIIb	IIIc ^a	IIId	IIIe ^a
19200 (1510)	19400 (1560)	18400 (1300)	18400 (1250)	19550 (1700)
25000 ^b (2700)	25000 ^b (2350)		24000 ^b (2200)	25000 ^b
28200 (5150)	28700 (4770)	27400 (3510)	27500 ^c (3870)	28750 (5740)
31600 (5320)	31800 (5200)	31800 (5330)	30500 ^b (4800)	31900 (5120)
37000 ^b (7100)	36000 ^b (4800)		36000 ^b (8500)	
43000 ^b (18100)	42000 ^b (9900)		42500 ^b (21800)	
47000 ^d (28500)	47000 ^d (24800)		47000 ^d (31500)	

^a Nur bis 34000 cm^{-1} gemessen. ^b Schwach erkennbare Schulter. ^c Schulter. ^d Grenze des Aufnahmebereiches, möglicherweise eine Schulter.

UV-Spektren (Tabelle 3). Die Verbindungen III sind von dunkelroter Farbe. Die Spektren sind (bis auf das von III d) durch drei Maxima bei etwa 19000, 28000 und 32000 cm^{-1} charakterisiert. Im kürzerwelligen Bereich finden sich bei allmählichem Anstieg der Extinktionskurve nur noch schwach ausgeprägte Schultern. Die langwelligen Banden dürften Absorptionen im Bereich der $\text{Fe}(X')$ Fe-Gruppierung zuzuordnen sein, wie der deutliche Einfluss des verbrückenden Halogens zeigt. Mit steigender Elektronegativität dieses Halogens (III c, III d; III a, III b; III e) nehmen Frequenz und Intensität zu. Der gleiche Effekt zeigt sich auch bei den zweifach halogenverbrückten Komplexen [10] μ, μ' - $\text{J}_2[\text{Fe}(\text{CO})_3]_2$ ($\bar{\nu} = 19500$ und 27400 cm^{-1} , $\epsilon = 700$ und $3200 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und μ, μ' - $\text{Br}_2[\text{Fe}(\text{CO})_3]_2$ ($\bar{\nu} = 21700$ und 28300 cm^{-1} , $\epsilon = 900$ und $7600 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

^{57}Fe -Mössbauer-Spektren von III a wurden bei 290 K und bei 80 K aufgenommen (Tabelle 4). Trotz der durch die Röntgenstrukturanalyse [2] erwiesenen Nichtäquivalenz der beiden Eisenatome zeigt das Spektrum nur ein einzelnes symmetrisches Dublett. Eine weitere Strukturierung ist nicht zu erkennen, abgesehen von einer geringen Linienverbreiterung bei der tieferen Temperatur. Die Isomerieverschiebung liegt innerhalb des für substituierte zweikernige Carbonyl-eisen-Komplexe typischen Bereichs, die Quadrupolaufspaltung dagegen ist ungewöhnlich gross [20]. Möglicherweise ist das verbrückende Bromatom dafür verantwortlich.

In den Massenspektren der Reihe III tritt in allen Fällen das Molekülion auf, es folgt der sukzessive Verlust von 6 CO.

Reaktionen von III a

Wir haben unsere Untersuchungen zum chemischen Verhalten von III zunächst auf das Dibromderivat III a beschränkt.

Neben Umsetzungen, bei denen die *trans*-Bromvinylgruppe erhalten bleibt, fanden wir Reaktionen, die unter Eliminierung des Broms von der C_2H_2 -Einheit ablaufen. Dabei entstanden Verbindungen, die bereits anderweitig aus Acetylen und Carbonyl-eisen-Komplexen dargestellt wurden. Unter diesem Gesichtspunkt kann III als stabiles Zwischenprodukt der schrittweisen Enthalogenerierung von 1,2-Dihalogenäthylenen durch Carbonyl-eisen-Komplexe aufgefasst werden.

Protolyse von III a mit Trifluoressigsäure. Durch Erhitzen von III a mit Trifluoressigsäure wird die Fe—C-Bindung unter Bildung von Vinylbromid (VII) protolytisch gespalten. Mit CF_3COOH entsteht, wie bereits im Zusammenhang mit der Aufklärung der Struktur beschrieben [1], [*trans*-2- d_1]Vinylbromid (VII a).

TABELLE 4

^{57}Fe -MÖSSBAUER-DATEN VON III a

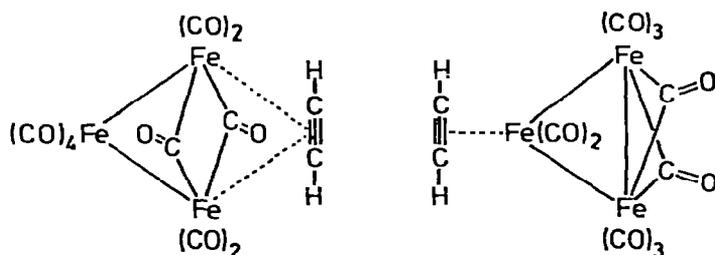
T (K)	Isomerie-Verschiebung ^a (mm sec ⁻¹)	Quadrupol-Aufspaltung (mm sec ⁻¹)
80	+0.061 ± 0.002	1.730 ± 0.003
290	-0.013 ± 0.002	1.746 ± 0.010

^a Relativ zu metallischem Eisen bei 290 K.

Bei der Aufarbeitung fallen schwerlösliche, brom- und eisenhaltige Produkte wechselnder Zusammensetzung an, die nicht näher untersucht wurden.

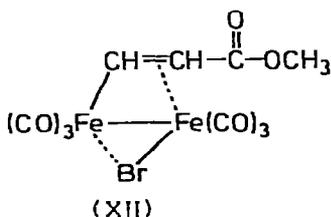
In jeweils nur geringer Menge entstehen weitere Carbonyleisen-Komplexe, von denen zwei (XI und XII) isoliert und spektroskopisch charakterisiert werden konnten.

Für die Verbindung XI ergibt das Massenspektrum die Zusammensetzung $\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}(\text{C}_2\text{H}_2)$. Im IR-Spektrum (in n-Hexan) erscheinen im $\nu(\text{CO})$ -Bereich Banden bei 2095, 2054, 2036, 2028, 2009, 1984 (endständige CO-Gruppen) und 1877 cm^{-1} (verbrückendes CO). Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum weist lediglich ein Singulett bei τ 5.44 ppm (C_6D_6 , 10°C) auf. Der Komplex ist von grünlicher Farbe, das langwellige Absorptionsmaximum liegt bei 15750 cm^{-1} . Es handelt sich vermutlich um ein Derivat des Dodekacarbonyltrieisens, in dem das Acetylen in symmetrischer Anordnung zwei CO-Gruppen substituiert, und zwar entweder verbrückend oder, wie es für Tris(alkin)-carbonylwolfram-Komplexe diskutiert wurde [28], als zweizähniger Ligand an einem Metallatom.

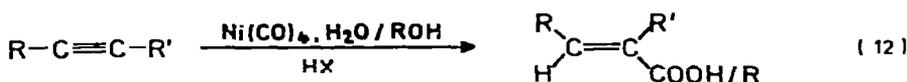


Strukturvorschläge für $\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}(\text{C}_2\text{H}_2)$ (XI)

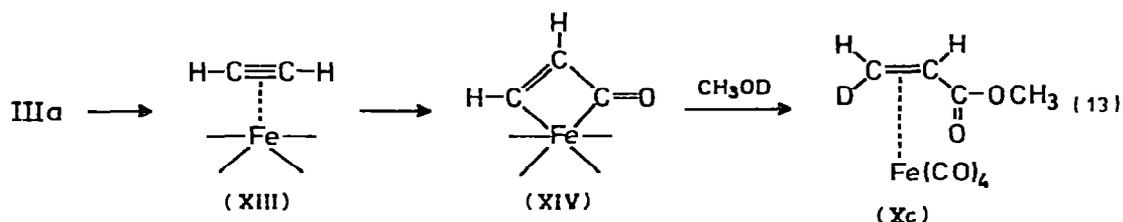
Die orangefarbene Verbindung XII besitzt nach dem Massenspektrum die Zusammensetzung $\text{Fe}_2\text{Br}(\text{CO})_7(\text{C}_2\text{H}_2)(\text{OCH}_3)$. Das IR-Spektrum [$\bar{\nu}(\text{CO})$ 2095, 2062, 2030, 2025, 2004 cm^{-1} , in n-Hexan] zeigt die strukturelle Analogie zu III, eine Bande bei 1726 cm^{-1} weist auf eine Estergruppe hin.



Die Umsetzung von IIIa mit CH_3OD ergibt monodeuterierten Acrylsäuremethylester-Komplex, der das Deuterium in *cis*-Stellung zur Estergruppe enthält (Xc) ($\text{H}(2) = \text{D}$, $\text{R} = \text{CH}_3$; das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum lässt etwa 10% *trans*-deuterierte Verbindung erkennen, (Xd) $\text{H}(1) = \text{D}$, $\text{R} = \text{CH}_3$). In dieser Beziehung gleicht die Reaktion der Acrylsäuresynthese nach Reppe [29], die beim Einsatz disubstituierter Acetylene [31, 32] nahezu ausschliesslich *cis*-disubstituierte Acrylsäuren und -ester liefert.

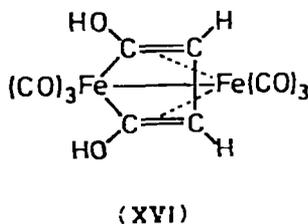
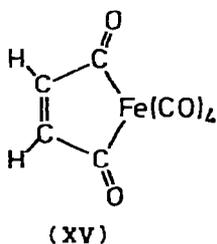


Daher sollten für die Reppe-Synthese [29-31] entwickelte mechanistische Vorstellungen [32, 33] in abgewandelter Form auf die hier diskutierte Reaktion übertragbar sein:



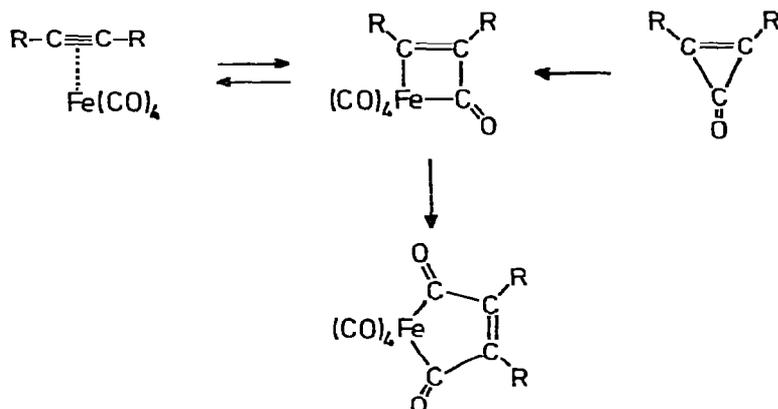
Es ist uns noch nicht gelungen, ein Zwischenprodukt nachzuweisen und zu charakterisieren. Möglicherweise ist XII kein Nebenprodukt, sondern die Zwischenstufe, die durch Protolyse der Fe—C-Bindung zum Acrylsäureester führt, vorausgesetzt, die (CH=CH)-Gruppe liegt in der *cis*-Anordnung vor.

Durch Erhitzen in konzentrierter Essigsäure wird IIIa unter lebhafter Gasentwicklung rasch zersetzt. Es lässt sich eine orange Verbindung (XV) der Zusammensetzung $(\text{C}_2\text{H}_2)\text{Fe}(\text{CO})_4$ isolieren (15% Ausbeute). Die Essigsäure scheint hier nicht als Agens sondern nur als besonders geeignetes Lösungsmittel zu wirken, denn XV wurde auch durch Erhitzen von IIIa in Xylol erhalten, allerdings in geringerer Ausbeute. XV entsteht, im Gemisch mit weiteren, noch nicht identifizierten Produkten, auch bei der Belichtung von IIIa in konzentrierter Essigsäure.



Das ^1H -NMR-Spektrum (ein Singulett, τ 3.27 ppm, in C_6D_6 , $+10^\circ\text{C}$) und das IR-Spektrum (vier Banden im Metall—CO-Bereich bei 2114, 2057.5 (Sch), 2053.5 und 2031.5 cm^{-1} , eine Bande bei 1675 cm^{-1} , in *n*-Hexan) weisen auf die Struktur des Tetracarbonyl(1:4- η -maleoyl)eisens hin. Diese Verbindung wurde zuvor bereits auf anderem Wege dargestellt: die Umsetzung von Acetylen mit $\text{NaHFe}(\text{CO})_4$ ergibt $\text{Fe}_2\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_8$ [30, 35] (XVI [36]), das mit Eisen(III)-chlorid zu XV oxidiert werden kann [34]. Schmelzpunkte, IR- und UV-Spektren (Max. bei 22750 cm^{-1} , ϵ 531 $\text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$, in Hexan) der auf beiden Wegen erhaltenen Substanzen stimmen überein [37].

Derivate von XV liessen sich durch Umsetzung substituierter Cyclopropone mit Enneacarbonyldieisen erhalten [40]. Als Zwischenstufe wurde ein Ferra-cyclus des Typs XIV vermutet, der wahrscheinlich auch bei der Reaktion von Acetylenen mit Carbonyleisen-Komplexen eine Rolle spielt:

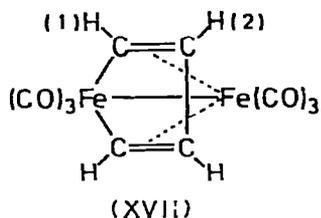


In der Tat wurde XV (im Gemisch mit weiteren Produkten) auch aus Acetylen und Dodekacarbonyltriseisen dargestellt [38, 39]. Es liegt daher nahe, für seine Bildung aus IIIa den Weg über einen Acetylen-Komplex gemäss IIIa → XIII → XIV → XV vorzuschlagen.

Thermische Zersetzung von IIIa. Der Komplex ist über den Schmelzpunkt (49-50°C) hinaus thermisch bemerkenswert beständig. Erst bei 115-116°C zersetzt sich die Schmelze, dann allerdings sehr rasch und unter lebhafter Gasentwicklung. In der Erwartung, weitere Anhaltspunkte für die Bildung von Acetylen oder eines reaktiven Acetylen-Komplexes zu finden, haben wir diese Zersetzung untersucht und IIIa in einem evakuierten Kolben rasch über die Zersetzungstemperatur hinaus auf 130°C erhitzt. Das gebildete Gas enthielt Kohlenmonoxid (2.4 Mol/Mol IIIa) und etwas Acetylen (0.07 Mol/Mol IIIa), ausserdem wurde Pentacarbonylisen nachgewiesen.

Aus dem Zersetzungsrückstand liess sich ein bromfreier Komplex (XVII) der Zusammensetzung (C₂H₂)₂Fe₂(CO)₆ isolieren (3% Ausbeute). Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt das charakteristische Muster eines AA'XX'-Systems [41] (τ 3.73 und 4.82 ppm; J 5.4, J' 2.5, J_A 2.3, J_X ≈ 0 Hz; in C₆D₆), d.h. die zwei C₂H₂-Einheiten sind zu einem C₄H₂-Gerüst vereinigt. Im ¹³C-NMR-Spektrum sind dieser Gruppierung zwei Signale (δ 111.4, J(C, H) 170; δ 156.5 ppm, J(C, H) 155 Hz) und den CO-Gruppen ein Signal (δ 211.5 ppm; in Toluol-d₈) zuzuordnen.

Dem Schmelzpunkt (51-54°C) und dem IR-Spektrum ($\bar{\nu}(\text{CO})$ 2077.5, 2061 schw, 2040, 2005.5, 1997 und 1962 schw cm⁻¹; in n-Hexan) zufolge ist XVII identisch mit einem durch Desulfurierung von Thiophen mit Fe₃(CO)₁₂ erhältlichen Produkt [42].

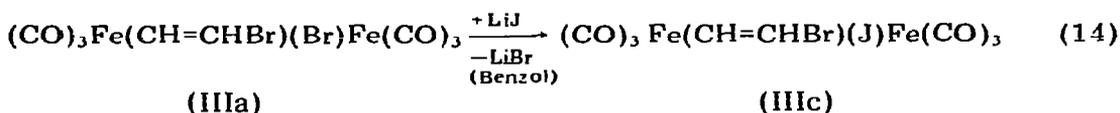


Die Verbindung entsteht auch bei der Umsetzung von Acetylen mit Carbonylisen-Komplexen [38, 39, 43]. Wie die Röntgenstrukturanalysen einiger

Derivate [36, 44] zeigen, kommt XVII die im Formelbild angegebene Struktur zu: [1:4- η :1-4- η (1,3-Butadien-1,4-diy!)]-bis(tricarbonyleisen) (Fe—Fe).

Die Frage der Zuordnung der $^1\text{H-NMR}$ -Signale ist noch nicht gelöst. In Analogie zu Butadien-tricarbonyleisen [16] sollte H(2) bei tieferem Feld erscheinen, während der Vergleich mit der σ, π -gebundenen Vinylgruppe in III, IV oder VI (Tabelle 1) H(1) bei tieferem Feld erwarten lässt. Welche dieser gegenläufigen Tendenzen bei XVII dominiert, ist schwierig abzuschätzen.

Umsetzung von IIIa mit Lithiumjodid. Ein Austausch des verbrückenden Halogens in III durch ein anderes hätte weitere Verbindungen dieser Reihe leicht zugänglich gemacht. Um diese Möglichkeit zu prüfen, haben wir versucht, IIIa durch Umsetzung mit einer Suspension von Lithiumjodid in Benzol in IIIc zu überführen.



In der Reaktionsmischung war IIIc massenspektrometrisch neben IIIa nachweisbar. Präparativ scheint der Austausch unter diesen Bedingungen jedoch nicht brauchbar zu sein, da es nicht gelang, IIIc neben IIIa genügend anzureichern. Nach längerer Reaktionsdauer waren beide zweikernigen Komplexe abgebaut, und es konnte nur noch das einkernige *cis*-Tetracarbonyldijodeisen [45, 46] isoliert werden.

Experimentelles

Zur Aufnahme der Spektren dienten die folgenden Geräte. NMR: Varian A56/60 und A60A, Bruker WH 90; Massenspektren: MAT CH5; IR: Perkin—Elmer 621, 521 und 257; UV: modifizierte Ausführung des Bausch & Lomb Spectronic 505, SEM Brückl HRS 4001 C. Die Schmelzpunkte wurden mit dem Heiztischmikroskop bestimmt. Die Elementaranalysen hat das Mikroanalytische Laboratorium Dornis und Kolbe, Mülheim a.d. Ruhr, ausgeführt.

Die Ausgangsmaterialien wurden nach Literaturangaben hergestellt: *trans*-1-Brom-2-fluoräthylen [47] (Isomerentrennung über Drehbandkolonne mit Kühnkopf), *trans*-1,2-Dibromäthylen [48] (Isomerentrennung durch präparative GC [5]), *trans*-1-Brom-2-jodäthylen [49] (Reinigung durch präparative GC), *trans*-1,2-Dijodäthylen [50] und Enneacarbonyldieisen [51].

Bei der Darstellung und Handhabung der Komplexverbindungen wurde Argon als Schutzgas benutzt.

Darstellung der Komplexe III

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Die *trans*-1,2-Dihalogenäthylene wurden mit Enneacarbonyldieisen in Benzol bei 20°C bis zum Verschwinden des unlöslichen $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ gerührt (die erforderliche Reaktionszeit ist von der Qualität des eingesetzten $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ abhängig und nimmt mit dessen Reinheit normalerweise zu). Die Lösung wurde filtriert und im Wasserstrahlpumpenvakuum (WSPV) bei maximal 20°C eingedampft. Extraktion des Rückstandes mit Pentan, Filtration und erneutes Eindampfen ergab III als Rohprodukt.

IIIa: 13.65 g *trans*-1,2-Dibromäthylen (73.5 mMol, 106.8 g $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (294 mMol), 370 ml Benzol, 67.5 h. Umkristallisation des Rohproduktes aus 150 ml Pentan (Lösen bei 20°C, Abkühlen auf -78°C) ergab 21.21 g *IIIa* (45.5 mMol, 62%), das für präparative Zwecke keiner weiteren Reinigung bedurfte, Fp. (nach Sublimation, 40°C, 10⁻³ Torr) 49-50°C, identisch mit photochemisch [1] dargestelltem Produkt.

IIIb: 1.09 g *trans*-1-Brom-2-fluoräthylen (8.7 mMol), 14.26 g $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (39.2 mMol), 150 ml Benzol, 29 h. Ausbeute 1.59 g *IIIb* (3.9 mMol, 45%), Fp. (nach Sublimation und Umkristallisation aus Pentan) 39-40°C, identisch mit photochemisch [1] dargestelltem Produkt.

IIIc: 2.44 g *trans*-1-Brom-2-jodäthylen (10.5 mMol), 15.27 g $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (42 mMol), 150 ml Benzol, 21.5 h. Das Rohprodukt (1.32 g) enthielt nach Auskunft des ¹H-NMR-Spektrums *IIIc* und *IIId* etwa im Verhältnis 2:1, massenspektrometrisch wurde auch $\text{Fe}_2\text{J}_2(\text{CO})_6$ [10] nachgewiesen. Trennungsversuche durch Umkristallisation waren erfolglos. Chromatographie an Kieselgel (Serva, 50-100 μ) mit Pentan als Laufmittel ergab als erste Fraktion *IIIc* (0.11 g, Fp. 41-44°C), gefolgt von weiteren Fraktionen mit steigendem *IIId*-Anteil. Gef. für *IIIc*: C, 19.50; H, 0.85; Br, 15.35; Fe, 21.98; J, 24.33; durch saure Hydrolyse abspaltbares [1] Halogen, 25.08% J. $\text{C}_8\text{H}_2\text{BrFe}_2\text{JO}_6$: C, 18.74; H, 0.39; Br, 15.59; Fe, 21.79; J, 24.76%.

IIId: 5.52 g *trans*-1,2-Dijodäthylen (19.7 mMol), 35.92 g $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (98.7 mMol), 350 ml Benzol, 54.5 h. Das Rohprodukt wurde sublimiert (50°C, 10⁻³ Torr); das Sublimat enthielt nach Auskunft des Massenspektrums neben *IIId* auch $(\text{C}_2\text{H}_3)(\text{J})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ und $\text{J}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ [10]. Umkristallisation aus 15 ml Äther (20°C/-78°C) und anschließende Chromatographie (Kieselgel, Pentan) ergab 1.86 g *IIId* (3.3 mMol, 17%), Fp. 64.5-66°C. Gef. für *IIId*: C, 17.14; H, 0.73; Fe, 19.98; J, 45.52; durch saure Hydrolyse abspaltbares [1] Halogen, 23.10% J. $\text{C}_8\text{H}_2\text{Fe}_2\text{J}_2\text{O}_6$ ber.: C, 17.17; H, 0.36; Fe, 19.96; J, 45.36%.

Oxidation von IIIa mit Ce^{IV}-ammoniumnitrat

10.0 g *IIIa* (21.5 mMol) und 82.5 g $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ (150 mMol) wurden in 700 ml Äthanol bei 0°C 30 min gerührt (Gasentwicklung, 4.8 Mol CO/Mol *IIIa*). Die Lösung wurde auf 100 ml eingengt (WSPV), mit 400 ml Schwefelsäure (5%) versetzt, mit Natriumchlorid gesättigt und dreimal mit je 100 ml Äther ausgeschüttelt. Ausschütteln der Ätherphase mit Wasser und danach mit Natriumchloridlösung, Trocknen mit Natriumsulfat und Abdampfen des Äthers ergab 1.83 g *trans*-3-Bromacrylsäure (*VII*, 21.1 mMol, 56%), Fp. (nach Umkristallisation aus 5 ml Äther und 20 ml Pentan, 20°/-78°C; Sublimation, 60°C, 10⁻³ Torr) 114-116°C (Lit. [24]: 115-116°C). ¹H-NMR-Daten (in CDCl_3): τ 3.43, 2.23 (*J* 14 Hz) und -1.36 ppm. Gef. für *VII*: C, 23.80; H, 2.32; Br, 52.74; Molgew. 297 (vaporimetrisch in CHCl_3), 151 (massenspektrometrisch). $\text{C}_3\text{H}_3\text{BrO}_2$ ber.: C, 23.87; H, 2.00; Br, 52.93%; Molgew. 151.0.

Umsetzung von IIIa mit Alkoholen

Mit CH_3OH : 10.13 *IIIa* (21.8 mMol) wurden in 60 ml Methanol 1 h auf 40°C erwärmt (Gasentwicklung, 0.6 Mol CO/Mol *IIIa*). Die Lösung wurde eingedampft (WSPV) und das Destillat in einer Kühlfalle aufgefangen. Bei -78°C schieden sich daraus 1.5 g $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ab. In der davon abgetrennten Lösung wur-

TABELLE 5

¹H-NMR-DATEN DER Xc/Xd-MISCHUNG (LÖSUNG IN C₆D₆, 10°C)

	H(1)	H(2)	H(3)	CH ₃
τ (ppm)	7.83	7.27	6.95	6.58
rel. Intensität	0.9	0.1	1	3

 $J_{1,3} 7.8, J_{2,3} 11.6, J_{1,D2} = J_{2,D1} < 0.5, J_{3,D2} 1.5-2 \text{ Hz.}$

den nach Zerstören des restlichen Fe(CO)₅ mit Ce(NH₄)₂(NO₃)₆ 0.93 g IXa (0.50 Mol/Mol IIIa) gaschromatographisch bestimmt (Perkin—Elmer F20, Carbowax 400, 50 m, Stahlkapillare 0.25, 60°C, 1 at Ar) und massenspektrometrisch identifiziert (GC—MS-Kopplung; MAT CH 4; Varian 1400, FFAP, 110 m, Glaskapillare, 60°C). Der Eindampfrückstand wurde mit 250 ml Äther extrahiert, der Extrakt eingedampft (WSPV) und der verbleibende Rückstand mit 60 ml Benzol extrahiert. Chromatographie des benzolischen Extrakts (Kieselgel/Benzol) ergab: 1. Fraktion, 0.11 g XI, grünliches zähflüssiges Öl, 2. Fraktion, 0.04 g, Komplex-Gemisch, nicht weiter abgetrennt; 3. Fraktion, 0.04 g XII, rot, zähflüssig; 4. Fraktion, 0.84 g Xa (0.15 Mol/Mol IIIa), identisch mit nach Lit. [27] dargestelltem Präparat, Fp. (nach Sublimation, 20°C, 10⁻³ Torr) 26.5-28°C.

Mit CH₃OD: 17.50 g IIIa (37.6 mMol), 15 ml CH₃OD, 20°C, 4 h. Nach entsprechender Aufarbeitung wurden 0.79 g Xc/Xd (ca. 9/1) isoliert (0.08 mol/mol IIIa), Fp. 26.5-28°C. ¹H-NMR-Daten in Tabelle 5.

Mit C₂H₅OH: 10.03 g IIIa (21.5 mMol), 60 ml Äthanol, 40°C, 1.5 h (Gasentwicklung, 0.5 Mol CO/Mol IIIa). Nach entsprechender Aufarbeitung wurden 0.73 g IXb (0.34 Mol/Mol IIIa) gaschromatographisch bestimmt und massenspektrometrisch identifiziert sowie 0.03 g XI und 0.57 g Xb (0.10 Mol/Mol IIIa) isoliert, identisch mit nach Lit. 27 dargestelltem Präparat.

Erhitzen von IIIa in Essigsäure

4.82 g IIIa (10.3 mMol) wurden in 50 ml Essigsäure (100% ig) 5 min auf 120°C erhitzt (Gasentwicklung, 3.2 Mol CO/Mol IIIa). Nach raschem Abkühlen im Eisbad und Zugabe von 150 ml Pentan wurde filtriert, das Filtrat mit weiterem 650 ml Pentan versetzt, zur Entfernung der Essigsäure viermal mit Wasser ausgeschüttelt, mit CaCl₂ getrocknet und eingedampft (WSPV). Durch Chromatographie (Kieselgel/Benzol) wurden nach Abtrennung einer roten Zone (u.a. nicht umgesetztes IIIa) 0.39 g XV isoliert (0.15 Mol/Mol IIIa), orange Kristalle, Fp. (nach Sublimation, 50°C, 10⁻³ Torr) 113-116°C. Gef. für XV: C, 38.39; H, 0.93; Fe, 22.20; Molgew. 232, vaporimetrisch in Benzol. C₈H₂FeO₆ ber.: C, 38.44; H, 0.81; Fe, 22.34%; Molgew. 250.0).

Thermische Zersetzung von IIIa

10.49 g IIIa (22.5 mMol) wurden durch Erhitzen (130°C, 5 min) in einem evakuierten 2 l-Kolben zersetzt (Gasentwicklung, 2.4 Mol CO/Mol IIIa, 0.07 Mol Acetylen/Mol IIIa). Nach Extraktion des Zersetzungsrückstandes mit 120 ml Benzol, Eindampfen des Extraktes (WSPV) und Chromatographie (Kieselgel/Pentan) wurden 0.11 g XVII isoliert (0.015 Mol/Mol IIIa), orangegelbe Kristalle,

Fp. (nach Sublimation) 51-54°C. Gef. für XVII: C. 36.35; H, 1.24; Fe, 33.36; Molgew. 341, vaporimetrisch in Benzol. $C_{10}H_4Fe_2O_6$ ber.: C, 36.20; H, 1.22; Fe, 33.66%; Molgew. 331.8. Das Massenspektrum zeigt u.a. die Serie m/e $332-n \times 28$ ($n = 0-6$).

Umsetzung von IIIa mit LiJ

5.02 g IIIa (10.8 mMol) und 14.40 g LiJ (108 mMol) wurden in 350 ml Benzol mit einem Dispersionsrührer* 24 h gerührt. Nach Filtration und Eindampfen (WSPV) war IIIc neben IIIa massenspektrometrisch nachweisbar. Aus dem 1H -NMR-Spektrum war der IIIc-Anteil zu <5% abzuschätzen.

In einem zweiten Versuch mit 2.00 g IIIa (4.3 mMol) und 2.88 g LiJ (21.5 mMol) in 200 ml war die Farbe der Lösung nach 140 h von dunkelrot nach braun verändert. Nach Filtration und Eindampfen (WSPV) liessen sich durch Umkristallisation aus 50 ml Pentan (20°C/−78°C) 0.40 g *cis*- $J_2Fe(CO)_4$ [45, 46] isolieren, Zers. ca 110°C, $\bar{\nu}_{CO}$ (Hexan) 2130, 2085, 2080.5 und 2061.5 cm^{-1} . Gef.: C, 11.34; Fe, 13.22; J, 60.21. $C_3FeJ_2O_4$ ber.: C, 11.39; Fe, 13.24; J, 60.19%; Molgew. 421.7. Das Massenspektrum zeigt u.a. die Serien m/e $422-n \times 28$ ($n = 0-4$) und m/e $295-n \times 28$ ($n = 0-4$).

Dank

Der BASF-Aktiengesellschaft danken wir für die Überlassung von Pentacarbonyleisen. Den Herren Dr. G. Schomburg (analytische und präparative Gaschromatographie), Dr. D. Henneberg (Massenspektrometrie), Dr. K. Hildenbrand, Dr. J. Leitich, W. Riemer und Dr. K. Seevogel (NMR-, IR- und UV-Spektroskopie) sind wir für ihre Unterstützung dankbar.

Literatur

- 1 F.-W. Grevels und E. Koerner von Gustorf, Justus Liebigs Ann. Chem., (1975), im Druck.
- 2 C. Krüger, Y.H. Tsay, F.-W. Grevels und E. Koerner von Gustorf, Isr. J. Chem., 10 (1972) 201.
- 3 E. Koerner von Gustorf und R. Wagner, unveröffentlicht.
- 4 F.-W. Grevels und E. Koerner von Gustorf, Justus Liebigs Ann. Chem., (1973) 1821.
- 5 G. Schomburg und H. Kötter, Chem. Ztg., 96 (1972) 403.
- 6 E.O. Fischer und M. Herberhold, Experientia Suppl., 9 (1964) 259.
- 7 W. Strohmeier, Angew. Chem., 76 (1964) 873.
- 8 E.C. Johnson, T.J. Meyer und N. Winterton, Chem. Commun., (1970) 934.
- 9 M.L. Brown, J.L. Cramer, J.A. Ferguson, T.J. Meyer und N. Winterton, J. Amer. Chem. Soc., 94 (1972) 8707.
- 10 E. Koerner von Gustorf, J.C. Hogan und R. Wagner, Z. Naturforsch. B, 27 (1972) 140.
- 11 T. Clerc und E. Pretsch, Kernresonanzspektroskopie, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main, 1970, S. 114.
- 12 R.B. King, P.M. Treichel und F.G.A. Stone, J. Amer. Chem. Soc., 83 (1961) 3600.
- 13 A.N. Nesmeyanov, L.V. Rybin, M.I. Rybinskaya, V.S. Kaganovich, Yu.A. Ustynyuk und I.F. Leshcheva, Zh. Obshch. Khim., 38 (1968) 1471; J. Gen. Chem., 38 (1968) 1424.
- 14 V.G. Andrianov und Yu.T. Struchkov, Zh. Strukt. Khim., 9 (1968) 845; J. Struct. Chem., 9 (1968) 737.
- 15 A.N. Nesmeyanov, M.I. Rybinskaya, L.V. Rybin, V.S. Kaganovich und P.V. Petrovsku, J. Organometal. Chem., 31 (1971) 257.
- 16 M.L. Maddox, S.L. Stafford und H.D. Kaesz, Advan. Organometal. Chem., 3 (1965) 1.
- 17 M.L.H. Green, M. Ishaq und T. Mole, Z. Naturforsch. B, 20 (1965) 598.

* Rühr-, Misch- und Dispersionsgerät "Tornado", Emmendinger Maschinenbau G.m.b.H.

- 18 R.B. King und M.B. Bisnette, *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 15.
- 19 H.J. Keller, *NMR-Untersuchungen an Komplexverbindungen*, Springer, Berlin-Heidelberg, 1970.
- 20 N.N. Greenwood und T.C. Gibb, *Mössbauer Spectroscopy*, Chapman and Hall, London, 1971.
- 21 R. Pettit und G.F. Emerson, *Advan. Organometal. Chem.*, 1 (1964) 1.
- 22 D.J. Ehntholt und R.C. Kerber, *J. Organometal. Chem.*, 38 (1972) 139.
- 23 P. Reeves, J. Henery und R. Pettit, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 5888.
- 24 J. Niwa und H. Kasiwagi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 36 (1963) 1414.
- 25 C. Rappe, *Acta Chem. Scand.*, 18 (1964) 818.
- 26 S.N. Anderson, C.W. Fong und M.D. Johnson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1973) 163.
- 27 E. Weiss, K. Stark, J.E. Lancaster und H.D. Murdoch, *Helv. Chim. Acta*, 46 (1963) 288.
- 28 R.B. King, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 1044.
- 29 W. Reppe, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 582 (1953) 1.
- 30 W. Reppe und H. Vetter, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 582 (1953) 133.
- 31 E.R.H. Jones, T.Y. Shen und M.C. Whiting, *J. Chem. Soc.*, (1951) 48.
- 32 C.W. Bird und E.M. Briggs, *J. Chem. Soc. C*, (1967) 1265.
- 33 J.E. Ehrreich, R.G. Nickerson und C.E. Ziegler, *Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop.*, 4 (1965) 77.
- 34 J.R. Case, R. Clarkson, E.R.H. Jones und M.C. Whiting, *Proc. Chem. Soc., London*, (1959) 150.
- 35 H.W. Sternberg, R.A. Friedel, R. Markby und I. Wender, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78 (1956) 3621.
- 36 A.A. Hock und O.S. Mills, *Proc. Chem. Soc., London*, (1958) 233; *Acta Cryst.*, 14 (1961) 139.
- 37 M.C. Whiting, private Mitteilung.
- 38 W. Hübel und E. Weiss, *Chem. Ind.*, (1959) 703.
- 39 E. Weiss, W. Hübel und R. Merényi, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 1155.
- 40 C.W. Bird, E.M. Briggs und J. Hudec, *J. Chem. Soc. C*, (1967) 1862.
- 41 H. Günther, *NMR-Spektroskopie*. Thieme-Verlag, Stuttgart, 1973.
- 42 H.D. Kaesz, R.B. King, T.A. Manuel, L.D. Nichols und F.G.A. Stone, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 4749.
- 43 M.L.H. Green, L. Pratt und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1960) 989.
- 44 Y. Degrève, J. Meunier-Piret, M. van Meerseche und P. Piret, *Acta Cryst.*, 23 (1967) 119; J.A.D. Jeffreys und C.M. Willis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1972) 2169.
- 45 W. Hueber und G. Bader, *Ber. Deut. Chem. Ges.*, 61 (1928) 1717; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 190 (1930) 193; J.A. Cohen und F. Basolo, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28 (1966) 511.
- 46 B.F.G. Johnson, J. Lewis, P.W. Robinson und J.R. Miller, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 1043.
- 47 H.G. Viehe, *Chem. Ber.*, 93 (1960) 1697.
- 48 H. van de Walle, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 27 (1913) 209.
- 49 H.G. Viehe und E. Franchimont, *Chem. Ber.*, 96 (1963) 3153.
- 50 H.P. Kaufmann, *Ber. Deut. Chem. Ges.*, 55 (1922) 249.
- 51 R.B. King, *Organometallic Syntheses*, Bd. 1, Academic Press, New York, 1. Aufl., 1965, S. 93.