

Hans Albert Brune\*, Hans Peter Wolff\* und Hans Hütter\*\*

## Protonenresonanz-spektroskopische Untersuchungen an einigen methylierten Cyclobutadien-eisentricarbonylen zur Kenntnis der Bindungsverhältnisse des komplex gebundenen Cyclobutadiens

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe\*  
und dem Strahlenchemischen Institut am Kernforschungszentrum Karlsruhe\*\*

(Eingegangen am 16. November 1967)

Die Protonenresonanz-Spektren von Cyclobutadien-eisentricarbonyl, sowie dessen 1,2-Dimethyl-, Trimethyl-, Tetramethyl- und Acetyl-Derivat wurden einschließlich der  $^{13}\text{C-H}$ -Kopplungen vermessen. Die beobachteten chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten werden im Hinblick auf den Bindungszustand des Cyclobutadien-Systems diskutiert. Sie führen auf eine quadratische Struktur des Vierrings mit einheitlicher C–C-Bindungsordnung.

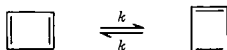
In den vergangenen Jahren wurden zahlreiche Metallkomplexe des Cyclobutadiens synthetisiert (vgl. dazu die Übersicht von *Maitlis*<sup>1)</sup>). Trotz dieser Vielzahl von Einzelverbindungen sind bislang jedoch kaum experimentelle Ergebnisse über die Elektronenstruktur des in ihnen enthaltenen Cyclobutadien-Systems bekannt.

Von besonderem Interesse — auch für die theoretische Behandlung des Bindungssystems — ist die Frage nach den Bindungsordnungen im Cyclobutadien. Zur Diskussion stehen folgende Strukturen:

1. Ein Diolefin mit alternierenden Doppel- und Einfachbindungen (im folgenden ungeachtet der Bindungsabstände und möglicher Abweichungen von der Planarität als „rechteckige“ Struktur bezeichnet).

2. Ein Vierringsystem mit nur einem einheitlichen Typ von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung („quadratische“ Elektronenstruktur).

3. Schließlich muß noch berücksichtigt werden, daß zwar streng genommen eine rechteckige Struktur vorliegen kann, in der jedoch mit mehr oder weniger hoher Geschwindigkeit durch Wechsel der Überlappungsverhältnisse im  $\pi$ -Elektronensystem Doppel- und Einfachbindungen ihren Charakter vertauschen:



Hierdurch würde über einen längeren Beobachtungszeitraum hinweg eine im Zeitmittel quadratische Struktur vorgetäuscht.

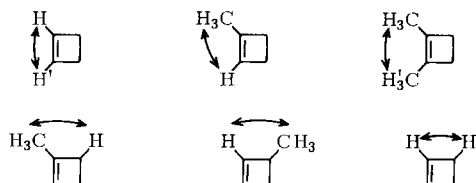
<sup>1)</sup> P. M. Maitlis, *Advances Organometall. Chem.*, Vol. 4, S. 95, Academic Press, New York 1966.

Während unsere Untersuchungen liefen, machten *Dailey* und Mitarbb.<sup>2)</sup> durch  $^1\text{H-NMR}$ -Messungen an Cyclobutadien-eisentricarbonyl in einer nematischen kristallin-flüssigen Phase eine quadratische Geometrie des Vierrings mit einem Seitenverhältnis von  $0.9977 \pm 0.0045$  wahrscheinlich. Hierbei handelt es sich um einen Einblick in die Kernlagen des Moleküls (Abstände der Wasserstoff-Atome voneinander). Er gestattet jedoch höchstens eine mittelbare Aussage über die Elektronenstruktur. Außerdem stellt diese geometrische Struktur eine — durch die Zeitskala des Kernresonanzexperiments bedingte — zeitliche Mittelung dar. Schließlich läßt sich nicht angeben, ob und gegebenenfalls in welcher Weise das Molekül des Cyclobutadien-eisentricarbonyls durch den Einbau in den flüssigen Kristall selbst in seiner Struktur beeinflusst wird.

Ähnlich geben Röntgenstruktur-Analysen nur Aussagen über die — ebenfalls zeitlich gemittelte — Geometrie eines in den Kristallverband eingebauten Moleküls. Auch hier ist im allgemeinen nicht sicher bekannt, ob und wie weit der Gesamtverband die Struktur des Einzelmoleküls modifiziert.

Angesichts dieser Unsicherheiten sind zusätzliche unabhängige Strukturaussagen — möglichst am isolierten Molekül gewonnen — für die Aufklärung des Cyclobutadien-Problems erforderlich.

Wir versuchten zunächst, durch Messung von Kernspin-Kopplungskonstanten Hinweise auf die Elektronenstruktur des komplex gebundenen Cyclobutadiens zu erhalten. Überraschenderweise war das Spektrum des Cyclobutadien-eisentricarbonyls (einschließlich der  $^{13}\text{C-H}$ -Satelliten) so einfach (s. u.), daß Strukturaussagen nicht möglich waren. Daher gingen wir dazu über, die Symmetrie des Vierringsystems durch Einführung von Substituenten zu erniedrigen. Das Ziel war, durch verringerte Symmetrie und die aus ihr resultierende magnetische Ungleichheit der Protonen weitere Kopplungen zu beobachten, die Anhaltspunkte für die Elektronenverteilung liefern könnten. Als Substituenten wurden Methylgruppen gewählt, weil sich deren Protonen in durchschaubarer Weise an den in möglichst großer Zahl erwünschten beobachtbaren Kernspin-Kopplungen beteiligen. So war aus eigenen Untersuchungen bekannt, daß im Cyclobuten-System folgende Proton-Proton-Kopplungen beobachtet werden können:



Daher ließ die Einführung von Methylgruppen in das Cyclobutadien-System einen größeren Satz von Kopplungskonstanten erwarten, was zusätzliche Einblicke in die Molekülstruktur ermöglichen könnte.

Im Rahmen dieser Untersuchungen synthetisierten wir zunächst 1,2-Dimethylcyclobutadien-eisentricarbonyl, Trimethylcyclobutadien-eisentricarbonyl und Tetramethylcyclobutadien-eisentricarbonyl. Über die Protonenresonanz-Spektren dieser Verbindungen und die aus ihnen möglichen Aussagen über die Molekülstrukturen und Bindungsverhältnisse sei hier berichtet.

<sup>2)</sup> B. P. Dailey, C. S. Yannoni und G. P. Caesar, Chem. Engng. News **45**, 50 (1967).

## Meßergebnisse

### Cyclobutadien-eisentricarbonyl (1)

Das Protonenresonanz-Spektrum des unsubstituierten Cyclobutadien-eisentricarbonyls<sup>3,4)</sup> zeigt (in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung) ein scharfes Singulett bei  $\delta = 3.911$  ppm mit der Halbwertsbreite 0.8 Hz.

Nahezu symmetrisch zum Hauptsignal der an <sup>12</sup>C gebundenen Protonen beobachtet man die intensitätsschwachen Satelliten der an <sup>13</sup>C (Kerndrehimpulsquantenzahl  $I = 1/2$ ; natürliche Häufigkeit 1.1 %) gebundenen Protonen. Die Kopplungskonstante  $J(^{13}\text{C-H})$  beträgt  $191.1 \pm 0.2$  Hz. Jedes dieser Satelliten-Signale ist zusätzlich mit der Kopplungskonstanten  $J = 8.9 \pm 0.2$  Hz zum Dublett aufgespalten. Die Halbwertsbreiten der insgesamt vier Satelliten-Signale werden wie dasjenige des Hauptsignals zu etwa 0.8–1.0 Hz gefunden (die Halbwertsbreiten der Satelliten sind als Folge ihrer um zwei Zehnerpotenzen geringeren relativen Intensitäten und der daher zur Vermessung erforderlichen entsprechend höheren Verstärkung dieser Signale nicht mit der gleichen Genauigkeit wie am Hauptsignal bestimmbar). Der Schwerpunkt der <sup>13</sup>C-H-Signale fällt mit  $\delta = 3.906$  ppm praktisch mit demjenigen des <sup>12</sup>C-H-Signals zusammen (Isotopenverschiebung Null).

Die dem Hauptsignal gleiche Halbwertsbreite der Satelliten zeigt an, daß im Cyclobutadien-System außer der zu 8.9 Hz gemessenen keine weitere Proton-Proton-Kopplung wirksam ist (genauer: die Kopplungskonstanten evtl. denkbarer weiterer Proton-Proton-Kopplungen sind dem Betrage nach kleiner als 0.2 Hz (Grenze des Auflösungsvermögens des verwendeten Kernresonanz-Spektrometers)).

Kopplungskonstanten und Halbwertsbreiten zeigen im Temperaturbereich zwischen  $-60$  und  $+70^\circ$  keine erkennbare Temperaturabhängigkeit.

### 1.2-Dimethyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl (2)

Das Protonenresonanz-Spektrum der in Tetrachlorkohlenstoff gelösten Verbindungen zeigt je ein Singulett bei  $\delta = 1.762$  ppm für die <sup>12</sup>CH<sub>3</sub>-Protonen und bei  $\delta = 3.986$  ppm für die „olefinischen“ <sup>12</sup>CH-Protonen. Die chemische Verschiebung der olefinischen Protonen wird mithin durch die Methylgruppen im Vergleich zur unsubstituierten Verbindung ( $\delta = 3.911$  ppm) nur unwesentlich beeinflusst.

Die Halbwertsbreite des Methylgruppen-Signals beträgt 0.8 Hz, diejenige des Signals der olefinischen Protonen 0.6 Hz. Diese Halbwertsbreiten zeigen an, daß zwischen olefinischen Protonen und Methylprotonen keine erkennbare Kopplung wirksam ist ( $0 \leq |J| < 0.2$  Hz).

Das Methylgruppen-Signal zeigt die Satelliten der <sup>13</sup>C-H-Kopplung mit Kopplungskonstante  $J(^{13}\text{C-H}) = 128.6 \pm 0.2$  Hz. Diese Satelliten sind Singuletts mit Halbwertsbreiten um 0.8 Hz. Damit ist auch die Kopplungskonstante zwischen den Protonen der beiden Methylgruppen (diese sind, wenn eine davon <sup>13</sup>C enthält, magnetisch nicht mehr identisch und erfüllen damit die Voraussetzung für die Beobachtbarkeit von Kernspin-Kopplungen) praktisch Null ( $0 \leq |J| < 0.2$  Hz)\*).

\* Im 1.2-Dimethyl-cyclobuten-(1)-System ist die Kopplungskonstante der Kopplung zwischen den Protonen der Methylgruppen stets in der Größenordnung von 1.5 Hz.

<sup>3)</sup> G. F. Emerson, L. Watts und R. Pettit, J. Amer. chem. Soc. **87**, 131 (1965).

<sup>4)</sup> H. G. Preston und J. C. Davis, J. Amer. chem. Soc. **88**, 1585 (1966).

Die Kopplungskonstante  $J(^{13}\text{C-H})$  der olefinischen Protonen wird zu  $189.2 \pm 0.2$  Hz gemessen. Die Einzelsignale der  $^{13}\text{C-H}$ -Satelliten sind Singulett mit der gleichen Halbwertsbreite wie die des  $^{12}\text{C-H}$ - (Haupt)Signals der olefinischen Protonen ( $\Delta\nu_{1/2} = 0.8$  Hz; Isotopenverschiebung Null). Die am  $^{13}\text{C-H}$ -Signal des unsubstituierten Cyclobutadien-eisentricarbonyls beobachtete Kopplung von  $J = 8.9$  Hz ist mithin im 1.2-Dimethyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl nicht mehr vorhanden. Damit liegt hier ein Kohlenwasserstoff-Gerüst vor, in dem *alle* denkbaren Proton-Proton-Kopplungskonstanten Null sind ( $0 \leq |J| < 0.2$  Hz).

Alle chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten zeigen wiederum im Temperaturbereich zwischen  $-60$  und  $+70^\circ$  keine Temperaturabhängigkeit (bei noch höheren Temperaturen beginnen sich die in dieser Arbeit studierten Komplexe langsam zu zersetzen; dies deutet sich in einer — bei Wiederabkühlung nicht mehr reversiblen — Signalverbreiterung an).

### Trimethylcyclobutadien-eisentricarbonyl (3)

Die Methylgruppen  $^{12}\text{CH}_3$  erscheinen im Spektrum in Form von zwei Singulett im Intensitätsverhältnis 2 : 1 bei  $\delta = 1.744$  ppm und  $\delta = 1.766$  ppm. Die Halbwertsbreiten betragen 0.8 Hz. Bei Aufnahme der Spektren unter sehr langsamer Registriergeschwindigkeit (0.05 bzw. 0.01 Hz/Sek.) werden keine Aufspaltungen oder Schultern beobachtet, die Hinweise darauf sein könnten, daß das Signal der relativen Intensität 2 aus zwei Einzelsignalen zufällig nahezu gleicher chemischer Verschiebung besteht. Auch Aufnahmen in Lösungsmitteln unterschiedlicher molekularer magnetischer Anisotropie ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ) ergeben für beide Signale stets scharfe Singulett der Halbwertsbreite 0.8 Hz.

Das Signal des olefinischen Protons erscheint bei  $\delta = 3.919$  ppm als Singulett mit einer Halbwertsbreite von 1.0 Hz. Die Signallage wird wiederum — wie schon beim 1.2-Dimethyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl — durch die Methylgruppen im Vergleich zum unsubstituierten Cyclobutadien-eisentricarbonyl praktisch nicht beeinflusst. Das Intensitätsverhältnis des Signals des olefinischen Protons zur Summe der Methylprotonen beträgt 1 : 9.

Die Kopplungskonstanten der  $^{13}\text{C-H}$ -Kopplungen beider Methylgruppen-Signale wurden übereinstimmend zu  $128.3 \pm 0.2$  Hz gemessen. Alle Satelliten-Signale sind ebenfalls Singulett mit Halbwertsbreiten um 0.8 Hz.

Für die Kopplungskonstante  $J(^{13}\text{C-H})$  des olefinischen Protons wurden  $186.7 \pm 0.2$  Hz erhalten. Auch hier zeigen die Satelliten Halbwertsbreiten wie das Hauptsignal (1.0 Hz) und die Isotopenverschiebung Null.

Signalmultiplizitäten und Halbwertsbreiten der Hauptsignale und ihrer  $^{13}\text{C-H}$ -Satelliten zeigen somit auch für das Trimethylcyclobutadien-eisentricarbonyl an, daß *alle* im Molekül denkbaren Proton-Proton-Kopplungskonstanten Null sind.

### Tetramethylcyclobutadien-eisentricarbonyl (4)


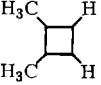
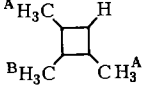
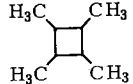
Das  $^{12}\text{C-H}$ -Spektrum besteht aus einem Singulett bei  $\delta = 1.676$  ppm mit Halbwertsbreite 1.5 Hz.

Im <sup>13</sup>C-H-Spektrum wird ein Dublett mit Kopplungskonstante  $J(^{13}\text{C-H}) = 128.6 \pm 0.2$  Hz und Halbwertsbreite 1.0 Hz beobachtet (Isotopenverschiebung Null). Die geringere Halbwertsbreite der <sup>13</sup>C-H-Satelliten gegenüber dem Hauptsignal offenbart eindeutig, daß die überdurchschnittlich hohe Halbwertsbreite des Hauptsignals nicht durch das Vorhandensein paramagnetischer Verunreinigungen — etwa als Folge einer Zersetzung des Eisenkomplexes — verursacht sein kann.

Multiplizität und Halbwertsbreiten der <sup>13</sup>C-H-Satelliten zeigen wiederum an, daß die Kopplungskonstanten aller denkbaren Proton-Proton-Kopplungen praktisch Null sind ( $|J| < 0.2$  Hz).

Zur Übersicht sind die gemessenen chemischen Verschiebungen (in ppm gegen Tetramethylsilan als inneren Standard ( $\delta_{\text{TMS}} = 0.000$ )) und Kopplungskonstanten (in Hz) in der Tabelle zusammengefaßt.

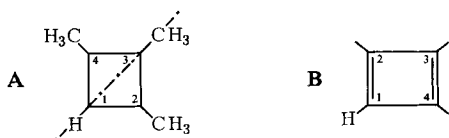
NMR-Daten der Cyclobutadien-Fe(CO)<sub>3</sub>-Derivate 1–4

	Olefin-Protonen $J(^{13}\text{C-H})$	Methyl-Protonen $J(^{13}\text{C-H})$		
1 	3.911 Sing.	191.0 Dublett $J(\text{H}_1\text{H}_3) =$ $J(\text{H}_2\text{H}_4) =$ 8.9 Hz		
2 	3.896 Sing.	189.2 Sing.	1.762 Sing.	128.6 Sing.
3 	3.919 Sing.	186.7 Sing.	H <sub>A</sub> : 1.744 Sing. H <sub>B</sub> : 1.766	128.3 Sing.
4 	—	—	1.676 Sing.	128.6 Sing.

## Diskussion der Ergebnisse

### Chemische Verschiebungen

Die Protonen der Methylgruppen des Trimethylcyclobutadien-eisentricarbonyls werden (auch bei Variation des Lösungsmittels und der Konzentration) stets in Form von zwei eindeutigen Singulettts im Intensitätsverhältnis 2 : 1 beobachtet. Auf Grund der folgenden Überlegungen kann dieses Ergebnis nur mit einer rhombischen bzw. quadratischen Struktur (A) des Vierringsystems in Einklang gebracht werden, in der die beiden dem Proton benachbarten Methylgruppen infolge der im Molekül vorhandenen Symmetrieebene magnetisch gleichberechtigt sind und daher als einheitliches Signal erscheinen:



In der zu Anfang ebenfalls zur Diskussion gestellten rechteckigen Struktur **B** mit alternierenden Bindungsordnungen ist die induktive Wirkung der einheitlich  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoff-Atome C-2, C-3 und C-4 auf die an sie gebundenen Methylgruppen in erster Näherung gleich. Geringe Unterschiede sind durch die verschiedenartige Substitution an den jeweiligen Nachbar-Kohlenstoff-Atomen zu erwarten: so ist C-2 über eine Doppelbindung mit dem ein Wasserstoff-Atom tragenden C-1, über eine (formale) Einfachbindung mit dem eine Methylgruppe tragenden C-3 verbunden. Umgekehrt ist jedoch C-4 mit C-1 über eine Einfach- und mit C-3 über eine Doppelbindung verknüpft. Dies sollte geringe Unterschiede in den chemischen Verschiebungen der drei Methylgruppen erwarten lassen. Zusätzliche Unterschiede in den chemischen Verschiebungen sollten schließlich durch die magnetischen Anisotropien benachbarter Molekülteile (bzw. des Gesamtmoleküls) verursacht werden. So stehen die Methylgruppen an C-2 und C-4 — beim Einbringen der Verbindung in ein äußeres Magnetfeld — beide unter der Wirkung des anisotropen magnetischen Sekundärfeldes jeweils einer Doppel- und einer Einfachbindung. Dabei ist die Doppelbindung, die vorzugsweise (wegen des geringeren Abstandes) auf die Methylgruppe an C-2 wirkt, an ihren Enden andersartig substituiert und besitzt damit eine unterschiedliche Elektronenverteilung im Vergleich zu derjenigen, die auf die C-4-Methylgruppe wirkt. Damit ist auch die effektive magnetische Anisotropie dieser beiden Doppelbindungen auf die beiden diskutierten Methylgruppen verschieden. Entsprechende Unterschiede besäße auch der Einfluß der magnetischen Anisotropie der beiden C—C-Einfachbindungen auf die Methylgruppen an C-2 und C-4 in der hier diskutierten Rechteckstruktur. Schließlich stehen die beiden ins Auge gefaßten Methylgruppen noch unter dem Einfluß des magnetischen Sekundärfeldes der Methylgruppe am C-3 (C—C-Bindung und  $CH_3$ -Gruppe) und der C—H-Bindung am C-1. Dabei ist der Abstand der C—H-Bindung von C-2-Methyl anders als von C-4-Methyl; umgekehrt gilt Entsprechendes für die Abstände beider Methylgruppen vom C-3-Methyl. Somit sind bei Annahme einer rechteckigen Struktur auf die chemischen Verschiebungen der beiden Methylgruppen eine Reihe von Beiträgen der magnetischen Anisotropie zu erwarten, die im einzelnen für C-2-Methyl anders als für C-4-Methyl vorausgesagt werden können. Diese Einzelbeiträge zur effektiven Feldstärke am Ort der vermessenen Protonen addieren sich vektoriell. Ihre Resultierende und die aus den — geringfügig verschiedenen — Elektronenverteilungen in den Methylgruppen verursachte Abschirmung des Primärfeldes  $H_0$  bestimmen die Präzessionsfrequenzen der Protonen in den Methylgruppen an C-2 und C-4. Es muß nun als außerordentlich unwahrscheinlich angesehen werden, daß sich diese Vielzahl von Einzeleinflüssen auf die chemischen Verschiebungen der Protonen zufällig gerade in der Weise kompensieren, daß die Protonen beider Methylgruppen exakt gleiche Präzessionsfrequenzen erhalten.

Auf Grund dieser Überlegungen kann die tatsächlich beobachtete magnetische Äquivalenz der beiden ins Auge gefaßten Methylgruppen als sicherer Hinweis dafür

gewertet werden, daß im Molekül durch die Kohlenstoff-Atome C-1 und C-3 eine — senkrecht auf der durch das C<sub>4</sub>-Gerüst definierten Ebene stehende — Symmetrieebene verläuft. Diese magnetische Identität zeigt damit an, daß im Molekül die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen C-1—C-2 und C-1—C-4 bzw. C-3—C-2 und C-3—C-4 jeweils paarweise identisch sind. Damit scheidet das Vorhandensein alternierender Doppel- und Einfachbindungen aus. Für das unsubstituierte Cyclobutadien-eisentricarbonyl folgt hieraus eine Elektronenstruktur mit einer einheitlichen Bindungsordnung und einheitlichem Bindungsabstand. Sie braucht zunächst nicht notwendig quadratisch sondern kann vielmehr — auf Grund dieser Meßergebnisse allein — ebenfalls noch rhombisch sein. Die anschließende Diskussion der Kopplungskonstanten wird zeigen, daß tatsächlich auch die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Abstände einander diagonal im Ring gegenüber liegender Kohlenstoff-Atome gleich sind und mithin eine quadratische Struktur vorliegt.

Selbstverständlich ist dies kein absoluter Beweis für die quadratische Struktur. Durch diese Überlegungen allein kann eben nicht mit vollständiger Sicherheit ausgeschlossen werden, daß möglicherweise doch eine rechteckige Struktur mit einer solchen — wenn auch äußerst unwahrscheinlichen — Elektronenverteilung vorliegt, daß sich die auf S. 1490 ff. diskutierten verschiedenartigen Einflüsse effektiv vollständig gegenseitig kompensieren. Dieser unwahrscheinliche Zufall kann jedoch auf anderem Wege sicher ausgeschlossen werden: die Messung von <sup>13</sup>C-H-Long-Range-Kopplungen erbrachte ebenfalls das Ergebnis, daß im Cyclobutadien-eisentricarbonyl unmittelbare benachbarte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen gleich sind und damit keine alternierenden Bindungsordnungen vorliegen. Über diese Untersuchungen wird gesondert berichtet.

Es sei ausdrücklich betont, daß alle in dieser Arbeit gewonnenen Einblicke in die Elektronenverteilung Aussagen über eine — bezogen auf die Zeitskala der Kernresonanzspektroskopie — zeitlich gemittelte Struktur darstellen. Trotz der Aufnahme der Protonenresonanz-Spektren im Temperaturbereich zwischen —60 und +70° kann daher infolge der beobachteten Temperaturunabhängigkeit noch nicht zwischen den Strukturmöglichkeiten 2. und 3. (S. 1485) entschieden werden. Dies Problem wird mit geeigneten Methoden weiter untersucht.

#### Proton-Proton-Kopplungskonstanten

Ein höchst überraschendes Ergebnis dieser Untersuchungen ist die Erkenntnis, daß im unsubstituierten und in den drei methylsubstituierten Cyclobutadien-eisentricarbonylen *alle* auf Grund umfangreicher Erfahrungen am Cyclobuten-System für möglich erachteten Proton-Proton-Kopplungen mit einer einzigen Ausnahme Null sind. Darüber hinaus ist die einzige auftretende, zu  $8.9 \pm 0.2$  Hz in **1** gemessene Kopplungskonstante für ein Vierringsystem scheinbar völlig ungewöhnlich. Kopplungskonstanten zwischen *cis*-ständigen Protonen über eine Doppelbindung hinweg können in ungespannten Systemen zwar durchaus 10 Hz erreichen, doch sinkt diese Kopplungskonstante in Ringsystemen mit fallender Ringgröße schnell ab. Während am Cyclohexen 9.42 Hz und am Cyclopenten 5.06 Hz erhalten werden<sup>5)</sup>, beobachtet man am

<sup>5)</sup> J. B. Lambert, L. J. Durham, P. Lepoudere und J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. **87**, 3896 (1965).

Cyclobuten nur noch 2.85 Hz<sup>6</sup>). Eine koordinative Bindung des Olefins an ein Metall scheint dabei den Betrag der Kopplungskonstanten nicht grundlegend zu verändern. So findet man in den  $\pi$ -Allyl-Komplexen des Palladiums für die *cis*- bzw. *trans*-vicinale Proton-Proton-Kopplung Kopplungskonstanten in der Größenordnung von 6 bzw. 12 Hz<sup>7</sup>), die die gleiche Größe haben wie die Werte für *cis*- bzw. *trans*-vicinale Kopplungen in nicht komplex gebundenen Olefinen. Für die vicinale Kopplung in einem komplex gebundenen Vierringsystem wäre also nach diesem Vergleich eine Kopplungskonstante in der Größenordnung um 2 Hz oder kleiner zu erwarten. Die tatsächlich beobachtete Kopplungskonstante von 8.9 Hz läßt sich also nicht durch die hier diskutierte Kopplung deuten.

Nun verschwindet auch diese Kopplung beim Übergang vom Cyclobutadien-eisentricarbonyl (1) zum 1,2-Dimethyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl (2). Diese letztere Verbindung besitzt zwar noch vicinal zueinander stehende<sup>\*)</sup>, jedoch keine diagonal gegenüberliegenden Protonen mehr am Ring. Daraus könnte man folgern, daß es sich bei der am unsubstituierten Komplex (1) beobachteten Kopplung um eine Diagonalkopplung handelt. Durch diese Schlußfolgerung wird das diskutierte Problem jedoch unzulässig vereinfacht. Solange nämlich zwischen den Strukturmöglichkeiten 2. und 3. (S. 1485) nicht unterschieden werden kann, erscheint es erforderlich, die Kopplungsverhältnisse umfassend und allgemein — d. h. auch für eine kurzfristig existente Rechteckstruktur — zu diskutieren.

Im Falle einer rechteckigen Cyclobutadien-Struktur sind für das 1,2-Dimethyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl hinsichtlich des Vierringsystems zwei Valenzisomere denkbar:



Das Verschwinden der zu 8.9 Hz beobachteten Proton-Proton-Kopplungskonstanten bedeutet daher zunächst nur, daß eine der beiden denkbaren vicinalen Kopplungen Null sein muß. Da nach den obigen Überlegungen die beobachteten 8.9 Hz die vicinale *cis*-Kopplung über die Doppelbindung nicht repräsentieren können, ist nun die Frage zu stellen, ob sie durch eine vicinale *cis*-Kopplung zwischen den beiden an die  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoff-Atome gebundenen Protonen über die (formale)

\*) Die 1,2-Stellung der Methylgruppen in dieser Verbindung ist von der Synthese her gesichert. Das gleiche 1,2-Dimethyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl entsteht nämlich — wenn auch mit unterschiedlicher Reaktionsgeschwindigkeit — jeweils aus dem 3,4-Dichlor-1,2-dimethyl-cyclobuten-(1) bzw. 3,4-Dichlor-2,3-dimethyl-cyclobuten-(1) bzw. 3,4-Dichlor-3,4-dimethyl-cyclobuten-(1) und Diisosenneacarbonyl. Die drei isomeren Dichlor-dimethyl-cyclobutene enthalten auf Grund ihrer Synthesen und insbesondere ihrer Protonenresonanz-Spektren<sup>8</sup>) die beiden Methylgruppen sicher an benachbarten Kohlenstoff-Atomen. Da die Komplexbildung bei Raumtemperatur vorgenommen wird, kann ausgeschlossen werden, daß hierbei eine Wanderung von Methylgruppen eintritt. Damit dürfte auch für die Komplexverbindung die vicinale Stellung der Methylgruppen gesichert sein. Ein weiterer Beweis ergibt sich aus der Vermessung von <sup>13</sup>C-H-Long-Range-Kopplungen<sup>9</sup>).

<sup>6</sup>) E. A. Hill und J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. **89**, 2047 (1967).

<sup>7</sup>) E. O. Fischer und H. Werner, Z. Chem. **2**, 174 (1962).

<sup>8</sup>) R. Criegee, W. Eberius und H. A. Brune, Chem. Ber. **101**, 95 (1968).

<sup>9</sup>) H. A. Brune, H. P. Wolff und H. Hütter, in Vorbereitung.



Einfachbindung verursacht sein kann. Dieser Kopplung entspricht als Modell diejenige zwischen den Protonen an den Atomen C-2 und C-3 eines *cis*-ständig angeordneten 1,3-Diens. Für diese Kopplung wurden im Cyclohexadien-(1,3) 5.14 Hz, im Cyclopentadien nur noch 1.94 Hz gemessen (vgl. dazu Bemerkung 27 in I. c.<sup>5)</sup>). Diese Kopplungskonstante sinkt also mit einer Ringverengung ebenfalls stark ab. Für den Vierring sollte daher die entsprechende Kopplungskonstante vermutlich noch weiter abnehmen oder sogar das Vorzeichen wechseln. Damit kann die hier beobachtete Kopplungskonstante auch durch diesen Typ vicinaler Kopplung nicht erklärt werden.

Somit bleibt als letzte Möglichkeit, die Kopplung zwischen zwei Protonen zu betrachten, die an im Ring diagonal gegenüberliegende Kohlenstoff-Atome gebunden sind. Im Cyclobuten wurde die Kopplungskonstante dieser Long-Range-Kopplung zu  $-0.35$  Hz bestimmt<sup>6)</sup>. Nun liegt jedoch im Cyclobuten die eine an dieser Kopplung beteiligte C–H-Bindung (diejenige an der Doppelbindung) in der Ebene des Vierrings, während die vom gegenüberliegenden Kohlenstoff-Atom ausgehende C–H-Bindung mit der Ringebene einen Winkel von etwa  $60^\circ$  bildet; im Cyclobutadien-System dagegen bilden beide C–H-Bindungen annähernd eine Gerade (die Aufbiegung der C–H-Valenzen aus der C<sub>4</sub>-Ebene als Folge der Komplexbildung dürfte nur wenige Grad betragen<sup>10)</sup>). Daher ist die am Cyclobuten bestimmte Kopplungskonstante kein geeignetes Modell für unser Problem. Dagegen vermag eine andere Beobachtung Aufschluß über die Natur der gemessenen Kopplung zu geben: Im System des Bicyclo[2.2.1]heptans beobachtet man  $4\sigma$ -Kopplungen zwischen den *exo*-2- und *exo*-6-Protonen mit Kopplungskonstanten von etwa 1 Hz<sup>11)</sup>.



In den  $\alpha$ -Halogenketonen des Norbornan- und Norbornen-Systems ist die Kopplungskonstante des gleichen Typs von  $4\sigma$ -Kopplung zwischen dem *endo*-3- und dem *anti*-7-Proton mit 3–4 Hz bereits beträchtlich größer<sup>12)</sup>.



Beim Übergang zum Bicyclo[2.1.1]hexan-System schließlich beobachtet man für die gleiche Art von  $4\sigma$ -Kopplungen Wechselwirkungskonstanten zwischen dem *endo*-5- und dem *endo*-6-Proton in der Größenordnung um 7 Hz<sup>13,14)</sup>.

<sup>10)</sup> J. D. Dunitz, H. Mez, O. S. Mills und H. H. M. Shearer, *Helv. chim. Acta* **45**, 647 (1962).

<sup>11)</sup> F. A. L. Aret, *Canad. J. Chem.* **39**, 789 (1961).

<sup>12)</sup> J. Meinwald und Y. C. Meinwald, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 2514 (1963).

<sup>13)</sup> K. B. Wiberg, B. R. Lowry und B. J. Nist, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 1594 (1962).

<sup>14)</sup> J. Meinwald und A. Lewis, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 2769 (1961).



In allen drei Verbindungstypen erfolgt die Kopplung über die Elektronensysteme von vier Bindungen, deren Winkelverhältnisse in den drei Bicyclen relativ ähnlich sind. Dennoch werden so ausgesprochen starke Unterschiede in den 4  $J$ -Werten beobachtet. Diese Ergebnisse scheinen für einen Kopplungsmechanismus unmittelbar über den Raum hinweg zu sprechen. Die Wechselwirkung könnte über die kleinen rückwärtigen Orbitalbereiche der beteiligten C—H-Bindungen der koppelnden Protonen erfolgen. Die Kopplung erscheint offensichtlich optimal, wenn diese Orbitale — wie im System des Bicyclo[2.1.1]hexans — angenähert kollinear angeordnet sind (vgl. Formeln). Mit Verringerung des Winkels  $\varphi$  zwischen den Orbitalen wird sie schwächer; außerdem sind sicher die Abstandsverhältnisse von Einfluß auf diesen Kopplungsmechanismus.

In dem in dieser Arbeit studierten Cyclobutadien-System liegen offenbar ähnliche geometrische Verhältnisse wie im Vierring des Bicyclo[2.1.1]hexans vor. Vermutlich nähern sich die C—H-Bindungen noch stärker der kollinearen Anordnung, und auch der Abstand der diagonal gegenüberliegenden Kohlenstoff-Atome wird wegen des partiellen Doppelbindungscharakters kleiner als in der Vergleichsverbindung sein.

Diese Gegenüberstellung läßt daher erwarten, daß im Cyclobutadien-System eine beträchtliche Kernspin-Kopplung zwischen diagonal im Ring gegenüberliegenden Protonen in der Größenordnung von 7 Hz — bedingt durch die speziellen Bindungsverhältnisse vermutlich sogar noch größer — auftreten sollte. Damit ist die zu 8.9 Hz gemessene Kopplungskonstante dieser Diagonalkopplung zuzuordnen; sie gliedert sich widerspruchsfrei in die am Vierringsystem beobachteten Kopplungsverhältnisse ein. Auch *Preston* und *Davis*<sup>4)</sup> äußerten bereits auf Grund des <sup>13</sup>C-Resonanz-Spektrums des Cyclobutadien-eisentricarbonyls, daß die im Protonenresonanz-Spektrum (an den <sup>13</sup>C-H-Satelliten) gefundene Kopplungskonstante von einer Long-Range-Kopplung diagonal über den Ring hinweg stammen könne.

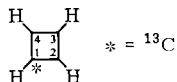
Es sei darauf hingewiesen, daß in allen bisherigen Fällen, in denen befriedigende Übereinstimmungen zwischen theoretisch berechneten und experimentell gemessenen Proton-Proton-Kopplungskonstanten vorliegen, stets nur Kopplungsmechanismen über die Bindungselektronen hinweg als wirksam erkannt wurden. Darüber hinaus erscheint die Vorstellung von Proton-Proton-Kopplungen über den Raum hinweg von der Theorie her kaum verständlich<sup>15)</sup>. Daher ist die Frage nach der Möglichkeit eines Kopplungsbeitrages unmittelbar über den Raum hinweg bis heute unbeantwortet. Doch scheinen die hier erörterten Ergebnisse am Cyclobutadien-System einen weiteren experimentellen Hinweis auf die Möglichkeit eines solchen Kopplungsmechanismus über den Raum hinweg zu geben \*\*).

\*\*\*) Im Falle des hier vorliegenden Komplexes ist allerdings noch die Möglichkeit eines Einflusses des Metalls auf die Kopplungsverhältnisse zu diskutieren.

<sup>15)</sup> *E. J. Snyder* und *J. D. Roberts*, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 1582 (1962).

Auf S. 1491 wurde nachgewiesen, daß im Cyclobutadien-System die Bindungen C-1—C-2 und C-1—C-4 bzw. C-3—C-2 und C-3—C-4 paarweise identisch sind. Für das unsubstituierte Cyclobutadien-eisentricarbonyl bedeutet dies, daß infolge Fehlens von Substituenten einander benachbarte Bindungen überhaupt identisch sind. Diese Schlußfolgerung enthält jedoch noch keine Aussage über den C—C—C-Valenzwinkel und läßt damit neben der quadratischen noch eine rhombische Struktur zu. In dieser letzteren Struktur wäre die Diagonale C-1—C-3 größer (oder kleiner) als C-2—C-4. Damit wären dann aber auch die Diagonalkopplungen zwischen H-1 und H-3 bzw. H-2 und H-4 mit verschiedenen Kopplungskonstanten zu erwarten. Die einzige beobachtete Kopplungskonstante für die Diagonalkopplung (8.9 Hz) und das am zugehörigen Signal gemessene richtige Intensitätsverhältnis zu den anderen Satelliten zeigen damit an, daß — wiederum im Zeitmittel — die Abstände C-1—C-3 und C-2—C-4 gleich sein müssen und damit eine quadratische Struktur vorliegt.

Die Richtigkeit für die Zuordnung der beobachteten Kopplungskonstanten (8.9 Hz) zur Diagonalkopplung läßt sich auf einem unabhängigen Wege an Hand der Multiplizität der <sup>13</sup>C-H-Satelliten im Spektrum des Cyclobutadien-eisentricarbonyls bestätigen. Die Aufspaltung der <sup>13</sup>C-H-Satelliten zu Dubletts zeigt eindeutig, daß in dem C<sub>4</sub>-Gerüst dem vermessenen <sup>13</sup>C-1-H ein und nur ein Proton durch Kernspin-Kopp-



lung zugeordnet ist. Entsprechend der auf S. 1491 nachgewiesenen quadratischen Struktur sind nun die beiden Protonen an C-2 und C-4 hinsichtlich <sup>13</sup>C-1 magnetisch identisch. Das *eine* aufspaltende Proton kann daher nur das an C-3 gebundene sein. Entsprechen die 8.9 Hz der vicinalen Kopplung, müßte der <sup>13</sup>C-H-Satellit als Triplett gefunden werden.

### Kritische Prüfung der Ergebnisse

Die aus den Messungen gezogenen Schlußfolgerungen — quadratische Struktur des C<sub>4</sub>-Gerüsts mit einheitlicher C—C-Bindungsordnung und starke Kernspin-Kopplung diagonal über den Ring hinweg — forderten eine kritische Prüfung an einer Modellverbindung. Ein monosubstituiertes Cyclobutadien-System mit einem Substituenten ausgeprägter magnetischer Anisotropie schien hierfür besonders geeignet.



In ihm befinden sich die Wasserstoff-Atome unmittelbar am Vierring (d. h. um eine Bindung weniger entfernt als die Methylprotonen des Komplexes 3) und stehen daher wesentlich ausgeprägter unter der Wirkung der — auf S. 1490 ausführlich diskutierten — anisotropen magnetischen Zusatzfelder der Bindungssysteme. Insbesondere sollte ein stark anisotroper Substituent X bei rechteckiger Struktur des C<sub>4</sub>-Gerüsts (d. h. bei verschiedenem C-1—C-4- und C-1—C-2-Bindungsabstand) die Resonanzfrequenzen der Protonen H-2 und H-4 meßbar verschieden beeinflussen. Schließlich besitzt

eine solche Verbindung zwei und nur zwei diagonal gegenüberliegende Protonen. Damit kann das Postulat der starken Diagonalkopplung und der verschwindenden Vicinalkopplung(en) unmittelbar geprüft werden. Das Acetylcyclobutadien-eisentricarbonyl ( $X = \text{CH}_3\text{CO}$ ) mit der bekannten Anisotropie der Carbonylgruppe schien die an eine solche Modellverbindung gestellten Anforderungen gut zu erfüllen. Im Spektrum des Acetylcyclobutadien-eisentricarbonyls (Lösung in Tetrachlorkohlenstoff) beobachtet man neben dem Singulett der Protonen der  $\text{CH}_3\text{CO}$ -Gruppe bei  $\delta = 1.987$  ppm (relative Intensität 3) zwei weitere Singuletts bei  $\delta = 4.404$  und  $\delta = 4.546$  ppm im Intensitätsverhältnis 1 : 2. Die Halbwertsbreiten der Signale betragen 0.8 Hz. Hieraus folgt für die beiden denkbaren vicinalen Kopplungen  $J(\text{H-2}, \text{H-3}) = J(\text{H-3}, \text{H-4}) = 0$ .

Der  $^{13}\text{C}$ -H-Satellit des Signals der relativen Intensität 1 (Proton H-3) ist ebenfalls ein Singulett der Halbwertsbreite 0.8 Hz. Der Satellit des Signals der relativen Intensität 2 (Protonen H-2 + H-4) erscheint als Dublett mit der Kopplungskonstanten  $J = 9.2$  Hz. Da für die Vicinalkopplung am  $^{12}\text{C}$ -H-Hauptsignal  $J = 0$  Hz gefunden wird, kann diese Kopplungskonstante von 9.2 Hz nur durch die Kopplung zwischen den Protonen H-4 und H-2 verursacht sein (sie ist nur dann beobachtbar, wenn entweder C-2 oder C-4 Kohlenstoff-13 ist).

Mit diesem Ergebnis ist auch die am unsubstituierten Cyclobutadien-eisentricarbonyl gemessene Kopplungskonstante  $J = 8.9$  Hz eindeutig der Diagonalkopplung über den Ring zuzuordnen.

Die Halbwertsbreite des  $^{12}\text{C}$ -H-Hauptsignals der Protonen H-2 und H-4 — auch in dem stark anisotropen Lösungsmittel Benzol wird weder Aufspaltung noch Linienverbreiterung beobachtet — und die gleichen Halbwertsbreiten (0.8 Hz) der Satelliten-Dubletts beweisen, daß die Protonen H-2 und H-4 magnetisch identisch sind. Damit ist auch die Bindung C-1 — C-2 identisch C-1 — C-4 und C-2 — C-3 identisch C-3 — C-4. Auf diese Weise kann die Aussage über eine nicht alternierende Bindungsordnung im unsubstituierten Cyclobutadien-eisentricarbonyl auf einem weiteren — von der Verbindung 3 unabhängigen — Wege bestätigt werden.

Das Spektrum des Acetylcyclobutadien-eisentricarbonyls zeigt im Bereich von  $-60$  bis  $+70^\circ$  keine Temperaturabhängigkeit. Die für H-2 und H-4 nachgewiesene magnetische Äquivalenz gilt daher bis  $-60^\circ$ . Auch durch diese Messungen kann jedoch Strukturmöglichkeit 3. (S. 1485) nicht ausgeschlossen werden.

### $^{13}\text{C}$ -H-Kopplungen

Beim Übergang vom Cyclobuten zum komplex gebundenen Cyclobutadien steigt die Kopplungskonstante  $J(^{13}\text{C}-\text{H})$  von 170 Hz<sup>6)</sup> auf 191.1 Hz an. Dieser beträchtliche Anstieg ist offensichtlich der Ausdruck einer erheblichen Änderung der Bindungsverhältnisse als Folge der Komplexbildung. Diese Änderung besteht zur Hauptsache aus der Überlagerung von drei Einzelbeiträgen:

a) Donatorwirkung des Kohlenstoff-Systems gegenüber dem Metall. Dieser Einfluß sollte (vgl. dazu z. B.<sup>16)</sup>) eine Erhöhung der Kopplungskonstanten  $J(^{13}\text{C}-\text{H})$  verursachen.

<sup>16)</sup> H. A. Bent, Chem. Reviews **61**, 275 (1961).

b) Änderung der Hybridisierung der an der Komplexbildung beteiligten Kohlenstoff-Atome in Richtung auf sp<sup>3</sup> (der Grundcharakter bleibt jedoch weitgehend sp<sup>2</sup>). Hierdurch sollte ein Beitrag resultieren, der der erhöhenden Wirkung durch a) entgegengerichtet ist.

c) Rückgabebindungen von besetzten d-Zuständen des Metalls in antibindende  $\pi$ -Zustände des Liganden. Dieser Beitrag sollte vermutlich b) gleichgerichtet sein; Untersuchungen an einer Reihe anderer Komplexverbindungen<sup>17)</sup> deuten jedoch an, daß sich dieser Einfluß nicht wesentlich auf die Kopplungskonstante  $J(^{13}\text{C-H})$  auswirkt.

Die Größenordnung der in diesen Komplexverbindungen beobachteten Kopplungskonstanten zeigt, daß offenbar Beitrag a) die ausgeprägteste Wirkung hat.

Beim Übergang von Komplex **1** nach **2** fällt die Kopplungskonstante  $J(^{13}\text{C-H})$  von 191.1 auf 189.2 Hz meßbar ab und sinkt beim Übergang zu **3** schließlich auf 186.7 Hz. Auf Grund umfangreicher Messungen von <sup>13</sup>C-H-Kopplungskonstanten an  $\pi$ -Allyl-Komplexen<sup>17)</sup> deuten wir diesen Abfall durch eine Abstandsveränderung zwischen den einzelnen Kohlenstoff-Atomen des Liganden und dem Koordinationszentrum. Im Komplex **1** ist offensichtlich eine gleichartige Koordination aller vier Kohlenstoff-Atome des Vierrings gegenüber dem Eisen und damit ein einheitlicher Fe—C-Bindungsabstand vorhanden. Die beiden benachbarten Methylgruppen im Komplex **2** erschweren nun — wahrscheinlich als Folge der Abstoßung zwischen besetzten nichtbindenden 3d-Zuständen des Eisens und dem Elektronensystem der Methylgruppen — die Annäherung des Vierrings an das Zentralatom an derjenigen Seite des Ringes, der die Methylgruppen trägt. Die Akzeptorwirkung des Zentralatoms wird sich daher stärker auf die bezüglich einer Annäherung weniger behinderten unsubstituierten Kohlenstoff-Atome des Vierrings konzentrieren und den nicht alkylierten Ringteil entsprechend fester binden. Folglich wird der Vierring „windschief“ an das Zentralatom gebunden werden, indem sich an den nicht alkylierten Kohlenstoff-Atomen ein kleinerer, an den methylierten Kohlenstoff-Atomen ein größerer Abstand zum Eisen einstellen wird als in **1**.

Nun beobachtete *Dreeskamp*<sup>18)</sup> an Verbindungen vom Typ CH<sub>3</sub>—X eine lineare Abhängigkeit der Kopplungskonstanten  $J(^{13}\text{C-H})$  in der Methylgruppe von dem Produkt aus Elektronegativität des Substituenten X und dem Bindungsabstand  $l_{\text{C-X}}$ . Setzt man nun die Akzeptorwirkung (und damit die Elektronegativität des Zentralatoms) in erster Näherung konstant, d. h. unabhängig von den an den Vierring gebundenen Methylgruppen, so sollte tatsächlich als Folge der oben skizzierten Verformung der Komplexe das Produkt aus Elektronegativität des Eisens und Fe—C-Abstand und damit auch die Kopplungskonstante  $J(^{13}\text{C-H})$  abnehmen.

Das hier beschriebene Prinzip der Abstandsabhängigkeit der Kopplungskonstanten  $J(^{13}\text{C-H})$  wurde an einer Vielzahl von Komplexverbindungen des Palladiums geprüft und bestätigt. Der Zusammenhang erscheint vom Standpunkt einer systematischen

<sup>17)</sup> H. A. Brune und W. Hetz, in Vorbereitung.

<sup>18)</sup> H. Dreeskamp, NMR in Chemistry, Ed. B. Pesce, S. 143, Acad. Press, New York 1965.

Analyse der Bindungsverhältnisse in Metallkomplexen von  $\pi$ -Elektronensystemen bedeutsam. Eine ausführlichere theoretische Begründung wird in l. c.<sup>17)</sup> gegeben.

Die Beständigkeit der Cyclobutadien-eisentricarbonyl gegenüber Oxydation durch Luftsauerstoff nimmt mit steigendem Methylierungsgrad des Vierrings merklich ab. Dies scheint ein weiterer Hinweis auf eine destabilisierende (d. h. abstandsvergrößernde) Wirkung der Methylgruppen im oben geschilderten Sinne zu sein.

Die an den Methylgruppen gemessenen Kopplungskonstanten  $J(^{13}\text{C}-\text{H})$  liegen in einem für an  $\text{sp}^2$ -hybridisierte Kohlenstoff-Atome gebundene Methylgruppen typischen Bereich. Erkennbare Strukturabhängigkeiten wurden nicht beobachtet.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Studie.

### Beschreibung der Versuche

Die Protonenresonanz-Messungen wurden mit den Spektrometern HA-100 und A 60 A der Fa. Varian Ass. durchgeführt. Es wurden jeweils nur solche Signale beschrieben, die mit beiden Geräten übereinstimmend beobachtet und vermessen werden konnten. Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  (in ppm) wurden in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung gegen Tetramethylsilan ( $\delta = 0.000$ ) als inneren Standard bestimmt. Die Konzentrationen der Lösungen wurden dabei solange halbiert, bis bei weiterer Verdünnung keine Konzentrationsabhängigkeit der chemischen Verschiebungen mehr nachgewiesen werden konnte. Die angegebenen  $\delta$ -Werte entsprechen somit denjenigen für unendliche Verdünnung. Die Signallagen wurden mit einem quartzgesteuerten elektronischen Zähler gemessen und auf  $\pm 0.1$  Hz reproduzierbar bestimmt.

Die Kopplungskonstanten wurden an etwa 50proz. Lösungen der Cyclobutadien-eisentricarbonyl-Komplexe in Tetrachlorkohlenstoff mit dem gleichen elektronischen Zähler bestimmt.

Cyclobutadien-eisentricarbonyl wurde nach Pettit et al. aus *cis*-3,4-Dichlor-cyclobuten-(1) und Dieisenenneacarbonyl dargestellt<sup>3)</sup>.

1,2-Dimethyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl, Trimethylcyclobutadien-eisentricarbonyl und Tetramethylcyclobutadien-eisentricarbonyl wurden analog dem Cyclobutadien-eisentricarbonyl synthetisiert. Über Einzelheiten dieser Synthesen und Eigenschaften der Verbindungen wurde gesondert berichtet<sup>19)</sup>.

Acetylcyclobutadien-eisentricarbonyl wurde durch unmittelbare Acetylierung des Cyclobutadien-eisentricarbonyls mit  $\text{CH}_3\text{COCl}/\text{AlCl}_3$  dargestellt<sup>20)</sup>.

<sup>19)</sup> H. A. Brune, W. Eberius und H. P. Wolff, J. organomet. Chem., im Druck.

<sup>20)</sup> J. D. Fitzpatrick, L. Watts, G. F. Emerson und R. Pettit, J. Amer. chem. Soc. **87**, 3254 (1965).