

Ungewöhnliche Reaktionen der Acetylenkomplexe $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MC}_2\text{H}_2$ ($\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5, \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}, \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$; $\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) mit Br_2 , HCl , CF_3COOH und ClNO

Helmut G. Alt* und Heidi E. Engelhardt

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth,
 D-8580 Bayreuth (Bundesrepublik Deutschland)

(Eingegangen den 23. November 1987)

Abstract

The acetylene complexes $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MC}_2\text{H}_2$ ($\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5, \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}, \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$; $\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) undergo 1 : 1 addition reactions with Br_2 , HCl and CF_3COOH to give π -olefin complexes $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{trans-BrHCCHBr})$ and $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{XHCCH}_2)$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{CF}_3\text{COO}$), and the η^1 -vinyl complex $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{(Br)Re}(\text{HCCHBr})$. $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{MnC}_2\text{H}_2$ and ClNO give the vinyl complex $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})(\text{NO})\text{Mn}(\eta^1\text{-HC=CHCl})$. All products were identified from their IR, NMR and mass spectra.

Zusammenfassung

Die Acetylenkomplexe $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MC}_2\text{H}_2$ ($\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5, \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}, \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$; $\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) reagieren mit Br_2 , HCl und CF_3COOH in einer 1 : 1-Addition, wobei die π -Olefinkomplexe $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{trans-BrHCCHBr})$ und $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{XHCCH}_2)$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{CF}_3\text{COO}$) und der η^1 -Vinylkomplex $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{(Br)Re}(\text{HCCHBr})$ gebildet werden. $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{MnC}_2\text{H}_2$ und ClNO ergeben $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})(\text{NO})\text{Mn}(\eta^1\text{-HC=CHCl})$. Alle Produkte werden IR-, NMR- und massenspektroskopisch charakterisiert.

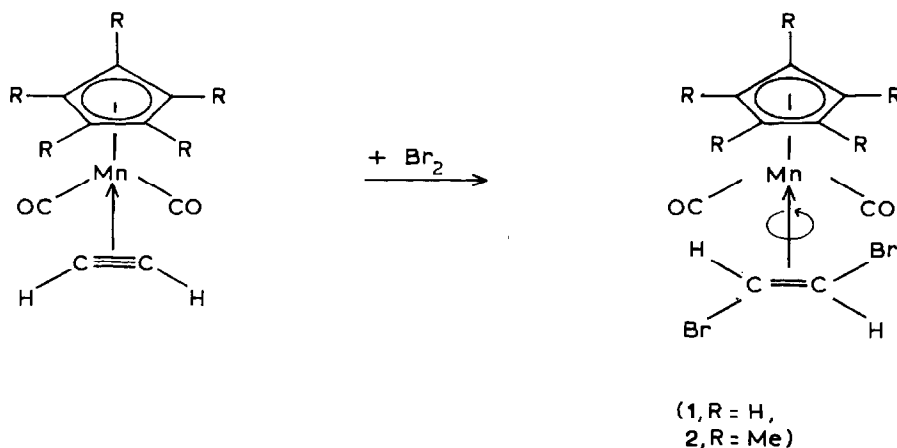
Einleitung

Wir haben kürzlich die Synthese der Acetylenkomplexe $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MR}^1\text{C}_2\text{R}^2$ ($\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5, \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}, \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$; $\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$; $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}$) beschrieben [1] und auch Alkine mit Wasserstoffsubstituenten eingesetzt. Eine Vorzugsreaktion dieses Komplexstyps besteht darin, durch Umlagerung Vinylidenkomplexe zu bilden; insbesondere dann, wenn einer oder beide Acetylen-substituenten Wasserstoff sind (vgl. [2] und darin enthaltene Zitate). Da bisher nur wenige

Reaktionen derartiger Acetylenkomplexe beschrieben wurden, haben wir den Grundkörper dieser Acetylenkomplexe, $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MC}_2\text{H}_2$ ($\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_5$, $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}$, $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$; $\text{M} = \text{Mn}$, Re), mit einer Reihe von Substraten umgesetzt und die Produkte identifiziert. In dieser Arbeit berichten wir über die Reaktionen mit Br_2 , HCl , CF_3COOH und ClNO .

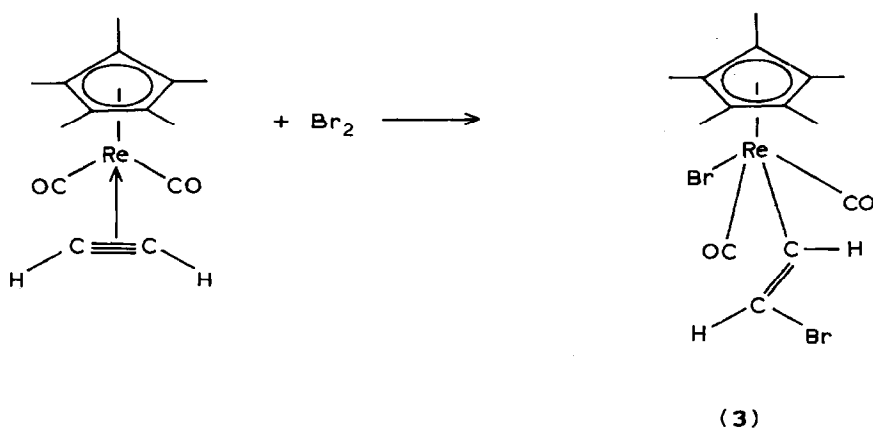
Umsetzungen von $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnC}_2\text{H}_2$ und $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{MnC}_2\text{H}_2$ ($\text{M} = \text{Mn}$, Re) mit Br_2

Die Acetylenkomplexe $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnC}_2\text{H}_2$ und $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{MnC}_2\text{H}_2$ reagieren mit Brom in Pentanlösung in einer 1:1-Addition, wobei die 1,2-*trans*-Dibrommethylenkomplexe $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2)$ (**1**) und $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2)$ (**2**) entstehen.



Diese Reaktion ist unerwartet, da freie Halogene meist unter Eliminierung eines oder mehrerer CO-Liganden Übergangsmetalle in Carbonylkomplexen oxidieren (vgl. [3]) und dann im Produkt als Komplexliganden vorliegen. Der Alkinligand der Ausgangsverbindung verhält sich also gegenüber Brom wie das freie Acetylen [4].

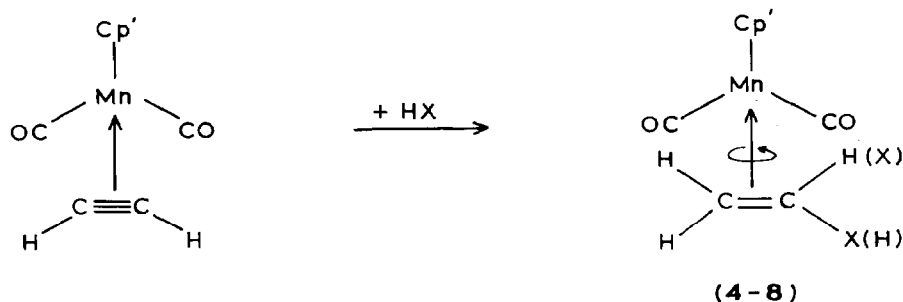
Demgegenüber verläuft die Umsetzung des entsprechenden Rheniumkomplexes $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{ReC}_2\text{H}_2$ mit Br_2 unterschiedlich:



Es erfolgt zwar ebenfalls eine 1:1-Additionsreaktion, doch dabei entsteht unter Erweiterung der Koordinationszahl der Komplex 3. Offenbar lagert das primär entstandene Kation $[\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{MnC}_2\text{H}_2\text{Br}]^+$ das Br^- am Metall und nicht am C_α des Vinylbromidliganden an.

Umsetzungen von $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MnC}_2\text{H}_2$ mit HCl und CF_3COOH

Acetylenkomplexe reagieren mit Chlorwasserstoff oft unter Eliminierung des freien Alkins, wobei HCl an das Metall addiert wird. Alternativ dazu kann auch eine Hydrierung des Alkins zum Alken ablaufen, wobei der entsprechende Dichloro-komplex resultiert (vgl. [5]). Einen unterschiedlichen Reaktionsverlauf haben wir bei der Umsetzung der Komplexe $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MnC}_2\text{H}_2$ mit HCl bzw. CF_3COOH beobachtet:



	Cp'	X
4	C_5H_5	Cl
5	$\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$	Cl
6	C_5Me_5	Cl
7	C_5H_5	CF_3COO
8	C_5Me_5	CF_3COO

Chlorwasserstoff, bzw. Trifluoressigsäure werden an den Acetylenliganden addiert, so dass – ähnlich wie bei der Addition von Brom – ein π -Olefinkomplex entsteht. Der Substituent X am Olefinliganden kann zwei im Komplex unterschiedliche geminale Positionen einnehmen und somit Anlass zu Isomeren geben (vgl. Tab. 1). Versuche, das postulierte Zwischenkomplex-Kation nachzuweisen, waren nur teilweise erfolgreich. Bei der Umsetzung von $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}(\text{CO})_2\text{MnC}_2\text{H}_2$ mit HBF_4 , dessen Anionbase BF_4^- einen schlechten Komplexliganden darstellt, konnte bei -10°C in Methylenechlorid eine Verbindung erhalten werden, deren IR- und MS-Daten den Erwartungen für ein salzartiges $[\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}(\text{CO})_2\text{MnC}_2\text{H}_3][\text{BF}_4]$ entsprechen (IR: $2031/1988\text{ cm}^{-1}$, (in THF); MS: $m/e = 218$ ($\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}(\text{CO})_2\text{MnC}_2\text{H}_4$) $^+$).

Eine weitergehende Charakterisierung gelang nicht.

Tabelle 1. IR-, ¹H-NMR- und massenspektroskopische Daten der Komplexe sowie Ausbeute- und Festpunkt-Bestimmungen

Komplex	IR ^a ν(CO)	¹ H-NMR ^b		MS ^c m/e	Fp. ^d (Zers.) (°C)	Aus- beute (%)
		δ(Cp')	δ(-HC=CH-) ^e [J(H,H) Hz]			
C ₅ H ₅ (CO) ₂ Mn(<i>trans</i> -BrHC=CHBr)	2008/1958	4.86	5.00 ^e	362	60	54
C ₅ Me ₅ (CO) ₂ Mn(<i>trans</i> -BrHC=CHBr)	1989/1938	1.76	4.65	432	83	32
C ₅ H ₅ (CO) ₂ Mn(ClHC=CH ₂)	2000/1940	4.63	4.90(1,m), 2.46(2,m)	238	84	97
C ₅ H ₄ Me(CO) ₂ Mn(ClHC=CH ₂)	1984/1928; 1987/1935	4.46(1,m), 1.97	4.84(2,m), 2.43(m)	252	ölíg	85
C ₅ Me ₅ (CO) ₂ Mn(ClHC=CH ₂)	1976/1920 1976/1913	1.68	4.20(1,m), 2.15(2,m)	308	103	98
C ₅ H ₅ (CO) ₂ Mn[(CF ₃ CO ₂)HC=CH ₂]	1993/1938	4.66	6.87(1,m), 2.17(2,m)	316	29	64
C ₅ Me ₅ (CO) ₂ Mn[(CF ₃ CO ₂)HC=CH ₂]	1677(br)	1.73	5.88(1,m)/2.09(1,m)	386	73	97
C ₅ Me ₅ (CO)(NO)Mn(η ¹ -HC=CHCl)	1680(br)	1.40 ^e	1.31(1,m)	309	ölíg	80
C ₅ Me ₅ (CO) ₂ (Br)Re(η ¹ -HC=CHBr) (<i>trans</i>)	1996 ^f 2040/1971	1.89	6.98(d)/6.58(d) [9.4] ^g 7.22(d)/5.91(d) [13.8]	564	110	30

^a In CH₂Cl₂ (cm⁻¹). ^b In CDCl₃, bei -20 °C, δ(ppm), rel. CHCl₃ (7.24 ppm). ^c M⁺ bez. auf ⁵⁵Mn bzw. ⁸⁰Br, ³⁵Cl, ¹⁸⁷Re. ^d Unter N₂ bestimmt. ^e Bei -80 °C: 6.08(d), 4.83(d) [J(H,H) 7.6 Hz]; ΔG[‡] = 49.1 (kJ/mol) (in Aceton-d₆). ^f ν(NO) 1724 cm⁻¹; ν(C=C) 1611 cm⁻¹; ν(CO) 1724 cm⁻¹; ν(C=O) 1611 cm⁻¹. ^g In CD₂Cl₂, bei -20 °C, δ(ppm), rel. CHDCl₂ (5.32 ppm). br = breit, d = Dublett, m = Multiplett.

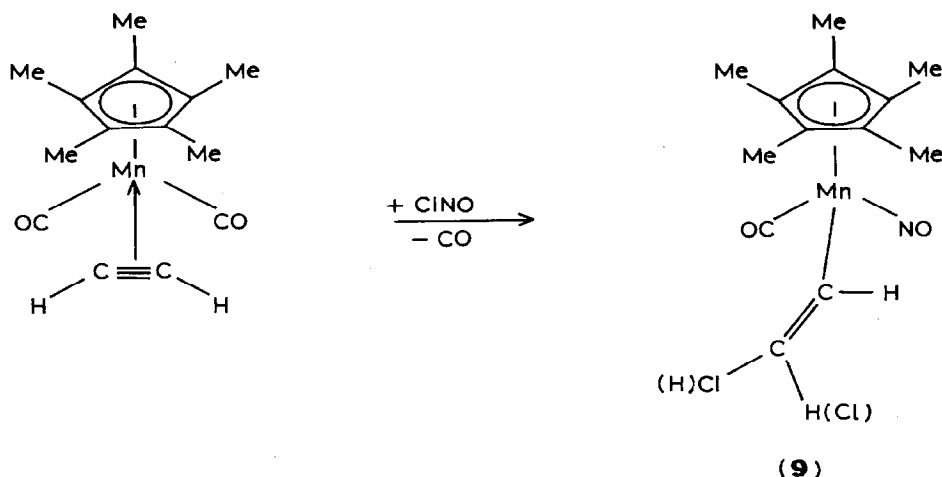
Tabelle 2. ¹³C-NMR-Daten^a der Komplexe

Komplex	δ(Cp')	δ(CO)	δ(-HC=CH-)
	[J(H,H) Hz]		[J(H,H) Hz]
C ₅ H ₅ (CO) ₂ Mn(<i>trans</i> -BrHC=CHBr)	88.9 [179.7]	232.5	56.0(d) [193.4] (oberhalb T _c)
C ₅ Me ₅ (CO) ₂ Mn(<i>trans</i> -BrHC=CHBr)	99.0/9.9 [127.9]	233.6	66.2(d) [187.5]/62.4(d) [201.0]
C ₅ H ₅ (CO) ₂ Mn(ClHC=CH ₂)	85.8 [178.7]	233.8/231.1	67.6 (d) [192.4]/34.4(t) [162.1]
C ₅ H ₄ Me(CO) ₂ Mn(ClHC=CH ₂)	101.3/86.1/85.5/13.0	234.1/231.8	68.1/35.3
C ₅ Me ₅ (CO) ₂ Mn(ClHC=CH ₂)	95.5/9.4 [127.0]	234.7/233.0	72.4(d) [186.5]/39.5(t) [164.1]
C ₅ H ₅ (CO) ₂ Mn[(CF ₃ CO ₂)HC=CH ₂] ^b	85.5	232.5/229.9	90.7/24.6
C ₅ Me ₅ (CO) ₂ Mn[(CF ₃ CO ₂)HC=CH ₂] ^c	96.2/9.2 [126.9]	234.2/232.0	96.0(d) [192.4]/29.4(t) [161.0]
C ₅ Me ₅ (CO)(NO)Mn(η ¹ -HC=CHCl)	102.3/8.0	230.8	142.9(d) [178.7]/122.7(d) [200.2]
C ₅ Me ₅ (CO) ₂ (Br)Re(η ¹ -HC=CHBr) (<i>trans</i>)	102.7/10.0 [128.9]	194.0	114.6(d) [156.3] / 104.6(d) [196.3] ^f

^a In CDCl₃, bei -20 °C, δ(ppm), rel. Lösungsmittelsignal (77.0 ppm). ^b δ(CF₃COO): 114.4(q) [J(C,F) 285.2 Hz], 157.2(q) [J(C,F) 42 Hz]. ¹⁹F-NMR: δ 0.1 (ppm), rel. e. CF₃COOH/D₂O. ^c δ(CF₃COO): 114.5(q) [J(C,F) 285.8 Hz], 157.5(q) [J(C,F) 42.8 Hz]. ¹⁹F-NMR: δ 0.6 (ppm), rel. e. CF₃COOH/D₂O. ^e ²J(C,H) 8.8 Hz. ^f ²J(C,H) 4.9 Hz. d = Dublett, t = Triplet, m = Multiplett.

Umsetzung von $C_5Me_5(CO)_2MnC_2H_2$ mit ClNO

Es gelingt in vielen Fällen in Übergangsmetallcarbonyl-Komplexen mit Hilfe von ClNO ein CO-Liganden formal durch NO^+ zu ersetzen [6–8]. Die Reaktion von $C_5Me_5(CO)_2MnC_2H_2$ mit ClNO entspricht dieser Erwartung, doch dabei wird das Chlor nicht an das Metall, sondern an den C_2H_2 -Liganden addiert.



Der entstandene Chlorvinylkomplex **9** ist relativ unbeständig und bildet besonders in Lösung rasch paramagnetische Zersetzungsprodukte. Die Pentanlöslichkeit der Verbindung spricht gegen einen Salzcharakter, der für die eventuell in Frage kommende isomere Verbindung $[C_5Me_5(CO)(NO)MnC_2H_2]Cl$ zu erwarten wäre (vgl. [9]).

Eine ähnliche Additionsreaktion von ClNO an ein Komplexfragment hatten wir bereits früher beobachtet: so führt die Umsetzung des Acetylen-Acetylkomplexes $C_5H_5W(CO)(C_2H_2)COMe$ mit ClNO vorwiegend zum Metallacyclopropan-Komplex $C_5H_5W(CO)(NO)[HCICCHCOMe]$, in dem das Chlor als Substituent im metallacyclischen Dreiring auftritt [10].

Spektroskopische Charakterisierung und Diskussion

Die Konstitution der neu dargestellten Komplexe **1–9** ergibt sich aus der kombinierten Auswertung der IR-, 1H -NMR-, ^{13}C -NMR- und Massenspektren (vgl. Tab. 1 und 2).

IR-Spektren

Die Komplexe **1, 2, 4–8** zeigen jeweils zwei etwa gleich intensive $\nu(CO)$ -Banden, so wie dies von $C_5H_5(CO)_2Mn(olefin)$ -Komplexen bekannt ist [11]. Bei den Komplexen **5** und **6** weisen eine zusätzliche Bandenschulter und eine neue Bande auf ein Isomeres in etwas geringerer Konzentration hin. Im Gegensatz dazu findet man im Rheniumkomplex **3** die niedriger liegende $\nu(CO)$ -Bande, die der asymmetrischen Valenzschwingung zuzuordnen ist, wesentlich intensiver ausgeprägt als

die höher liegende $\nu(\text{CO})$ -Bande, die von der symmetrischen Schwingung stammt. Dies spricht – zusammen mit den ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Befunden – für eine *trans*-Anordnung der beiden CO-Liganden in einem tetragonal pyramidal gebauten Komplex. Im Vinylkomplex **9**, in dem die Polarität der C=C-Bindung durch den Cl-Substituenten deutlich erhöht wird, kann eine $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Bande bei 1611 cm^{-1} beobachtet werden.

^1H -NMR-Spektren

Die ^1H -NMR-Spektren lassen anhand des Aufspaltungsmusters und der chemischen Verschiebung der Signale erkennen, in welcher chemischen Umgebung die ehemaligen C_2H_2 -Wasserstoffatome in den Produkten vorliegen.

In den π -Dibrommethylenkomplexen **1** und **2** weist das Auftreten nur eines einzigen Olefinsignals bei -20°C zunächst auf homotope Protonen hin, die entweder von *cis*-ständigen oder *trans*-ständigen olefinischen Protonen stammen können, wobei im letzteren Fall der Olefinligand eine rasche Rotation um die Metall-Olefin-Bindungsatome ausführen muss. Das Tieftemperaturspektrum von **2** zeigt bei -80°C für die beiden olefinischen Protonen ein AB-Muster, so dass eine *trans*-Anordnung der Olefinprotonen angenommen werden muss. Die $^3J(\text{H},\text{H})$ -Kopplung von 7.6 Hz ist kleiner als die in dem Fumarsäuredimethylester-Komplex $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnH}_2\text{C}_2(\text{COOMe})_2$ (10.3 Hz) [12]. Die Rotationsbarriere um die Mangan-Olefin-Bindungsachse ($\Delta G^\ddagger = 49.1\text{ kJ/mol}$) liegt im üblichen Bereich derartiger Olefinkomplexe [12,13].

In den Komplexen **4–8** liefern die Olefinprotonen ein komplexes Muster, das bei -30°C meist noch eine zusätzliche Aufspaltung erfährt, die auf das "Einfrieren" einer gehinderten Olefinrotation hinweist.

Beim Chlorvinylkomplex **9** deutet die $^3J(\text{H},\text{H})$ -Kopplung von 9.4 Hz auf das Vorliegen *cis*-ständiger olefinischer Protonen hin und schliesst einen hypothetischen Acetylenliganden aus. Für magnetisch nicht äquivalente Alkinligand-Wasserstoffsubstituenten werden $^3J(\text{H},\text{H})$ -Kopplungen in der Grössenordnung von 1–2 Hz beobachtet (vgl. [14,15]). Stark unterschiedlich abgeschirmt ($\Delta\delta$ 1.31 ppm) liegen die olefinischen Protonen im Bromvinylkomplex **3** vor. Die $^3J(\text{H},\text{H})$ -Kopplung von 13.8 Hz wird versuchsweise auf *trans*-ständige Olefinwasserstoffatome zurückgeführt.

^{13}C -NMR-Spektren

Die ^{13}C -NMR-Spektren geben – ebenso wie die ^1H -NMR-Spektren – Aufschluss über die Symmetrieverhältnisse in den verschiedenen Dicarboxylkomplexen (vgl. Tab. 2). In den Komplexen **4–9** ist das olefinische C-Atom, an welches das Heteroatom X gebunden ist, nicht nur stärker entschirmt, sondern zeigt auch eine deutlich grössere $^1J(\text{C},\text{H})$ -Kopplung als das andere olefinische C-Atom, das nur Wasserstoffsubstituenten trägt.

Massenspektren

Die Massenspektren aller Komplexe **1–9** zeigen das jeweilige Molekülion, sowie ein Fragmentierungsmuster, das durch die sukzessive Abspaltung der einzelnen Liganden resultiert. Die Dibrommethylenkomplexe **1** und **2**, sowie die Halogenvinylkomplexe **3** und **9**, zeigen neben der Eliminierung der Carbonylliganden auch eine Abspaltung von C_2H_2 ; dann erst erfolgt der Verlust des Halogens.

Beschreibung der Versuche

Alle Operationen wurden unter Stickstoff als Schutzgas durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MnC}_2\text{H}_2$ wurden nach einer kürzlich veröffentlichten Methode [1] dargestellt. Zur spektroskopischen Charakterisierung wurden folgende Instrumente verwendet: IR-Spektren: Perkin-Elmer 983 G; NMR-Spektren: JEOL FX 90Q; Massenspektren: Varian MAT CH7.

Ausbeuten, Festpunkte und massenspektroskopische Molmassenbestimmungen sind in Tab. 1 angegeben.

Darstellung der Komplexe $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2)$ (1), $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2)$ (2) und $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2(\text{Br})\text{Re}(\text{C}_2\text{H}_2\text{Br})$ (3)

Allgemeine Vorschrift: 0.15 g des jeweiligen Cyclopentadienyldicarbonylmetall-Acetylenkomplexes werden in 50 ml Pentan gelöst. Die Reaktionslösung wird mit der äquivalenten Menge Brom, gelöst in Pentan, versetzt und nach wenigen Minuten über Filterflocken filtriert. Anschliessend engt man die Lösung bis auf ein Drittel des Volumens ein. Das jeweilige Produkt kristallisiert bei -78°C aus und wird nach dem Abgiessen des Lösungsmittels im Hochvakuum getrocknet.

Von 1 und 3 wurden Elementaranalysen erstellt:

1: Gef.: C, 29.24; H, 2.14. $\text{C}_9\text{H}_7\text{Br}_2\text{O}_2\text{Mn}$ (361.90) ber.: C, 29.87; H, 1.95%.

3: Gef.: C, 29.52; H, 2.93. $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{Br}_2\text{O}_2\text{Re}$ (563.30) ber.: C, 29.85; H, 3.04%.

Darstellung der Olefinkomplexe $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{XHCCH}_2)$ (4–8) ($\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_5$, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$, C_5Me_5 ; $\text{X} = \text{Cl}$, CF_3COO)

Allgemeine Vorschrift: 0.15 g des jeweiligen $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MnC}_2\text{H}_2$ -Komplexes werden in 100 ml Pentan gelöst und mit der doppelt molaren Menge HCl bzw. CF_3COOH zur Reaktion gebracht. Nach 30-minütigem Rühren wird die hellgelb gefärbte Pentanlösung über Filterflocken filtriert und anschliessend auf etwa das halbe Volumen eingengt. Bei -78°C erhält man hellgelbe Kristalle, die nach dem Abgiessen des Lösungsmittels im Hochvakuum getrocknet werden.

Darstellung von $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})(\text{NO})\text{MnC}_2\text{H}_2\text{Cl}$ (9)

0.20 g (0.74 mmol) $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{MnC}_2\text{H}_2$ werden in 50 ml Dichlormethan gelöst. Die Lösung wird bei Raumtemperatur tropfenweise mit einer Lösung von Nitrosylchlorid in Methylenchlorid versetzt und der Reaktionsablauf IR-spektroskopisch verfolgt. Nach der vollständigen Umsetzung des Ausgangsmaterials wird die Lösung über Filterflocken filtriert und anschliessend das Lösungsmittel abgezogen. Es verbleibt ein braunes, öliges Produkt.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 H.G. Alt und H.E. Engelhardt, J. Organomet. Chem., 342 (1988) 235.
- 2 M.I. Bruce und A.G. Swincer, Adv. Organomet. Chem., 22 (1983) 59.

- 3 I. Haiduc und J.J. Zuckerman, *Basic Organometallic Chemistry*, W. de Gruyter, Berlin, New York, 1985.
- 4 A. Streitwieser, Jr., und C.H. Heathcock, *Organische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, 1980, S. 378.
- 5 H.G. Alt, H.E. Engelhardt, M.D. Rausch und L.B. Kool, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 3717.
- 6 D.W. McBride, S.L. Stafford und F.G.A. Stone, *Inorg. Chem.*, 1 (1962) 386.
- 7 B.W.S. Kolthammer, P. Legzdins und J.T. Malito, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 3173.
- 8 M. Herberhold und W. Bernhagen, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 651; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 15 (1976) 617.
- 9 G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 4 (1982) 132.
- 10 H.G. Alt, H.I. Hayen, H.-P. Klein und U. Thewalt, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 811; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 809.
- 11 E.O. Fischer und M. Herberhold, *Essays in Coordination Chemistry Exper. Suppl. IX.*, S. 259, Birkhäuser Verlag, Basel, 1964.
- 12 H. Alt, M. Herberhold, C.G. Kreiter und H. Strack, *J. Organomet. Chem.*, 102 (1975) 491.
- 13 H. Alt, M. Herberhold, C.G. Kreiter und H. Strack, *J. Organomet. Chem.*, 77 (1974) 353.
- 14 M. Herberhold, H. Alt und C.G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.*, 42 (1972) 413.
- 15 H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, 127 (1977) 349; 288 (1985) 149.