

*Journal of Organometallic Chemistry*, 111 (1976) 235–239  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## ENTHALOGENIERUNG VON 1,2-DIHALOGENVERBINDUNGEN BEI DER PHOTOCHEMISCHEN UMSETZUNG MIT PENTACARBONYLEISEN: SYNTHESE VON TETRACARBONYL-FERRACYCLOPENT-3-EN-2,5-DION- KOMPLEXEN

F.-W. GREVELS\*, J. BUCHKREMER und E.A. KOERNER VON GUSTORF\*

*Institut für Strahlenchemie im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, D-4330 Mülheim  
 a.d. Ruhr, Stiftstrasse 34-36 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 8. Dezember 1975)

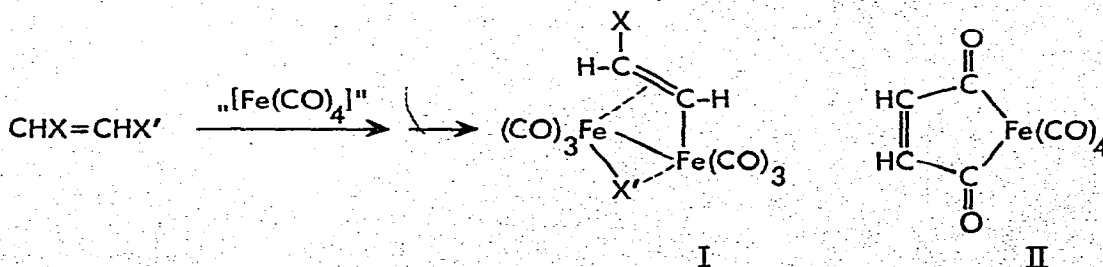
### Summary

*o*-Diiodobenzene and *cis*-2,3-dibromobut-2-ene are dehalogenated by photo-reaction with pentacarbonyliron to give substituted tetracarbonyl-ferracyclopent-3-en-2,5-dione complexes.

### Zusammenfassung

*o*-Dijodbenzol und *cis*-2,3-Dibrombut-2-en werden durch photochemische Umsetzung mit Pentacarbonyleisen enthalogeniert. Es resultieren substituierte Tetracarbonyl-ferracyclopent-3-en-2,5-dion-Komplexe.

Die Tetracarbonyleisen-Komplexe von 1,2-Dihalogenäthylenen [1] lassen sich photochemisch [2] unter Insertion des Metalls in eine der Kohlenstoff-Halogen-Bindungen in die zweikernigen Komplexe der Struktur I [3] umwandeln. In einigen Fällen gelingt die Synthese von I auch thermisch [4].

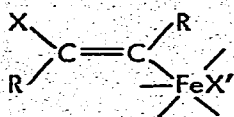


\* Verstorben in September 1975.

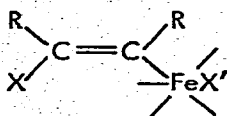
Wie am Beispiel des Dibromderivats Ia ( $X = X' = \text{Br}$ ) gezeigt wurde, lässt sich unter geeigneten Reaktionsbedingungen auch das noch an der Vinylgruppe verbliebene Halogen abspalten. Als Zwischenstufe wird ein Acetylenkomplex vermutet [4]; man findet die  $\text{C}_2\text{H}_2$ -Einheit in Produkten wieder, die auch durch Umsetzung von Acetylen mit Carbonyleisen-Komplexen zugänglich sind, wie zum Beispiel Tetracarbonyl-ferracyclo-pent-3-en-2,5-dion (II) [5].

Als weitere *vic*-Dihalogenkohlenwasserstoffe haben wir nun *o*-Dijodbenzol und 2,3-Dibrombut-2-en in diese Untersuchungen einbezogen.

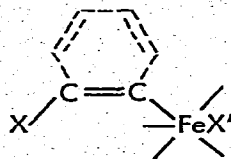
Im Fall des *o*-Dijodbenzols erwarteten wir, dass nach dem ersten Insertions-schritt eine intramolekulare Abspaltung des zweiten Halogens unter Bildung eines Arins dadurch begünstigt ist, dass der Benzolring für das Zwischenprodukt die Anordnung IIIb festlegt.



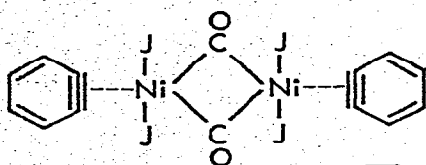
IIIa



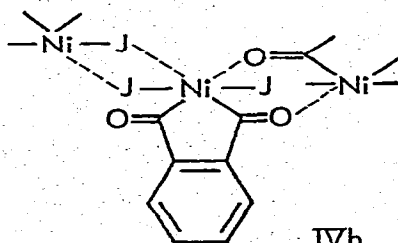
IIIb



Durch Umsetzung mit Tetracarbonylnickel wird *o*-Dijodbenzol nach Kettle et al. [6] vollständig enthalogeniert. Das erhaltene Produkt wurde zunächst als Arin-Komplex (IVa) formuliert, es erwies sich später [7] als eine aus  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{NiJ}_2$ -Einheiten bestehende polymere Substanz (IVb).

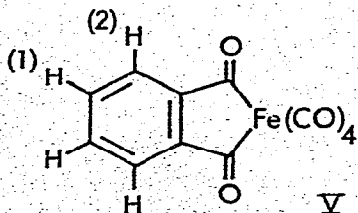


IVa

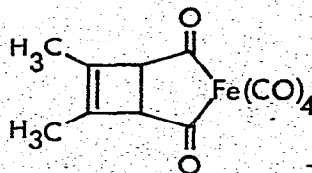


IVb

Wir haben *o*-Dijodbenzol und Pentacarbonyleisen in Aceton ( $\lambda \sim 350 \text{ nm}$ ,  $50^\circ \text{C}$ ) belichtet. Man erhält mit etwa 30% Ausbeute einen halogenfreien Komplex der Zusammensetzung  $\text{C}_{12}\text{H}_4\text{FeO}_6$  bzw.  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Fe}(\text{CO})_6$  (V). Die  $\text{C}_6\text{H}_4$ -Einheit ist nicht als Arin an das Eisen koordiniert, sondern es handelt sich bei dieser Verbindung um das Benzo-Derivat von II.



V



VI

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\delta$  7.66 und 6.91 ppm;  $J(\text{H}^1-\text{H}^2)$  7.8 Hz,  $J(\text{H}^1-\text{H}^{2'})$  1.2 Hz,  $J(\text{H}^1-\text{H}^{1'})$  7.3 Hz,  $J(\text{H}^2-\text{H}^{2'})$  0.7 Hz; in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) entspricht einem  $\text{AA}'\text{XX}'$ -System, die Kopplungskonstanten sind charakteristisch für *o*-disubstituiertes Benzol [8]. Im IR-Spektrum (Tabelle 1) kommt die strukturelle Analogie zu II zum Ausdruck, die Metallcarbonylbanden sind lediglich um einige  $\text{cm}^{-1}$  langwellig verschoben. Im Acyl-CO-Bereich erscheint zusätzlich eine zweite, weniger intensive Bande bei höherer Frequenz (vermutlich  $\nu_{\text{sym}}$ ), die bei II und z. B. auch bei VI [9] nicht beobachtet wurde. Ähnlich wie VI lässt sich auch V oxidativ zur Dicarbonsäure abbauen. Mit Cer(IV)-ammoniumnitrat in Äthanol erhält man ein Gemisch von Phthalsäuremono- und -diäthylester.

Das Massenspektrum gibt einen, wenn auch mit allem Vorbehalt zu wertenden Hinweis auf die Möglichkeit, den Fünfring zu decarbonylieren und V in einen Arin-Komplex umzuwandeln: das Molekülion ( $m/e$  300) verliert schrittweise insgesamt 6 CO, das Bruchstück  $[\text{C}_6\text{H}_4\text{Fe}]^+$  ( $m/e$  132) ist der intensivste Peak des Spektrums. Die entsprechende Decarbonylierung von VI zu 1,2-Dimethylcyclobutadienetricarbonyleisen ist bereits durchgeführt worden [9]. Wir haben versucht, V photochemisch umzusetzen ( $\lambda \gtrsim 400$  nm,  $20^\circ\text{C}$ , in *n*-Hexan), bislang jedoch ohne konkrete Anhaltspunkte für die Bildung eines Arin-Komplexes. Die Lösung färbt sich unter Gasentwicklung violett ( $\nu_{\text{max}}$   $18300\text{ cm}^{-1}$ ), im IR-Spektrum treten neue Banden oder Schultern bei 2080, 2050 und  $2025\text{ cm}^{-1}$  auf. Isolieren und näher charakterisieren konnten wir die neue Verbindung noch nicht.

Für die Bildung von V können wir noch keinen detaillierten Mechanismus

TABELLE 1

SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER TETRACARBONYL-FERRACYCLOPENT-3-EN-2,5-DION-KOMPLEXE

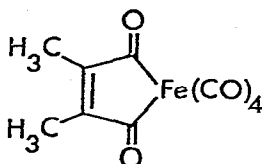
Komplex	IR <sup>a</sup> $\bar{\nu}(\text{CO})(\text{cm}^{-1})$	UV $\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	$\epsilon(\text{l mol}^{-1}\text{ cm}^{-1})$	Ref.
II	2114	22750 <sup>b</sup>	53	[4]
	2057.5(Sch)	39000(Sch)	6300	
	2053.5			
	2031.5			
	1675			
V	2111.5	24900 <sup>a</sup>	100	
	2056(Sch)	33050	3200	
	2052.5	34200(Sch)	3500	
	2028.5	43400	49000	
	1706.5			
VII	1667.5			
	2111.5	24000 <sup>a</sup>	83.5	
	2053(Sch)	41500	11400	
	2049			
	2027			
VI	1675			[9]
	2120			
	2055			
	2025			
	1677			

<sup>a</sup> Lösung in *n*-Hexan. <sup>b</sup> Lösung in Äthanol.

vorschlagen. Zunächst wird vermutlich die Spezies  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$  durch Photolyse von  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  erzeugt. Für die weitere Reaktion mit *o*-Dijodbenzol ist mindestens ein zweiter photochemischer Schritt anzunehmen, da die Dunkelreaktion von *o*-Dijodbenzol mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  als  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ -Quelle (in Äther bei 20°C oder in siedendem Aceton) V nur in Spuren liefert.

Am Beispiel des 2,3-Dibrombut-2-ens sollte der Einfluss von Substituenten auf die Bildung und die Eigenschaften des Komplextyps I untersucht werden. Anders als die 1,2-Dihalogenäthylene [1] liessen sich jedoch weder *cis*- noch *trans*-2,3-Dibrombut-2-en thermisch mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  zum entsprechenden Olefintetracarbonylisen oder zum Dimethylderivat von Ia umsetzen.

Photochemisch ( $\lambda \sim 350 \text{ nm}$ , 50°C, in Aceton) wird *cis*-2,3-Dibrombut-2-en wie *o*-Dijodbenzol durch Pentacarbonylisen enthalogeniert, und man erhält Tetracarbonyl-3,4-dimethylferracyclopent-3-en-2,5-dion (VII). Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum dieser Verbindung erscheint nur ein Singulett ( $\delta$  1.53 ppm, in  $\text{C}_6\text{D}_6$ , bzw. 1.99 ppm, in  $\text{CCl}_4$ ). Das IR-Spektrum gleicht dem der anderen Vertreter dieser Reihe (Tabelle 1).



VII

Ein Zwischenprodukt wie z.B. das Dimethylderivat von Ia liess sich nicht nachweisen. Wie die Struktur von Ia zeigt [3], ist beim Ersatz der H-Atome durch räumlich anspruchsvollere Substituenten mit sterischer Hinderung zu rechnen. Möglicherweise gilt dies auch schon für das primäre Insertionsprodukt (III), so dass anstelle von IIIa bevorzugt IIIb gebildet wird und von dort die Enthalogenerung unmittelbar weiter fortschreitet.

### Experimentelles

Zur Aufnahme der Spektren dienten die folgenden Geräte. NMR: Varian A 56/60. Massenspektren: MAT CH 5; IR: Perkin-Elmer 521; UV: modifizierte Ausführung des Bausch & Lomb Spectronic 505. Die Elementaranalysen hat das Mikroanalytische Laboratorium Dornis und Kolbe, Mülheim a.d. Ruhr, ausgeführt.

*cis*- und *trans*-2,3-Dibrombut-2-en wurde entsprechend einer Vorschrift für 1,2-Dibromäthylen [10] aus 2-Butin dargestellt und präparativ gaschromatographisch getrennt (Gerät APG 402 der Fa. Hupe und Busch, Karlsruhe, Carbowax 20 M auf Chromosorb P, Glassäule 2 m  $\times$  10 mm, 90°C, Trägergas Stickstoff, 1.6 atü). *o*-Dijodbenzol bezogen wir von der Fa. Eastman Kodak.

**Darstellung der Komplexe:** Die Belichtungen wurden im Srinivasan-Reaktor Rayonet RS (RPR-208) [11] mit dem Lampensatz RUL-3500 Å durchgeführt. Das zylindrische Belichtungsgefäss [12] (Solidexglas) war mit einem Aussen-

kühlmantel und einem eingepassten Teflon-Rührschaber versehen, der die Wandung von Niederschlägen befreit.

V: 2.1 g *o*-Dijodbenzol (6.4 mMol), 20 ml  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  (0.15 Mol), 300 ml Aceton, 50°C, 170 h, Gasentwicklung 27 mMol CO. Die Lösung wurde filtriert, eingedampft und der in Pentan lösliche Anteil des Rückstandes an Kieselgel chromatographiert. Mit Pentan wurden 1.2 g nicht umgesetztes *o*-Dijodbenzol und anschliessend mit Benzol 0.24 g V eluiert (0.8 mMol, 12.5%, bzw. 29% bezogen auf umgesetztes *o*-Dijodbenzol), Fp. (Heizblock) 137°C, Zersetzung. Gef. für V: C, 48.31; H, 1.12; Fe, 18.78; Molgew. 290, kryoskopisch in Benzol.  $\text{C}_{12}\text{H}_4\text{FeO}_6$  ber.: C, 48.04; H, 1.34; Fe, 18.61%; Molgew. 300.

VII: 5.02 g *cis*-2,3-Dibrombut-2-en (23.5 mMol), 50.9 g  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  (0.26 Mol), 300 ml Aceton, 50°C, 65 h. Die Lösung wurde filtriert, eingedampft und der in Benzol lösliche Anteil an Kieselgel (Serva, 50–100 $\mu$ ) chromatographiert. Die orangefarbene Hauptfraktion ergab 0.93 g Rohprodukt, nach der Sublimation (10<sup>-3</sup> Torr, 50°C) 0.72 g VII (2.6 mMol, 11%), Fp. (Heiztischmikroskop) 123–125°C, Zersetzung. Gef. für VII: C, 43.65; H, 2.54; Fe, 19.67; Molgew. 278, massenspektrometrisch.  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{FeO}_6$  ber.: C, 43.20; H, 2.18; Fe, 20.09%; Molgew. 278.

*Oxidation von V*: 0.19 g V (0.63 mMol) und 1.36 g  $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$  (2.5 mMol) wurden in 75 ml Äthanol 5 h auf 65°C erhitzt, Gasentwicklung 2.7 mMol CO. Eindampfen der Lösung, Extraktion des Rückstandes mit Äther und Abdampfen des Äthers ergab 0.10 g farbloses Öl, massenspektrometrisch als ein Gemisch von Phthalsäuremono- und diäthylester identifiziert (Verhältnis 1.6 : 1, aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bestimmt).

## Dank

Der BASF-Aktiengesellschaft danken wir für die Überlassung von Pentacarbonylisen. Den Herren Dr. D. Henneberg (Massenspektrometrie), Dr. G. Schomburg (Gaschromatographie), Dr. J. Leitich, W. Riemer und Dr. K. Seevogel (NMR-, IR- und UV-Spektroskopie) sind wir für ihre Unterstützung dankbar. Fräulein D. Schulz hat uns bei den Experimenten geholfen.

## Literatur

- 1 F.-W. Grevels und E. Koerner von Gustorf, Justus Liebigs Ann. Chem., (1973) 1821.
- 2 F.-W. Grevels und E. Koerner von Gustorf, Justus Liebigs Ann. Chem., (1975) 547.
- 3 C. Krüger, Y.H. Tsay, F.-W. Grevels und E. Koerner von Gustorf, Isr. J. Chem., 10 (1972) 201.
- 4 F.-W. Grevels, D. Schulz, E. Koerner von Gustorf und D.St.P. Bunbury, J. Organometal. Chem., 91 (1975) 341.
- 5 E. Weiss, W. Hübel und R. Merényi, Chem. Ber., 95 (1962) 1155.
- 6 E.W. Gowling, S.F.A. Kettle und G.M. Sharples, Chem. Commun., (1968) 21.
- 7 N.A. Bailey, S.E. Hull, R.W. Jotham und S.F.A. Kettle, Chem. Commun., (1971) 282.
- 8 H. Günther, NMR-Spektroskopie, Thieme-Verlag, Stuttgart, 1973, S. 376.
- 9 H.A. Brune, H.P. Wolff und W. Klein, Z. Naturforsch. B, 27 (1972) 639.
- 10 H. van de Walle, Bull. Soc. Chim. Belge, 27 (1913) 209.
- 11 The Southern New England Ultraviolet Company, Middletown, Connecticut, USA.
- 12 E. Koerner von Gustorf und F.-W. Grevels, Fortschr. Chem. Forsch., 13 (1969) 366, Abb. 1.