

## CC-KUPPLUNGEN VON CO<sub>2</sub> MIT 1,3-DIENEN AN EISEN(0)-KOMPLEXEN; CARBOXYLATBILDUNG UND FOLGEREAKTIONEN

HEINZ HOBERG\* und KLAUS JENNI

*Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Postfach 10 13 53, Kaiser-Wilhelm-Platz 1,  
 D-4330 Mülheim a.d. Ruhr (B.R.D.)*

(Eingegangen den 15. Oktober 1986)

### Summary

1,3-Dienes react with CO<sub>2</sub> at ligand-iron(0) systems to form  $\eta^3$ -allyl carboxylates. The dynamic allylic system is influenced by addition of further ligands such as phosphanes or maleic acid anhydride or acetic acid anhydride. The direction of this influence is shown on the basis of the products generated by protonolysis or insertion of CO<sub>2</sub>. When substituted 1,3-dienes are used, the 1/1 coupling step is regioselective. For example, with 1,3-pentadiene and CO<sub>2</sub> only two  $\eta^3$ -allyliron carboxylates in the molar ratio 1/1 are formed. This isomer ratio confirms that the coupling reaction is kinetically controlled.

### Zusammenfassung

1,3-Diene reagieren mit CO<sub>2</sub> an Ligand-Eisen(0)-Systemen zu  $\eta^3$ -Allylcarboxylaten. Durch Zugabe von weiteren Liganden wie Phosphanen, Maleinsäureanhydrid oder Essigsäureanhydrid wird das dynamische Allylsystem beeinflusst. Die Richtung dieses Einflusses wird anhand der Folgeprodukte, die bei der Protonolyse bzw. CO<sub>2</sub>-Insertion entstehen, aufgezeigt. Bei Einsatz substituierter 1,3-Diene erfolgt der 1/1 CC-Verknüpfungsschritt regioselektiv. So entstehen aus 1,3-Pentadien und CO<sub>2</sub> nur zwei  $\eta^3$ -Allyleisencarboxylate im Molverhältnis 1/1. Diese Isomerenverteilung belegt den kinetisch kontrollierten Ablauf der Kupplungsreaktion.

### Einleitung

Stöchiometrische 1/1 CC-Kupplungsreaktionen zwischen Kohlendioxid und ungesättigten Substraten sind bislang schon an Ni<sup>0</sup>- [1], W<sup>0</sup>- [2] und Mo<sup>0</sup>- [2] Komplexen erreicht worden. Wir haben schon gezeigt, dass auch an Eisen(0)-Systemen CC-Verknüpfungen zwischen 1,3-Dienen und CO<sub>2</sub> möglich sind. So reagiert das  $\eta^4$ -1,3-Butadien-tris(trimethylphosphan)eisen(0) mit CO<sub>2</sub> zunächst zum Monocarboxylat. Unter bestimmten Bedingungen sind daraus dann  $\alpha, \omega$ -C<sub>6</sub>- bzw.  $\alpha, \omega$ -C<sub>10</sub>-Dicarbonsäuren zugänglich [3].

Um weitere Carboxylierungen von Alkenen an Eisen(0)-Systemen zu realisieren, haben wir zunächst neue Methoden zur Herstellung von CO-freien Eisen(0)-Komplexen ausgearbeitet [4].

Gegenstand der vorliegenden Untersuchungen ist es, darzustellen, wie sich sowohl veränderte Reaktionsbedingungen als auch die Variation der Liganden ( $R_3P$ ) auf die CC-Verknüpfungen mit unterschiedlich substituierten 1,3-Dienen auswirken.

## Ergebnisse und Diskussion

### Dynamik des Allylcarboxylat-Metall-Systems

Die 1/1 CC-Verknüpfung zwischen 1,3-Butadien und  $CO_2$  führt sowohl an  $Ni^0$ - als auch an  $Fe^0$ -Systemen zunächst zu Monocarboxylatkomplexen, die im kristallinen Zustand in der  $\eta^3$ -Allylform vorliegen [3,5].

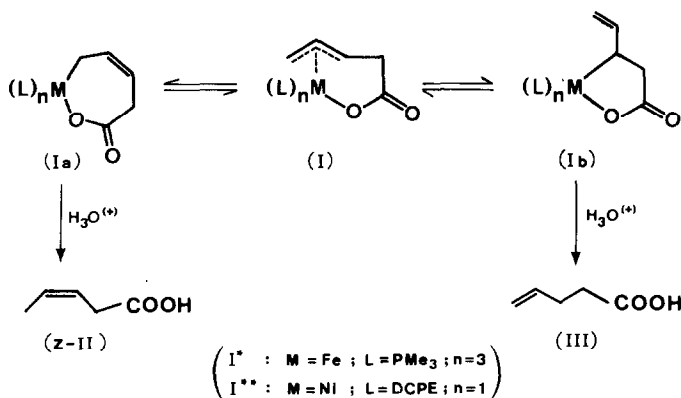
Folgereaktionen dieser Kupplungsprodukte mit Elektrophilen verdeutlichen, dass in Lösung hieraus jedoch dynamische Systeme gemäss  $Ia \rightleftharpoons I \rightleftharpoons Ib$  werden, wobei offensichtlich die Metalla-7-Ringe Ia reaktiver als die Metalla-5-Ringe Ib sind [3] (Schema 1).

Als Beispiel hierfür liefert der in THF gut lösliche Tris(trimethylphosphan)eisen-carboxylat-Komplex  $I^*$  bei der Protonolyse zwei isomere Carbonsäuren, die Z-3-Pentensäure (II) und die 4-Pentensäure (III) im Molverhältnis 10/1. Die ausschliessliche Bildung der Z- und nicht der E-konfigurierten 3-Pentensäure belegt, dass eine Isomerisierung von III nicht erfolgt ist. Diese würde die stabilere E-3-Pentensäure ergeben.

### Beeinflussung durch O-Donorliganden

Wir stellten fest, dass das Gleichgewicht  $I^*a \rightleftharpoons I^* \rightleftharpoons I^*b$  durch verschiedenartige Einflüsse auf die Seite des Fünfrings  $I^*b$  verschoben werden kann:

- (i) Durch längeres Erwärmen von  $I^*$  in THF entsteht ein schwerlöslicher Niederschlag, der bei der Protonolyse jetzt die Pentensäuren Z-II und III im Molverhältnis 3/1 liefert.



SCHEMA 1

TABELLE 1

EINFLUSS UNTERSCHIEDLICHER BEDINGUNGEN ( $\pm$  Lig, 50°C) AUF DAS MOLVERHÄLTNIS DER AUS I\* DURCH PROTONOLYSE GEBILDETEN PENTENSÄUREN

Lig	Z-II/III
-	10/1 <sup>a</sup>
-	3/1
MSA	1/1.4
ESA	1/9

<sup>a</sup> Hier wurde der unbehandelte Eduktkomplex unmittelbar protonolysiert.

- (ii) Zugabe von Maleinsäureanhydrid (MSA) zu I\* (Molverhältnis MSA/I\* = 2/1) führt zu einem Feststoff, dessen Protonolyse die Pentensäuren nun in annähernd gleichen Anteilen ergibt.
- (iii) Der durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid (ESA) auf I\* (ESA/I\* = 2/1) entstandene Komplex verändert das Molverhältnis der Protonolyseprodukte sogar zu 1/9 (vgl. Tabelle 1).

Die vorstehenden Ergebnisse lassen sich folgendermassen deuten: Durch Erhitzen von I\* erfolgt eine intermolekulare Assoziation über Sauerstoff-Eisen-Donorbindungen des Carbonyl-Sauerstoffatoms, wobei die  $\eta^1$ -Allylform offenbar bevorzugt wird. Für eine Assoziation spricht die Verbreiterung und langwellige Verschiebung der  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande von  $1612\text{ cm}^{-1}$  des unbehandelten I\* nach  $1564\text{ cm}^{-1}$  des getemperten I\*<sub>1</sub> [6]. Da I\*<sub>1</sub> in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln schwerlöslich ist, ist eine Molmassenbestimmung (Ermittlung des Assoziationsgrades) nicht möglich.

Die hier postulierte  $\eta^1$ -Allylstruktur I\*<sup>b</sup> wird offensichtlich noch besser durch Zugabe von MSA und insbesondere durch den Chelatbildner ESA stabilisiert.

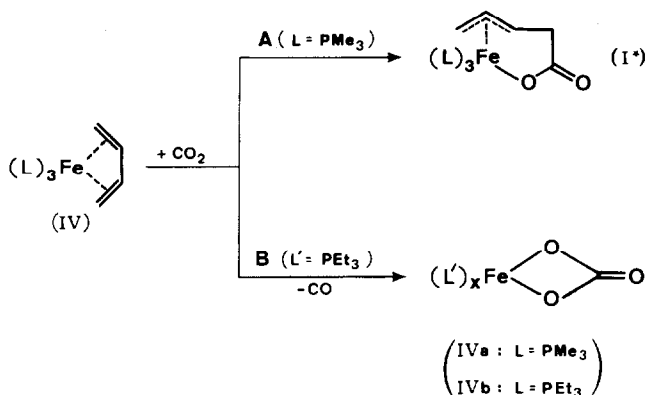
#### Folgereaktionen mit Kohlendioxid

Es ist allgemein bekannt, dass unterschiedliche Trialkylphosphane als Liganden verschiedenen Einfluss auf die Stabilität metallorganischer Verbindungen haben. In Übereinstimmung hiermit ist auch der  $\eta^4$ -1,3-Butadien-tris(triethylphosphan)-eisen(0)-Komplex erheblich instabiler als der korrespondierende  $\text{PMe}_3$ -Komplex und eignet sich deshalb hervorragend als Eduktverbindung zur Darstellung von Bis(diolefin)-Eisen(0)-Systemen [4,7]. Diese Reaktivitätsabstufung findet sich gleichermaßen bei Umsetzungen dieser Komplexe mit  $\text{CO}_2$  wieder.

So reagiert IVb mit  $\text{CO}_2$  nur in untergeordnetem Masse im Sinne der Kupplungsreaktion A (Schema 2), hingegen dominiert hier die Disproportionierungsreaktion zu Eisencarbonat und Eisencarbonylen gemäss B. Während ein grösserer  $\text{PEt}_3$ -Anteil die Reaktion B nicht inhibiert, führt eine Erhöhung der Butadien-Konzentration zur Carboxylatbildung.

Ein Molverhältnis IVb zu 1,3-Butadien von annähernd 1/10 erweist sich jedoch schon als äusserst ungünstig, da hierbei der Bis( $\eta^4$ -1,3-Butadien)triethylphosphaneisen(0)-Komplex [4] entsteht, der nur bei  $T > 150^\circ\text{C}$  mit  $\text{CO}_2$  in Spuren zum Dicarboxylat abreagiert.

Als besonders günstig für die CC-Kupplungsreaktion stellte sich ein Molverhältnis IVb/1,3-Butadien = 1/2, eine Temperatur von  $35 - 40^\circ\text{C}$  und ein  $\text{CO}_2$ -Druck von



SCHEMA 2

ca. 20 bar heraus. Die protonolytische Aufarbeitung des Produktgemisches liefert neben den bekannten  $\Delta^3$ ,  $\Delta^4$ -Pentensäuren und 1,4-Disäuren nun auch in grösseren Mengen die 2-Ethylidenbutandisäure VII. Diese Produktpalette ist den bei der Umsetzung von IVa mit CO<sub>2</sub> unter vergleichbaren Bedingungen erhaltenen Verbindungen in Tabelle 2 gegenübergestellt.

Während die Bildung der 1,4-Disäure VIII sich aus dem Ferra-7-Ring Va (Schema 3) ableitet, sollte die 1,2-Disäure VII nur aus dem Ferra-5-Ring Vb [8] entstehen. Die isolierte 1,2-Disäure VII stellt offenbar das Isomerisierungsprodukt des zunächst gebildeten {VI} dar.

Die Gesamtausbeute der Carbonsäuren ist bei Umsetzung von IVb grösser als bei Einsatz von IVa, da hierbei die Carboxylatbildung immer noch von der Disproportionierungsreaktion zum Eisencarbonat überlagert ist.

#### Kohlendioxid und substituierte 1,3-Diene

Nicht nur das unsubstituierte Butadien, sondern auch substituierte 1,3-Diene reagieren an (Lig)Fe<sup>0</sup>-Komplexen mit CO<sub>2</sub> zu Carboxylaten.

Aus dem  $\eta^4$ -2,3-Dimethylbutadien-tris(trimethylphosphan)eisen(0) (IX) [4] entsteht nach Umsetzung mit CO<sub>2</sub> (THF, 50°C) ein schwerlöslicher Feststoff, der im Zuge der Protonolyse die drei isomeren Monocarbonsäuren Xa–c in einer Gesamtausbeute von nahezu 20% (Schema 4) liefert. Hinweise auf die Bildung der 1,4-Disäuren lassen sich nur mit Hilfe der GC-MS-Kopplung erhalten. Ganz offensichtlich wird die Reaktivität des 1,3-Diens durch Substitution mit Methylgruppen in 2,3-Position herabgesetzt.

TABELLE 2

CARBONSÄUREN AUS DER CC-KUPPLUNG VON CO<sub>2</sub> MIT 1,3-BUTADIEN IN ABHÄNGIGKEIT VOM LIGANDEN

Lig	Pentensäuren (II, III) (%)	1,2-Disäure (VII) (%)	1,4-Disäuren (VIII, VIIIa) (%)	Σ (bez. auf Fe) (%)
PMe <sub>3</sub>	52	0.5	27	79.5
PEt <sub>3</sub>	13.5	32	9	54.5



Eine deutlich vermehrte Carboxylatbildung lässt sich jedoch beobachten, wenn der *E*-1,3-Pentadien-Eisen(0)-Komplex XI [4] mit CO<sub>2</sub> umgesetzt wird. Das hierbei anfallende Produktgemisch besteht aus den beiden Komplexen XII und XIII ( $\Sigma \approx 80\%$  Ausbeute) in nahezu äquimolaren Mengen, wie sich folgendermassen belegen lässt:

- (i) Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum zeigt die Signalgruppen zweier ABC-Systeme im Intensitätsverhältnis 1/1 (weitere Einzelheiten s. Experimenteller Teil).
- (ii) Die Protonolyse liefert neben den *n*-C<sub>6</sub>-Säuren XIV und XV (zwei Doppelbindungsisomere) noch eine  $\alpha$ -methylverzweigte C<sub>6</sub>-Säure XVI [(XIV + XV)/XVI = 1/1].

Wie aus den vorliegenden Ergebnissen ersichtlich ist, werden von den am 1,3-Pentadien mit CO<sub>2</sub> theoretisch zu erwartenden vier Kupplungsprodukten [5] nur die zwei zu den  $\eta^3$ -Allylstrukturen führenden gebildet. Das ermittelte Molverhältnis von 1/1 der Isomeren XII und XIII belegt, dass die CC-Kupplungsreaktion einem kinetisch kontrollierten Ablauf unterliegt und unter den vorgegebenen Bedingungen nicht, wie bei entsprechenden Ni-Systemen [5], reversibel ist.

### Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Luftausschluss in ausgeheizten Apparaturen unter Argon durchgeführt. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. IR-Spektren: Nicolet 7199 FT-IR; Massenspektren: Finnigan MAT 311a (70 eV); <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Bruker WP 80 bei 200 MHz und Bruker WH 400 bei 400 MHz; <sup>31</sup>P-NMR-Spektren (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> externer Standard): Bruker WP 80 bei 32.4 MHz. Die Elementaranalyse wurde im mikroanalytischen Laboratorium der Firma Dornis & Kolbe, Mülheim a.d. Ruhr durchgeführt.

#### *Herstellung der Pentensäuren Z-II und III*

(a) *Durch Zugabe von MSA zu I\** (typische Arbeitsvorschrift). Zu einer Lösung von 550 mg (1.44 mmol) I\* [3] in 60 ml THF werden 282 mg (2.88 mmol) MSA gegeben und 4 d bei 50°C unter Rückfluss gerührt. Der entstandene tiefrote Niederschlag wird abfiltriert und getrocknet. Erhalten: 600 mg. IR (KBr):  $\nu(\text{C=O})$  (MSA) 1780, 1710;  $\nu(\text{C=O})$  1575 cm<sup>-1</sup>.

Der Feststoff wird bei -30°C mit 3 ml einer 10*N* methanolischen HCl-Lösung versetzt, auf 20°C erwärmt, ca. 16 h gerührt, mit festem NaHCO<sub>3</sub> neutralisiert und das Methanol abdestilliert. Die erhaltene Suspension wird über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, die flüchtigen Bestandteile im Vakuum ( $2 \cdot 10^{-4}$  bar) abdestilliert und das entstandene Estergemisch gaschromatographisch analysiert. Erhalten: 28.37 mg des Methylesters der Säure Z-II und 40.25 mg des Methylesters der Säure III.  $\Sigma = 68.62$  mg (0.6 mmol, 41.7%).

(b) *Durch Zugabe von ESA zu I\**. Eine Lösung von 550 mg (1.44 mmol) I\* [3] wird mit 0.27 ml (294 mg, 2.88 mmol) ESA wie unter (a) beschrieben umgesetzt. Erhalten: 310 mg eines braunen Feststoffs, IR (KBr):  $\nu(\text{C=O})$  (ESA) 1760;  $\nu(\text{C=O})$  1580 cm<sup>-1</sup>, wie unter (a) beschrieben protonolysiert. Erhalten: 3.30 mg des Methylesters der Säure Z-II und 29.76 mg des Methylesters der Säure III.  $\Sigma = 33.06$  mg (0.29 mmol, 20.3%).

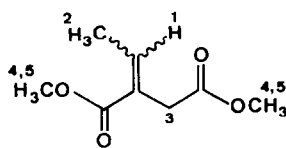
(c) *Durch Tempern von I\* in THF*. Eine Lösung von 550 mg (1.44 mmol) I\* [3] in 60 ml THF wird 4 d bei 50°C unter Rückfluss gerührt. Erhalten: 494 mg eines

beigefarbenen Feststoffs, IR (KBr):  $\nu(\text{C}=\text{O})$   $1564\text{ cm}^{-1}$ , wie unter (a) beschrieben protonolysiert. Erhalten: 29.05 mg des Methylesters der Säure Z-II und 10.03 mg des Methylesters der Säure III.  $\Sigma = 39.08\text{ mg}$  (0.34 mmol, 23.6%). Die Charakterisierung der in (a)–(c) erhaltenen Ester erfolgte durch GC-MS-Kopplung und Vergleich der Massenspektren mit Literaturdaten.

#### Herstellung des Dimethylesters der 2-Ethylidenbutandisäure (VII)

In einem 200 ml Rührautoklaven werden 2.32 g (5 mmol) IVb [4] und 0.95 ml (570 mg, 10.7 mmol) 1,3-Butadien in 50 ml THF bei  $-78^\circ\text{C}$  gelöst. Anschliessend werden 20 bar  $\text{CO}_2$  aufgepresst, dann erwärmt man unter Rühren auf die Reaktionstemperatur von  $40^\circ\text{C}$ . Nach beendeter Reaktion (ca. 3 d) wird von der erkalteten Suspension das THF abdestilliert und der Rückstand bei  $-30^\circ\text{C}$  mit 8 ml einer 10N methanolischen HCl-Lösung versetzt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie für Z-II und III unter (a) beschrieben, das entstandene Estergemisch wird gaschromatographisch analysiert.

Erhalten: 12.43 mg des Methylesters der Säure III, 56.89 mg des Methylesters der Säure Z-II, 6.04 mg des Methylesters der Säure E-II,  $\Sigma(\text{II} + \text{III}) = 75.36\text{ mg}$  (0.661 mmol, 13.2% bez. auf IVb); 275.2 mg (1.6 mmol, 32.0% bez. auf IVb) des Dimethylesters der Säure VII; 29.24 mg des Dimethylesters der Säure Z-VIII, 8.6 mg des Dimethylesters der Säure E-VII, 39.6 mg des Dimethylesters der E-2-Hexen-1,6-disäure (VIIIa),  $\Sigma(\text{VIII} + \text{VIIIa}) = 77.44\text{ mg}$  (0.45 mmol, 9% bez auf IVb). Der Nachweis der Ester von II, III, VIII und VIIIa erfolgte mit Hilfe der GC-MS-Kopplung und MS-Spektrenvergleich mit Literaturdaten, das Hauptprodukt, der Dimethylester der Säure VII, wurde präparativ gaschromatographisch isoliert und  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch analysiert. VII-Dimethylester,  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  5.32,  $28^\circ\text{C}$ ): 7.03 (q, 1H, H(1)); 3.71 (s, 3H, H(4,5)); 3.65 (s, 3H, H(4,5)); 3.35 (s, 2H, H(3)); 1.82 (d, 3H, H(2)) ppm.



(VII)

#### Herstellung von Xa–c

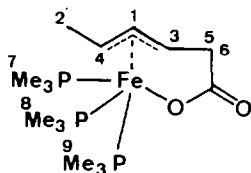
2.00 g (5.46 mmol) IX [4] werden im 200 ml Rührautoklaven in 60 ml THF gelöst und bei  $-78^\circ\text{C}$  367 ml (16.39 mmol)  $\text{CO}_2$  eingeleitet. Dann wird auf die Reaktionstemperatur von  $50^\circ\text{C}$  erwärmt und 4 d bei dieser Temperatur gerührt. Anschliessend wird die entstandene gelbe Suspension filtriert, das Filtrat verworfen und der Filtrerrückstand getrocknet.

Erhalten: 1.15 g eines grauen Feststoffs, IR (KBr):  $\nu(\text{C}=\text{O})$   $1540\text{ cm}^{-1}$ , wie unter (a) beschrieben protonolysiert. Das gebildete Estergemisch wird gaschromatographisch analysiert. Erhalten: 153.36 mg (1.08 mmol, 19.8%) Xa, b und c. GC-MS-Kopplung:  $m/z$  142 ( $M^+$ ), 111 ( $M^+ - \text{H}_3\text{CO}$ ). Referenzsubstanzen mit definierter Lage der Doppelbindung waren nicht vorhanden.

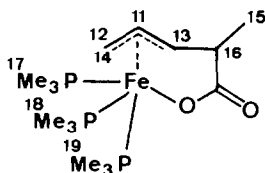
### Herstellung von XII und XIII

0.82 g (2.33 mmol) XI [5] werden im 200 ml Rührautoklaven in 30 ml THF gelöst und bei  $-78^{\circ}\text{C}$  156.5 ml (6.99 mmol)  $\text{CO}_2$  eingeleitet. Anschliessend wird auf die Reaktionstemperatur von  $35^{\circ}\text{C}$  erwärmt und 3 d bei dieser Temperatur gerührt. Nach dem Abkühlen wird vom Niederschlag (0.18 g, verworfen) abfiltriert und vom Filtrat 3/4 des Lösungsmittels abdestilliert. Der nach Abkühlen auf  $-78^{\circ}\text{C}$  anfallende orangefarbene, mikrokristalline Feststoff wird isoliert und getrocknet.

Erhalten: 0.73 g (1.85 mmol, 79.5%) XII und XIII. Fp.  $145\text{--}152^{\circ}\text{C}$  (Zers.). Elementaranalyse: Gef.: C, 45.54; H, 8.91; Fe, 13.96; P, 23.35.  $\text{C}_{15}\text{H}_{35}\text{FeO}_2\text{P}_3$  (395.9) ber.: C, 45.45; H, 8.84; Fe, 14.14; P, 23.48%. IR (KBr):  $\nu(\text{C}=\text{O})$   $1612\text{ cm}^{-1}$ .  $^{31}\text{P}$ -NMR [ $(\text{D}_3\text{C})_2\text{C}=\text{O}$ ,  $-80^{\circ}\text{C}$ ]: 38.3 (dd,  $\text{P}_\text{A}$ ); 23.0 (dd,  $\text{P}_\text{B}$ ); 20.2 (dd,  $\text{P}_\text{C}$ ) ppm.  $J_{\text{AB}}$  55.7;  $J_{\text{AC}}$  53.7;  $J_{\text{BC}}$  14.2 Hz, Verbindung XII. 40.0 (dd,  $\text{P}_\text{A}$ ); 24.8 (dd,  $\text{P}_\text{B}$ ); 21.5 (dd,  $\text{P}_\text{C}$ ) ppm.  $J_{\text{AB}}$  57.5,  $J_{\text{AC}}$  53.4,  $J_{\text{BC}}$  19.4 Hz, Verbindung XIII, Intensitätsverhältnis XII/XIII = 1/1.  $^1\text{H}$ -NMR [400 MHz,  $(\text{D}_3\text{C})_2\text{C}=\text{O}$   $\delta = 2.04$ ,  $-80^{\circ}\text{C}$ ]: 4.45 (1H, H(1)); 4.16 (1H, H(11)); 3.94 (1H, H(13)); 3.52 (1H, H(3)); 3.11 (1H, H(12)); 2.40 (1H, H(6)); 2.31 (1H, H(16)); 1.69 (3H, H(2)); 1.60 (1H, H(5)); 1.48 (18H, H(7, 17)); 1.40 (18H, H(8, 18)); 1.21 (1H, H(4)); 0.53 (1H, H(14)) ppm. H(9), H(19) (18H, m im Bereich von 0.94–0.71 ppm) und H(15) nicht identifiziert.



(XII)



(XIII)

(Die Bezifferung ist unsystematisch und dient nur zur Zuordnung der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale)

Die Zuordnung der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale erfolgte nach fraktionierter Kristallisation des Komplexgemisches in THF (Anreicherung von XII auf 80%) und erneuter Aufnahme von  $^{31}\text{P}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren.

### Protonolyse von XII / XIII

0.6 g (1.5 mmol) XII/XIII = 1/1 werden bei  $-30^{\circ}\text{C}$  mit 3 ml einer 10N methanolischen HCl-Lösung versetzt und wie unter (a) beschrieben aufgearbeitet. Das entstandene Estergemisch wird gaschromatographisch analysiert. Erhalten: 40.96 mg (0.32 mmol) XIV, 24.32 mg (0.19 mmol) XV, 71.68 mg (0.56 mmol) XVI;  $\Sigma(\text{XIV, XV, XVI}) = 136.96\text{ mg}$  (1.07 mmol, 71%). GC-MS-Kopplung: Massenspektren identisch mit Referenzsubstanzen.

### Dank

Wir danken Herrn T. Böckler für die sorgfältige Mithilfe bei der Durchführung der Experimente.

### Literatur

- 1 H. Hoberg, Y. Peres und A. Milchereit, J. Organomet. Chem., 307 (1986) C38; H. Hoberg und B.W. Oster, J. Organomet. Chem., 266 (1984) 321; H. Hoberg, D. Schaefer, G. Burkhart, C. Krüger und M.J.



- Romão, J. *Organomet. Chem.*, 266 (1984) 203; H. Hoberg und D. Schaefer, *J. Organomet. Chem.*, 255 (1983) C15; H. Hoberg und D. Schaefer, *J. Organomet. Chem.*, 251 (1983) C51; H. Hoberg und D. Schaefer, *J. Organomet. Chem.*, 238 (1982) 383; H. Hoberg und D. Schaefer, *J. Organomet. Chem.*, 236 (1982) C28; H. Hoberg, D. Schaefer und G. Burkhart, *J. Organomet. Chem.*, 228 (1982) C21; D. Walther, E. Dinjus, H. Görls, J. Sieler, O. Lindqvist und L. Andersen, *J. Organomet. Chem.*, 286 (1985) 103, zit. Lit.
- 2 R. Alvarez, E. Carmona, D.J. Cole-Hamilton, A. Galindo, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, M.L. Poveda und C. Ruiz, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 5529.
  - 3 H. Hoberg, K. Jenni, C. Krüger und E. Raabe, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 819, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 810.
  - 4 H. Hoberg, K. Jenni, E. Raabe, C. Krüger und G. Schroth, *J. Organomet. Chem.*, 320 (1987) 325.
  - 5 H. Hoberg, D. Schaefer und B.W. Oster, *J. Organomet. Chem.*, 266 (1984) 313.
  - 6 S. Stobbe, Dissertation Ruhr-Universität Bochum, 1979, S. 53.
  - 7 H. Hoberg und K. Jenni, *J. Organomet. Chem.*, 301 (1986) C59.
  - 8 Eine mögliche Alternative zur Bildung der 1,2-Disäure wäre eine primäre Kupplungsreaktion im Sinne von  $C_{CO_2} \rightarrow C_{2(1,3\text{-Butadien})}$  und nachfolgende Insertion von  $CO_2$  in die dabei entstehende Fe-C- $\sigma$ -Bindung (vgl. [5]). Hinweise auf eine derartige 1/1 CC-Kupplungsreaktion liessen sich jedoch bei den ebenfalls nachgewiesenen Monocarbonsäuren (es sollte dann eine methylverzweigte Pentensäure entstehen) nicht finden.