

1-ISOPROPYL-2,3-DIMETHYL-CYCLOBUTADIEN-EISENTRICARBONYL

H. A. BRUNE, H. P. WOLFF und H. HÜTHER*
Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe

(Received in Germany 10 October 1968; Received in the UK for publication 14 October 1968)

Zusammenfassung—Durch thermische Isomerisierung des 7-Methyl-octadiin-(1,5) entsteht 1-Isopropyl-3,4-bismethylen-cyclobuten-(1). Dieses lagert zwei Moleküle Chlorwasserstoff unter Bildung eines Gemisches von isomeren Isopropyl-dimethyl-3,4-dichlor-cyclobutenen-(1) an. Aus dem Isomerengemisch entsteht mit Dieisenenneacarbonyl in Tetrahydrofuran das 1-Isopropyl-2,3-dimethyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl. Die spektralen Daten dieser Verbindung werden im Hinblick auf Struktur und Bindungsverhältnisse diskutiert.

Abstract—Thermal isomerization of 7-methyl-octa-1,5-diyne yields 1-isopropyl-3,4-bismethylen-cyclobut-1-ene. This adds two molecules of hydrogen chloride to form a mixture of isomeric isopropyl-dimethyl-3,4-dichloro-cyclobut-1-enes. From reaction of these isomers with diironenneacarbonyl in tetrahydrofuran 1-isopropyl-2,3-dimethyl-cyclobutadiene-irontricarbonyl is obtained. The spectral data are discussed with respect to structure and bonding.

DAS unsubstituierte Cyclobutadien-eisentricarbonyl¹ ist eine für ein Derivat des unbeständigen Cyclobutadiens überraschend beständige Verbindung. So ist der Komplex praktisch unbegrenzt haltbar,² wird durch wässriges Medium (in Form von 50%iger wässriger Essigsäure) nur sehr langsam zersetzt und bleibt sogar in Gegenwart starker Lewis-Säuren (wie z.B. Aluminiumchlorid) weitgehend unverändert; man kann ihn daher unter Friedel-Crafts-Bedingungen elektrophil substituieren.³

Die thermische, hydrolytische und oxidative Beständigkeit des Cyclobutadien-eisentricarbonyl-Systems wird jedoch durch Einführung von Methylgruppen in den carbocyclischen Vierring merklich herabgesetzt.^{2, 4, 5} Dies konnte durch Vergleich des Cyclobutadien-eisentricarbonyls mit dem 1,2-Dimethyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl, Trimethyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl und Tetramethyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl gezeigt werden.^{2, 4}

Bei den Nickel-Komplexen des Cyclobutadiens wirken sich dagegen die Einflüsse von Methyl-Substituenten in entgegengesetzter Richtung auf die Eigenschaften der Verbindungen aus. Hier ist die permethylierte Verbindung jeweils ausserordentlich beständig; mit sinkender Zahl der Methylgruppen fällt die Beständigkeit der Komplexe jedoch stark ab.⁶

Der entgegengesetzte Einfluss der Methylgruppen auf die Beständigkeiten der Eisen- bzw. Nickel-Komplexe kann—als Arbeitshypothese für nachfolgende experimentelle Untersuchungen—mit dem unterschiedlichen Charakter der Bindungen zwischen Zentralatom und Cyclobutadien-Liganden erklärt werden. So besitzt das nullwertige Eisen eine nur schwach ausgebildete Akzeptorwirkung. Daher sind die

* Institut für Strahlenchemie am Kernforschungszentrum Karlsruhe.

dativen Bindungsanteile vom Liganden zum Eisen nur verhältnismässig schwach ausgeprägt. Dagegen besitzen die Elektronen in den 3d-Zuständen des Eisens infolge dessen relativ geringer effektiver Kernladungszahl niedrige Ionisierungsenergien und hohe Polarisierbarkeiten und sind daher zur Ausbildung starker Rückgabebindungen in die nicht- bzw. antibindenden molekularen Elektronenzustände des Cyclobutadiens befähigt. Elektronen-spendende Substituenten am Vierring erschweren die Ausbildung der starken Rückgabebindungsanteile, ohne gleichzeitig die an sich schon schwachen Donatorbindungsanteile im gleichen Ausmass zu verstärken. Folglich fällt die Festigkeit der resultierenden koordinativen Gesamtbindung ab.

Beim zweiwertigen Nickel sind die Bindungsverhältnisse wegen dessen höherer effektiver Kernladungszahl gerade entgegengesetzt: starken Donatorbindungsanteilen stehen nur schwache Rückgabebindungen gegenüber. Die Einführung von Methylgruppen verstärkt zusätzlich die starken Donatorbindungen. Die ohnehin nur schwachen Rückgabebindungen werden relativ nur geringfügig geschwächt. Daher resultiert insgesamt als Folge der Methylierung des Vierrings eine verstärkte koordinative Gesamtbindung.

Die Abhängigkeit der Valenzschwingungsfrequenzen der Carbonylgruppen in den méthylsubstituierten Cyclobutadien-eisentricarbonylen vom Alkylierungsgrad² stützen diese Vorstellungen über die Bindungsverhältnisse.

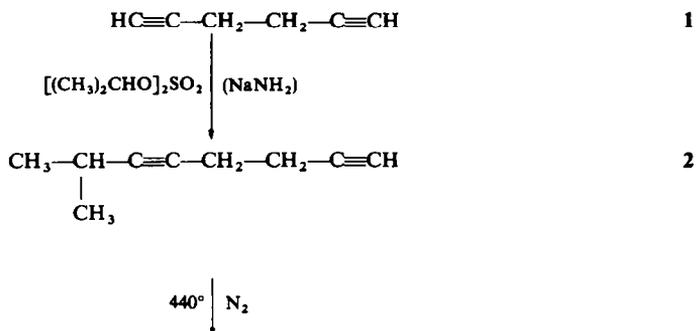
Zweifellos beeinflussen nun zusätzlich auch rein sterische Wechselwirkungen zwischen Methylgruppen und dem Elektronensystem des Zentralatoms die Bildungstendenzen und Beständigkeiten der Komplexe. Dieser destabilisierende Einfluss ist jedoch—wie der Anstieg der Beständigkeiten mit wachsendem Alkylierungsgrad bei den Nickel-Komplexen zeigt—offenbar geringer als der stabilisierende Einfluss auf das Bindungssystem durch den +I-Effekt.

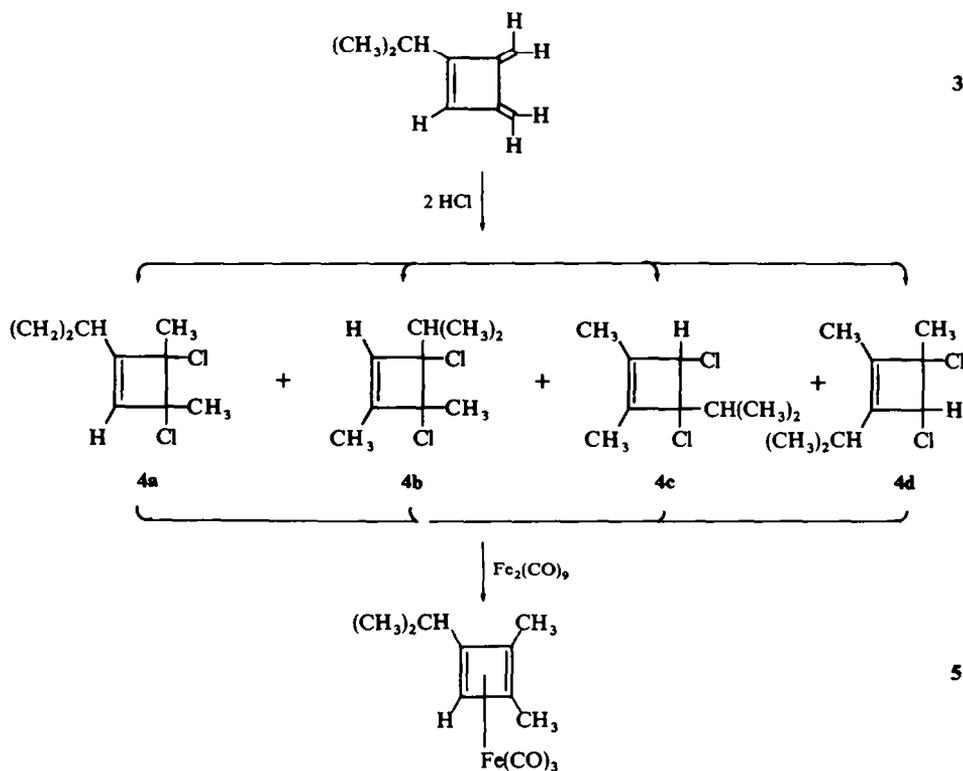
Im weiteren Verlauf unserer Untersuchungen studierten wir die Eigenschaften von Cyclobutadien-Komplexen mit voluminöseren Alkylgruppen,⁵ um an ihnen einen möglichen sterischen Einfluss auf die Bindungsverhältnisse und Beständigkeiten zu erkennen und abzuschätzen.

Hier soll über Synthese und Eigenschaften des 1-Isopropyl-2,3-dimethyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl berichtet werden.

Darstellung

Hexadiin-(1,5)⁷ (1) wurde in absol. Diäthyläther mit Diisopropylsulfat in Gegenwart von Natriumamid zum 7-Methyl-octadiin-(1,5) (2) alkyliert.





Verbindung 2 isomerisiert sich bei 440° im Stickstoffstrom analog der von Huntsman und Wristers⁸ für die Darstellung des Bis-methylen-cyclobuten aus Hexadiin-(1,5) angegebenen Methode zu 1-Isopropyl-3,4-bis-methylen-cyclobuten-(1) (3). Dieses addiert in absol. Diäthyläther bei -78° zwei Mole Chlorwasserstoff unter Bildung eines Gemisches isomerer Isopropyl-dimethyl-3,4-dichlor-cyclobutene-(1) (4). Nach dem Protonenresonanz-Spektrum handelt es sich hierbei um die Isomeren 4a-4d. Den überwiegenden Teil des Isomerengemisches bilden dabei 4a und 4d. Eine gaschromatographische Trennung der Isomeren gelang nicht, weil sie sich unter den erforderlichen Temperaturen ineinander umlagern und auch teilweise unter Abspaltung von Chlorwasserstoff zersetzen.

Auf Grund der Erfahrungen über die Stereochemie der Addition von Chlorwasserstoff an andere Bis-methylen-cyclobutene⁹ erfolgt diese auch hier wahrscheinlich zur *trans*-Stellung der beiden Chlor-Atome.

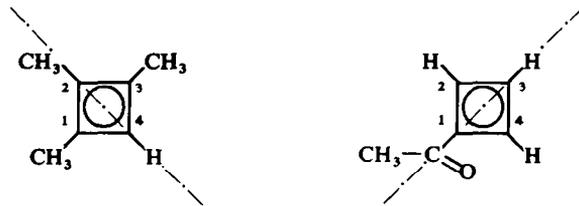
Aus dem Isomerengemisch 4a-4d entsteht mit Di-eisennenecarbonyl in absol. Tetrahydrofuran 1-Isopropyl-2,3-dimethyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl (5) in 7% Ausbeute als kirschröte Flüssigkeit neben polymerem Rückstand.

Die Identität der Komplexverbindung 5 folgt (vgl. Versuchsteil) aus der Elementaranalyse, dem massenspektrometrischen Molekulargewicht, dem Kernresonanz- und Schwingungsspektrum.

Struktur

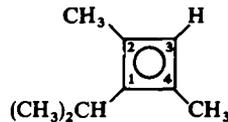
Die Anordnung der Alkylgruppen in der dargestellten Verbindung hat die Reihenfolge: 1-Isopropyl-2,3-dimethyl (bzw. im Spiegelbildisomeren dazu 1-Isopropyl-3,4-dimethyl). Dies ergibt sich eindeutig aus dem Protonenresonanz-Spektrum auf Grund folgender Überlegungen:

Für das unsubstituierte Cyclobutadien-eisentricarbonyl wurde eine quadratische Struktur des Vierrings mit einheitlicher C—C-Bindungslänge^{4,10,11} und für das Trimethyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl⁴ bzw. Acetyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl³ die Existenz einer durch die Kohlenstoff-Atome C-2 und C-4 bzw.



C-1 und C-3 hindurchgehenden und senkrecht auf dem Vierring stehenden Symmetrieebene nachgewiesen.

Läge nun in der hier beschriebenen Verbindung 5 die Anordnung der Substituenten in der Reihenfolge 1-Isopropyl-2,4-dimethyl vor, so würde durch die beiden Kohlenstoff-Atome C-1 und C-3 eine senkrecht auf der Ebene des Vierrings stehende

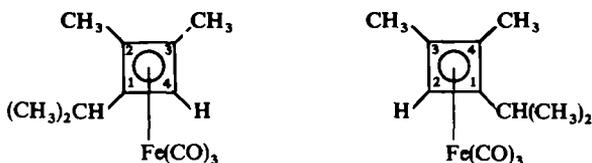


Symmetrieebene hindurchgehen. Folglich wären die beiden unmittelbar an den Ring gebundenen Methylgruppen magnetisch äquivalent und sollten daher ein einheitliches Signal im Protonenresonanz-Spektrum erzeugen. Zusätzlich würden auch die beiden Methylgruppen des Isopropylrestes durch diese Symmetrieebene magnetisch äquivalent; ihr gemeinsames Protonenresonanz-Signal sollte daher— infolge Kernspinkopplung mit dem tertiären Proton—als Dublett beobachtet werden.

Tatsächlich erhält man jedoch für die beiden an den Vierring gebundenen Methylgruppen zwei getrennte Singulets bei $\delta = 1.78$ und 1.79 ppm, und die beiden Methylgruppen des Isopropylrestes erzeugen zwei getrennte Dubletts. Dabei ist der Abstand (in Hz) innerhalb der Dubletts (7.2 bzw. 6.6 Hz; vgl. Versuchsteil) unabhängig, der Abstand zwischen den Dubletts dagegen abhängig von der äusseren Feldstärke. Mithin sind auch diese beiden Methylgruppen magnetisch nicht äquivalent. Diese

* Die Kreise in den Vierring-Formeln sollen die experimentellen Befunde^{3,4,11} symbolisieren, dass in dem an die Eisentricarbonyl-Gruppe gebundenen Cyclobutadien-Ring (formale) Doppel- und Einfachbindungen ununterscheidbar sind.

nachgewiesene magnetische Nichtäquivalenz ist beim vorliegenden Molekültyp nur bei Fehlen jeglichen Symmetrieelements möglich.* Die einzige denkbare Struktur des Moleküls ohne Symmetrieelement liegt nun in der Anordnung der drei Substituenten als 1-Isopropyl-2,3-dimethyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl (und dann als Racemat mit dem dazu spiegelbildisomeren und daher spektroskopisch ununterscheidbaren 1-Isopropyl-3,4-dimethyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl) vor.



Eigenschaften

Verbindung 5 ist unter Ausschluss von Sauerstoff bei Zimmertemperatur beständig. Bei Temperaturen über 70° tritt Zersetzung (CO-Entwicklung und Polymerisation) ein. Die Beständigkeit gegenüber Sauerstoff ist—ähnlich wie beim Trimethyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl² und beim 1-Äthyl-2,3-dimethyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl⁵—im Vergleich zum unsubstituierten Cyclobutadien-eisentricarbonyl^{1,2} wesentlich herabgesetzt. Man erkennt dies im Protonenresonanz-Spektrum der Verbindungen an der auftretenden Linienverbreiterung infolge Bildung paramagnetischer Oxidationsprodukte.

Dagegen zeigt sich in der Reihe Trimethyl-, 1-Äthyl-2,3-dimethyl- und schliesslich 1-Isopropyl-2,3-dimethyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl angenäherte Übereinstimmung in der Beständigkeit gegenüber Sauerstoff (ermittelt aus dem Zeitpunkt des Einsetzens erkennbarer Linienverbreiterung im Protonenresonanz-Spektrum nach der Einwirkung von Luftsauerstoff†). Ähnliche Abstufungen offenbaren auch die mit den Bindungsverhältnissen in den Vierring-Eisen-Bindungsanteilen gekoppelten

TABELLE 1. VALENSCHWINGUNGSFREQUENZEN DER CARBONYLGRUPPEN IN ALKYL-SUBSTITUIERTEN CYCLOBUTADIEN-EISENTRICARBONYLEN

Cyclobutadien-eisentricarbonyl	2055 cm ⁻¹	1985 cm ⁻¹
1,2-Dimethyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl	2045	1970
Trimethyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl	2040	1960
1-Äthyl-2,3-dimethyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl	2045	1960
1-Isopropyl-2,3-dimethyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl	2040	1960

Valenzschwingungsfrequenzen der Carbonylgruppen. Sie sinken—vgl. Tabelle 1—vom Cyclobutadien-eisentricarbonyl ausgehend mit steigendem Methylierungsgrad zunächst ab, bleiben dann jedoch bei Substitution der Methyl- durch die Äthyl- oder Isopropylgruppe praktisch unverändert.

* Die Temperaturunabhängigkeit des Protonenresonanz-Spektrums zeigt die praktisch unbehinderte Drehbarkeit der Isopropylgruppe an; daher kann das Auftreten der zwei Methylgruppen-Signale offensichtlich nicht auf der Existenz von zwei Rotameren in Bezug auf die Stellung des Isopropylrestes beruhen.

† Quantitative Messungen der Komplexstabilitäten als Funktion des Alkylierungsgrades und der Grösse der Alkylsubstituenten sind in Vorbereitung.

Insbesondere wird der bei einer ausgeprägten sterischen Wirkung der Isopropylgruppe zu erwartende Abfall der Carbonylfrequenzen nicht beobachtet. Mithin werden die Bindungsverhältnisse durch die Äthyl- bzw. Isopropylgruppe angenähert gleichartig beeinflusst wie durch eine Methylgruppe. Folglich scheinen die Alkylgruppen überwiegend durch induktiven Einfluss auf die Bindungsverhältnisse und Beständigkeiten der Komplexe zu wirken, während eine sterische Destabilisierung offenbar von untergeordneter Bedeutung ist.

Demgegenüber sinken jedoch die Ausbeuten bei den Synthesen der einzelnen Komplexe (unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen und bei mehrfach wiederholter Darstellung) in der Reihenfolge Trimethyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl (ca. 30%), 1-Äthyl-2,3-dimethyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl (ca. 20%) und 1-Isopropyl-2,3-dimethyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl (7%) beträchtlich ab. Offenbar sinkt also die Bildungstendenz der Komplexe mit wachsendem Volumen der Alkylgruppen. Da der Grundzustand der Moleküle durch den Charakter der Alkylgruppe nicht wesentlich modifiziert zu werden scheint (s. o.), hat diese verringerte Bildungstendenz ihre Ursache wahrscheinlich überwiegend im Übergangszustand, dessen Struktur- und Energieverhältnisse offenbar durch die Alkylgruppen sterisch beeinflusst werden.

Zusammenfassung

1-Isopropyl-2,3-dimethyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl wurde synthetisiert und charakterisiert. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften—verglichen mit denjenigen anderer Cyclobutadien-Komplexe—zeigen an, dass Alkylgruppen das Cyclobutadien-eisentricarbonyl-System labilisieren. Die Ursache dieser Labilisierung liegt zur Hauptsache in der induktiven Wirkung der Alkylgruppen, die die Ausbildung der den Hauptbeitrag zur koordinativen Gesamtbindung stellenden Rückgabebindungs-Anteile erschweren.

Das Volumen der Alkylgruppen scheint dagegen einen nur untergeordneten Einfluss auf die Beständigkeiten der Komplexverbindungen auszuüben.

EXPERIMENTELLER TEIL

7-Methyl-octadiin-(1,5) (2). Zu einer Suspension von 1·13 Mol Natriumamid (aus 26·0 g Natrium) in 1·2 l flüss. Ammoniak wurde unter intensivem Rühren bei -40° innerhalb 30 Min. eine Lösung von 81·2 g (1·0 Mol) **1** in 140 ml absol. Äther zugetropft und das Reaktionssystem eine weitere Stunde bei dieser Temperatur belassen. Dann wurde im Verlaufe von 5 Stdn. eine Lösung von 63·7 g (0·35 Mol) Diisopropylsulfat in 140 ml absol. Äther zugetropft, 3·5 Tage bei -35° geführt und schliesslich durch Verdampfen des Ammoniaks auf Zimmertemperatur erwärmt. Nach Zugabe von 100 ml absol. Äther wurde zur Vervollständigung der Reaktion noch 4 Stdn. auf 35° erwärmt, dann das Reaktionsgemisch mit Wasser zersetzt und die organische Phase in Äther aufgenommen. Die ätherische Phase wurde mit 2n-Schwefelsäure, Natriumbikarbonat-Lösung, schliesslich mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Dann wurde das Lösungsmittel über eine lange Kolonne abdestilliert.

Fraktionierung des Rückstandes im Vakuum ergab neben 53·4 g (0·66 Mol) nicht umgesetztem Hexadiin-(1,5) 4·7 g (0·04 Mol) 7-Methyl-octadiin-(1,5) (10% d. Th.) vom Siedepunkt $58^{\circ}/22$ mm. Die Verbindung war gaschromatographisch (PG; 110°) rein. (C_9H_{12} (120·2) Ber: C, 89·93; H, 10·07. Gef: C, 89·79; H, 10·02%). PMR-Spektrum (5% in CCl_4): $\delta = 1·11$ (d; $J = 6·5$ Hz): CH_3 der Isopropylgruppe; 1·90 (kompl. Multiplett durch Kopplung mit beiden CH_2 -Gruppen): $\equiv C-H$; 2·31 (kompl. Mult.): $-CH_2-CH_2-$; 2·48 (sept; $J = 6·5$): CH der Isopropylgruppe. Intensitäten: 6:1:4:1. IR-Spektrum (CCl_4): $\nu(\equiv C-H)$: 3285 cm^{-1} ; $\nu(C\equiv C)$: 2120 cm^{-1} .

1-Isopropyl-3,4-bismethylen-cyclobuten-(1)(3). 8.7 g (0.072 Mol)—durch mehrmaligen Ansatz gewonnen—7-Methyl-octadiin-(1,5) (2) wurden nach der Methode von Huntsman und Wristers⁸ im Stickstoffstrom bei 440° zu 3 isomerisiert. Die Verbindung entsteht nach Ausweis des Protonenresonanz-Spektrums zu mehr als 95%; in kondensierter Phase polymerisiert sie bei mässig erhöhter Temperatur schnell. Daher wurde das bei der Isomerisierung anfallende Produkt unmittelbar weiterverarbeitet. Lediglich zur Charakterisierung von 3 wurde eine Probe durch Destillation gereinigt. Sdp. 45/16 mm. (C₉H₁₂ (120.2) Ber: C, 89.93; H, 10.07. Gef: C, 89.83; H, 9.52%); PMR-Spektrum (CCl₄): 1.15 (d; J = 7.0): CH₃ der Isopropylgruppe; 2.62 (sept.; J = 7.0 Hz; jedes Einzelsignal des Septetts ist durch nicht auflösbare Long-Range-Kopplungen verbreitert): CH der Isopropylgruppe; 4.43; 4.54; 4.58; 4.65 (verbr. Sing., Multiplizitäten nicht auflösbar): Methylenprotonen; 6.63 (verbr. Sing.): olefin. Proton. IR-Spektrum (Subst.): ν(C=C): 1695 cm⁻¹; ν(C=CH₂): 1640; γ(C=CH₂): 850; UV-Spektrum(Cyclohexan): Endabsorption mit Schulter bei 2450 Å.

Isopropyl-dimethyl-3,4-dichlor-cyclobutene-(1) (4a-4d). In eine Lösung von 8.7 g 3 in 100 ml absol. Äther wurde bei -78° (CO₂/Methanol) solange Chlorwasserstoff eingeleitet, bis das Volumen der Lösung 150 ml erreicht hatte. Das Reaktionsgemisch wurde 48 Stdn. auf dieser Temperatur belassen, dann langsam auf Zimmertemperatur erwärmt. Schliesslich wurde das Lösungsmittel abgezogen. Die Fraktionierung des Rückstandes lieferte 8.5 g (60%) des Isomerengemisches 4a-4d. Siedebereich 49-54°/2 mm.

Die Verbindungen zersetzten sich auf der Trennsäule (Sil.; 70°); eine gaschromatographische Trennung des Isomerengemisches gelang daher nicht. (C₉H₁₄Cl₂ (193.1) Ber: C, 55.97; H, 7.31; Cl, 36.72. Gef: C, 56.21; H, 7.20; Cl, 35.38%).

Nach Ausweis des Protonenresonanz-Spektrums enthält das Isomerengemisch zu mehr als etwa 80% diejenigen beiden Isomeren, die noch jeweils ein Proton an der Doppelbindung tragen (4a und 4d), in vergleichbaren Anteilen. Zur Komplexbildung wurde dieses Isomerengemisch unmittelbar eingesetzt.

1-Isopropyl-2,3-dimethyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl (5). Zu einer Suspension von 36.4 g (0.10 Mol) Dieisenenneacarbonyl¹² in 120 ml absol. Tetrahydrofuran wurde unter Stickstoff-Atmosphäre eine Lösung von 7.8 g (0.04 Mol) des Isomerengemisches 4a-4d in 40 ml absol. Tetrahydrofuran gegeben und die Reaktanten zunächst 3 Stdn. bei 30° und dann 5 Stdn. bei 60° intensiv gerührt. Nach Filtration vom Ungelösten wurde das Lösungsmittel und während der Reaktion entstandenes Eisenpentacarbonyl abgezogen und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Es wurden 0.8 g (7.5%) des Komplexes 5 als kirschrote Flüssigkeit 1.5 g Vorlauf (nicht umgesetztes 4a-4d) und viel polymerem Rückstand erhalten. Bei längerer Reaktionsdauer stieg der Anteil des Polymeren an. Bei der Destillation (N₂-Atm.) trat—offenbar als Folge geringer thermischer Beständigkeit-erhebliche Zersetzung auf. Aus diesem Grunde konnte kein genauer Siedepunkt bestimmt werden; daher wird zusätzlich die Badtemperatur angegeben. Sdp. (ca.) 47°/0.07 mm (Badtemp. 60-70°). Schmp. < -78°. (C₁₂H₁₄O₃Fe (262.1) Ber: C, 54.99; H, 5.38; Fe, 21.31. Gef: C, 55.33; H, 5.67; Fe, 20.02%). Molekulargewicht (massenspektrometrisch): 262 PMR-Spektrum (CCl₄): 1.02 (d; J = 6.6) und 1.05 (d; J = 7.2): magnetisch nicht äquivalente CH₃-Gruppen des Isopropylrestes (die unterschiedlichen Kopplungskonstanten zum tertiären Proton finden eine Parallele in der vicinalen Kopplung der Äthylgruppe des 1-Äthyl-2,3-dimethyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl. Die Ursache der verschiedenen Kopplungskonstanten wird noch studiert; die Messung der Temperaturabhängigkeit des PMR-Spektrums zeigt eine weitgehend unbehinderte Rotation der Isopropylgruppe an); 1.78 (s) und 1.79 (s): Methylgruppen; 2.39 (qu/qu infolge unterschiedlicher Kopplungskonstanten zu den beiden Methylgruppen des Isopropylrestes; erscheint durch Zusammenfallen mehrerer Signale wie ein Septett mit verbr. Linien): tert. H der Isopropylgruppe. IR-Spektrum (CCl₄): ν(C=O): 2040 cm⁻¹; 1960 cm⁻¹; UV-Spektrum (n-Hexan): λ_{max} = 2055 Å (ε = 22,370); Schulter bei 2900 Å.

Danksagung—Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie danken wir für grosszügige Förderung dieser Studie.

LITERATUR

- G. F. Emerson, L. Watts und R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 131 (1965).
- H. A. Brune, W. Eberius und H. P. Wolff, *J. Organomet. Chem.* **12**, 485 (1968).
- J. D. Fitzpatrick, L. Watts, G. F. Emerson und R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 3254 (1968).
- H. A. Brune, H. P. Wolff und H. Hüther, *Chem. Ber.* **101**, 1485 (1968).
- H. A. Brune und H. P. Wolff, *Tetrahedron* **24**, 4861 (1968).
- H. A. Brune, W. Eberius und W. Schwab, in Vorbereitung.
- R. A. Raphael und F. Sondheimer, *J. Chem. Soc.* **120** (1950).

- ⁸ W. D. Huntsman und H. J. Wristers, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3308 (1963).
- ⁹ R. Criegee, W. Eberius und H. A. Brune, *Chem. Ber.* **101**, 94 (1968).
- ¹⁰ B. P. Dailey, C. S. Yannoni und G. P. Ceasar, *Chem. Engng. News* **45**, 50 (1967);
C. S. Yannoni, G. P. Ceasar und B. P. Dailey, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 2833 (1967).
- ¹¹ H. A. Brune, H. P. Wolff und H. Hüther, *Z. Naturforsch.* **23b**, 1180 (1968).
- ¹² R. B. King, in J. J. Eisch und R. B. King (Ed.), *Organometallic Syntheses*, Vol. I; S. 93. Acad. Press, New York (1965).