

Die Darstellung optisch aktiver Tricarbonyl(cyclobutadien)-eisen-Komplexe

Eckhart K. G. Schmidt

Abteilung für Chemie der Universität Bochum,
D-4630 Bochum, Postfach 2148

Eingegangen am 26. Februar 1974

Die durch photochemische Addition von Dibrommaleinimid an 1,2-Dichloräthylen zugänglichen Tetrahalogenocyclobutane **4** können durch enthalogenierende Komplexierung mit Nonacarbonyldiisen in guter Ausbeute in den Cyclobutadienkomplex **1d** übergeführt werden. Aus **1d** lassen sich durch eine Sequenz von Reaktionen die optisch reinen 1,2-disubstituierten Tricarbonyl(cyclobutadien)eisen-Komplexe **1c**, **1i** und **1j** darstellen.

The Synthesis of Optically Active Tricarbonyl(cyclobutadiene)iron Complexes

The tetrahalogenocyclobutanes **4**, available by photochemical addition of dibromomaleinimide to 1,2-dichloroethylene, could be converted in good yield — *via* concurrent dehalogenation and complexation with nonacarbonyldiiron — into the cyclobutadiene complex **1d**. By a sequence of reactions **1d** was transformed into the optically pure tricarbonyl(cyclobutadiene)iron complexes **1c**, **1i**, and **1j**.

Wie kürzlich mitgeteilt, ist es uns gelungen, das Auftreten von freiem Cyclobutadien bei der Oxidation eines optisch aktiven Tricarbonyl(cyclobutadien)eisen-Komplexes nachzuweisen¹⁾. Wir beschreiben hier die Synthese des bei dieser mechanistischen Untersuchung benötigten chiralen Cyclobutadienkomplexes **1c**.

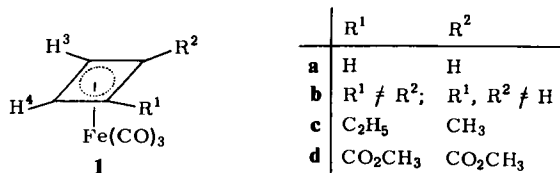
Unsymmetrisch 1,2-disubstituierte Tricarbonyleisenkomplexe des Cyclobutadiens (**1b**) können in optisch aktiver Form auftreten. Doch obwohl seit der Synthese des unsubstituierten **1a** von Pettit²⁾ über eine Vielzahl substituierter Tricarbonyl(cyclobutadien)eisen-Komplexe berichtet wurde³⁾, waren bis vor kurzem Verbindungen vom Typ **1b** in optisch aktiver Form unbekannt⁴⁾. Uns standen die vier zur Zeit bekannten Methoden zur Darstellung 1,2-disubstituierter Tricarbonyl(cyclobutadien)eisen-Komplexe zur Verfügung:

¹⁾ E. K. G. Schmidt, *Angew. Chem.* **85**, 820 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 777 (1973).

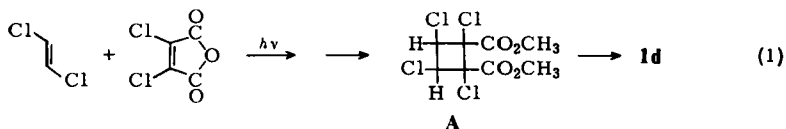
²⁾ G. F. Emerson, L. Watts und R. Pettit, *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 131 (1965).

³⁾ H. A. Brune, G. Horlbeck und H. Wolff, *Z. Naturforsch.* **25B**, 326 (1970); H. A. Brune, H. Hanebeck und H. Hüther, *Tetrahedron* **26**, 3099 (1970); H. A. Brune und G. Horlbeck, *Z. Naturforsch.* **27B**, 505 (1972); A. E. Feiring und J. Ciabattoni, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 5266 (1973); H. A. Brune, H. Hüther und H. Hanebeck, *Z. Naturforsch.* **26B**, 570 (1971); H. Ona, M. Sakai, M. Suda und S. Masamune, *J. C. S. Chem. Commun.* **1973**, 45; R. H. Grubbs, *Diss. Abstracts* **30**, 560 (1969).

⁴⁾ In einer vorläufigen Mitteilung haben wir über die Synthese des optisch aktiven **1c** berichtet¹⁾. Beschrieben wurde auch die Darstellung eines partiell optisch aktiven Tricarbonyl(cyclobutadien)eisen-Komplexes⁸⁾.



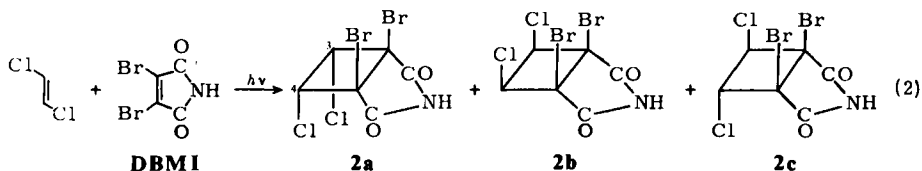
- 1) Die sukzessive elektrophile Substitution von **1a**⁵⁾.
- 2) Die zur Darstellung alkylsubstituierter Cyclobutadienkomplexe benutzte Methode der enthalogenierenden Komplexierung von 3,4-Dihalogen-1-cyclobutenen⁶⁾.
- 3) Die eliminierende Komplexierung der durch Photoaddition von Vinylencarbonat an Acetylene gewonnenen Cyclobutene^{7,8)}.
- 4) Die enthalogenierende Komplexierung des Tetrachlorcyclobutans **A**⁹⁾ (Gl. (1)).



Der nach Methode 4) von *Roberts* und *Wissner* erstmals erhaltene Diester **1d**⁹⁾ schien uns als Ausgangsmaterial für die Synthese von **1c** besonders geeignet. Da **1d** bisher nur in sehr geringer Ausbeute erhalten wurde ($\approx 2\%$, bezogen auf Dichlormaleinanhydrid), suchten wir zunächst nach einem ergiebigeren Zugang zu **1d**.

Photoaddition von Dibrommaleinimid an Dichloräthylen

Untersuchungen von *Scharf* und *Korte*¹⁰⁾ haben gezeigt, daß bei der unsensibilisierten photochemischen Anlagerung einer Reihe von Maleinanhydridderivaten an Äthylen Dibrommaleinimid¹¹⁾ (DBMI) im Gegensatz zu Dichlormaleinimid besonders schnell und quantitativ reagiert. In Analogie hierzu fanden wir, daß DBMI durch direkte Belichtung (Pyrex-Filter) nahezu quantitativ an 1,2-Dichloräthylen addiert



⁵⁾ *R. Pettit*, *Pure Appl. Chem.* **17**, 253 (1968); *G. Amiet, K. Nicholas und R. Pettit*, *J. C. S. Chem. Commun.* **1970**, 161; *P. Reeves, J. Henery und R. Pettit*, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 5888 (1969).

⁶⁾ *H. A. Brune und H. P. Wolff*, *Z. Naturforsch.* **26B**, 68 (1971), und dort zitierte Lit.

⁷⁾ *R. H. Grubbs*, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 6693 (1970).

⁸⁾ *R. H. Grubbs und R. A. Grey*, *J. C. S. Chem. Commun.* **1973**, 76.

⁹⁾ *B. W. Roberts, A. Wissner und R. A. Rimerman*, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 6208 (1969).

¹⁰⁾ *H.-D. Scharf und F. Korte*, *Chem. Ber.* **98**, 764 (1965).

¹¹⁾ *G. L. Ciamician und P. Silber*, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **17**, 553 (1884).

wird (Gl. 2). Um die bekannte¹⁰⁾, auch hier zu $\approx 6\%$ auftretende Dimerisierung des DBMI zu unterdrücken, wurde ein großer Überschuß an Dichloräthylen eingesetzt¹²⁾. Bei Umsetzung kleiner Mengen DBMI (≈ 10 g) war die Photoaddition bereits nach ≈ 12 h beendet. Bei größeren Ansätzen vermindert jedoch ausfallendes Dimeres die Transparenz der Lösung. Deshalb wurde die Belichtungszeit auf eine Woche ausgedehnt.

Die Addukte **2a**, **2b** und **2c** wurden im Verhältnis 25:14:61 gebildet, **2a** konnte durch Kristallisation rein abgetrennt werden, **2b** und **2c** wurden als Gemisch isoliert. Die Strukturzuordnung wird durch folgende Tatsachen begründet: Im ¹H-NMR-Spektrum ordnen wir die Singulettis bei $\delta = 5.53$ und 5.46 ppm den Wasserstoffatomen 3-H und 4-H der symmetrischen Addukte **2a** und **2b**, das AB-Spektrum ($\delta = 5.18$, 4.99 ppm; $J_{3,4} = 7.2$ Hz) den entsprechenden Protonen in **2c** zu. Zum anderen erlaubt die unterschiedliche Verseifungsgeschwindigkeit der Imide einen Rückschluß auf ihre Struktur. Während das bei $\delta = 5.46$ ppm absorbierende Imid (**2b**) sehr schnell verseift wird, läßt sich **2c** nur langsam in die Säure **3c** überführen. Das bei $\delta = 5.53$ ppm absorbierende Imid (**2a**) ist unter gleichen Bedingungen völlig inert. Wir führen diese abgestufte Reaktivität auf die steigende Abschirmung der Rückseite der Imidgruppierung durch die β -ständigen Chloratome in der Reihe **2b**, **2c** und **2a** zurück¹³⁾. Nach der Verseifung der Imide wird deshalb **2a** (Schmp. 258°C) wieder isoliert. Es kann auch durch fraktionierende Kristallisation aus dem rohen Adduktgemisch abgetrennt werden. Die Imide **2b** und **2c** konnten bisher nicht in reiner Form isoliert werden.

Neben dem ¹H-NMR- und dem IR-Spektrum sichert das Massenspektrum die für **2a** vorgeschlagene Struktur. Alle aufgrund der Isotopenverteilung für zwei Chloratome (³⁵Cl:³⁷Cl = 3:1) und zwei Bromatome (⁷⁹Br:⁸¹Br = 1:1) möglichen Peaks für das Molekülion erscheinen in der berechneten Intensität¹⁴⁾. Die bevorzugte Fragmentierung besteht im Verlust eines Bromatoms und der Masse 43 (O=C=NH). Durch Umsetzung mit Diazomethan in Gegenwart katalytischer Mengen Bortrifluorid läßt sich **2a** in das *N*-Methylderivat **5a** überführen, dessen Struktur durch spektroskopische Daten eindeutig bestimmt wurde. Das Massenspektrum zeigt das schon bei **2a** beschriebene Verhalten für das Molekülion. Die Hauptfragmentierung führt zur Abspaltung von einem Bromatom und der Masse 57 (O=C=NCH₃).

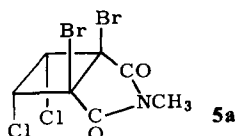
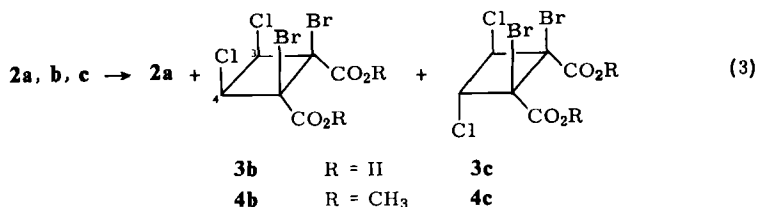
Darstellung der Diester **4b** und **4c**

Die Überführung der Imide in die Dicarbonsäuren erfordert Hydrolysebedingungen (Essigsäure/Schwefelsäure, 120°C), unter denen die entstehenden Säuren zum Teil selber zerstört werden. Deshalb trennt man zweckmäßigerweise nach einer zur vollständigen Verseifung nicht ausreichenden Zeit die gebildeten Säuren ab und setzt

¹²⁾ Zurückgewonnenes Dichloräthylen wurde erneut eingesetzt. Während der Belichtung hatte sich das anfangs reine *trans*-Dichloräthylen z. T. zum *cis*-Isomeren umgewandelt. Die Zusammensetzung des Dichloräthylens hat keinen wesentlichen Einfluß auf die Verteilung der Imide **2a**–**c**.

¹³⁾ Die Verseifung eines an C-3 und C-4 nicht substituierten Imids verläuft ohne Schwierigkeiten schon in 2proz. Schwefelsäure¹⁰⁾.

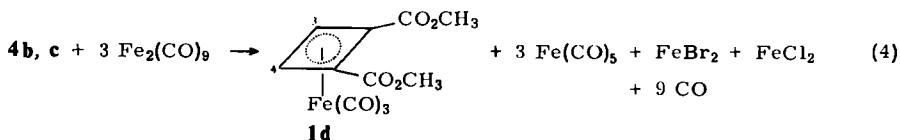
¹⁴⁾ Da weder ¹³C-Gehalt noch eventuell auftretende kleine Mengen protonierter oder deprotonierter Molekülionen berücksichtigt wurden, genügt dieser Ansatz.



verbliebenes Imid erneut ein. Aus dem Gemisch der Addukte **2a**, **2b** und **2c** erhält man ein Gemisch der Säuren **3b** und **3c**, aus dem **3c** durch Kristallisation rein erhalten werden kann. Aus dem mit Diazomethan erhaltenen Gemisch der Diester läßt sich **4b** säulenchromatographisch, **4c** durch Kristallisation abtrennen.

Darstellung des Tricarbonyl(cyclobutadien)eisen-Komplexes **1d**

Zur Darstellung von **1d** wird das rohe Gemisch der Diester **4b**, **c** in Dimethylformamid unter Argon bei 30°C mit festem Nonacarbonyldisen versetzt. Die mit großer Leichtigkeit verlaufende thermoneutrale Reaktion scheint in etwa der Stöchiometrie nach Gl. (4) zu folgen, da nach Zugabe der berechneten Menge Nonacarbonyl-



diseisen keine wesentliche Kohlenmonoxidentwicklung mehr zu beobachten ist. Dies deutet darauf hin, daß allein intermediäres Tetracarbonyleisen Enthalogenierung und



Komplexierung bewirkt. Pentacarbonyleisen wird bei der Reaktion in großer Menge gebildet und zeigt sich unter gleichen Versuchsbedingungen als inert gegenüber **4c**. Dagegen lassen sich aus **4c** selektiv beide Bromatome entfernen, wenn man den Diester und Pentacarbonyleisen in Äther bei -30°C belichtet¹⁵⁾. Da die photochemische Bildung von Tetracarbonyleisen eine wohlbekannte Reaktion darstellt¹⁶⁾, vermuten wir, daß in unserem Fall bei der photochemischen sowie thermischen Reaktion zunächst die durch die Estergruppen aktivierten Bromatome durch Tetracarbonyleisen entfernt werden. Die folgende Entchlorierung und Komplexierung verläuft wahrscheinlich wie bei anderen 3,4-Dihalogen-1-cyclobutenen^{2,3,5)} und liefert **1d** (70%), das die in der Literatur angegebenen physikalischen und spektro-

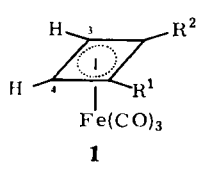
¹⁵⁾ E. Schmidt, unveröffentlichte Versuche.

¹⁶⁾ E. Koerner v. Gustorf, J. C. Hogan und R. Wagner, Z. Naturforsch. **27B**, 140 (1972), und dort zitierte Lit.

skopischen Eigenschaften aufweist¹⁷⁾. Die gute Ausbeute zeigt, daß Ersatz der Chlor-Kohlenstoff-Bindungen in **A** (Gl. 1) durch die reaktiveren Brom-Kohlenstoff-Bindungen in **4** die Komplexierungsreaktion erwartungsgemäß stark begünstigt. Im Gegensatz dazu konnten wir unter gleichen Reaktionsbedingungen bei der Umsetzung der Imide **2a–c** und des *N*-Methylimids **5a** keine definierten Reaktionsprodukte isolieren.

Darstellung von (2-Acetylcyclobutadien-1-carbonsäure)tricarbylisen (**1j**)

Ausgehend von dem symmetrischen Diester-Komplex **1d** gelangt man auf dem Wege **1d** → **1e** → **1f** → **1g** → (**1h**) → **1i** → **1j** zu dem unsymmetrischen Cyclobutadien-komplex **1j**, der die zur Antipodenspaltung geeignete Carboxylgruppe aufweist und

	R ¹	R ²		R ¹	R ²
	e	CO ₂ CH ₃ CO ₂ H	l	CO ₂ H	CO ₂ H
	f	CO ₂ CH ₃ COCl	m	COCH ₃	COCH ₃
	g	CO ₂ CH ₃ COCHN ₂	n	CH ₃	CH ₃
	h	CO ₂ CH ₃ COCH ₂ J	o	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
	i	CO ₂ CH ₃ COCH ₃	p	COCl	COCl
	j	CO ₂ H COCH ₃	q	H	$\overset{\oplus}{\text{C}}\text{<}$
	k	CO ₂ CH ₃ CO ₂ C ₂ H ₅	r	H	CH ₂ Cl

auch bereits das Kohlenstoffgerüst des Methyläthylkomplexes **1c** enthält. Die Struktur der in dieser Reaktionsfolge auftretenden neuen Verbindungen wird insbesondere durch ihre spektroskopischen Eigenschaften nahegelegt. Die ¹H-NMR-Spektren zeigen jeweils Singulets für die nichtäquivalenten Ringprotonen 3-H und 4-H. Typisch für diese Cyclobutadienkomplexe ist das Fehlen der Kopplung zwischen den benachbarten Wasserstoffatomen¹⁸⁾ und die starke Abhängigkeit der chemischen Verschiebung vom Lösungsmittel. Das Vorliegen von Tricarbylisenkomplexen beweisen die in den IR-Spektren auftretenden intensiven Banden bei 2000 und 600 cm⁻¹¹⁹⁾ sowie der in den Massenspektren sichtbare sukzessive Verlust von drei CO-Gruppen.

Die Überführung des Diesters **1d** in den Monoester **1e** gelang — obwohl in der Literatur vorhandene Hinweise Komplikationen andeuteten²⁰⁾ — in guter Ausbeute.

17) Bei dem in l. c.⁹⁾ angegebenen IR-Spektrum von **1d** muß es sich um eine in Lösung vorgenommene Messung handeln. Nur in Lösung findet man bei diesem Typ von Komplexen zwei oder drei sehr intensive Banden im Bereich um 2000 cm⁻¹. Der Festkörper (KBr) zeigt eine Schar von mindestens sieben Banden in diesem Bereich (siehe exp. Teil). Die im Flüssigkeitsspektrum oft nicht sichtbaren Absorptionen für die Streckschwingung der Ringprotonen H-3 und H-4 treten als mittelstarke, sehr scharfe Banden bei 3100 cm⁻¹ im Festkörperspektrum auf.

18) H. A. Brune, H. P. Wolff und H. Hüther, *Tetrahedron* **27**, 3949 (1971).

19) Die Zuordnung dieser starken, auch bei anderen Tricarbyl(dien)eisen-Komplexen auftretenden Banden bei 600 cm⁻¹ ist nicht völlig gesichert. Im Pentacarbylisen selber schrieb man sie der C≡O-Deformationsschwingung (C. W. Pistorius und P. C. Haarhoff, *J. Chem. Phys.* **31**, 1439 (1959)) bzw. der Fe—CO-Streckschwingung (R. K. Sheline und K. S. Pitzer, *J. Amer. Chem. Soc.* **72**, 1106 (1950)) zu. Die in Tricarbylisen-Komplexen bei 530–597 cm⁻¹ auftretenden Banden wurden als Fe—CO-Streckschwingung interpretiert (H. P. Fritz und E. F. Paulus, *Z. Naturforsch.* **18B**, 435 (1963)).

20) Siehe Fußnote 13 in l. c.⁹⁾.

Durch Umsetzung mit Oxalylchlorid und Pyridin konnte aus **1e** das Säurechlorid **1f** erhalten werden, das sich mit Methanol zu **1d** zurückverestern und mit Äthanol in den unsymmetrischen Diester **1k** überführen läßt. Durch Reaktion mit Diazomethan wird das Diazoketon **1g** gewonnen, das durch Jodwasserstoffsäure²¹⁾, vermutlich über ein intermediär gebildetes Jodmethylketon **1h**, zum Methylketon **1i** reduziert wird²²⁾. Die alkalische Verseifung des rohen **1i** liefert die Säure **1j** (Schmp. 140°C, Zers.). Als Nebenprodukt wird eine kleine Menge Diacetylkomplex **1m** isoliert⁹⁾. Seine Entstehung (aus Disäurechlorid **1p**) beruht vermutlich auf partieller Umwandlung von **1f** in **1p** unter den Bedingungen der Säurechloridbildung aus dem Monoester **1e**.

Optisch aktive Acetylsäure **1j**

Optische aktive Acetylsäure **1j** kann durch fraktionierende Kristallisation des Chininsalzes aus Methanol/Benzol gewonnen werden, wobei das schwerer lösliche Salz der (–)-Säure nach zwei bis drei Kristallisationen rein anfällt. Zurückgewonnene Säure **1j** (Schmp. 146°C, Zers.) zeigt $[\alpha]_{578}^{25} = -102.2^\circ$ (Äthanol), $[\alpha]_{578}^{25} = +682^\circ$ (Benzol)²³⁾. IR- und ¹H-NMR-Spektrum sind identisch mit denen von racemischem **1j**.

Zur Bestimmung der optischen Reinheit mit Hilfe eines chiralen Verschiebungsreagens²⁴⁾ wurde (–)-**1j** mit Diazomethan in den Methylester (–)-**1i**, $[\alpha]_{578}^{25} = -260^\circ$ (Benzol) umgewandelt, dessen ¹H-NMR-Spektrum ($[D_6]$ Benzol; TMS als innerer Standard) Ring-, Estermethyl- und Acetylprotonen als Singulets bei $\delta = 4.20$ ppm (1H), 4.10 (1H), 3.28 (3H) und 2.20 (3H) zeigte. Nach Zugabe des chiralen Shiftreagens (1.71-fache molare Menge) erscheinen diese Signale bei $\delta = 7.71$ ppm (1H), 7.07 (1H), 6.10 (3H) und 7.00 (3H). Auch bei verstärkter Amplitude sind im verschobenen Spektrum keine enantiotopen Signale (racemisches **1i** zeigt unter gleichen Bedingungen acht Singulets) sichtbar – 1% des enantiomeren (+)-**1i** hätten wir erkennen müssen.

Optisch aktives (1-Äthyl-2-methylcyclobutadien)tricarbonylisen (**1c**)

Nach erfolglosen Versuchen, Acetyl- und Säuregruppe von **1j** schrittweise in Äthyl- und Methylgruppe umzuwandeln¹⁵⁾, fanden wir, daß sich durch Reduktion mit Diboran in Gegenwart von Bortrifluorid²⁵⁾ in einem Schritt sowohl Keto- als auch Säurefunktion in die entsprechenden Alkyl- (Äthyl- bzw. Methyl-)gruppen überführen ließen. Die Ausbeute an isoliertem gaschromatographisch reinem **1c**

21) Über Jodwasserstoffsäure als Reduktionsmittel für organische Verbindungen siehe: *W. Reusch und R. LeMahieu, J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 3068 (1964).

22) Diese Methode der Darstellung von Methylketonen über Säurechlorid und Diazoketon aus der Carbonsäure verläuft auch in anderen Fällen^{9,15)} in guter Ausbeute: *M. L. Wolfrom und R. L. Brown, J. Amer. Chem. Soc.* **65**, 1516 (1943).

23) Die starke Abhängigkeit des Drehwinkels von der Natur des Lösungsmittels beruht vermutlich auf einer Verschiebung des Gleichgewichtes zwischen den verschiedenen durch intramolekulare (monomer) und intermolekulare (zu **1j** oder zum Lösungsmittel) Wasserstoffbrücken stabilisierten Formen der Säure. In Benzol, das 5, 10, 15, 20 und 50 Vol.-% Äthanol enthält, beträgt die spezif. Drehung bei 578 nm + 154, + 68.4, + 12.5, – 11.4 und – 71.7°.

24) Tris[3-(2,2,3,3,4,4,4-heptafluor-1-oxidobutyliden)-(+)–campher-*O,O'*]-europium(III); Willow Brook Laboratories, Inc.; Eine Übersicht über diese Methode findet man bei: *H. L. Goering, J. N. Eikenberry und G. S. Koerner, J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 5913 (1971).

25) *B. W. Roberts und A. Wissner, J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 7168 (1972).

beträgt bei diesem Eintopfverfahren 95%. Wir haben in gleicher Weise auch die Disäure **11**⁹⁾ zu dem bekannten **1n**⁶⁾ und die Diacetylverbindung **1m** zu dem bisher nicht beschriebenen 1,2-Diäthylkomplex **1o** reduzieren können.

Offenbar beruht der Erfolg dieser Reaktion auf einer sukzessiven Hydridübertragung auf die sehr leicht sich bildenden Carbeniumionen des Typs **1q**. Die große Stabilisierung eines Carbeniumions durch die Tricarbonyl(cyclobutadien)eisen-Gruppe bewirkt z. B., daß die Solvolyse von **1r** etwa 10⁸mal schneller verläuft als die des Benzylchlorids²⁶⁾. So wird verständlich, daß zwar Diarylketone von BH₃·BF₃ noch in guter Ausbeute zur entsprechenden Methylenverbindung reduziert werden²⁷⁾, Monoarylverbindungen aber nicht¹⁵⁾.

(1-Äthyl-2-methylcyclobutadien)tricarbonylisen (**1c**) ist eine gelbe Flüssigkeit, deren ¹H-NMR-Spektrum zwei Singulets für die Ringprotonen, eine Methyl- und Äthylgruppe zeigt. Die fehlende Kopplung zwischen den Ringprotonen und die diastereotope Aufspaltung der Signale der Äthylgruppe wurde auch bei ähnlichen Komplexen beobachtet¹⁸⁾. Massenspektrum und IR-Spektrum zeigen das für diese Komplexe charakteristische Verhalten.

Aus (–)-**1j** wurde durch Reduktion (–)-**1c** hergestellt, $[\alpha]_{D}^{25} = -20.5^{\circ}$ (CCl₄), dessen optische Reinheit²⁸⁾ so hoch sein sollte wie die von (–)-**1j**. Eine partielle thermisch induzierte Racemisierung während der Darstellung oder Destillation wird durch die Tatsache ausgeschlossen, daß (–)-**1c** nach 50 h bei 200°C (in Benzol) unverändert (<2% Racemisierung) zurückgewonnen werden konnte.

Experimenteller Teil

Schmp. und Sdpp.: unkorrigiert. — IR-Spektren: Gitterspektrometer 325 (Perkin-Elmer). — UV-Spektren: Cary 17 (Varian). — Drehwinkel: Polarimeter 141 (Varian); Konzentrationen in g Substanz pro ml Lösung. — GC-Trennungen: Modell 90-P (Varian); Säule A: 2 m × 1/4", 20% Siliconöl SE-30 auf Chromosorb P 60/80. — ¹H-NMR-Spektren: Modell A-60 (Varian); chem. Verschiebungen (in ppm) mit TMS als innerem Standard, $\delta = 0.00$. — Massenspektren: Modell CH-5 (Varian-MAT); bei 70 eV.

Dibrommaleinimid: Zur Darstellung größerer Mengen wurde die bekannte Methode¹¹⁾ folgendermaßen verbessert: Unter Rühren wurden zu 198 g Succinimid (2.0 mol) in einem 500-ml-Dreihalskolben (Ölbad, 140°C) 310 ml Brom (6.09 mol) in 7.5 h zugetropft, dabei wurde die Badtemp. bis auf 160°C gesteigert. Die Aufarbeitung erfolgte wie beschrieben und ergab 372 g (72.8%) schwach gelbe Kristalle. Schmp. 225–227°C (Lit.¹¹⁾ 225°C).

Photoaddition von Dibrommaleinimid (DBMI) an trans-1,2-Dichloräthylen: In einem 2000 ml fassenden Belichtungsgefäß aus Pyrexglas mit wassergekühltem zentralem Tauchschacht (Pyrex) wurden 50 g DBMI (0.196 mol) in 300 ml *trans*-1,2-Dichloräthylen (3.88 mol) und 1600 ml Dioxan (von LiAlH₄ dest.) gelöst. Nach Entgasen der Lösung mit Argon wurde 3 d unter Rühren (Magnetrührfisch) bei Raumtemp. belichtet (Philips HKP-125-Watt Hg-Dampflampe). Nach erneuter Zugabe von 50 g DBMI wurde weiter belichtet, wobei dimeres

²⁶⁾ R. E. Davis, H. D. Simpson, N. Grice und R. Pettit, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 6688 (1971).

²⁷⁾ D. S. Bapat, B. C. Subba Rao, M. K. Unni und K. Venkataraman, Tetrahedron Lett. **1960**, 15.

²⁸⁾ Bei dem Versuch einer direkten Prüfung mit dem chiralen Shiftreagens konnten wir weder eine Aufspaltung (bei rac.-**1c**) noch eine Verschiebung der Signale gegenüber TMS feststellen.

DBMI ausfiel. Nach insgesamt 7 d filtrierte man von 6.5 g dimerem DBMI ab und destillierte Dichloräthylen und Dioxan bei vermindertem Druck ab. Die verbleibende farblose Kristallmasse (≈ 136 g) enthielt ein Gemisch der stereoisomeren Addukte **2a**–**c** im $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmten Verhältnis 25:14:61. Außer den Signalen dieser Addukte beobachtete man nur die Absorption von sehr schwer zu entfernenden kleinen Mengen Dioxan. Da das Rohprodukt verseift wurde, verzichteten wir auf Reinigung des Gemisches.

1,2-Dibrom-3c,4c-dichlor-1r,2c-cyclobutandicarboximid (2a): Verlustreiche Kristallisation des Adduktgemisches aus $\text{CHCl}_3/\text{CCl}_4$ lieferte reines **2a**. Schmp. 258°C .

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 5.53$ ppm (s, 2H), 11.2 (b, 1H). — IR (KBr): 3090, 3170 (br, NH), 2990 (CH), 1799, 1784, 1735 (C=O) cm^{-1} . — MS: $m/e = 349$ (1.37%), 351 (3.85%), 353 (3.57%), 355 (1.23%), 357 (0.00%), alle für M^+ ; 227 (65.0%), 229 (100%), 231 (44.2%), 233 (6.30%), alle für $\text{M}^+ - 43$ (O=C=NH) — Br (79/81). Intensitätsverteilung für M^+ (ber./gef.): 349 (14.5/13.7), 351 (38.7/38.4), 353 (32.3/35.6), 355 (12.9/12.3), 357 (1.60/—). Intensitätsverteilung für $\text{M}^+ - 43$ — Br (ber./gef.): 227 (28.1/30.1), 229 (46.9/46.4), 231 (21.9/20.5), 233 (3.1/2.9).

$\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{NO}_2$ (351.8) Ber. C 20.48 H 0.86 Br 45.43 Cl 20.15 N 3.98
Gef. C 20.30 H 1.13 Br 45.40 Cl 20.12 N 3.95

1,2-Dibrom-3t,4t-dichlor-1r,2c-cyclobutandicarboximid (2b): $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 5.46$ ppm (s, 2H), 11.2 (br, 1H). Im Gemisch mit **2a** und **2c**.

1,2-Dibrom-3t,4c-dichlor-1r,2c-cyclobutandicarboximid (2c): $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 4.99$ ppm (d, 1H; $J = 7.2$ Hz), 5.18 (d, 1H), 11.2 (br, 1H). Im Gemisch mit **2a** und **2b**.

1,2-Dibrom-3c,4c-dichlor-N-methyl-1r,2c-cyclobutandicarboximid (5a): Eine äther. Lösung von **2a** (35.2 g, 0.1 mol) wurde bei 0°C mit einer äther. Lösung von Diazomethan (aus 22 g Nitrosomethylharnstoff) versetzt. Nach 30 min wurden drei Tropfen Bortrifluorid-ätherat zugegeben. Nach weiteren 30 min wurde eingeeengt und die sich abscheidenden Kristalle aus Äther umkristallisiert. Ausb. 9.0 g (24%). Schmp. 190 – 192°C .

IR (KBr): 2973 (CH), 1791, 1720 (C=O) cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.18$ ppm (s, CH_3), 5.18 (s, 2H). — MS: $m/e = 363$ (2.35%), 365 (5.48%), 367 (6.04%), 369 (1.99%), 371 (0.00%), alle für M^+ ; 227 (62.0%), 229 (100%), 231 (42.6%), 233 (5.61%), alle für $\text{M}^+ - 57$ (O=C=NCH₃) — Br (79/81). Intensitätsverteilung (ber./gef.): 363 (14.5/14.8), 365 (38.7/34.6), 367 (32.3/38.1), 369 (12.9/12.5), 371 (1.6/—), 227 (28.1/29.5), 229 (46.9/47.6), 231 (21.9/20.3), 233 (3.1/2.7).

$\text{C}_7\text{H}_5\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{NO}_2$ (365.9) Ber. C 22.98 H 1.38 Br 43.68 Cl 19.38 N 3.83
Gef. C 22.88 H 1.42 Br 43.62 Cl 19.45 N 3.79

Verseifung der Imide 2a–c zu den Dicarbonsäuren 3b, c: Das Gemisch der Imide (460 g, 1.31 mol) wurde in 850 ml Eisessig bei $\approx 100^\circ\text{C}$ gelöst, mit 400 ml Wasser und 240 ml Schwefelsäure versetzt und 48 h bei 120°C gerührt. Die Essigsäure wurde am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand nach Zugabe von 300 ml Wasser mehrmals mit Äther (insgesamt 2000 ml) extrahiert. Nach dem Einengen auf ≈ 1000 ml wurden die äther. Extrakte mit ≈ 450 ml Wasser unterschichtet und unter intensivem Rühren mit festem Natriumcarbonat neutralisiert. Durch Zugabe von festem Kaliumdihydrogenphosphat wurde auf pH 5–5.5 eingestellt. Unter diesen Bedingungen befindet sich unverseiftes Imid in der Ätherphase, Disäure in der wäßrigen Schicht. Bei tieferem pH-Wert fällt die Disäure aus, bei höherem pH-Wert bildet sich das wasserlösliche Salz des Imids. Nach Abtrennen der äther. Schicht wurde zweimal mit je 200 ml Äther extrahiert. Nach Abziehen des Äthers blieben 200.8 g Imid als farblose Kristallmasse. Die wäßrige Phase wurde mit 150 ml 36proz. Salz-

säure versetzt, mit Natriumchlorid gesättigt und viermal mit je 300 ml Äther extrahiert. Nach dem Trocknen ($MgSO_4$) wurde das Lösungsmittel abgezogen und restliches Wasser bzw. Essigsäure bei $80^\circ C/0.001$ Torr entfernt. Es blieben 140 g bräunliche Kristalle (51.2%, bezogen auf nicht zurückgewonnenes Imid). Das Gemisch aus **3b** (≈ 1 Teil) und **3c** (≈ 2 Teile) ist rein genug für weitere chemische Reaktionen.

1,2-Dibrom-3t,4c-dichlor-1r,2c-cyclobutandicarbonsäure (3c): Aus dem an **3c** reichen Gemisch der durch Verseifung erhaltenen Säuren wurde durch Kristallisation aus $CCl_4/CHCl_3$ oder Wasser/Methanol **3c** gewonnen. Schmp. $165^\circ C$ (Zers.).

1H -NMR ($[D_6]Aceton$): $\delta = 11.1$ ppm (br, 2H), 5.15 (d, 1H; $J = 9.0$ Hz), 4.79 (d, 1H). — IR (KBr): 3500–2500 (CO_2H), 2990, 2975 (CH), 1731, 1703, 1666 ($C=O$), 1278, 1237, 1207 cm^{-1} .

$C_6H_4Br_2Cl_2O_4$ (370.8) Ber. C 19.43 H 1.09 Br 43.10 Cl 19.12
Gef. C 19.41 H 1.07 Br 42.90 Cl 19.04

1,2-Dibrom-3t,4t-dichlor-1r,2c-cyclobutandicarbonsäure (3b): 1H -NMR ($[D_6]Aceton$): $\delta = 5.42$ ppm (s, 2H), 11.1 (br, 2H). Im Gemisch mit **3c**.

1,2-Dibrom-3t,4c-dichlor-1r,2c-cyclobutandicarbonsäure-dimethylester (4c): Die Mischung der rohen Disäuren (100 g, 0.27 mol) wurde in 200 ml Äther bei $0^\circ C$ langsam mit einem Überschuß an äther. Diazomethanlösung versetzt. Nach Abfiltrieren kleiner Mengen fester Verunreinigungen blieben nach Abdestillieren des Lösungsmittels 106 g eines dunklen Öls, das langsam kristallisierte (99%). Durch Umkrist. aus Äther konnte daraus **4c** rein gewonnen werden. Schmp. $89^\circ C$.

IR (KBr): 3000, 2985, 2948 (CH), 1760, 1735 ($C=O$), 1285, 1258 cm^{-1} . — 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 3.81$ ppm (s, OCH_3), 3.87 (s, OCH_3), 4.57 (d, 1H; $J = 9.0$ Hz), 5.01 (d, 1H) Cyclobutanprotonen. — MS: $m/e = 400$ (0.5%, M^+), 398 (0.6%, M^+).

$C_8H_8Br_2Cl_2O_4$ (398.9) Ber. C 24.09 H 2.02 Br 40.07 Cl 17.78
Gef. C 24.10 H 2.10 Br 39.98 Cl 17.68

1,2-Dibrom-3t,4t-dichlor-1r,2c-cyclobutandicarbonsäure-dimethylester (4b): Die rohe Mischung der Imide **2a–c** (650 g) wurde 3 h in 800 ml Eisessig unter Rückfluß gekocht. Nach Abziehen des Eisessigs wurde die oben beschriebene Trennung der Disäuren von unverseiftem Imid (632 g) durchgeführt. Nach Veresterung der Säuren mit Diazomethan wurde an Kieselgel (Merck 60) mit $CHCl_3$ chromatographiert. In den ersten Fraktionen war **4b** angereichert, dann wurde ein Gemisch aus **4b** und **4c** eluiert. Rechromatographie und anschließende Kristallisation aus CCl_4 gab reines **4b** (2 g). Schmp. $83^\circ C$.

1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 3.82$ ppm (s, $2OCH_3$), 5.18 (s, 2H). — IR (KBr): 2980, 2962 (CH), 1740, 1727 ($C=O$), 1295, 1258 cm^{-1} . — MS: $m/e = 400$ (0.3%, M^+), 398 (0.4%, M^+).

$C_8H_8Br_2Cl_2O_4$ (398.9) Ber. C 24.09 H 2.02 Br 40.07 Cl 17.78
Gef. C 24.19 H 2.02 Br 40.00 Cl 17.69

Tricarbonyl(cyclobutadien-1,2-dicarbonsäure-dimethylester)eisen (1d): Zur Lösung von 225.3 g, (0.565 mol) Diestergemisch **4b** und **4c** in 600 ml Dimethylformamid wurde nach Verdrängen von Luft aus der Apparatur mit Argon unter ständigem Rühren portionsweise Nonacarbonyldi Eisen zugegeben, wobei die Temp. auf $30–35^\circ C$ gehalten wurde. Starke CO -Entwicklung führte zu Schaumbildung, die durch Zugabe von Diäthyläther unterdrückt wurde. Nach 5 h trat auf erneute Zugabe von Nonacarbonyldi Eisen (insgesamt 620 g) keine wesentliche Gasentwicklung ein. Es wurde noch 1 h gerührt, dann wurden 800 ml Benzol zugegeben und unter Rühren auf $\approx 0^\circ C$ gekühlt. Der Kristallbrei aus Eisen(II)-bromid und -chlorid wurde abfiltriert und zweimal mit 150 ml Benzol gewaschen. Das rotbraune Filtrat

wurde durch mehrfaches Ausschütteln mit Wasser von DMF und Eisensalzen befreit. Die getrocknete (MgSO_4) organische Phase wurde am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Der braungelbe Kristallbrei wurde in Benzol gelöst und durch eine Schicht Silicagel (Merck 60) filtriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels blieben 120.2 g (69%) **1d** als gelbe Kristalle, rein genug für weitere Syntheseschritte. Analytisch reines **1d** wurde durch Kristallisation aus Äther oder durch Sublimation (70°C/0.001 Torr) gewonnen. Schmp. 105°C (Lit.⁹⁾ 105–106.5°C).

IR (KBr): 3100, 3085 (Ring-C–H), 2960 (CH), 2062, 2021, 2000, 1991, 1977, 1958, 1946 ($\text{C}\equiv\text{O}$), 1714, 1704, 1688 ($\text{C}=\text{O}$), 1222, 633, 622, 601, 573 cm^{-1} . IR (CCl_4): 3120, 3100 (Ring-C–H), 2995, 2955 (CH), 2072, 2012, 2000 ($\text{C}\equiv\text{O}$), 1730, 1712 ($\text{C}=\text{O}$), 1242, 1214, 1205, 612, 594, 577 cm^{-1} .

Tricarbonyl(cyclobutadien-1,2-dicarbonsäure-1-methylester)eisen (1e): Eine Lösung von Dimethylester **1d** (50 g, 0.162 mol) wurde in 300 ml Methanol mit Argon entgast und langsam (≈ 15 min) mit einer Lösung von 7 g Kaliumhydroxid (0.125 mol) in 120 ml Methanol/Wasser (1:1) versetzt. Nach 3 h wurde die Hauptmenge des Methanols abgezogen, mit 200 ml Wasser versetzt und zur Entfernung von **1d** (14.7 g, 0.048 mol) dreimal mit je 300 ml Äther extrahiert. Die wäßrige Lösung wurde mit festem Natriumhydrogensulfat (20 g, 0.167 mol) sauer gemacht, mit Natriumchlorid gesättigt und viermal mit je 300 ml Äther ausgezogen. Die äther. Phasen wurden mit 50 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und getrocknet (MgSO_4). Nach Abziehen des Äthers blieben 28.1 g **1e** (83.8%, bezogen auf umgesetztes **1d**), rein genug für weitere Synthesen. Schmp. 135–136°C (Äthanol/Wasser) (Lit.⁹⁾ 130–137°C).

Tricarbonyl[2-(chlorformyl)cyclobutadien-1-carbonsäure-methylester]eisen (1f): Zur Lösung von 60.1 g (0.204 mol) Monoester **1e** in 300 ml Tetrahydrofuran und 100 ml Äther wurden unter Rühren 107 g Oxalylchlorid (0.79 mol) in 100 ml Äther zugetropft. Sobald die anfänglich stürmische Gasentwicklung sich verlangsamt, wurde eine Lösung von Pyridin (72 g, 1.0 mol) in 100 ml Äther zugetropft. Nach 1 h wurde 90 min unter Rückfluß erhitzt, mit 300 ml Benzol versetzt und auf 0°C gekühlt. Pyridin-hydrochlorid wurde abfiltriert und mit Benzol gewaschen. Das gelbbraune Filtrat wurde auf 200 ml eingeeengt und erneut filtriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels blieben 61.9 g (97%) **1f** als gelbe Nadeln. Eine analytische Probe wurde durch Krist. aus Cyclohexan oder durch Sublimation (60°C/0.001 Torr) erhalten. Schmp. 104–105°C.

IR (CCl_4): 3130, 3110 (Ring-C–H), 2950 (CH), 2079, 2024, 2010 ($\text{C}\equiv\text{O}$), 1778 (Säurechlorid- $\text{C}=\text{O}$), 1720 ($\text{C}=\text{O}$), 1235, 1132, 607, 592, 573 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.72 ppm (s, OCH_3), 4.87 (s, Ring), 4.97 (s, Ring). – MS: m/e = 314 (4.64%), 312 (13.53%), beide M^+ ; 286 (0.86%), 284 (2.44%), beide $\text{M}^+ - \text{CO}$; 258 (9.25%), 256 (26.3%), beide $\text{M}^+ - 2 \text{CO}$; 230 (26.2%), 228 (78.7%), beide $\text{M}^+ - 3 \text{CO}$; 56 (60%, $^{56}\text{Fe}^+$).

$\text{C}_{10}\text{H}_5\text{ClFeO}_6$ (312.5) Ber. Cl 11.35 Fe 17.87 Gef. Cl 11.4 Fe 17.9

Tricarbonyl(cyclobutadien-1,2-dicarbonsäure-äthylester-methylester) (1k): 0.5 g **1f** wurden in 10 ml Äthanol 1 h bei 50°C gehalten. Nach Abziehen des Lösungsmittels blieb ein hellgelbes Öl, das gaschromatographisch gereinigt wurde: Säule A, Säulentemp. 172°C. Ausb. 0.32 g (62%), Schmp. 57°C.

IR (CCl_4): 2980, 2950 (CH), 2071, 2012, 1999 ($\text{C}\equiv\text{O}$), 1730, 1712 ($\text{C}=\text{O}$), 1240, 612, 593, 577 cm^{-1} . IR (KBr): 3118, 3091 (Ring-C–H) cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 1.27 ppm (t, CH_3 ; J = 7.0 Hz), 4.16 (q, OCH_2), 3.71 (s, OCH_3), 4.69 (s, 2H, Ring). – MS: m/e = 322 (27%, M^+), 294 (67%, $\text{M}^+ - \text{CO}$), 266 (54%, $\text{M}^+ - 2 \text{CO}$), 238 (100%, $\text{M}^+ - 3 \text{CO}$).

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{FeO}_7$ (322.1) Ber. Fe 17.34 Gef. Fe 17.00

Tricarbonyl[2-(2-diazoacetyl)cyclobutadien-1-carbonsäure-methylester] (**1g**): Säurechlorid **1f** (aus 22.7 g **1e**, 0.0772 mol) wurde in 200 ml Äther bei 0°C langsam mit einer eiskalten Lösung von Diazomethan (aus 40 g Nitrosomethylharnstoff; über festem Kaliumhydroxid getrocknet) versetzt. Nach 30 min wurde auf \approx 200 ml eingengt. Die rotgelbe Lösung wurde sofort zur Synthese von **1i** benutzt. Eine kleine Probe wurde durch Chromatographie an Silicagel (Merck 60) mit Äther gereinigt. Die gelb-roten Kristalle zersetzen sich unter Gasentwicklung bei 80°C.

IR (KBr): 3100 (Ring-C—H), 2980 (CH), 2140 (N \equiv N)²⁹⁾, 2085, 2002, 1992 (C \equiv O), 1708 (Ester-C=O), 1608 (Diazoketon-C=O)³⁰⁾ cm⁻¹. — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 6.53 ppm (s, CHN₂), 4.89 (s, Ring), 4.75 (s, Ring), 3.76 (s, OCH₃).

(2-Acetylcyclobutadien-1-carbonsäure-methylester)tricarbonylisen (**1i**): Die eingengte äther. Lösung des Diazoketons **1g** (aus 22.7 g **1e**) wurde bei 0°C tropfenweise mit 35 ml 57proz. Jodwasserstoffsäure versetzt und nach beendeter Gasentwicklung 30 min auf Rückflußtemp. gehalten. Nach Reduktion von Jod mit wäbr. Natriumthiosulfatlösung wurde die äther. Phase abgetrennt. Die wäbr. Schicht wurde mit Natriumchlorid gesättigt und dreimal mit 150 ml Äther ausgezogen. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 50 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und getrocknet (MgSO₄). Nach Abziehen des Äthers blieben 22 g rot-gelbe Kristalle, die zu weiteren Syntheseschritten eingesetzt wurden. Eine analytische Probe wurde durch Chromatographie an Silicagel (Merck 60) mit Äther und anschließende Sublimation (70°C/0.001 Torr) gewonnen. Schmp. 68–69°C.

IR (CCl₄): 2947 (CH), 2070, 2008, 2002 (C \equiv O), 1723, 1673 (C=O), 613, 587 cm⁻¹. — ¹H-NMR ([D₆]Benzol): δ = 4.30 ppm (s, Ring), 4.22 (s, Ring), 3.33 (s, OCH₃), 2.22 (s, COCH₃). — UV (Äthanol): λ_{\max} (log ϵ) = 238 (4.03), 310 nm (sh, 3.52). — MS: m/e = 292 (15%, M⁺), 264 (49%, M⁺ – CO), 236 (15%, M⁺ – 2 CO), 208 (69%, M⁺ – 3 CO).

C₁₁H₈FeO₆ (292.0) Ber. C 45.24 H 2.76 Fe 19.12 Gef. C 45.14 H 2.99 Fe 19.03

(2-Acetylcyclobutadien-1-carbonsäure)tricarbonylisen (**1j**): Rohes **1i** (\approx 22 g, aus 22.7 g **1e**) wurde in 250 ml Methanol nach Entgasen mit Argon langsam mit einer Lösung von 8.0 g Kaliumhydroxid (0.143 mol) in 100 ml Wasser/Methanol (1:1) versetzt. Nach 2 h bei Raumtemp. wurde mit 200 ml Wasser versetzt, Methanol abgezogen und dreimal mit je 150 ml Äther extrahiert (siehe **1m**). Die wäbr. Phase wurde mit festem Natriumhydrogensulfat stark sauer gemacht, mit Natriumchlorid gesättigt und viermal mit je 200 ml Äther ausgezogen. Die vereinigten Extrakte wurden zweimal mit 50 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und getrocknet (MgSO₄). Nach Abziehen des Äthers wurde der braune Kristallbrei in heißem Wasser/Äthanol (3:1) gelöst und unter Zusatz von Aktivkohle heiß filtriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels blieben 15.4 g (0.0557 mol) gelbe Kristalle (72%, bezogen auf **1e**) mit Schmp. 120–130°C. Eine analytische Probe wurde durch Kristallisation aus Methanol/Chloroform erhalten. Schmp. 140°C (Zers.).

IR (CCl₄): 3500–2400 (CO₂H), 2079, 2023, 2011 (C \equiv O), 1737, 1630 (C=O), 612, 595, 586 cm⁻¹. IR (KBr): 3135, 3085 (Ring-C—H) cm⁻¹. — ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 5.29 ppm (s, Ring), 5.22 (s, Ring), 2.22 (s, COCH₃), 9.0 (br, CO₂H). — UV (Äthanol) λ_{\max} (log ϵ) = 237 (4.41), \approx 310 (3.62) nm. — MS: m/e = 278 (44%, M⁺), 250 (18%, M⁺ – CO), 222 (6%, M⁺ – 2 CO), 194 (22%, M⁺ – 3 CO), 56 (22%, ⁵⁶Fe⁺), 43 (16%, COCH₃⁺).

C₁₀H₆FeO₆ (278.0) Ber. C 43.21 H 2.18 Fe 20.09 Gef. C 43.40 H 2.40 Fe 19.83

²⁹⁾ W. Ried und H. Mengler, Fortschr. Chem. Forsch. **5**, 5 (1965).

³⁰⁾ K. Nakanishi, Infrared Absorption Spectroscopy-Praktical, Holden Day, Inc., San Francisco 1964.

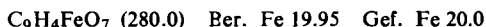
Tricarbonyl(1,2-diacetylcyclobutadien)eisen (1m): Die nach der Verseifung von **1i** anfallenden äther. Extrakte der alkalischen Lösung (siehe **1j**) wurden eingeengt. Unter Zusatz von Aktivkohle wurde aus Äther kristallisiert und anschließend sublimiert (60°C/0.001 Torr). Man erhielt 0.7 g **1m**. Schmp. 119°C (Lit.⁹⁾ 122.5–124°C.

(–)-(2-Acetylcyclobutadien-1-carbonsäure)tricarbonyleisen ((–)-**1j**): Racemisches **1j** (48 g, 0.173 mol) und Chinin (48 g, 0.148 mol) wurden in heißem Methanol/Benzol (1:3, ≈ 250 ml) gelöst. Die beim Abkühlen auf 0°C ausfallenden gelben Kristalle wurden abgesaugt und im Vakuumexsiccator getrocknet (56.7 g). Aus ≈ 0.7 g des Salzes wurde die Säure zurückgewonnen. Sie zeigte $[\alpha]_{578}^{25} = -72.9^\circ$ ($c = 0.006$, Äthanol). Eine weitere Kristallisation aus Methanol/Benzol (1:5) lieferte 28 g Salz (Zers. bei 183°C), aus dem 12.4 g Säure gewonnen wurden. Schmp. 146°C (Zers.). $[\alpha]_{578}^{25} = -102.2^\circ$ ($c = 0.01$, Äthanol); $[\alpha]_{578}^{25} = +682^\circ$ ($c = 0.008$, Benzol).

Aus der eingeengten Mutterlauge wurde eine zweite Fraktion des Salzes erhalten, woraus 6.5 g Säure mit $[\alpha]_{578}^{25} = -8^\circ$ (Äthanol) gewonnen wurden. Aufarbeitung der vereinigten Mutterlauen lieferte 22 g (+)-**1j**.

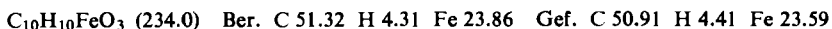
(–)-(2-Acetylcyclobutadien-1-carbonsäure-methylester)tricarbonyleisen ((–)-**1i**): 70 mg optisch aktives **1j** wurden in 5 ml Äther mit einem Überschuß äther. Diazomethanlösung versetzt. Nach 10 min wurde der Äther abgezogen und der gelbe Rückstand sublimiert (60°C/0.001 Torr). Die gelben Kristalle vom Schmp. 70°C zeigten $[\alpha]_{578}^{25} = -260^\circ$ ($c = 0.006$, Benzol).

Tricarbonyl(cyclobutadien-1,2-dicarbonensäure)eisen (1l): In die unter Argon entgaste Lösung von 28 g (0.091 mol) Diester **1d** in 300 ml Methanol wurde unter Rühren eine Lösung von 12 g Kaliumhydroxid (0.214 mol) in 100 ml Methanol/Wasser (1:1) getropft. Nach 2 h wurde mit 150 ml Wasser versetzt, Methanol abgezogen und auf 0°C gekühlt. Mit konz. Salzsäure wurde stark sauer gemacht. Die in Flocken ausfallende Disäure wurde abfiltriert, mit wenig Wasser gewaschen und i. Vak. über Phosphorpentoxid getrocknet. Ausb. 23.1 g (90.8%) **1l**. Schmp. 222–225°C (Lit.⁹⁾ 208–214°C).



(1-Äthyl-2-methylcyclobutadien)tricarbonyleisen (**1c**): Eine Lösung von 11.0 g (0.0395 mol) Acetylsäure **1j** in 250 ml trockenem Tetrahydrofuran wurde nach Spülen der Apparatur mit Argon bei 0°C mit Diboran gesättigt³¹⁾. Dann wurden innerhalb von 20 min 150 ml Bortrifluorid-ätherat unter Rühren zugetropft. Man erwärmte je 30 min auf Raum- und auf Rückflußtemp., kühlte auf 0°C und versetzte vorsichtig mit 300 ml Wasser. Es wurde dreimal mit je 100 ml Pentan extrahiert und die vereinigten Phasen viermal mit je 250 ml Wasser gewaschen und getrocknet (MgSO₄). Nach Abdestillieren des Pentans blieb eine rot-gelbe Flüssigkeit. Chromatographie an Aluminiumoxid mit Pentan und anschließende Destillation (Sdp. 86–87°C/7 Torr) lieferte reines **1c** (95%). Eine analytische Probe wurde durch gaschromatographische Reinigung (Säule A, Säulentemp. 130°C) erhalten. $d_{20} \approx 1.28$ g/ml.

IR (CCl₄): 2970 (CH), 2039, 1966 (C≡O), 1480, 1450 (CH), 617, 590 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 3.89$ ppm (s, Ring), 3.82 (s, Ring), 2.05 (q, CH₂; $J = 7.3$ Hz), 1.73 (s, CH₃), 1.04 (t, CH₃), diastereotope Aufspaltung der Signale der Äthylgruppe. – MS: $m/e = 234$ (34%, M⁺), 206 (36%, M⁺ – CO), 178 (21%, M⁺ – 2 CO), 150 (100%, M⁺ – 3 CO), 56 (86%, ⁵⁶Fe⁺).



³¹⁾ H. C. Brown, Hydroboration, W. A. Benjamin, Inc., New York 1962.

(-)-(1-Äthyl-2-methylcyclobutadien)tricarbonyleisen ((-)-**1c**): Aus 12.3 g (-)-**1j**, $[\alpha]_{578}^{25} = -102.2^{\circ}$, wurden durch Reduktion mit Diboran/Bortrifluorid 9.47 g optisch aktives **1c** erhalten (91%), $[\alpha]_{578}^{25} = -20.5^{\circ}$ ($c = 0.13$, CCl_4).

Tricarbonyl(1,2-dimethylcyclobutadien)eisen (**1n**): Analog der Reduktion von **1j** wurden aus 6.57 g Disäure **11** 4.41 g **1n** gewonnen (85.4%). — $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Absorptionen stimmten mit den in der Lit.⁶⁾ angegebenen Werten überein.

Tricarbonyl(1,2-diäthylcyclobutadien)eisen (**1o**): Die nach der Verseifung von **1i** anfallenden Ätherextrakte der alkalischen Lösung (siehe unter **1j** und **1m**) enthielten neben nicht identifizierten Verunreinigungen **1i** und **1m**. Reduktion mit Diboran/Bortrifluorid und Chromatographie wie bei der Darstellung von **1c** lieferte eine hellgelbe Lösung von **1c** und **1o** in Pentan. Daraus ließen sich die reinen Komponenten leicht gaschromatographisch abtrennen (Säule A, Säulentemp. 132°C ; Retentionszeit: 9.0 und 10.7 min für **1c** und **1o**).

IR (CCl_4): 2973, 2935, 2880 (CH), 2037, 1967, 1963 ($\text{C}\equiv\text{O}$), 1462, 1453, 1440 (CH), 617, 592 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 3.94$ ppm (s, Ring), 2.88 (q, CH_2 ; $J = 7.3$ Hz), 1.03 (t, CH_3), diastereotope Aufspaltung der Signale. — MS: $m/e = 248$ (35%, M^+), 220 (21%, $\text{M}^+ - \text{CO}$), 192 (24%, $\text{M}^+ - 2 \text{CO}$), 164 (89%, $\text{M}^+ - 3 \text{CO}$), 56 (100%, ^{56}Fe).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{FeO}_3$ (248.1) Ber. C 53.26 H 4.88 Fe 19.35 Gef. C 52.98 H 5.02 Fe 19.00

Versuche mit Verschiebungsreagenzien: Die Messungen wurden bei steigender Konzentration des Shiftreagens²⁴⁾ so durchgeführt, daß nach Zugabe von jeweils ca. 10 mg Shiftreagenz zu der in $[\text{D}_6]$ Benzol gelösten Substanz (in einem NMR-Röhrchen) das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen wurde. Um eine genaue Integration der Signale zu ermöglichen, wurde im Falle des rac. Esters **1i** so lange Verschiebungsreagens zugegeben, bis eine klare diastereotope Aufspaltung der Resonanzen und die Trennung der Signalgruppen voneinander erreicht war. Im Falle von **1c**³⁰⁾ wurde Shiftreagens bis zur Sättigungskonzentration (3-fache molare Menge) zugegeben.

[74/74]