J. Inorg. Nucl. Chem., 1959, Vol. 11, pp. 42 to 55. Pergamon Press Ltd. Printed in Northern Ireland

ORGANOMETALLIC COMPLEXES—V[1]

π-KOMPLEXE AUS CYCLISCHEN DIENVERBINDUNGEN UND METALLCARBONYLEN

E. WEISS und W. HÜBEL
European Research Associates S. A., 95, rue Gatti de Gamond, Brussels

(*Received* 17 *December* 1958)

Abstract—Substituted cyclopentadienones react with iron-carbonyls to form stable, diamagnetic π-complexes of the general formula (cyclopentadienone)$Fe(CO)_3$. Similarly $[Co(CO)_4]_2Hg$ and tetracyclone yield $[(tetracyclone)Co(CO)_2]_2Hg$ but $Co_2(CO)_8$ loses at higher temperatures its CO completely to form $(tetracyclone)_4Co_3$; this latter is shown to contain a sandwich anion $[(tetracyclone)_2Co]^-$. Analogous compounds could be obtained from $Fe_3(CO)_{12}$ and $Cr(CO)_6$, whereas $Mo(CO)_6$ yields a stable $(tetracyclone)_2Mo(CO)_2$ and $Mn_2(CO)_{10}$ gives an unstable compound which can be converted into π-complexes of the type $C_5H_5Mn(CO)_3$. The ability of other dienes to act as complex ligands is discussed and new thiophenedioxide-irontricarbonyls are described.

IN einer zusammenfassenden Mitteilung[2] über die Reaktion von Metallcarbonylen mit Alkinen wurden Verbindungen beschrieben, die dort erstmals als Cyclopentadienon-eisentricarbonyle (Abb. 1) formuliert wurden. Sie entstehen bei der Umsetzung von $[Fe(CO)_4]_3$[2,3,1] oder $Fe(CO)_5$[4,5,2] mit Acetylenderivaten und sind sogar unter den Bedingungen der Carbonylsynthese aus aktivem Eisenpulver, Kohlenoxyd und Alkin erhältlich.[2]

Die Beobachtung, dass ein mit Diphenylacetylen erhaltener Komplex der Summenformel $Fe(CO)_4(C_6H_5C_2C_6H_5)_2$ beim Erhitzen Tetraphenyl-cyclopentadienon (Tetracyclon) abspaltet, gab den ersten Hinweis, Cyclopentadienone als Komplexliganden zu betrachten.

Dementsprechend konnte (Tetracyclon)$Fe(CO)_3$ auch durch direkte Synthese aus Tetracyclon und Eisencarbonylen in guten Ausbeuten erhalten werden.[2,3] Dieses Ergebnis veranlasste uns die Umsetzung von Cyclopentadienonen und ähnlichen cyclischen Dienen mit Metallcarbonylen eingehender zu untersuchen.

I. KOMPLEXVERBINDUNGEN AUS CYCLOPENTADIENONEN UND EISENCARBONYLEN

1. *Darstellung*

Cyclopentadienon-eisentricarbonyle werden vorzugsweise durch Umsetzung eines Cyclopentadienons mit Eisencarbonylen in einem inerten Lösungsmittel dargestellt.

So reagiert Tetracyclon mit $Fe_2(CO)_9$ schon bei Zimmertemperatur unter Bildung

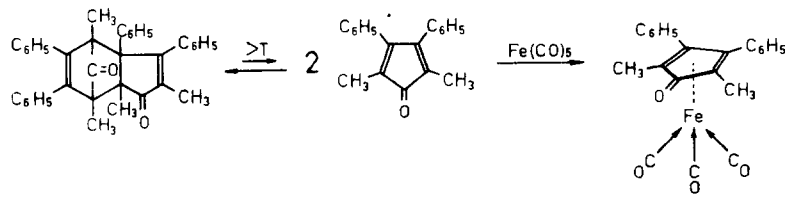
[1] IV. Mitteil.: W. HÜBEL u. E. H. BRAYE, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **10**, 250 (1959).
[2] I. Mitteil.: W. HÜBEL, E. H. BRAYE, A. CLAUSS, E. WEISS, U. KRÜERKE, D. A. BROWN, G. S. D. KING, u. C. HOOGZAND, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **9**, 204 (1959).
[3] G. N. SCHRAUZER, *Chem. & Ind.* 1403, 1404 (1958).
[4] Der von W. REPPE u. H. VETTER, *Liebigs Ann.* **583**, 133 (1953) mitgeteilte Komplex der Summenformel $FeC_9H_4O_4$ ist möglicherweise (Cyclopentadienon)$Fe(CO)_3$.
[5] E. R. H. JONES, P. C. WAILES u. M. C. WHITING, *J. Chem. Soc.* 4021 (1955) beschrieben erstmals eine Verbindung, die als 2:5-Diphenyl-cyclopentadienon-eisentricarbonyl aufzufassen ist. Vgl. hierzu die unter [3] und [1] zitierte Literatur.

von Kohlenoxyd, Eisenpentacarbonyl und der gelben Verbindung (Tetracyclon)-$Fe(CO)_3$ entsprechend der Gleichung:

$$\text{Tetracyclon} + Fe_2(CO)_9 \rightarrow (\text{Tetracyclon})Fe(CO)_3 + Fe(CO)_5 + CO.$$

Verwendet man $[Fe(CO)_4]_3$, so erfolgt die Umsetzung erst bei 80–100°C: neben Tetracyclon-eisentricarbonyl entsteht noch eine schwerlösliche, dunkelbraune Verbindung, die sich in ihren Eigenschaften an die später beschriebenen Kobaltkomplexe anschliesst. $Fe(CO)_5$ und Tetracyclon ergeben bei 130–180°C im Bombenrohr oder Autoklaven $(Tetracyclon)Fe(CO)_3$ in praktisch quantitativer Ausbeute.

Nach den bisherigen Ergebnissen lassen sich Eisencarbonyle nur mit solchen Cyclopentadienonen umsetzen, die unter den Reaktionsbedingungen als Monomere vorliegen; dies ist im allgemeinen nur bei mehrfach arylsubstituierten Verbindungen der Fall.[6] Gewisse substituierte Cyclopentadienone bilden im festen Zustand farblose Dimere, die aber in Lösung und beim Erhitzen reversibel dissoziieren.[6] Es ist von Interesse, dass das im Gleichgewicht vorliegende monomere Dien durch Komplexbildung mit dem Metallcarbonyl abgefangen und stabilisiert werden kann, wie z.B.:



2. *Eigenschaften und Struktur*

In Tabelle 1 sind die bisher bekannten Cyclopentadienon-eisentricarbonyle zusammengestellt. Es handelt sich um leicht kristallisierende, luftstabile Verbindungen von gelber Farbe. Sie sind gut löslich in Benzol, Äther, Aceton oder Chloroform, weniger in Petroläther und Alkoholen und schmelzen bei höheren Temperaturen unter Abspaltung der Cyclopentadienonkomponente; dementsprechend lassen sich nur einige Komplexe unzersetzt im Vakuum sublimieren.

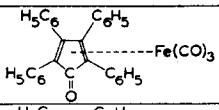
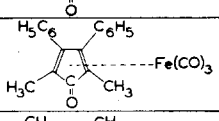
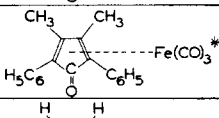
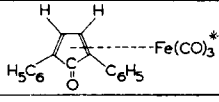
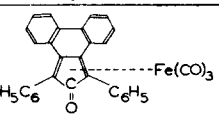
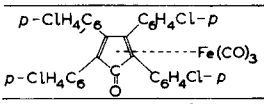
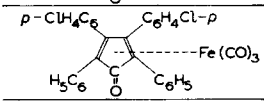
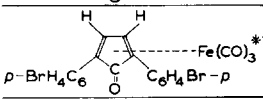
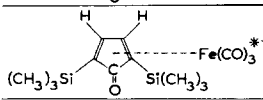
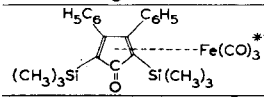
Im I.R.-Spektrum zeigen alle Cyclopentadienon-eisentricarbonyle drei Absorptionsbanden für die Valenzschwingungen metallgebundener CO-Liganden (Tabelle 1). Eine ähnliche Bandenanordnung findet man auch bei den kürzlich beschriebenen Eisentricarbonyl-Verbindungen der Butadiene,[7,1] des Cyclohexadiens[7] und Durochinons.[8]

Bei den Cyclopentadienon-eisentricarbonylen stellt man ferner eine intensive Absorptionsbande fest, die je nach den Substituenten am Ring zwischen 6·05 und 6·23 μ liegt. Sie kann nur der C—O-Valenzschwingung des komplexgebundenen Ringketons zugeordnet werden und tritt immer langwelliger auf als in den entsprechenden freien Ketonen.* In den Komplexverbindungen muss also die CO-Doppelbindung schwächer geworden sein, was durch Polarisierung $C{=}O \leftrightarrow C^{(+)}{-}O^{(-)}$

* Tetracyclon z.B. absorbiert bei 5·83 μ.

[6] C. F. H. Allen u. J. A. Van Allan, *J. Amer. Chem. Soc.* **72**, 5165 (1950).
[7] B. F. Hallam u. P. L. Pauson, *J. Chem. Soc.* 642 (1958).
[8] H. W. Sternberg, R. Markby u. I. Wender, *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 1009 (1958).

TABELLE 1.—CYCLOPENTADIENON-EISENTRICARBONYLE

Verbindung	Zersetzungs-temperatur (°C)	IR-aktive CO-Valenz-schwingungen in KBr	
		im 5 μ-Gebiet	im 6 μ-Gebiet
	ca. 180	4·85 4·97 5·03	6·09
	ca. 150	4·86 4·99 5·04	6·07
	205–206	4·86 4·99 5·03	6·11
	ca. 230	4·85 4·99 5·03	6·19
	218–219	5·85 4·98 5·01	6·05
	175–180	4·83 4·96 5·00	6·06
	173–175	4·83 4·96 5·00	6·08
	ca. 250	4·83 4·97–5·02	6·20
	167–168	4·84 4·97–5·03	6·23
	174–175	4·84 4·97 5·03	6·14

Bemerkungen:

* Wurden aus Eisencarbonylen und der entsprechenden Acetylenkomponente dargestellt[1,2]

† Die Stellung der Substituenten am Cyclopentadienonring ist nicht gesichert.

erklärt wird. Die so am Ring entstehende Elektronen lücke kann nun unter Ausbildung eines aromatischen Systems[9] ein Elektronenpaar des Zentralatoms aufnehmen (Abb. 1).

Diese Vorstellung wird durch das grosse Bildungsbestreben von Fünfring-Aromatenkomplexen gestützt;[10] andererseits ist eine solche Formulierung geeignet, die formale negative Aufladung des Metallatoms auszugleichen.

Cyclopentadienon-eisentricarbonyle sind noch zu den Dien-Komplexen zu rechnen; zur vollständigeren Beschreibung der Bindungsverhältnisse müssen aber mesomere Grenzstrukturen wie in Abb. 1 berücksichtigt werden. In beiden Fällen erreicht das Eisenatom Kryptonkonfiguration; dementsprechend wurde auch bei den bisher untersuchten Verbindungen Diamagnetismus festgestellt. Eine theoretische Behandlung

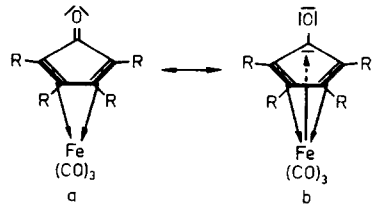


ABB. 1.

der Bindungsverhältnisse nach der Methode der Moleküleigenfunktionen wurde von BROWN[11] gegeben.

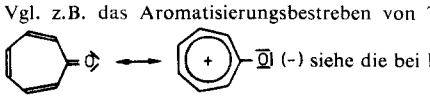
Cyclopentadienon-eisentricarbonyle zeigen noch typische Reaktionen der Metallcarbonyle; so lässt sich ein Teil des Kohlenoxyds durch andere Liganden, wie Phosphine, Phosphite oder Isonitrile substituieren. Man erhält Verbindungen, wie *(Tetracyclon)Fe(CO)$_2$P(C$_6$H$_5$)$_3$* oder *(Tetracyclon)Fe(CO)$_2$P(OC$_6$H$_5$)$_3$*, die stabiler sind als die Ausgangskomplexe. Durch alkoholische Lauge in Gegenwart von Luftsauerstoff werden Cyclopentadienon-eisentricarbonyle abgebaut. Diese Umsetzungen wurden noch nicht näher untersucht und sind wohl im Sinne einer Basenreaktion[12] aufzufassen.

Die Ketogruppe des komplexgebundenen Cyclopentadienons zeigt dagegen nicht mehr die charakteristischen Ketonreaktionen. Beispielsweise gelang es auch unter scharfen Bedingungen nicht, die 2:4-Dinitrophenylhydrazone des (Tetracyclon)-Fe(CO)$_3$ und (2:5-Dimethyl-3:4-diphenycyclopentadienon)Fe(CO)$_3$ darzustellen, obwohl sie bei den zugrunde liegenden Cyclopentadienonen bekannt sind.[13] Auch (2:5-Diphenyl-cyclopentadienon)Fe(CO)$_3$ blieb bei allen Versuchen zum chemischen Nachweis der Ketogruppe unangegriffen.[1]

Orientierende Versuche zeigten jedoch, dass Phenylhydrazone von Cyclopentadienonen mit Eisenpentacarbonyl zu schwerlöslichen Komplexverbindungen umgesetzt werden können.

Das *p*-Dimethylamino-anil des Tetracyclons reagiert mit Fe(CO)$_5$ unter Bildung

[9] Vgl. z.B. das Aromatisierungsbestreben von Tropon, dessen Ketongruppe bei 6,10 μ absorbiert;



(-) siehe die bei P. L. PAUSON, *Chem. Rev.* **55**, 9 (1955) zitierte Literatur.

[10] Vgl. E. O. FISCHER, *Angew. Chem.* **67**, 475 (1955) und die dort zitierte Literatur.

[11] III. Mitteil.: D. A. BROWN, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **10**, 49 (1959).

[12] W. HIEBER u. G. BRENDEL, *Z. anorg. Chem.* **289**, 324 (1957) und die dort zitierte Literatur.

[13] W. JOSTEN, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **71**, 2230 (1938); C. F. H. ALLEN u. J. VAN ALLAN, *J. Amer. Chem. Soc.* **64**, 1260 (1942).

von gelbem [*Tetracyclon-(p-dimethylaminoanil)*]*Fe*$(CO)_3$, das sich in seinen Eigenschaften den Cyclopentadienon-eisentricarbonylen anschliesst, aber im I.R.-Spektrum nur zwei Absorptionsbanden für CO-Liganden aufweist.

II. KOMPLEXVERBINDUNGEN AUS CYCLOPENTADIENONEN UND ANDEREN METALLCARBONYLEN

1. *Kobaltcarbonyle*

Kobaltcarbonylquecksilber, $[Co(CO)_4]_2Hg$, reagiert mit Tetracyclon in einem inerten Lösungsmittel bei etwa 100°C unter Bildung dunkler, dichroitischer Prismen von [*(Tetracyclon)Co(CO)*$_2$]$_2$*Hg*. Die Verbindung ist luftstabil, zersetzt sich ab ca.

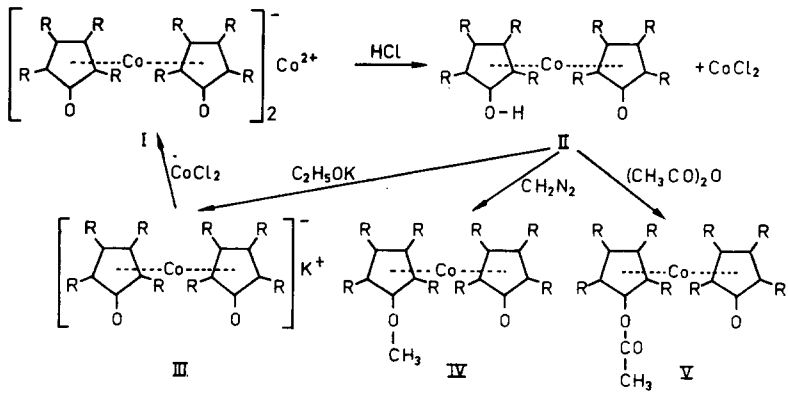


ABB. 2.

195°C unter Abscheidung von Tetracyclon und löst sich in Benzol oder Chloroform mit rubinroter Farbe. Sie wird als echtes Substitutionsprodukt des $[Co(CO)_4]_2Hg$ aufgefasst,[14] wobei Tetracyclon wie bei den Cyclopentadienon-eisencarbonylen an Stelle von zwei CO-Liganden in den Komplex eintritt. Im I.R.-Spektrum findet man zwei Absorptionsbanden für metallgebundenes Kohlenoxyd (4·93 und 5·02 μ) und eine weitere intensive Bande der Ketogruppen bei 6·10 μ. Führt man die Umsetzung von $[Co(CO)_4]_2Hg$ mit Tetracyclon bei höherer Temperatur (etwa 150°C) aus, so bildet sich unter Hg-Abscheidung und völliger Kohlenoxydentbindung eine kristalline, unlösliche Substanz der Bruttoformel (Tetracyclon)$_4Co_3$ (Abb. 2, I). Vorteilhafter und in grösserer Reinheit kann sie bei Verwendung von $Co_2(CO)_8$ dargestellt werden.

Kobaltcarbonyl, $Co_2(CO)_8$, und Tetracyclon reagieren in inerten Lösungsmitteln bereits bei etwa 60°C. Hierbei wird nur ein Teil des Kohlenoxyds frei und es entsteht eine tiefbraune, luftempfindliche Lösung, die nach ihrem I.R.-Spektrum ein Tetracyclon-substituiertes Kobaltcarbonyl enthält. Diese Verbindung konnte bisher noch nicht rein dargestellt werden. Bei höheren Reaktionstemperaturen (etwa 130°–160°C) wird dann alles Kohlenoxyd entbunden und man erhält *(Tetracyclon)*$_4$*Co*$_3$ in Form dunkelvioletter Kristalle. Die Verbindung ist ausserordentlich stabil (Zers. bei ca. 400°C) und in organischen Lösungsmitteln nahezu unlöslich, was bereits auf eine salzartige Struktur hinweist.

Der in Benzol oder Chloroform suspendierte Komplex kann durch Einleiten von HCl-Gas abgebaut werden. Dabei scheidet sich etwa ein Drittel des Gesamtkobalts als $CoCl_2$ ab. Gleichzeitig entsteht eine rote, lösliche Verbindung der Zusammensetzung *(Tetracyclon)*$_2$*CoH* (Abb. 2, II), die ein saures Wasserstoffatom enthalten

[14] Vgl. W. HIEBER u. R. BREU, *Chem. Ber.* **90**, 1259 (1957).

muss, denn sie kann mit Diazomethan methyliert (Abb. 2, IV) und mit Essigsäureanhydrid in ein Mono-acetylderivat (Abb. 2, V) überführt werden.

Einwirkung von Na- oder K-Alkoholat liefert die entsprechenden Alkalisalze (III), die mit $CoCl_2$ wieder zur Ausgangsverbindung (I) umgesetzt werden können. Aus diesem Reaktionsschema geht hervor, dass (Tetracyclon)$_4Co_3$ als $Co^{2\pm}$-Salz eines *komplexen Anions* [*(Tetracyclon)$_2$Co*]$^-$ aufzufassen ist, von dem sich alle anderen Verbindungen ableiten.

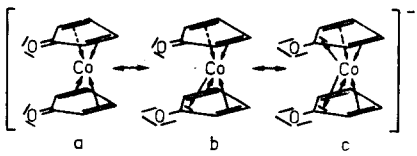


ABB. 3.

Dieses Anion wird als Doppelkegel-Verbindung ("sandwich") betrachtet. Dabei erreicht das Zentralatom Edelgaskonfiguration, was durch den an II festgestellten Diamagnetismus gestützt wird. Die negative Ladung kann aber nicht lokalisiert werden. Zur Beschreibung des Bindungszustandes werden in Anlehnung an die Cyclopentadienon-eisentricarbonyle mehrere mesomere Strukturen vorgeschlagen (Abb. 3).

In den Verbindungen I–V (Abb. 2) sind die Absorptionsbanden der CO-Gruppen noch weiter als bei Cyclopentadienon-eisentricarbonylen in das langwellige Gebiet verschoben (ca. 6·25–6·75 μ) und in ihrer Intensität wesentlich abgeschwächt,* so dass den Grenzstrukturen b und c (Abb. 3) grösseres Gewicht zukommt. Diese Co-Komplexe sind auch im Hinblick auf ihre grosse Stabilität besser als Derivate des Di-cyclopentadienyl-kobalts[15,16] aufzufassen. Dies gilt insbesondere für die Salze (I, III), wo die Polarisierung der CO-Gruppen durch die ihnen koordinierten Kationen weiter begünstigt wird (6·6–6·75 μ). In den Derivaten IV und V ist die Methyl- bzw. Acetylgruppe an Sauerstoff gebunden, der damit einem aromatischen Ringsystem angehören muss. Der andere Tetracyclon-Ligand dagegen dürfte noch vorwiegend nach Art der Dienkomplexe (6·25–6·30 μ) gebunden sein (Abb. 3, b).

Im Falle der Wasserstoff-Verbindung (II) werden intra- oder intermolekulare H-Brücken angenommen, da in den I.R.-Spektren ausgeprägte Absorptionsbanden für eine OH-Gruppe fehlen.†

Die bei der Umsetzung von $[Fe(CO)_4]_3$ mit Tetracyclon neben (Tetracyclon)$Fe(CO)_3$ entstehende schwerlösliche, dunkelbraune Verbindung wird entsprechend als Eisensalz eines Anions [(Tetracyclon)$_2$Fe]$^{2-}$ formuliert. Sie enthält ebenfalls keine Kohlenoxydliganden und ihr I.R.-Spektrum ist mit dem von I vergleichbar. Abbau mit HCl oder methanolischer Lauge führt auch hier zu Produkten, die sich methylieren oder acetylieren[16] lassen. Diese Eisenverbindungen sind allgemein weniger stabil als die entsprechenden Kobaltkomplexe I–V (Abb. 2). Die Untersuchungen sind noch nicht abgeschlossen.

Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen konnte auch nahezu schwarzes (Tetracyclon)$_2$Ni aus $Ni(CO)_4$ und Tetracyclon bzw. Diphenylacetylen erhalten werden.

2. *Mangancarbonyl*

$Mn_2(CO)_{10}$ und Tetracyclon reagieren in einem inerten Lösungsmittel bei ca. 140–150°C unter Bildung einer dunkelbraunen Lösung, die nach ihrem I.R.-Spektrum

* Sie liegen damit im Bereich der C=C-Valenzschwingungen, ihre Zuordnung ist dadurch erschwert.

† Vgl. hierzu α-Tropolon und ähnliche Verbindungen, siehe die bei[9] zitierte Literatur.

[15] G. WILKINSON, *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 6148 (1952); E. O. FISCHER u. R. JIRA, *Z. Naturf.* **8 B**, 1 (1953).

[16] Vgl. hierzu R. E. BENSON u. R. V. LINDSEY, JR., *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 5471 (1957).

eine Komplexverbindung mit Kohlenoxydbrücken (5·43 μ) enthält. Diese Verbindung ist ausserordentlich luftempfindlich und konnte noch nicht in reinem Zustand isoliert werden. Auch bei Zugabe von Wasser erfolgt sofortige Zersetzung, dabei wird neben Tetracyclon und Manganhydroxyden ein stabiler, hellgelber Komplex (*Tetraphenyl-hydroxy-cyclopentadienyl*)*Mn*$(CO)_3$ gebildet, der als Derivat des $(C_5H_5)Mn(CO)_3$ aufgefasst wird [17] (Abb. 4).

Die Anwesenheit einer OH-Gruppe ergibt sich aus dem I.R.-Spektrum, ausserdem

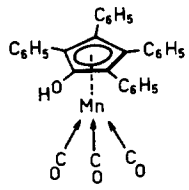


ABB. 4.

kann mit Diazomethan die entsprechende Methoxyverbindung dargestellt werden. Sie kristallisiert in hellgelben Nadeln vom F. P. 239°C und ist im Vakuum sublimierbar.

3. *Chromcarbonyl*

$Cr(CO)_6$ und Tetracyclon ergeben bei ca. 180°C tiefschwarze, luftempfindliche Kristalle eines unlöslichen Komplexes, der keine Kohlenoxydliganden mehr enthält und ähnlich wie die beschriebenden salzartigen Co- und Fe-Verbindungen abgebaut werden kann.

4. *Molybdäncarbonyl*

$Mo(CO)_6$ reagiert mit Tetracyclon in Benzol bei ca. 160°C unter Bildung von gelbem (*Tetracyclon*)$_2$*Mo*$(CO)_2$. Die Verbindung ist luftstabil und zersetzt sich erst bei 205–210°C unter Abscheidung von Tetracyclon. Aus der Lage der Absorptionsbande der Ketogruppen bei 6·07 μ (in KBr) ergibt sich, dass die Tetracyclon-Liganden ähnlich wie in den Cyclopentadienon-eisentricarbonylen gebunden sind. Es wird eine Doppelkegelstruktur ohne Symmetriezentrum vorgeschlagen, da zwei intensive Banden für die Valenzschwingungen der beiden Kohlenoxydliganden (5·00 und 5·13 μ, in KBr) beobachtet werden.

III. ORGANO-EISENCARBONYLE MIT ANDEREN CYCLISCHEN DIENEN

Allgemein lässt sich sagen, dass Dien-metallcarbonyle bevorzugt mit Eisen als Zentralatom entstehen. Betrachtet man die verschiedenen Dien-Systeme auf ihre Eignung als Komplexliganden, so stellt man fest:

Bei Cyclopentadienen ist die Tendenz zur Aromatisierung so gross, dass unter H-Abspaltung[18] oder Umlagerung[19] ausschliesslich Cyclopentadienyl-Verbindungen gebildet werden; ein (Cyclopentadien)$Fe(CO)_3$ konnte bisher nicht erhalten werden.

Dien-eisentricarbonyle entstehen dagegen, wenn der Übergang in ein aromatisches System erschwert (Cyclopentadienone) oder ausgeschlossen ist (Butadiene[7]). Diene mit konjugierten C=C-Bindungen sind zur Komplexbildung besonders geeignet.[7] Es gelang z.B. nicht, aus Dibenzalaceton, Phoron oder *p*-Benzochinon die

[17] E. O. FISCHER u. R. JIRA, *Z. Naturf.* **9** B, 618 (1954).
[18] T. S. PIPER, F. A. COTTON u. G. WILKINSON, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1**, 165 (1955).
[19] B. F. HALLAM u. P. L. PAUSON, *J. Chem. Soc.* 646 (1958).

entsprechenden Organo-eisentricarbonyle darzustellen, obwohl ein Durochinon-Komplex auf anderem Wege zugänglich ist.[8] Negativ verliefen auch Versuche, Fluorenon oder Phenanthrenchinon mit $Fe(CO)_5$ umzusetzen.

Ein reaktionsfähiges, konjugiertes Dien-System liegt dagegen in den Thiophen-1:1-dioxyden vor, die sich auch in ihren sonstigen chemischen Eigenschaften mit Cyclopentadienonen vergleichen lassen.[20] Dementsprechend können stabile Thiophendioxyd-eisentricarbonyle (Abb. 5) dargestellt werden. Durch Einbeziehung der

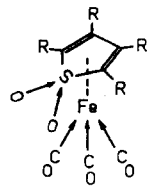


ABB. 5.

vier π-Elektronen des Diens erreicht das Eisenatom wiederum Edelgaskonfiguration. Es wurden bisher die hellgelben, gut kristallisierenden Verbindungen (*Tetraphenyl-thiophen*-1:1-*dioxyd*)*Fe*$(CO)_3$ und (2:5-*Dimethyl-thiophen*-1:1-*dioxyd*)*Fe*$(CO)_3$ erhalten. Sie zersetzen sich bei 232° bzw. 150°C unter Abspaltung des Thiophendioxyds und schliessen sich auch in ihren anderen Eigenschaften den Cyclopentadienon-eisentricarbonylen an.

IV. BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

(Mitbearbeitet von Dipl.-Chem. R. MERÉNYI, J. VANDEWALLE, J. NIELSEN und A. GERONDAL)*

1. (*Tetracyclon*)*Fe*$(CO)_3$

(a) *Darstellung aus* $Fe_2(CO)_9$. 4 g Tetracyclon[21] und 4 g $Fe_2(CO)_9$ (Molverh. ca. 1:1) wurden in 100 ml Benzol unter N_2-Atmosphäre bei Zimmertemperatur gerührt, bis nach 5 Stunden alles $Fe_2(CO)_9$ verbraucht war. Die Reaktion ist bei 30–40°C in etwa einer Stunde beendet. Es entstanden etwa äquimolare Mengen CO, $Fe(CO)_5$ und (Tetracyclon) $Fe(CO)_3$. Die filtrierte Lösung wurde durch Chromatographie (Aluminiumoxyd "Woelm"-Eschwege, neutral oder sauer) aufgearbeitet; dabei wurden nacheinander eluiert: $Fe(CO)_5$ durch Petroläther, nicht umgesetztes Tetracyclon durch Benzol-Äther-Gemisch, (Tetracyclon)$Fe(CO)_3$ durch Aceton oder Methanol. Der Komplex kann aus Benzol-Petroläther oder Benzol-Methanol umkristallisiert werden. Ausbeute 4 g (entspr. 75%).

(b) *Darstellung aus* $[Fe(CO)_4]_3$. In einem Kolben mit Rückflusskühler wurden 1·7 g Tetracyclon und 1·5 g $[Fe(CO)_4]_3$ (Molverh. 3 : 2) in 150 ml Toluol eine Stunde auf 95–100°C erhitzt. Unter CO-Entwicklung entstand ein dunkelbrauner, feinkristalliner Niederschlag (0·85 g), der das Ausgangsprodukt für die kohlenoxydfreien Eisen-Tetracyclon-Komplexe darstellt und beim trockenen Erhitzen Tetracyclon abspaltet. Die Toluollösung enthielt unverändertes Tetracyclon (0·77 g), $Fe(CO)_5$ und (Tetracyclon)$Fe(CO)_3$. Trennung durch Chromatographie (vgl. 1a). Ausbeute an (Tetracyclon)$Fe(CO)_3$ etwa 0·7 g.

(c) *Darstellung aus* *Fe*$(CO)_5$. Tetracyclon (1 g) wurde mit überschüssigem $Fe(CO)_5$

* Die Analysen wurden von H. GEYER†, D. GRAF und R. HOUQUET ausgeführt.

[20] Vgl. J. L. MELLES. Dissertation Groningen (1951).

[21] W. DILTHEY u. F. QUINT, *J. prakt. Chem.* **128**, 139 (1930).

(4 ml) und etwa 10 ml Xylol oder Benzol im Einschmelzrohr drei Stunden auf ca. 150°C erhitzt. Nach vorsichtigem Abblasen des CO-Druckes konnten aus der gelben Lösung 1·35 g (99%) (Tetracyclon)$Fe(CO)_3$ erhalten werden.

(Tetracyclon)$Fe(CO)_3$ bildet gelbe, diamagnetische Kristalle, deren sonstige Eigenschaften und Analysenergebnisse bereits mitgeteilt wurden.[1]

2. (2:5-*Dimethyl*-3:4-*diphenyl-cyclopentadienon*)$Fe(CO)_3$

20·8 g des dimeren Cyclopentadienons,[22] 20 ml $Fe(CO)_5$ und 200 ml Benzol wurden in einem Rührautoklaven (Volumen 0·5 l.) 20 Stunden auf ca. 190°C erhitzt. Dabei entstand ein Kohlenoxyd-Druck von etwa 20 at und es kristallisierten 16·4 g der Eisentricarbonyl-Verbindung in Form hellgelber Nadeln aus; die Lösung enthielt weitere 8·5 g. Rohausbeute 24·9 g (79%). Zur Reinigung wurde aus Benzol-Petroläther umkristallisiert. Die Verbindung sublimiert im Vakuum bei ca. 135°C.

Für $C_{22}H_{16}O_4Fe$ (Mol.-Gew. 400·20) wurde

	C(%)	H(%)	Fe(%)
berechnet	66·03	4·03	13·95
gefunden	65·75	4·07	14·11

3. (*Phencyclon*)$Fe(CO)_3$

0·77 g Phencyclon[23] und 1·46 g $Fe_2(CO)_9$ (Molverh. 1 : 2) in 100 ml Benzol wurden innerhalb einer Stunde bis zum Sieden erhitzt. Durch Chromatographie der Lösung konnten 0·86 g (82%) (Phencyclon)$Fe(CO)_3$ isoliert werden. Die Verbindung wurde aus Benzol-Petroläther umkristallisiert.

Für $C_{32}H_{18}O_4Fe$ (Mol.-Gew. 422·35) wurde

	C(%)	H(%)	Fe(%)
berechnet	73·57	3·48	10·69
gefunden	73·01	3·46	10·64

4. [*Tetra*-(*p-chlorphenyl*-)*cyclopentadienon*]$Fe(CO)_3$

0·42 g des Cyclopentadienons[24] und 0·9 g $Fe_2(CO)_9$ (Molverh. 1 : 3) wurden in 40 ml Benzol langsam auf 75°C erhitzt und die filtrierte Lösung chromatographiert. Ausbeute 0·26 g (49%) diamagnetische, gelbe Nadeln von $C_{32}H_{16}O_4Cl_4Fe$ (Mol.-Gew. 662·16). Hierfür wurde

	C(%)	H(%)	Cl(%)	Fe(%)
berechnet	58·04	2·44	21·42	8·43
gefunden	58·04	2·59	21·55	8·68

5. [2:5-*Diphenyl*-3:4-*di*-(*p-chlorphenyl*)-*cyclopentadienon*]$Fe(CO)_3$

3·17 g des Cyclopentadienons[24] und ein Überschuss an $Fe(CO)_5$ (4 ml) wurden mit 20 ml Petroläther (K.P. 80–100°C) im Einschmelzrohr etwa 15 Stunden auf 130–140°C erhitzt. Die chromatographische Aufarbeitung der Lösung ergab ca. 1·2 g (27%) des hellgelben Eisentricarbonyl-Komplexes.

[22] F. W. GRAY, *J. Chem. Soc.* **95**, 2134 (1909); C. F. H. ALLEN u. J. VAN ALLAN, *J. Amer. Chem. Soc.* **64**, 1260 (1942).
[23] W. DILTHEY, I. ter HORST u. W. SCHOMMER, *J. prakt. Chem.* **143**, 189 (1935).
[24] F. J. THALLER, D. F. TRUCKER u. E. I. BECKER, *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 228 (1951).

Für $C_{32}H_{18}O_4Cl_2Fe$ (Mol.-Gew. 393·25) wurde

	C(%)	H(%)	Cl(%)	Fe(%)
berechnet	64·79	3·06	11·95	9·42
gefunden	65·04	3·12	12·5	9·34

6. *Substitutionsreaktionen des (Tetracyclon)Fe(CO)$_3$*

(a) *Mit Triphenylphosphin.* 1·05 g (Tetracyclon)Fe(CO)$_3$ und 1·05 g Triphenylphosphin (Molverh. 1 : 2) wurden mit 15 ml Benzol im Einschmelzrohr etwa 16 Stunden auf 120–140°C erhitzt. Durch Chromatographie der gelben Lösung konnte 1 g (66%) (Tetracyclon)Fe(CO)$_2$P(C$_6$H$_5$)$_3$ erhalten werden. Hellgelbe Kristalle, die sich bei längerem Stehen im Licht braun färben. Beim Erhitzen wird die Verbindung ab ca. 170°C dunkel und zersetzt sich vollständig bei ca. 230°C.

Für $C_{49}H_{35}O_3PFe$ (Mol.-Gew. 758·60) wurde

	C(%)	H(%)	P(%)	Fe(%)
berechnet	77·57	4·65	4·08	7·36
gefunden	77·56	4·79	3·87	7·24

Das I.R.-Spektrum (KBr) zeigt zwei Banden für CO-Liganden (5·02 und 5·16 μ) und eine intensive Bande für die Ketogruppe des Tetracyclons (6·23 μ).

(b) *Mit Triphenylphosphit.* 6 g (Tetracyclon)Fe(CO)$_3$ und 4 g P(OC$_6$H$_5$)$_3$ (Molverh. ca. 1 : 1) mit 10 ml Petroläther (80–100°C) ergaben bei 4-stündigem Erhitzen im Einschmelzrohr auf 160°C hellgelbe Nadeln von (Tetracyclon)Fe(CO)$_2$P(OC$_6$H$_5$)$_3$, die aus Benzol-Petroläther umkristallisiert wurden. Ausbeute 5·4 g (60%). F.P. 216–217°C.

Für $C_{49}H_{35}O_6PFe$ (Mol.-Gew. 806·65) wurde

	C(%)	H(%)	P(%)	Fe(%)
berechnet	72·94	4·38	3·84	6·95
gefunden	72·92	4·37	2·2	6·91

I.R. (KBr): Banden für CO-Liganden bei 4·98 und 5·10 μ.

7. [*Tetracyclon-(p-dimethylamino-anil)*] Fe(CO)$_3$

3 g des Anils,[25] überschüssiges Fe(CO)$_5$ (5 ml) und etwa 30 ml Xylol wurden im Einschmelzrohr 16 Stunden auf 170–180°C erhitzt. Nach Chromatographie der Lösung konnten 2·54 g (66%) des Eisentricarbonylkomplexes in Form hellgelber Prismen isoliert werden. Zers. bei 233–235°C.

Für $C_{40}H_{30}O_3N_2Fe$ (Mol.-Gew. 642·55) wurde

	C(%)	H(%)	O(%)	N(%)	Fe(%)
berechnet	74·77	4·70	7·47	4·36	8·70
gefunden	74·87	4·67	7·62	4·42	8·80

Im I.R.-Spektrum (KBr) findet man scharfe Banden für die Absorption metallgebundener CO-Liganden bei 5·00 und 5·14 μ.

8. [(*Tetracyclon*)*Co*(*CO*)$_2$]$_2$Hg

2·30 g Tetracyclon und 1·63 g [Co(CO)$_4$]$_2$Hg[26] (Molverh. 2 : 1) mit ca. 20 ml Petroläther (60–80°C) reagierten nach 10-stündigem Erhitzen im Bombenrohr bei

[25] K. Ziegler u. B. Schnell, *Liebigs Ann.* **445**, 275 (1925).
[26] W. Hieber, E. O. Fischer u. E. Böckly, *Z. anorg. Chem.* **269**, 308 (1952).

115°C unter nahezu quantitativer Bildung von $[(Tetracyclon)Co(CO)_2]_2Hg$ (3·3–3·6 g). Zur Reinigung wurden die rotbraunen, feinen Kristalle unter Luftausschluss in kaltem Chloroform oder Benzol gelöst. Aus der filtrierten, rubinroten Lösung kristallisierten nach Zugabe von Petroläther nahezu schwarze, dichroitische Nadeln oder stumpfe Prismen aus, die im durchfallenden Licht dunkelrot erscheinen. In trockenem Zustand ist die Verbindung luftstabil. Beim Erhitzen erfolgt bei etwa 180–190°C Abspaltung von Tetracyclon, ohne dass die Substanz vorher schmilzt. Verwendet man bei der Darstellung Benzol als Lösungsmittel, so entsteht die Verbindung unmittelbar in grossen Kristallen. Dabei darf nur bis etwa 80°C erhitzt werden, da sonst teilweise Zersetzung unter Hg-Abscheidung eintritt. Diese Zersetzung wird vollständig bei 150°C, und es entsteht die unter 9. beschriebene Verbindung $(Tetracyclon)_4Co_3$.

Für $C_{62}H_{40}O_6Co_2Hg$ (Mol.-Gew. 1199·49) wurde

	C(%)	H(%)	O(%)	Hg(%)	Co(%)
berechnet	62·08	3·36	8·00	16·73	9·83
gefunden	61·99	3·34	8·18	16·34	9·77

9. *$(Tetracyclon)_4Co_3$*

1·03 g $Co_2(CO)_8$, 2·30 g Tetracyclon (Molverh. 1 : 2) in 20 ml Benzol ergaben bei 15-stündigem Erhitzen auf 150°C im Bombenrohr 1·8 g $(Tetracyclon)_4Co_3$. Die Verbindung fiel in Form schwerlöslicher, dunkelbrauner bis schwarzvioletter Blättchen an und wurde zur Entfernung von organischen Verunreinigungen und metallischem Kobalt nacheinander mit Benzol, Aceton, Aceton + 20 Vol.-% konz. HCl und zuletzt mit reinem Aceton gewaschen.

Für $C_{116}H_{80}O_4Co_3$ (Mol.-Gew. 1714·7) wurde

	C(%)	H(%)	O(%)	Co(%)
berechnet	81·25	4·70	3·73	10·31
gefunden	81·20	4·75	3·94	10·24

Der Komplex zersetzt sich erst bei etwa 400°C und ist in allen organischen Lösungsmitteln nahezu unlöslich. Die intensivste Bande im I.R.-Spektrum (KBr) bei 6·73 μ wird der Absorption einer polarisierten CO-Gruppe zugeordnet. Im Bereich von 6–7 μ liegen ausserdem noch 4 schwächere Banden (6·25; 6·35; 6·65; 6·95 μ), die für die C=C-Valenzschwingungen der Phenylgruppen charakteristisch sind.

(a) *Abbau zu "$(Tetracyclon)_2CoH$"* (*Abb.* 2, II). 1 g $(Tetracyclon)_4Co_3$ wurde in 100 ml Chloroform suspendiert und bei 40°C trockenes HCl-Gas eingeleitet. Nach etwa 2 Stunden war eine orangerote Lösung entstanden, die von 90 mg gebildetem $CoCl_2$ (ca. 1/3 des Gesamt-Co) abfiltriert wurde. Aus dem eingeengten Filtrat fielen nach Zusatz von Petroläther 0·98 g "$(Tetracyclon)_2CoH$" in roten Kristallen aus, die sich mässig in heissem Benzol, Chloroform oder Methylenchlorid lösen und in Petroläther oder Alkohol nahezu unlöslich sind. Zers. bei 295–300°C.

Für $C_{58}H_{41}O_2Co$ (Mol.-Gew. 828·85) wurde

	C(%)	H(%)	O(%)	Co(%)
berechnet	84·04	4·99	3·87	7·11
gefunden	84·10	5·04	3·96	7·01

Im I.R.-Spektrum (KBr) findet man im Bereich von 5–8 μ keine für die CO-Valenzschwingung charakteristische Absorptionsbande, sondern lediglich die Banden der C=C-Valenzschwingungen (vgl. 9) (6·25; 6·34; 6·66; 6·92 μ) und eine sehr breite Bande mittlerer Intensität bei ca. 7·1 μ, die der O—H-Deformations-Schwingung zugeordnet wird.

Beim Umkristallisieren des roten "(Tetracyclon)$_2$CoH" aus Tetrahydrofuran entstand bisweilen auch eine dunkelbraun bis violett gefärbte Modifikation. Durch Debye–Scherrer–Aufnahmen wurde gezeigt, dass es sich um zwei verschiedene Kristallformen handelt; beide Substanzen ergeben identische I.R.-Spektren und zersetzen sich bei derselben Temperatur.

(b) *Acetylderivat.* 1·5 g "(Tetracyclon)$_2$CoH" wurden in 45 ml Pyridin und 20 ml Essigsäureanhydrid etwa 3 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, wobei schon nach kurzer Zeit Braunfärbung eintrat. Die Lösung wurde im Vakuum eingeengt, nach Zugabe von Petroläther fielen 1·3 g (82%) dunkelbraune Kristalle aus, die zuerst aus Chloroform und Petroläther, dann aus Benzol und Petroläther umkristallisiert wurden. Zers. bei 310–311°C.

Für $C_{60}H_{43}O_3Co$ (Mol.-Gew. 870·94) wurde

	C(%)	H(%)	O(%)	Co(%)
berechnet	82·74	4·98	5·51	6·76
gefunden	82·61	5·17	5·77	6·77

I.R.-Spektrum im Bereich 5–7 μ (KBr): Bande bei 5·64 μ (Acetylgruppe); die intensive Bande bei 6·27 μ wird der CO-Valenzschwingung des unsubstituierten Tetracyclon-Liganden zugeordnet. C=C-Valenzschwingungen bei 6·33 (Schulter), 6·66 und 6·92 μ.

(c) *Methylderivat.* In 500 ml Chloroform wurden 3 g "(Tetracyclon)$_2$CoH" gelöst und mit einer Lösung von Diazomethan in Äther versetzt. Unter N_2-Entwicklung färbte sich die Lösung dunkel. Nach etwa halbstündigem Stehen wurde das überschüssige Diazomethan mit dem grössten Teil der Lösungsmittel abdestilliert und durch etwa 200 ml Petroläther ersetzt, worauf 2·8 g (91%) der Methoxyverbindung in schwarzen Kristallen ausfielen, die zur Reinigung aus $CHCl_3$-Petroläther umkristallisiert wurden. Die Verbindung zersetzt sich bei ca. 343–345°C und ist besser löslich als das Ausgangsprodukt.

Für $C_{59}H_{43}O_2Co$ (Mol.-Gew. 842·93) wurde

	C(%)	H(%)	O(%)	Co(%)
berechnet	84·07	5·14	3·80	6·99
gefunden	84·02	5·09	3·98	7·08

I.R.-Spektrum im Bereich 5–7 μ (KBr): intensive Bande bei 6·29 μ (unsubstituierter Tetracyclon-Ligand), C=C-Valenzschwingungen bei 6·25 (Schulter), 6·33 (Schulter), 6·66 und 6·91 μ. Ferner schwache Bande bei 6·80 μ.

(d) *Alkalisalze von "(Tetracyclon)$_2$CoH."* 2·0 g rotes "(Tetracyclon)$_2$CoH" in 100 ml abs. Benzol wurden mit überschüssigem Na-Alkoholat (70 mg Na und 75 ml abs. Äthanol) 2 Stunden gerührt. Die Lösung färbte sich dunkelrot; nach Einengen im Vakuum und Zugabe von 100 ml abs. Äthanol fiel die rotbraune Na-Verbindung aus. Sie wurde unter Luftausschluss abfiltriert, mit Äthanol und Petroläther gewaschen. Ausbeute 1·98 g, Zers. bei ca. 314°C.

Entsprechend konnte das K-Salz aus 1 g rotem "(Tetracyclon)$_2$CoH" in 400 ml $CHCl_3$ und C_2H_5OK in Äthanol dargestellt werden. Zum Unterschied von der Na-Verbindung ist es in Äthanol löslich. Bei Zugabe von wasserfreiem $CoCl_2$ in Alkohol entstand ein feinkristalliner, brauner Niederschlag, der abzentrifugiert, mit Alkohol-Essigsäure, Alkohol und schliesslich mit Chloroform gewaschen wurde. Das I.R.-Spektrum ist identisch mit dem von (Tetracyclon)$_4Co_3$.

10. *Tetraphenyl-hydroxy-cyclopentadienyl-mangantricarbonyl*

2·73 g $Mn_2(CO)_{10}$, 5·37 g Tetracyclon (Molverh. 1 : 2) und 20 ml abs. Benzol wurden im Einschmelzrohr 15 Stunden auf 150°C erhitzt. Es entstand eine dunkelbraune Lösung, die sich beim Schütteln mit 3 ml H_2O unter Abspaltung von Tetracyclon sofort violett färbte. Ausgefallenes Manganhydroxyd wurde abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Der Rückstand wurde mit etwa 50 ml Äther behandelt. Die ätherische Lösung enthält Tetraphenyl-hydroxy-cyclopentadienyl-mangantricarbonyl und Tetracyclon, die durch fraktionierte Kristallisation aus Benzol-Petroläther getrennt wurden. Ausbeute etwa 4·0 g (53%). Die Komplexverbindung kristallisiert in hellgelben Nadeln, die bei ca. 180°C unter Abspaltung von Tetracyclon schmelzen.

Für $C_{32}H_{21}O_4Mn$ (Mol.-Gew. 524·46) wurde

	C(%)	H(%)	Mn(%)
berechnet	73·27	4·04	10·48
gefunden	73·15	4·05	10·54

I.R.-Spektrum (KBr): Absorptionsbanden für metallgebundenes CO: 4·97; 5·15; 5·24 μ, für OH: 2·85 μ (scharf).

Methylderivat. 3 g Tetraphenyl-hydroxy-cyclopentadienyl-mangantricarbonyl wurden in 200 ml Äther gelöst und mit einem Überschuss an Diazomethan in Äther versetzt. Nach mehrstündigem Stehen waren 2·72 g (88%) Tetraphenyl-methoxy-cyclopentadienyl-mangantricarbonyl in Form hellgelber Nadeln auskristallisiert. Sie schmelzen scharf bei 239°C und können im Vakuum sublimiert werden.

Für $C_{33}H_{23}O_4Mn$ (Mol.-Gew. 538·48) wurde

	C(%)	H(%)	Mn(%)
berechnet	73·60	4·31	10·21
gefunden	73·58	4·19	10·44

I.R.-Spektrum (KBr): Absorptionsbanden für CO-Liganden bei 4·97, 5·14 und 5·22 μ.

11. *(Tetracyclon)$_2$Mo(CO)$_2$*

1·32 g $Mo(CO)_6$, 1·92 g Tetracyclon (Molverh. 1 : 1) und 15 ml Benzol wurden im Bombenrohr drei Tage auf 160–165°C erhitzt. Aus der filtrierten Lösung konnte durch Chromatographie wenig (Tetracyclon)$_2Mo(CO)_2$ isoliert werden, das aus Benzol-Petroläther in gelben Prismen kristallisiert (Zers. 205–210°C). Die Komplexverbindung löst sich gut in Benzol und Chloroform, weniger in Äther, Aceton, Tetrachlorkohlenstoff und ist in Petroläther nahezu unlöslich.

Für $C_{60}H_{40}O_4Mo$ (Mol.-Gew. 920·93) wurde

	C(%)	H(%)	O(%)
berechnet	78·25	4·38	6·95
gefunden	78·48	4·47	6·91

I.R.-Spektrum ($CHCl_3$): Absorptionsbanden für CO-Liganden bei 4·96 und 5·10 μ, für Ketogruppen bei 6·05 und 6·10 μ (Schulter).

12. *(Tetraphenyl-thiophendioxyd)Fe(CO)$_3$*

4 g Tetraphenyl-thiophendioxyd[27] und überschüssiges $Fe(CO)_5$ (7 ml) und 20 ml abs. Benzol ergaben nach 15-stündigem Erhitzen auf 170°C im Bombenrohr 3·5 g (66%) (Tetraphenyl-thiophendioxyd)$Fe(CO)_3$, das chromatographisch abgetrennt wurde. Bei der Reaktion entstanden auch 0·33 g (9%) Tetraphenyl-thiophen. Die Komplexverbindung kristallisiert aus Chloroform-Äthanol in hellgelben Nadeln oder viereckigen Blättchen, die sich bei 232°C unter Abscheidung von Tetraphenyl-thiophendioxyd zersetzen. Sie ist leicht löslich in Chloroform oder heissem Benzol, wenig dagegen in Petroläther.

Für $C_{31}H_{20}O_5SFe$ (Mol.-Gew. 560·42) wurde

	C(%)	H(%)	O(%)	S(%)	Fe(%)
berechnet	66·44	3·59	14·27	5·73	9·97
gefunden	66·47	3·46	13·6	5·86	9·75

I.R.-Spektrum (KBr): Absorptionsbanden für CO-Liganden bei 4·81, 4·93 und 4·98 μ.

13. *(3:4-Dimethyl-thiophendioxyd)Fe(CO)$_3$*

Die Darstellung und Reinigung erfolgte ähnlich wie bei 12. aus 3:4-Dimethyl-thiophendioxyd[28] und $Fe(CO)_5$ bei 140°C. Dimethyl-thiophendioxyd-eisentricarbonyl bildet hellgelbe, luftstabile Kristalle, die sich bei ca. 150°C zersetzen.

Für $C_9H_8O_5SFe$ wurde

	C(%)	H(%)	O(%)	Mol.-Gew.
berechnet	38·05	2·83	28·16	284·08
gefunden	38·31	2·77	27·87	295; 275 (kryosk. in C_6H_6)

I.R.-Spektrum (KBr): Absorptionsbanden für CO-Liganden bei 4·82, 4·94 und 4·99 μ.

Diese Untersuchungen wurden im Rahmen eines Forschungsprogramms ausgeführt, das durch die Union Carbide Corporation, New York, unterstützt wird. Wir danken der Direktion der European Research Associates, Brüssel, für die grosszügige Förderung unserer Arbeit.

[27] O. HINSBERG, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **48.** 1611 (1915).
[28] J. L. MELLES u. H. J. BACKER, *Rec. Trav. Chim.* **72.** 314 (1953).