

Journal of Organometallic Chemistry, 441 (1992) 457–464

Elsevier Sequoia S.A., Lausanne

JOM 23012

Neue Derivierungswege ethynylsubstituierter Metallocene

Michael Buchmeiser und Herwig Schottenberger

Leopold Franzens Universität Innsbruck, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Innrain 52a, A-6020 Innsbruck (Österreich)

(Eingegangen den 15. Mai 1992)

Abstract

Novel protected ethynylruthenocenes, 1-(3-hydroxy-3-methylbut-1-ynyl)ruthenocene(I), 1,1'-bis(3-hydroxy-3-methylbut-1-ynyl)ruthenocene(II), and 1,3,1'-tris(3-hydroxy-3-methylbut-1-ynyl)ruthenocene(III), were prepared by lithiation-cupration of ruthenocene and subsequent coupling with the iodoethyne. Deprotection to 1,1'-diethynylruthenocene and 1-ethynylruthenocene revealed sufficient stability for full characterisation only for the latter compound. Starting from the corresponding 3-hydroxy-3-methylbut-1-ynylmetallocenes, dehydration by pyridinium *p*-toluenesulphonate or, alternatively, by anhydrous copper sulphate afforded 1-(3-methylbut-3-ene-1-ynyl)ruthenocene(IV), 1-(3-methylbut-3-ene-1-ynyl)ferrocene(V), and 1,1'-bis(3-methylbut-3-ene-1-ynyl)ferrocene(VII). By dehydration with copper sulphate a new byproduct, 1-(1-oxo-3-methylbut-3-ene-1-yl)ferrocene(VI) was formed. The isolated new compounds (I–VII) were characterized by mass spectroscopy, infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance and elemental analysis.

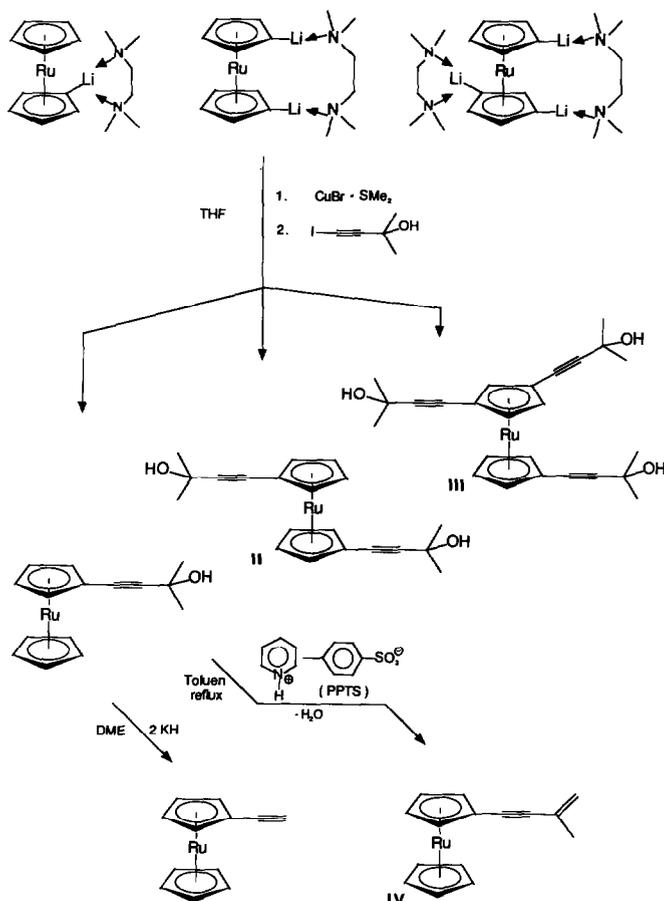
Zusammenfassung

Neue, geschützte Ethynylruthenocene, 1-(3-Hydroxy-3-methylbut-1-ynyl)ruthenocen(I), 1,1'-Bis(3-hydroxy-3-methylbut-1-ynyl)ruthenocen(II) und 1,3,1'-Tris(3-hydroxy-3-methylbut-1-ynyl)ruthenocen(III), wurden über intermediäre Lithiierung-Kuprierung von Ruthenocen und anschließender Kupplung mit dem Iodacetylen dargestellt. Die Abnahme der Schutzgruppen zu 1,1'-Diethynylruthenocen und Ethynylruthenocen ergab nur für letztere Verbindung eine zur gänzlichen Charakterisierung ausreichende Stabilität. Dehydratisierung der entsprechenden 3-Hydroxy-3-methylbut-1-ynylmetallocene mit Pyridinium-*p*-toluensulfonat, oder alternativ mit wasserfreiem Kupfersulfat führten zu 1-(3-Methylbut-3-en-1-ynyl)ruthenocen(IV), 1-(3-Methylbut-3-en-1-ynyl)ferrocen(V) und 1,1'-Bis(3-methylbut-3-en-1-ynyl)ferrocen(VII). Bei der Dehydratisierung mit Kupfersulfat wurde ein neues Nebenprodukt, 1-(1-Oxo-3-methylbut-3-en-1-yl)ferrocen(VI) gebildet. Die isolierten neuen Verbindungen (I–VII) wurden durch MS, IR, NMR und Elementaranalysen charakterisiert.

Einleitung

Um elektroaktive Zentren wie z.B. redoxreversible Metallocene einer praktischen Anwendbarkeit zuzuführen, sollte eine vorzugsweise polymere Matrix nicht

Correspondence to: Dr. H. Schottenberger.



nur durch hohe Belegung kovalent gebundener Nutzfunktionalitäten gekennzeichnet sein, sondern neben der dadurch erreichten Ausblutstabilität auch eine gezielt abstimmbare Quellbarkeit zur optimalen Überführung ionischer Gegenladungsträger ermöglichen [1].

Dazu bedarf es ökonomischer Synthesemethoden, die es erlauben, in die Stammverbindungen Substituenten einzuführen, welche auf geeignete Weise weiter derivierbar sind. Überdies sollten derartige Modifizierungen in mehreren Schritten und mit unterschiedlichen Reaktivitäten realisierbar sein. Diese Voraussetzungen werden durch die Kombination von Methacryl- und Acetylenfunktionen unter anderem zum Zwecke von Polymerisationen erfüllt [2]. So eröffnet insbesondere die Darstellung neuer Vertreter aus der Reihe der En-ynyl-Metalloce (s.a. Reaktionsschema 1 und 2) ein weitreichendes und vielversprechendes Gebiet.

Etwa wird der Aufbau metallocensubstituierter "lebender Kammpolymere" [3] ermöglicht, die durch Protonierung zu stabilisierten α -Ferrocenylvinylkationen [4,5] dotierbar sind. Deren Folgechemie, wie Additionen [6], Quervernetzungen zu benachbarten Metalloceneinheiten [7], sowie die weitere allgemeinere Acetylenchemie [8] stellt daher eine Vielzahl neuartiger Materialien in Aussicht.

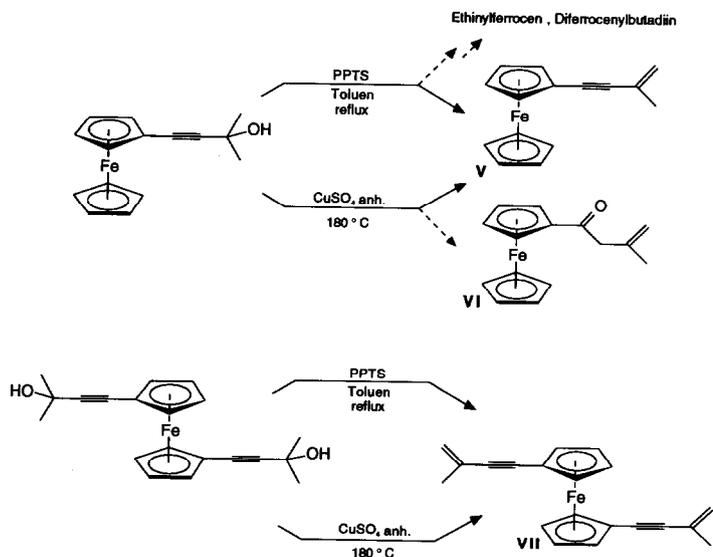
Ergebnisse und Diskussion

Ausgangsverbindungen

In neuerer Zeit wurden mehrere etablierte Varianten bequemer Acetylsynthesen wiederaufgegriffen [9,10], deren einfachste auf der formalen Dehydratisierung von Acetylderivaten nach Tsuji *et al.* [11] oder Negishi *et al.* [12] beruhen. Beide Methoden lassen sich auf Acetylmetalocene übertragen [13]. Dabei ist aus Gründen der Wirtschaftlichkeit für Standardfälle dem Negishi-Reagens der Vorzug zu geben. Dafür gestattet der Zugang nach Mukaiyama die Partialkonvertierung von Diacetylderivaten zu gemischtfunktionellen Vorstufen [9]. Die anschließende direkte Einführung [9,14] dieser separat aufgebauten Acetylene ist für derartige, spezielle Anforderungen der verbleibende Weg.

Auch tolerieren direkte Ethinylkupplungen [14] aufgrund der milden Reaktionsbedingungen zusätzliche Schutzgruppen wie Propiolate [15] oder tertiäre Alkohole (wie im vorgestellten Fall die 1-Hydroxy-1-methylethyl-Schutzgruppe), die ihrerseits eine gute chromatographische Trennbarkeit der Zielverbindungen gewährleisten. Dies bietet bei den im Falle Ruthenocen und Osmocen unvermeidlich anfallenden Lithierungsgemischen [16] entscheidende Aufarbeitungsvorteile, da die Substitutionsgemische der Acetylmetalocene, von denen man anderenfalls auszugehen hätte, erhebliche Ausbeuteverluste bei der Reinisolierung mit sich bringen [17,18] und die angestrebten apolaren Ethynylruthenocene ebenfalls nur aufwendig von Verunreinigungen zu befreien sind [19].

Für die analogen 3-Hydroxy-3-methylbut-1-ynylferrocene führt direktes Quenchen der über Negishi [10] dargestellten Lithiumferrocenylacetylide mit wasserfreiem Aceton im Sinne einer Nef-Reaktion [20] zum gewünschten Edukt, wobei sich aufgrund von Umprotonierungen gebildetes Ferrocenylacetylen sehr leicht zurückgewinnen läßt.



Die klassische Darstellung von Ferrocenylacetylen [21] stellt allerdings nach wie vor den kostengünstigsten Zugang dar. Daher ist die Alternativsynthese von früher bereits beschriebenem 1-(3-Hydroxy-3-methylbut-1-ynyl)ferrocen [14], ausgehend von Ethinylferrocen im experimentellen Teil zusätzlich aufgeführt.

Zielverbindungen

Die freien Ethinylruthenocene zeigen den Ferrocenen analoges Stabilitätsverhalten [14]. Daher konnte auch nur 1-Ethinylruthenocen rein erhalten und zusätzlich charakterisiert werden (s.a. Experimenteller Teil).

Die eigentliche Intention dieser Arbeit umfaßt jedoch wie eingangs erwähnt die Überführung der am Metallocenylacetylen verbleibenden Schutzgruppen in Vinylsubstituenten.

Frühere Dehydratisierungen zu Vinylmetallocenen erfolgten durch thermische Eliminierung der Alkohol-Vorstufen an Aluminiumoxid [6,22] bzw. aus den entsprechenden Kohlensäure- und Essigsäureestern an Silika oder in hochsiedenden inerten Lösungsmitteln [23,24].

Die gute Übertragbarkeit der Wasserabspaltung aus sekundären und tertiären Alkoholen mit Kupfersulfat [25], oder noch besser mit Pyridinium-*p*-toluolsulfonat (PPTS) [26] auf Metallocenylacetylene (z.B. 98% d.Th. für 1-(3-Methylbut-3-en-1-ynyl)ferrocen) wird im folgenden vorgestellt.

Experimenteller Teil

Die Darstellung und Handhabung empfindlicher Vorstufen erfolgte, wenn nicht ausdrücklich anders angegeben, unter sorgfältigem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in Argonatmosphäre. Alle kommerziell erwerblichen Edukte kamen ohne weitere Vorreinigung zur Verwendung. Experimentelle Grundoperationen, sowie Instrumentierung und Laborausüstung wurden bereits früher beschrieben [27].

Darstellung der Zielverbindungen

1-(3-Hydroxy-3-methylbut-1-ynyl)ruthenocen(I), 1,1'-Bis(3-hydroxy-3-methylbut-1-ynyl)ruthenocen(II), 1,3,1'-Tris(3-hydroxy-3-methylbut-1-ynyl)ruthenocen(III). 2.087 g eines direkt aus Ruthenocen [28] hergestellten Gemisches aus Mono-, Di- und Trilithioruthenocen · TMEDA [16] werden in 30 ml THF abs., gekühlt auf -70°C , suspendiert und mit 2.18 g Kupferbromid-Dimethylsulfid (10.6 mmol) versetzt. Man läßt 2 h rühren, wobei die Mischung auf Raumtemperatur erwärmt wird. Zur intensiv gelb gefärbten Lösung werden daraufhin 2.30 g 3-Methyl-3-hydroxy-1-iodbut-1-in [29] zugefügt, worauf sich die Lösung schlagartig unter Erwärmung hellbraun färbt. Nach 10 min wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in Diethylether aufgenommen, die Lösung filtriert und über Silika G-60 (Fluka, 220-440 mesh) chromatographiert. Säulendimensionen: 5×100 cm; Laufmittel: n-Hexan : Diethylether = 50 : 50; Flußrate 25 ml min^{-1} .

Folgende Verbindungen können getrennt erhalten werden: 1. Fraktion: Ruthenocen, 140 mg; 2. Fraktion: I, 660 mg; 3. Fraktion: II, 712 mg (Anschließend wird mit reinem Diethylether eluiert); 4. Fraktion: III, 25 mg. Alle Verbindungen werden aus Cyclohexan umkristallisiert.

(I): IR (KBr): 3280b,vs; 3100w; 2990s; 2940s; 2830w; 2230w; 1460s; 1420s; 1390m; 1370m; 1270m; 1200s; 1170vs; 1110s; 1050m; 1030m; 1000m; 970m; 940s;

815vs; 500m; 480m; 440b,m. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 1.49$ (s, 6H); 2.13 (s, 1H); 4.49 (t, 2H, $J = 1.8$ Hz); 4.54 (s, 5H); 4.86 (t, 2H, $J = 1.8$ Hz) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): δ 31.5, 70.5, 71.8, 73.6 ppm. MS (EI, 70 eV): $m/z = 314 \text{ M}^+$ (100%). Elementaranalyse: gef.: C, 55.8; H, 5.13; O, 4.86. $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{RuO}$ (313.36). Ber.: C, 57.49; H, 5.15; Ru, 32.25; O, 5.11%.

(II): IR (KBr): 3300b,vs; 2990s; 2940s; 2860m; 2250w; 2180vw; 1470w; 1460m; 1385s; 1370s; 1220s; 1180vs; 1160s; 970m; 960s; 940m; 830m. $^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3 , TMS): δ 1.44 (s, 12H); 2.38 (s, 2H); 4.54 (t, 4H, $J = 1.5$ Hz); 4.71 (t, 4H, $J = 1.5$ Hz) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3COCD_3 , TMS): δ 31.2, 71.7, 74.6 ppm. MS (EI, 70 eV): $m/z = 396 \text{ M}^+$ (100%). Elementaranalyse: gef.: C, 59.48; H, 5.5; O, 8.4. $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{RuO}_2$ (395.47). Ber.: C, 60.74; H, 5.61; Ru, 25.56; O, 8.09%. Schmp.: 100°C.

(III): IR (KBr): 3360b,vs; 3100w; 2980s; 2940w; 2240w; 1700w; 1460m; 1380s; 1370s; 1170b,s; 1040w; 1030w; 970s; 940s; 885w; 820b,s. $^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3 , TMS): δ 1.44 (s, 18H); 2.82 (s, 3H); 4.46–4.85 (m, 7H) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3COCD_3 , TMS): δ 31.7, 71.7, 73.0, 75.0, 76.3 ppm. MS (EI, 70 eV): $m/z = 478 \text{ M}^+$ (100%). Elementaranalyse: gef.: C, 60.12; H, 5.42. $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{RuO}_3$ (477.57). Ber.: C, 62.88; H, 5.91; Ru, 21.16; O, 10.05%.

Ethynylruthenocen [19]. 0.563 g 1-(3-Hydroxy-3-methylbut-1-ynyl)ruthenocen (1.80 mmol) werden, gelöst in 30 ml DME abs., auf -60°C gekühlt und mit 0.40 ml Kaliumhydrid (35% in Mineralöl, 3.6 mmol) versetzt. Anschließend wird die Mischung 45 min lang am Rückfluß erhitzt. Nach neuerlichem Abkühlen auf -30°C wird mit *i*-Propanol gequenchet, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand über eine Flashsäule chromatographiert. Stationäre Phase: Silika G-60 (Fluka, 220-440 mesh); Mobile Phase: Petrolether : Diethylether = 75 : 25; Säulendimensionen: 5×25 cm; Flußrate: 10 ml min^{-1} . Anschließend wird aus *n*-Pentan umkristallisiert. Ausbeute: 340 mg (84% d. Th.). IR (KBr): 3270m; 3100w; 2930b,m; 2860w; 2105m; 1460b,m; 1260m; 1225m; 1205m; 1160m; 1105s; 1670s; 1030s; 1000s; 905m; 810b,vs; 650b,vs; 620vs; 560m; 520s; 480m; 430vs. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): δ 2.62 (s, 1H); 4.53 (t, 2H, $J = 1.5$ Hz); 4.59 (s, 5H); 4.84 (t, 2H, $J = 1.5$ Hz) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): δ 70.5, 71.8, 73.6, 73.8 ppm. MS (EI, 70 eV): $m/z = 256 \text{ M}^+$ (100%).

1-(3-Methylbut-3-en-1-ynyl)ruthenocen(IV). 150 mg 1-(3-Hydroxy-3-methylbut-1-ynyl)ruthenocen (0.8 mmol) werden mit 200 mg PPTS (0.48 mmol) sowie 30 ml Toluol versetzt und 30 min am Rückfluß gekocht. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand mit 20 ml Petrolether ($40-60^\circ\text{C}$) versetzt. Die Lösung wird filtriert und über eine Flashsäule chromatographiert. Stationäre Phase: Silika G-60 (Fluka, 220-440 mesh); Mobile Phase: Petrolether; Säulendimensionen: 5×25 cm; Flußrate: 10 ml min^{-1} . Ausbeute: 100 mg (70% d. Th.) analysenreines Produkt. IR (KBr): 3090w; 2210m; 1610m; 1450b,m; 1410m; 1390m; 1380m; 1370m; 1310m; 1265s; 1220s; 1205m; 1105b,s; 1045s; 1025s; 1000s; 970m; 900b,vs; 815b,vs; 495vs; 430vs. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): δ 1.87 (s, 3H); 4.46 (t, 2H, $J = 2$ Hz); 4.56 (s, 5H); 4.79 (t, 2H, $J = 2$ Hz); 5.16 (d, 1H, $J = 2$ Hz); 5.22 (d, 1H, $J = 2$ Hz) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): δ 23.5, 70.6, 71.7, 72.8, 73.0, 73.5, 75.7, 78.6, 120.7 ppm. MS (EI, 70 eV): $m/z = 296 \text{ M}^+$ (100%). Elementaranalyse: gef.: C, 52.1; H, 4.61. $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{Ru}$ (295.35). Ber.: C, 61.0; H, 4.78; Ru, 34.22%. Schmp.: 84°C .

1-(3-Hydroxy-3-methylbut-1-ynyl)ferrocen [14]. 0.944 g Ethynylferrocen (4.5

mmol) werden in 20 ml THF abs. gelöst und auf -60°C gekühlt. Anschließend werden 1.5 ml n-Butyllithium (3.0 M in Hexan, 4.5 mmol) zugegeben. Nach 5 min Rühren versetzt man mit 5 ml Aceton abs. und läßt auf Raumtemperatur kommen. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand in Diethylether aufgenommen. Anschließend Flashchromatographie erlaubt die Isolierung analysenreinen Produktes. Stationäre Phase: Silika G-60 (Fluka, 220-440 mesh); mobile Phase: Petrolether ($40-60^{\circ}\text{C}$) für die Eluierung von Ethinylferrocen; Petrolether : Diethylether = 50 : 50 für die Eluierung des Produktes; Ausbeute: 730 mg (61% d. Th.).

1-(3-Methylbut-3-en-1-ynyl)ferrocen(V). (A) 0.756 g 1-(3-Hydroxy-3-methylbut-1-ynyl)ferrocen (siehe oben) (2.82 mmol) werden mit 1.008 g Kupfersulfat anh. (6.32 mmol) versetzt und auf 180°C erhitzt. Nach 5 min wird auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Reaktionsgemisch wird mit Petrolether versetzt, filtriert und über Silika G-60 (Fluka, 220-440 mesh) chromatographiert. Laufmittel: n-Hexan : Diethylether = 50 : 50; Säulendimensionen: 5×100 cm; Flußrate: 25 ml min^{-1} . Die Zielverbindung wird als 1. Fraktion erhalten. Anschließend wird aus i-Pentan umkristallisiert. Ausbeute: 200 mg (28% d. Theorie). IR (CHCl_3): 3100s; 3050vs; 3960s; 3920s; 2200vs; 1615s; 1450m; 1410w; 1380w; 1305s; 1105vs; 1045s; 1035s; 100vs; 970s; 915s; 900vs; 825b,s. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): δ 1.70 (s, 3H); 3.93 (t, 2H, $J = 1.5$ Hz); 3.94 (s, 5H); 4.15 (t, 2H, $J = 1.5$ Hz); 4.97 (d, 1H, $J = 2$ Hz); 5.06 (d, 1H, $J = 2$ Hz) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): δ 23.7, 68.6, 69.0, 69.7, 70.7, 71.1, 71.7, 73.8, 120.5 ppm. MS (EI, 70 eV): $m/z = 250 \text{ M}^+$ (100%). Elementaranalyse: gef.: C, 74.5; H, 5.73. $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{Fe}$ (250.13). Ber.: C, 72.03; H, 5.64; Fe, 22.33%. Schmp.: 62°C .

1-(1-Oxo-3-methylbut-3-en-1-yl)ferrocen(VI). Diese Verbindung wurde als Nebenprodukt (2. Fraktion) erhalten. Säulenchromatographische Bedingungen: s.o. Ausbeute: 15 mg (2% d. Th.). IR (CHCl_3): 3100w; 3000m; 2960vs; 2930vs; 2870vs; 2860s; 1720b,m; 1650vs; 1610vs; 1460vs; 1380vs; 1265vs; 1110s; 1050m; 1030m; 1000m; 840s; 830b,vs. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): δ 1.94 (s, 3H); 2.18 (s, 2H); 4.15 (s, 5H); 4.43 (t, 2H, $J = 1.8$ Hz); 4.75 (t, 2H, $J = 1.8$ Hz); 6.34 (m, 2H) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): δ 27.7, 69.1, 69.5, 71.7, 121.7 ppm. MS (EI, 70 eV): $m/z = 268 \text{ M}^+$ (100%); 213 (Ferrocenylacylium, 1%). Elementaranalyse: gef.: C, 62.0; H, 6.05; O, 6.28. $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{FeO}$ (268.14). Ber.: C, 67.19; H, 6.01; Fe, 20.83; O, 5.97%.

1-(3-Methylbut-3-en-1-ynyl)ferrocen(V). (B) 0.702 g 3-Hydroxy-3-methylbut-1-ynylferrocen (2.62 mmol) und 329 mg PPTS (Pyridinium-*p*-toluensulfonat, 1.31 mmol; 0.5 mequ.) werden mit 50 ml Toluol versetzt und 60 min zum Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das gesamte Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in Ether aufgenommen, mit Ether über Aluminiumoxid (Merck, Aktivitätsstufe III, 70–230 mesh, 3.5×15 cm) flashchromatographiert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Ausbeute: 647 mg (98% d. Th.) kristallines Produkt. Als Nebenprodukte in nicht optimierten Ansätzen wurden Ethinylferrocen und Diferrocenylbutadiin gefunden (Gesamtausbeute 1.3% d. Th.).

1,1'-Bis(3-methylbut-3-en-1-ynyl)ferrocen(VII). (A) 0.558 g, 1,1'-Bis(3-hydroxy-3-methylbut-1-ynyl)ferrocen (1.6 mmol) werden mit 1.048 g Kupfersulfat anh. (6.57 mmol) sowie 30 ml Toluol versetzt, auf 180°C erhitzt und nach 30 min auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Toluol wird daraufhin im Vakuum abgezogen, der Rückstand in Diethylether gelöst, die Lösung filtriert und über Silika G-60 (Fluka, 220-440 mesh) chromatographiert. Laufmittel: n-Hexan : Diethylether =

50:50; Säulendimensionen: 5 × 100 cm; Flußrate: 30 ml min⁻¹; Ausbeute: 250 mg (50% d. Th.); Daraufhin wird aus i-Pentan umkristallisiert.

(B) 0.425 g 1,1'-Bis(3-hydroxy-3-methylbut-1-ynyl)ferrocen (1.2 mmol) werden mit 40 ml Toluol sowie 200 mg PPTS (0.8 mmol) versetzt und 30 min lang zum Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird anschließend abdestilliert und der Rückstand in Petrolether:Diethylether = 50:50 aufgenommen. Die Lösung wird filtriert, eingengt und die Zielverbindung aus i-Pentan umkristallisiert. Ausbeute: 245 mg (64.3% d. Theorie). IR (CHCl₃): 3100w; 2970vs; 2930vs; 2880s; 2860s; 2210m; 1730b,s; 1615w; 1460b,s; 1380m; 1300b,s; 1265s; 1100b,s; 1030b,s; 900m; 820b,s. ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ 2.1 (s, 6H); 4.3 (t, 4H, *J* = 2 Hz); 4.5 (t, 4H, *J* = 4 Hz); 5.4 (m, 4H). ¹³C-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 23.6, 68.2, 69.6, 69.9, 72.5, 120.4 ppm. MS (EI, 70 eV): *m/z* = 314 M⁺ (100%). Elementaranalyse: gef.: C, 72.23; H, 5.33. C₂₀H₁₈Fe (314.21). Ber.: C, 76.45; H, 5.77; Fe, 17.77%. Schmp.: 100°C.

Dank

Dem Fonds zur Förderung der Wissenschaftlichen Forschung, Wien, danken wir für die großzügige Unterstützung.

Literatur

- 1 T. Kawai, C. Iwakura und H. Yoneyama, *Electrochim. Acta*, 34 (1989) 1357.
- 2 M.L. Hallensleben und C. Marchig, *Polymer Bull.*, 27 (1992) 367.
- 3 O.W. Webster, *Macromol. Chem. Macromol. Symp.*, 53 (1992) 307.
- 4 W.E. Watts, *J. Organomet. Chem. Libr.*, 7 (1979) 399.
- 5 L.L. Troitskaya, V.I. Sokolov, V.I. Bakhmutov, O.A. Reutov, M. Gruselle, C. Cordier und G. Jaouen, *J. Organomet. Chem.*, 364 (1989) 195.
- 6 G.R. Buell, W.E. McEwen und J. Kleinberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 84 (1962) 40.
- 7 G.A. Mirafzal und N.L. Bauld, *Organometallics*, 10 (1991) 2506.
- 8 E. Winterfeldt, Acetylenes in synthesis, in R. Scheffold (Hrsgn.), *Modern Synthetic Methods 1992*, VCH, New York, 1992, S. 103.
- 9 H. Nock, M. Buchmeiser, J. Polin, J. Lukasser, P. Jaitner und H. Schottenberger, ECME '92, European Conference on MOLECULAR ELECTRONICS, Padova, Italy, August 24–28, 1992.
- 10 (a) G. Doisneau, G. Balavoine und T. Fillebeen-Khan, *J. Organomet. Chem.*, 425 (1992) 113; (b) J.K. Pudelski und M.R. Callstrom, *Organometallics*, 11 (1992) 2757.
- 11 T. Tsuji, Y. Watanabe und T. Mukaiyama, *Chem. Lett.* (1979) 48.
- 12 E. Negishi, A.O. King und J.M. Tour, *Org. Synth.*, 64 (1986) 44.
- 13 H. Nock und H. Schottenberger, unveröffentlicht.
- 14 M. Buchmeiser und H. Schottenberger, *J. Organomet. Chem.* 436 (1992) 223.
- 15 M. Buchmeiser und H. Schottenberger, Publikation in Vorbereitung.
- 16 L. Bednarik und E.W. Neuse, *J. Org. Chem.*, 45 (1980) 2032.
- 17 M.D. Rausch und E.O. Fischer und H. Grubert, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 76.
- 18 E.A. Hill und J.A. Richards, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 3840.
- 19 M.D. Rausch und A. Siegel, *J. Org. Chem.*, 34 (1969) 1974.
- 20 W. Kunz und E. Nonnenmacher, in H. Krauch und W. Kunz (Hrsgn.), *Reaktionen der Organischen Chemie*, Hüthig, Heidelberg, 1976, S. 503.
- 21 T.S. Abrahm und W.E. Watts, *Syn. React. Inorg. Metalorg. Chem.*, 6 (1976) 31.
- 22 K.R. Berger, E.R. Biehl und P.C. Reeves, *J. Org. Chem.*, 39 (1974) 477.
- 23 R.W. Novak, T.E. Stevens und M. Howard, *J. Org. Chem.*, 36 (1971) 1699.
- 24 J.K. Stille, H. Su, D.H. Hill, P. Schneider, M. Tanaka, D.L. Morrison und L.S. Hegedus, *Organometallics*, 10 (1991) 1993.

- 25 F. Baranton, G. Fontaine und P. Maitte, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1968) 4203.
- 26 M. Oki, K. Shionoiri, K. Otake, M. Ono und S. Toyota, *Chem. Lett.*, 4 (1991) 597.
- 27 H. Schottenberger, G. Ingram und D. Obendorf, *J. Organomet. Chem.*, 426 (1992) 109.
- 28 G. Ingram, P. Jaitner und K.E. Schwarzhaus, *Z. Naturforsch.*, 45b (1990) 781.
- 29 T. Jeffery, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 14 (1988) 909.