

*Journal of Organometallic Chemistry*, 118 (1976) 79–92  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## VERKNÜPFUNG VON 1,3-DIENEN MIT ACRYLSÄUREMETHYLESTER DURCH PHOTOCHEMISCHE UMSETZUNG MIT PENTACARBONYLEISEN \*

FRIEDRICH-WILHELM GREVELS \*, UDO FELDHOFF, JOHANNES LEITICH

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

und CARL KRÜGER

*Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, D-4330 Mülheim (Ruhr), Lembkestrasse 5 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 31. März 1976)

### Summary

Pentacarbonyliron and methyl acrylate/1,3-diene (2,3-dimethylbutadiene, isoprene, butadiene) mixtures react photochemically via diene-Fe(CO)<sub>3</sub> and methyl acrylate-Fe(CO)<sub>4</sub> to give products in which a methyl acrylate-diene adduct is 1,4,5,6- $\eta$ -coordinated to the Fe(CO)<sub>3</sub> moiety. ( $\eta^2$ -diene)( $\eta^2$ -methyl acrylate)Fe(CO)<sub>3</sub> is proposed to be an intermediate.

### Zusammenfassung

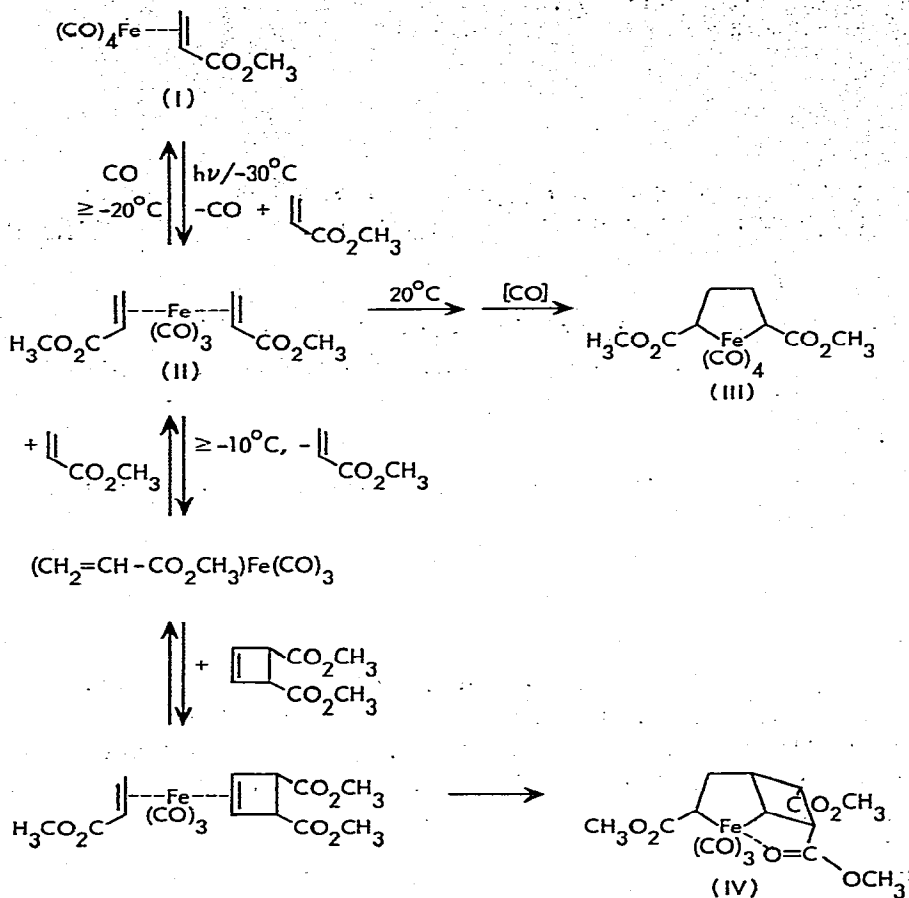
Die photochemische Umsetzung von Pentacarbonyleisen mit Acrylsäuremethylester/1,3-Dien-Gemischen (2,3-Dimethylbutadien, Isopren, Butadien) führt über Dien-Fe(CO)<sub>3</sub> und Acrylsäuremethylester-Fe(CO)<sub>4</sub> zu Produkten, in denen Acrylsäuremethylester und Dien miteinander verknüpft und durch 1,4,5,6- $\eta$ -Koordination an eine Fe(CO)<sub>3</sub>-Gruppe gebunden sind. Als Zwischenprodukt wird ( $\eta^2$ -Dien)( $\eta^2$ -acrylsäuremethylester)Fe(CO)<sub>3</sub> vorgeschlagen.

### Einleitung

Bis( $\eta$ -acrylsäuremethylester)tricarbonyleisen (II) ist durch Belichtung des Fe(CO)<sub>4</sub>-Komplexes (I) mit überschüssigem Acrylsäuremethylester bei -30°C leicht zugänglich [1]. Unter präparativen und mechanistischen Aspekten interessant sind einerseits der Ringschluss (ca. 20°C) zum Ferracyclopentan-Komplex (III) und andererseits der reversible Verlust eines der olefinischen

\* Teil der Ingenieurarbeit von U. Feldhoff, Gesamthochschule Essen, 1975.

## SCHEMA 1



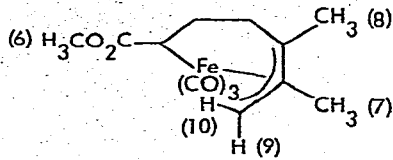
Liganden ( $\geq -10^\circ\text{C}$ ) mit der Möglichkeit des Olefinaustausches unter milden Bedingungen [2]. Auf diesem Weg gelang uns auch die Synthese eines unsymmetrisch substituierten Ferracyclopentanderivats (IV) [3,4] (s. Schema 1).

Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit war die Überlegung, dass auch Diene an einem Austausch dieser Art teilnehmen und mit Acrylsäureester verknüpft werden könnten [3].

### Ergebnisse und Diskussion

Die Umsetzung von Bis( $\eta$ -acrylsäuremethylester)tricarbonylisen (II) mit überschüssigem 2,3-Dimethylbutadien in Hexan oder Äther unter Lichtausschluss durch Erwärmen von  $-30^\circ\text{C}$  auf  $+20^\circ\text{C}$  ergibt mit 15–20% Ausbeute zwei Komplexe der Zusammensetzung  $(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2-\text{C}_6\text{H}_{10})-\text{Fe}(\text{CO})_3$  (Va und Vb, im Verhältnis ca. 1 : 0.2). Weitere Produkte sind der  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplex (VI) des Diens, das Ferracyclopentanderivat III (bei zu geringem Dien-Überschuss) und  $\eta$ -Acrylsäureester- $\text{Fe}(\text{CO})_4$  (I) neben CO-freien Zersetzungsprodukten.

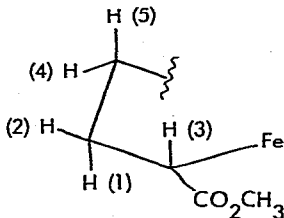
In der neuen Verbindung V sind Dien und Olefin zur  $\text{C}_6$ -Kette verknüpft, die durch 1,4,5,6- $\eta$ -Koordination an die  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe gebunden ist.



(v)

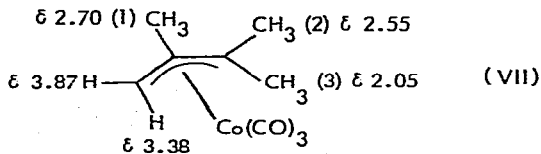
Andere Verbindungen dieses Strukturtyps sind durch Addition von Fluorolefinen an Dien- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplexe dargestellt worden [5–7].

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Va (Fig. 1, Tabelle 1) zeigt ein System von fünf miteinander koppelnden Protonen, H(1) bis H(5). H(1) erscheint als 16-Linien-System mit Kopplungskonstanten von 14 Hz, 13 Hz, 12 Hz und 5.2 Hz, entsprechend einer geminalen, zwei antiperiplanarvicinalen und einer synklinalvicinalen Kopplung. Auch die Kopplungen der übrigen Protonen, H(2) bis H(5), entsprechen der folgenden Anordnung, bestätigt durch Doppelresonanz-Experimente.



Die  $\pi$ -Allyl-Gruppe ist über die *anti*-Position mit der Kette verknüpft. Die Signale der  $\text{CH}_3$ -Gruppen erscheinen dicht benachbart bei  $\delta$  1.52 und 1.47 ppm.

Ähnlich gering sind die Verschiebungsdifferenzen bei den entsprechenden Fluorolefin-Addukten [5–7], deren Struktur durch eine Röntgenstrukturanalyse [6] gesichert ist. Als weiteres Beispiel zeigt der  $\pi$ -Allylkobalt-Komplex VII [8] die Signale von  $\text{CH}_3(1)$  und  $\text{CH}_3(2)$  dicht benachbart und das von  $\text{CH}_3(3)$  in der *anti*-Stellung deutlich davon abgesetzt.



Im IR-Spektrum von Va (Tabelle 2) erscheinen die CO-Streckschwingungen bei 2062, 2007 und 1985  $\text{cm}^{-1}$ . Sie sind im Vergleich zu den Fluorolefin-Addukten [5–7] bei ähnlichem Aufspaltungsmuster deutlich langwellig verschoben. Die Ester-CO-Bande liegt bei 1709  $\text{cm}^{-1}$ , entsprechend der Stellung der Estergruppe am C(1) der Kette (vgl. IV:  $\bar{\nu}(\text{Ester-CO})$  1739, 1702, 1636  $\text{cm}^{-1}$ ).

Das in geringerer Menge gebildete Isomere Vb ist noch nicht völlig rein isoliert worden. Die bisher erhaltenen Präparate waren durch Reste von Va verunreinigt. Die Ähnlichkeit der  $^1\text{H-NMR}$ -Daten (Tabelle 1) der Protonen H(7) bis H(10) spricht dafür, dass der Unterschied zwischen beiden Komplexen nicht im Bereich der  $\pi$ -Allylgruppe (*syn-anti*-Isomerie) zu suchen ist, sondern dass vermutlich H(3) und die Estergruppe die Plätze tauschen. Wegen der Verun-

TABELLE 1

<sup>1</sup>H-NMR-DATEN ( $\delta$ , ppm)<sup>a</sup> DER KOMPLEXE V, XII, XIII UND XIV

	V <sub>a</sub> <sup>c,d</sup>	XII <sub>a</sub> <sup>d</sup>	XIII <sub>a</sub> <sup>d</sup>	V <sub>b</sub> <sup>b,c</sup>	XII <sub>b</sub> <sup>b,c</sup>	XIII <sub>b</sub> <sup>b,c</sup>	XIV <sub>a</sub> <sup>b,c</sup>	XIV <sub>b</sub> <sup>b,c</sup>
H(1)	2.75	2.10	2.32					
H(2)	1.93	1.94	{ 1.70—					
H(3)	1.79	1.80	{ 1.75					
H(4)	1.44	1.19	1.40					
H(5)	0.63	1.07	1.02	3.50	3.58	3.58	3.65	3.59
H(6)	3.68	3.60	3.60		3.92	4.04	1.33	1.37
H(7)	1.52	4.07	3.98	} 1.60	4.4—4.1	1.53	~4.40	4.3—4.0
H(8)	1.47	4.47	1.47		3.02		3.08	
H(9)	3.03	3.07	2.81	2.70	1.38		~1.85	
H(10)	1.89	2.02	1.78	1.70				
J (Hz)								
H(1)H(2)	13.0							
H(1)H(3)	12.0							
H(1)H(4)	5.2							
H(1)H(5)	14.0							
H(2)H(3)	4.3							
H(2)H(4)	2.2							
H(2)H(5)	3.6							
H(4)H(5)	12.5							
H(4)H(8)	—							
H(5)H(8)	—							
H(7)H(8)	—	8.0	—					
H(7)H(9)	—	8.0	8.0					
H(7)H(10)	—	13.5	12.0	—				
H(9)H(10)	1.8	≤2.0	≤1.8	≤1.9				

<sup>a</sup> Gemessen in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (TMS als äußerer Standard). <sup>b</sup> Als Isomergemisch gemessen. <sup>c</sup> Varian A 60 A. <sup>d</sup> Bruker WH 270. <sup>e</sup> Varian HA 100.

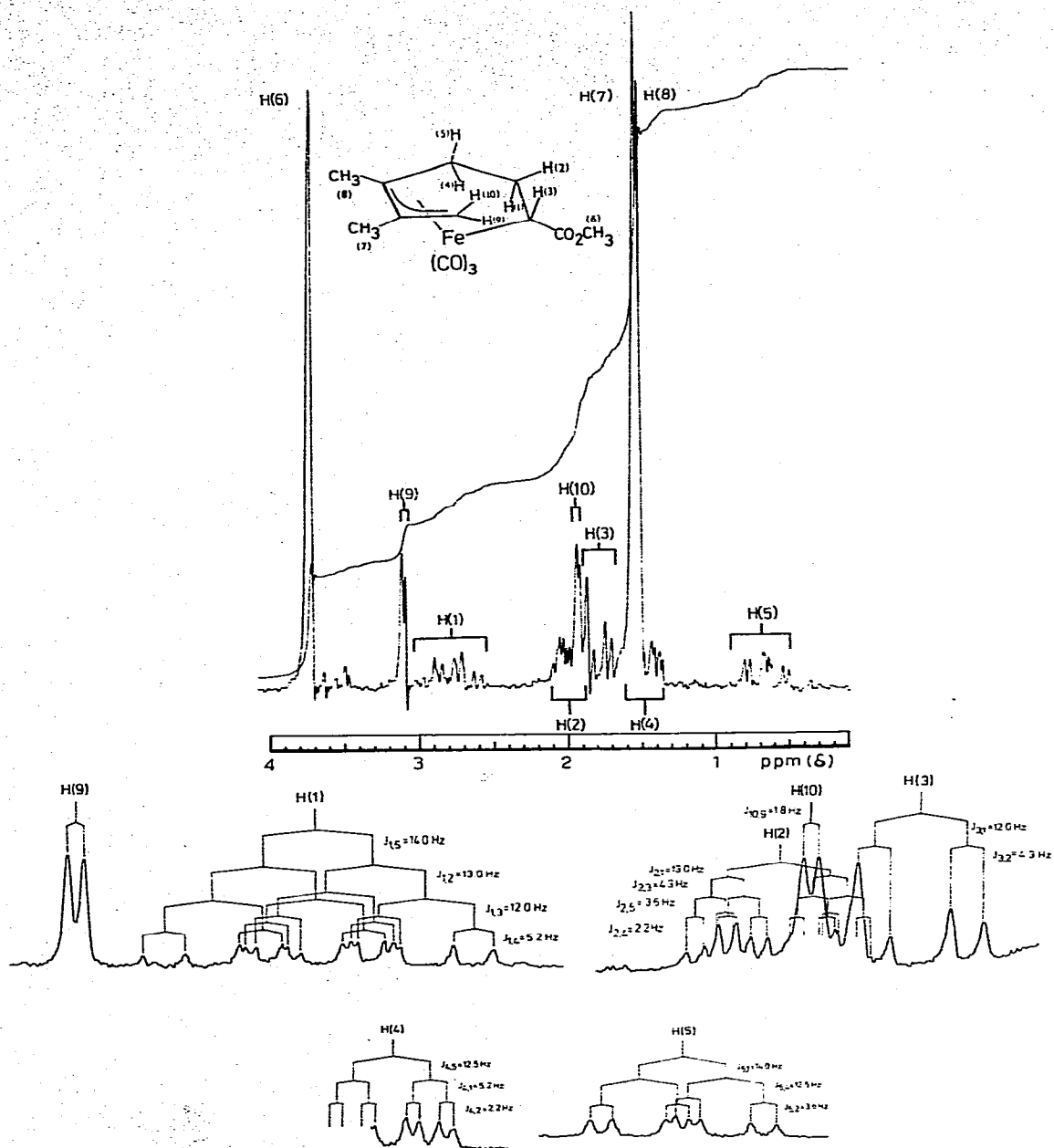


Fig. 1. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Va.

reinigung durch restliches Va ist ein Teil der intensitätsschwachen Linien der Protonen H(1) bis H(5) verdeckt, so dass eine detaillierte Analyse für diesen Bereich noch aussteht. Im IR-Spektrum (Tabelle 2) ist die Ester-CO-Bande ( $\bar{\nu}$  1694  $\text{cm}^{-1}$ ) im Vergleich zu Va um 15  $\text{cm}^{-1}$  langwellig verschoben. Eine, wenn

TABELLE 2  
IR-DATEN<sup>a</sup> DER KOMPLEXE V, XII, XIII UND XIV

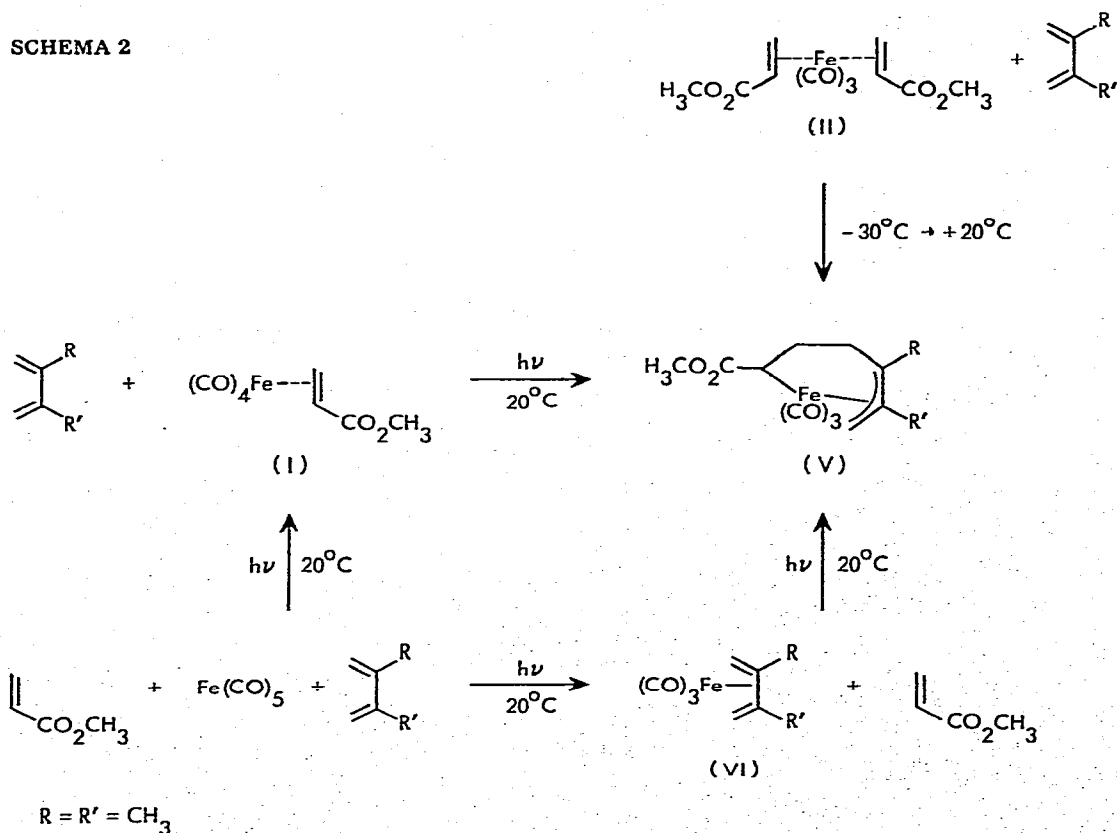
	$\bar{\nu}(\text{FeCO})$ (cm <sup>-1</sup> )	$\bar{\nu}(\text{C=O})$ (cm <sup>-1</sup> )
Va	2062 2007 1985	1709
Vb	2058 2000 1985	1694
XIIa	2069 2014 1996	1705
XIIb	2065 2006 1995	1701
XIIIa	2066 2010 1992	1707
XIIIb	2061 2001 1988	1698
XIVa	2066 2010 1992	1707
XIVb	2061 2001 1988	1698

<sup>a</sup> Gemessen in n-Hexan.

auch geringere, langwellige Verschiebung ist auch im Metall-CO-Bereich ( $\bar{\nu}$  2058, 2000, 1985 cm<sup>-1</sup>) festzustellen.

Ein einfacherer Weg zur Synthese von V ist die photochemische Umsetzung von ( $\eta$ -Acrylsäuremethylester)tetracarbonylisen (I) mit 2,3-Dimethylbutadien bei 20°C (s. Schema 2). Dadurch erübrigt sich die separate Darstellung von II bei tieferer Temperatur. Auch die bei der Darstellung der Fluorolefin-Addukte [5–7] bewährte Photolyse des Dien-Fe(CO)<sub>3</sub>-Komplexes (VI) in Gegenwart des Olefins führt zu V.

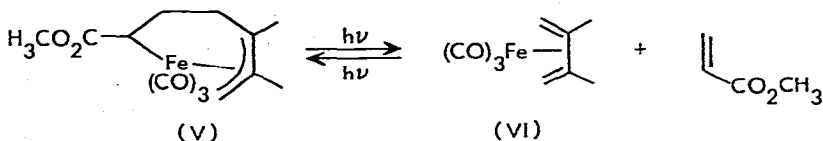
SCHEMA 2



Bei der Belichtung von Pentacarbonylisen in Gegenwart einer Mischung aus 2,3-Dimethylbutadien und Acrylsäuremethylester werden, wie sich IR-spektroskopisch zeigen lässt, beide Wegen gleichzeitig beschritten. Diese Arbeitsweise ist präparativ besonders vorteilhaft und erlaubt grössere Ansätze bei höheren Ausbeuten. Während der Belichtung freigesetztes Kohlenmonoxid wird durch einen schwachen Argonstrom aus dem System entfernt. Die photochemischen Umsetzungen werden in Ather durchgeführt, da sich bei Verwendung von Hexan schwerlösliche Zersetzungsprodukte am Belichtungsschicht abscheiden.

Durch Photolyse von V wird die zuvor geknüpfte C—C-Bindung wieder gelöst, so dass sich ein photostationärer Zustand einstellt und die Reaktions-

SCHEMA 3

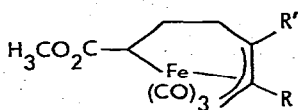


lösungen auch nach längerer Belichtungszeit neben Va/Vb stets das Dien—Fe(CO)<sub>3</sub> (VI) in vergleichbarer Konzentration enthalten. Wir haben begonnen, die Quantenausbeuten beider Prozesse in Abhängigkeit von der Wellenlänge zu bestimmen, und erwarten, dass dann durch gezielte Einstrahlung die Synthese von V weiter optimiert werden kann.

Wie eingangs erwähnt, nehmen wir an, dass die Dunkelreaktion von II mit dem Dien unter Ligandenaustausch zunächst zum ( $\eta^2$ -Dien)( $\eta^2$ -Olefin)Fe(CO)<sub>3</sub> (VIII) führt (Schema 4). Es folgt die C—C-Verknüpfung zum koordinativ ungesättigten Ferracyclopentanderivat IX, das sich nun nicht durch Aufnahme eines CO-Liganden sondern durch  $\sigma,\pi$ -Allylumlagerung zu V stabilisiert. Auch die von I oder VI ausgehenden photochemischen Synthesen von V lassen sich zwanglos in dieses Schema einfügen.

Für die Umsetzung von VI ist als zweite Alternative [7] der Weg über XI in Betracht zu ziehen.

Die Umsetzungen gemäss Schema 2 lassen sich auch auf andere Diene übertragen. Mit Butadien (R = R' = H) erhält man ebenfalls zwei Isomere (XIIa, XIIb), während die Verknüpfung von Isopren mit Acrylsäuremethylester zu zwei Isomerenpaaren (XIII, XIV) führt, die sich vermutlich durch die Stellung der CH<sub>3</sub>-Gruppe voneinander unterscheiden.

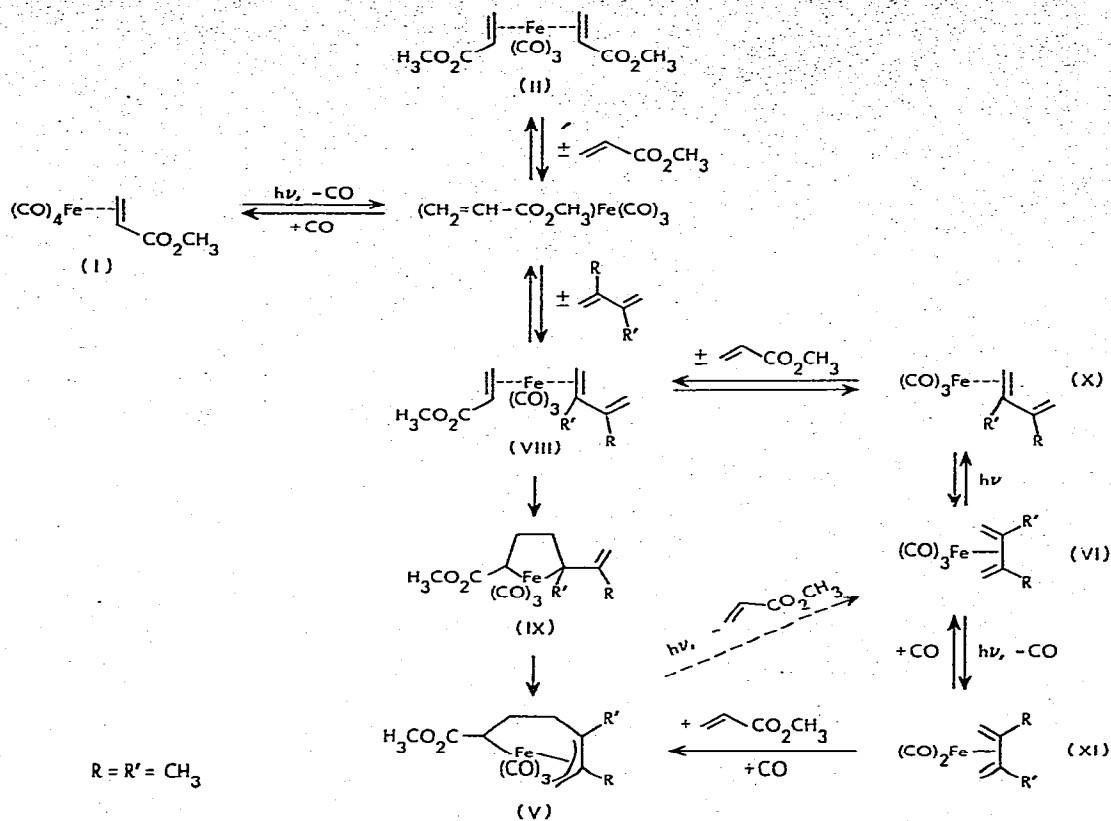


V, R = R' = CH<sub>3</sub>; XII, R = R' = H; XIII, R = H, R' = CH<sub>3</sub>; XIV, R = CH<sub>3</sub>, R' = H

Als charakteristisches Unterscheidungsmerkmal wurden die IR-Daten (Tabelle 2) herangezogen und jeweils die Verbindung mit den höherfrequenten Metall— und Ester—CO-Banden der Reihe a zugeordnet. Auffällig ist hier ferner die grössere Aufspaltung zwischen der zweiten und dritten Metall—CO-Bande im Vergleich zu den Verbindungen der Reihe b.

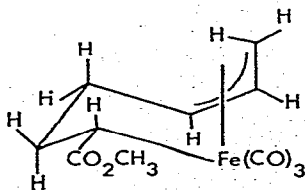
Jeweils ein Addukt des Butadiens und des Isoprens konnten in reiner Form

## SCHEMA 4



(XIIa und XIIIa) isoliert werden. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Daten sind in Tabelle 1 angegeben. Einige Zuordnungen und Kopplungskonstanten (H(1) bis H(5)) bedürfen noch der Bestätigung durch Doppelresonanzexperimente. Eindeutig ist für das Isopren-Addukt (XIIIa) die Stellung der  $\text{CH}_3$ -Gruppe am C(4) der Kette durch das Aufspaltungsmuster der Protonen H(7), H(9) und H(10) belegt.

Die Röntgenstrukturanalyse von XIIa (Tab. 3–5) ergab die gleiche Konformation im Bereich der Kette C(1)–C(3) wie sie für Va aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum abgeleitet wurde und bestätigte, dass die  $\pi$ -Allylgruppe über die *anti*-Position mit der Kette verknüpft ist.



Die  $\pi$ -Allyl-Gruppe besetzt zwei Koordinationsstellen der quadratischen Koordinationsebene des oktaedrischen Zentralatoms, während die apikalen Positionen von einer Carbonylgruppe bzw. einem  $\sigma$ -gebundenen Kohlenstoffatom des Liganden eingenommen werden. Eine geringe *trans*-Verlängerung der apikalen



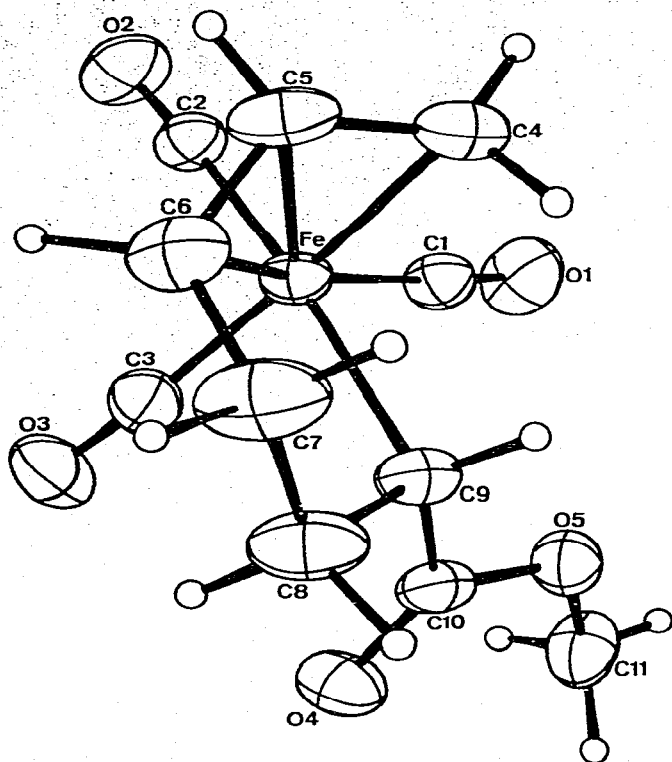


Fig. 2. Perspektivische Darstellung des thermischen Schwingungsverhaltens von XIIa.

TABELLE 3

KRISTALLOGRAPHISCHE DATEN VON XIIa

$C_{11}H_{12}FeO_5$

Mol.-Masse = 280.07

Gelbe orthorhombische Kristalle aus n-Hexan

$a = 7.4525(7) \text{ \AA}$

$b = 15.786(1) \text{ \AA}$

$c = 21.020(2) \text{ \AA}$

$V = 2472 \text{ \AA}^3$

$Z = 8$

$D_x = 1.505 \text{ g cm}^{-3}$

$\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 12.586 \text{ cm}^{-1}$

Raumgruppe:  $Pbca$

Nonius-Diffraktometer CAD-4

Wellenlänge Mo-K $\alpha$  0.71069 Å mit Graphit-Monochromator 5847 Reflexe  $hkl$ ,  $\bar{h}kl$  gemessen und zu 2530 Reflexen  $hkl$  gemittelt, davon 803 als unbeobachtet ( $I/\sigma(I) \leq 2.0$ ) eingeordnet

Schweratommethode

$R = 0.0333$  ( $R_w = 0.0368$ ) einschliesslich Verfeinerung der Wasserstoff-Atomparameter<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Zur Mess- und Rechenmethodik s. [11]. Eine Liste der Strukturparameter ist von den Autoren (C.K.) auf Wunsch erhältlich.

Fe—C-Carbonyl-Bindung steht in Kontrast zu einem normalen Fe—C(9)- $\sigma$ -Bindungsabstand [10].

Figur 2 ist eine perspektivische Darstellung des thermischen Schwingungsverhaltens des Moleküls. Auffällig ist eine hohe thermische Anisotropie der Methylen-Kohlenstoffatome C(7) und C(8) (s. Tab. 4). Dieses Verhalten spiegelt sich in einer scheinbaren Bindungsverkürzung (C(7)—C(8)) wieder.

Die Massenspektren von Va, XIIa und XIIIa zeigen den sukzessiven Verlust von 3 CO aus dem Molekülion. Der jeweils intensivste Peak (abgesehen von  $m/e$  28; CO) entspricht dem Bruchstück  $(M - 3CO)^+$ . Bezüglich dessen weiterem Zerfall unterscheiden sich die drei Komplexe sehr charakteristisch: das Intensitätsverhältnis  $(Fe-dien)^+$ :  $(Fe-C_6H_4O_2)^+$  steigt in der Reihenfolge XIIa, XIIIa, Va stark an (0.7, 1.5, 5). Offensichtlich wird das Bruchstück  $(Fe-dien)^+$  durch die zunehmende Methylsubstitution stabilisiert, so dass bevorzugt  $C_6H_4O_2$  abgespalten wird.

Die UV-Spektren (Tabelle 6) sind wenig strukturiert. Im Bereich um  $30000\text{ cm}^{-1}$  erscheint ein Maximum bzw. eine Schulter, die Extinktionskurve steigt allmählich an mit einer weniger deutlich ausgeprägten Schulter im Bereich um  $40000\text{ cm}^{-1}$ .

(Fortsetzung s. S. 90)

TABELLE 4

ATOMKOORDINATEN MIT STANDARDABWEICHUNGEN UND THERMISCHE PARAMETER VON XIIa

Atomkoordinaten ( $\times 10000$ ) (Standardabweichungen in Klammern)

Atom	x	y	z
Fe	3052(1)	805(1)	3738(1)
O(1)	2608(3)	826(1)	2354(1)
O(2)	5543(3)	-635(1)	3640(1)
O(3)	6248(3)	1827(1)	4015(1)
O(4)	3373(3)	3181(1)	3535(1)
O(5)	1634(2)	2605(1)	2781(1)
C(1)	2796(3)	843(1)	2891(1)
C(2)	4529(3)	-98(1)	3678(1)
C(3)	4980(4)	1451(1)	3904(1)
C(4)	534(4)	132(1)	3836(1)
C(5)	1619(4)	32(1)	4363(1)
C(6)	2209(5)	717(1)	4734(1)
C(7)	1006(6)	1480(1)	4880(1)
C(8)	1517(5)	2237(1)	4486(1)
C(9)	1561(3)	1970(1)	3787(1)
C(10)	2297(3)	2645(1)	3374(1)
C(11)	2301(5)	2229(2)	2331(2)
H(4a)	-462(39)	577(15)	3822(12)
H(4b)	229(38)	-329(17)	3582(12)
H(5)	2220(34)	-494(16)	4465(13)
H(6)	3348(37)	582(14)	5027(12)
H(7a)	-260(41)	1282(17)	4787(13)
H(7b)	1091(36)	1607(14)	5382(13)
H(8a)	526(35)	2711(15)	4510(11)
H(8b)	2781(37)	2485(15)	4596(12)
H(9)	325(35)	1787(13)	3671(10)
H(11a)	3536(46)	3186(17)	2306(15)
H(11b)	1782(44)	3123(17)	1977(15)
H(11c)	2017(44)	3823(21)	2488(18)

fortgesetzt

TABELLE 4 (fortsetzung)

Thermische Parameter (X 1000)

Atom	$U_{1,1}$	$U_{2,2}$	$U_{3,3}$	$U_{1,2}$	$U_{1,3}$	$U_{2,3}$
Fe	55	37	43	1	7	-4
O(1)	120	96	51	20	-7	-10
O(2)	93	69	100	31	8	-9
O(3)	72	86	102	-15	-7	-21
O(4)	89	50	81	-21	3	1
O(5)	59	57	70	-6	-3	15
C(1)	64	48	56	6	3	-5
C(2)	70	51	54	8	3	-4
C(3)	66	58	65	4	2	-8
C(4)	71	44	82	-11	12	-1
C(5)	90	41	70	0	30	8
C(6)	97	62	49	1	16	5
C(7)	123	57	62	4	35	-6
C(8)	99	48	70	2	32	-10
C(9)	59	38	61	2	12	-2
C(10)	54	35	73	4	8	-1
C(11)	67	78	78	-5	0	30
H(4a)	65					
H(4b)	64					
H(5)	61					
H(6)	63					
H(7a)	69					
H(7b)	64					
H(8a)	63					
H(8b)	58					
H(9)	43					
H(11a)	83					
H(11b)	71					
H(11c)	96					

TABELLE 5

BINDUNGSABSTÄNDE (Å) UND WINKEL (°) VON XIIa, STANDARDABWEICHUNGEN IN KLAMMERN

Fe—C(1)	1.792(3)	C(1)—O(1)	1.139(3)
Fe—C(2)	1.807(3)	C(2)—O(2)	1.140(3)
Fe—C(3)	1.796(3)	C(3)—O(3)	1.141(4)
Fe—C(4)	2.167(3)	C(4)—C(5)	1.381(5)
Fe—C(5)	2.089(3)	C(5)—C(6)	1.404(4)
Fe—C(6)	2.192(3)	C(6)—C(7)	1.533(5)
Fe—C(9)	2.151(3)	C(7)—C(8)	1.504(4)
C(8)—C(9)	1.530(4)	C(10)—O(5)	1.342(4)
C(9)—C(10)	1.480(4)		
C(10)—O(4)	1.215(3)		
C(1)—Fe—C(2)	91.2(1)	Fe—C(1)—O(1)	176.6(2)
C(2)—Fe—C(3)	88.5(1)	Fe—C(1)—O(2)	176.0(2)
C(3)—Fe—C(1)	105.0(1)	Fe—C(3)—O(3)	176.8(3)
C(4)—Fe—C(5)	37.8(1)	C(4)—C(5)—C(6)	122.8(3)
C(5)—Fe—C(6)	38.2(1)	C(5)—C(6)—C(7)	122.3(3)
C(6)—Fe—C(9)	82.0(1)	C(6)—C(7)—C(8)	111.5(3)
C(9)—Fe—C(4)	88.1(1)	C(7)—C(8)—C(9)	108.4(2)
C(8)—C(9)—Fe	107.0(2)	C(8)—C(9)—C(10)	112.0(2)
C(10)—C(9)—Fe	113.2(2)	C(9)—C(10)—O(4)	125.6(3)
C(7)—C(6)—Fe	108.0(2)	C(9)—C(10)—O(5)	112.0(2)
C(5)—C(6)—Fe	66.9(2)	O(4)—C(10)—O(5)	122.3(3)
C(6)—C(5)—Fe	74.9(2)	C(10)—O(5)—C(11)	116.6(2)
C(4)—C(5)—Fe	74.2(2)	C(5)—C(4)—Fe	68.0(2)

TABELLE 6  
UV-DATEN DER KOMPLEXE Va, XIIa, XIIIa

$\bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> ) ( $\epsilon$ (l mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ))			Lösungsmittel
Va	XIIa	XIIIa	
29500 <sup>a</sup> (1700)	30000 <sup>b</sup> (1370)	30000 <sup>b</sup> (1490)	Äther
38500 <sup>b</sup> (11500)	40000 <sup>b</sup> (11650)	39500 <sup>b</sup> (9060)	
	48500 <sup>c</sup> (20100)		
30000 <sup>a</sup> (1600)	30000 <sup>b</sup> (1300)	30000 <sup>b</sup> (1320)	n-Hexan
38500 <sup>b</sup> (10950)	40000 <sup>b</sup> (12700)	39500 <sup>b</sup> (10400)	

<sup>a</sup> Maximum. <sup>b</sup> Schulter. <sup>c</sup> Grenze des Aufnahmebereiches, möglicherweise eine Schulter.

## Experimentelles

Zur Aufnahme der Spektren dienten die folgenden Geräte. NMR: Varian A 60 A und HA 100, Bruker WH 270; MS: MAT CH5; IR: Perkin-Elmer 621 und 257, geeicht mit DCL [9], UV: SEM Brückl HRS 4001 C. Schmelzpunkte wurden mit dem Heiztischmikroskop bestimmt. Die Elementaranalysen hat das Mikroanalytische Laboratorium Dornis und Kolbe, Mülheim a.d. Ruhr, ausgeführt.

Die Reaktionen wurden unter Argon durchgeführt, die Lösungsmittel vor Gebrauch getrocknet und destilliert.

### Allgemeine Arbeitsvorschrift für die photochemische Umsetzung von $Fe(CO)_5$ mit Acrylsäuremethylester und 1,3-Dienen

Eine Lösung von Pentacarbonylisen, Dien und Acrylsäuremethylester in Äther wurde in einer Tauchlampenapparatur (Solidexglas) unter ständigem Durchleiten von Argon (99.993%) belichtet (Philips Quecksilberhochdruckbrenner HPK 125 W) und die Reaktion IR-spektroskopisch verfolgt. Zunächst wurden Dien- $Fe(CO)_3$  und (Acrylsäuremethylester) $Fe(CO)_4$  gebildet, dann erschienen die Banden der Endprodukte. Zur Aufarbeitung wurden das Lösungsmittel sowie überschüssiges Dien und Acrylsäuremethylester bei 20°C im Wasserstrahlvakuum abdestilliert. Nach der Entfernung des Dien- $Fe(CO)_3$  durch Sublimation (20°C/10<sup>-4</sup> Torr) wurde der Rückstand chromatographiert (Kieselgel, Merck 60, 0.04–0.063 mm, Säule 50 × 3.5 cm, Äther-Benzol 1 + 9).

### Darstellung von V

9.8 g  $Fe(CO)_5$  (50 mMol), 21.5 g Acrylsäuremethylester (250 mMol), 20.5 g 2,3-Dimethylbutadien (250 mMol), 250 ml Äther, Belichtungszeit 10 h. Sublimat: 7.12 g 2,3-Dimethylbutadien- $Fe(CO)_3$  (32 mMol, entspr. 64%). Chromatographie der Rückstandes: 5.04 g Va/Vb (16.4 mMol, entspr. 32.8%), 0.45 g III (1.3 mMol, entspr. 2.6%). Umkristallisation des Va/Vb-Rohprodukts aus 100 ml Hexan (20°C/–78°C) ergab 3.04 g reines Va, Fp. 71–72°C; die Mutterlauge enthielt Va und Vb im Verhältnis ~ 55 : 45. Va Analyse: Gef.: C, 50.61; H, 5.16; Fe, 18.25%; Molgew. 310 (kryoskop. in Benzol).  $C_{13}H_{16}FeO_5$  ber.: C, 50.68; H, 5.23; Fe, 18.13%; Molgew. 308.1.

### Darstellung von XII

9.8 g  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  (50 mMol), 21.5 g Acrylsäuremethylester (250 mMol), 13.5 g Butadien (250 mMol), 200 ml Äther, Belichtungszeit 13 h, mit Trockeneis beschickter Kondensator. Sublimat: 5.13 g Butadien- $\text{Fe}(\text{CO})_3$  (26.4 mMol, entspr. 52.8%). Chromatographie des Rückstandes: 5.90 g XIIa/XIIb (21.1 mMol, entspr. 42.2%). Umkristallisation des Rohproduktes aus 130 ml Hexan ( $20^\circ\text{C}/-78^\circ\text{C}$ ) ergab 2.44 g reines XIIa, Fp.  $61-64^\circ\text{C}$ ; die Mutterlauge enthielt XIIa und XIIb im Verhältnis  $\sim 40 : 60$ . XIIa Analyse: Gef.: C, 47.36; H, 4.40; Fe, 19.82%; Molgew. 283 (kryoskop. in Benzol).  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{FeO}_5$  ber.: C, 47.18; H, 4.32; Fe, 19.94%; Molgew. 280.1.

### Darstellung von XIII, XIV

14.4 g  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  (73.5 mMol), 46.1 g Acrylsäuremethylester (540 mMol), 18.4 g Isopren (270 mMol), 350 ml Äther, Belichtungszeit 18 h. Sublimat: 7.00 g Isopren- $\text{Fe}(\text{CO})_3$  (33.7 mMol, entspr. 45.9%). Chromatographie des Rückstandes: 2.40 g XIIIb/XIVb (8.2 mMol, entspr. 11.1%); 8.47 g XIIIa/XIVa (28.8 mMol, entspr. 39.2%) im Verhältnis  $\sim 60 : 40$ . Durch zweimalige Umkristallisation aus 180 ml bzw. 80 ml Hexan ( $20^\circ\text{C}/-30^\circ\text{C}$ ) wurden aus dem Rohprodukt 1.24 g reines XIIIa isoliert, Fp.  $67^\circ\text{C}$ . XIIIa Analyse: Gef.: C, 48.95; H, 4.80; Fe, 18.95%; Molgew. 292 (kryoskop. in Benzol).  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{Fe}$  ber.: C, 49.01; H, 4.80; Fe, 18.99%; Molgew. 294.1.

### Umsetzung von II mit 2,3-Dimethylbutadien

2.59 g II (8.3 mMol) und 3.95 g 2,3-Dimethylbutadien (48.1 mMol) wurden unter Lichtausschluss kalt ( $< -40^\circ\text{C}$ ) mit 200 ml Hexan versetzt, die Mischung innerhalb 45 min auf  $20^\circ\text{C}$  gebracht und anschliessend 20 h gerührt. Ein brauner Niederschlag (0.08 g) wurde abfiltriert und die Lösung bei  $20^\circ\text{C}$  im Wasserstrahlvakuum eingedampft. Das in einer Kühlfalle aufgefangene Destillat enthielt Acrylsäuremethylester (ca. 0.8 Mol pro Mol II). Die Chromatographie des Rückstandes (1.88 g) ergab: 0.093 g VI (0.4 mMol entspr. 5%), 0.360 g I (1.4 mMol, entspr. 17%), 0.494 g Va/Vb (1.6 mMol, entspr. 19.3%).

### Dank

Diese Arbeit ist dem Gedenken an Ernst A. Koerner von Gustorf gewidmet, der uns zu dieser Arbeit angeregt und durch seinen Rat und seine Hilfe unterstützt hat.

Der BASF-Aktiengesellschaft danken wir für die Überlassung von Pentacarbonylisen, den Herren Dr. H. Henneberg (Massenspektrometrie) und W. Riemer (NMR-, IR- und UV-Spektroskopie) sowie ihren Mitarbeitern für ihre Unterstützung.

### Literatur

- 1 F.-W. Grevels, D. Schulz und E. Koerner von Gustorf, *Angew. Chem.*, 86 (1974) 558.
- 2 F.-W. Grevels und E. Koerner von Gustorf, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, (1975) 547.
- 3 F.-W. Grevels, U. Feldhoff und K. Schneider, *VIIth Int. Conf. Organometal. Chem.*, Venedig, 1975, Abstracts, p. 191.
- 4 F.-W. Grevels, B.E. Foulger, J. Leitlich, D. Schulz und E. Koerner von Gustorf, *Veröffentlichung in Vorbereitung.*

- 5 A. Bond, B. Lewis und M. Green, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1975) 1109.
- 6 M. Green, B. Lewis, J.J. Daly und F. Sanz, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1975) 1118.
- 7 R.C. Kerber und E.A. Koerner von Gustorf, *J. Organometal. Chem.*, 110 (1976) 345.
- 8 J.A. Bertrand, H.B. Jonassen und D.W. Moore, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 601.
- 9 *Tables of Wavenumbers for the Calibration of Infrared Spectrometers*, *Pure Appl. Chem.*, 1 (1960) 537, siehe S. 646-649.
- 10 M.R. Churchill, *Perspect. Struct. Chem.*, 3 (1970) 91.
- 11 K. Jonas, D.J. Brauer, C. Krüger, P.J. Roberts und Y.-H. Tsay, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 74.