

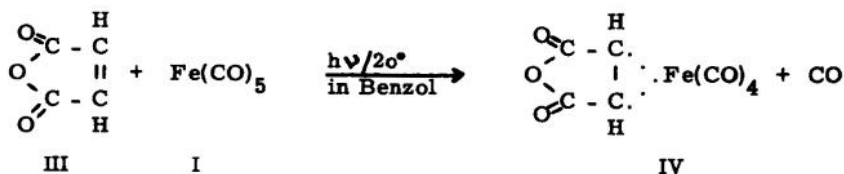
PHOTOCHEMISCHE UMSETZUNGEN VON EISENPENTACARBONYL MIT
 PHILODIENEN

Günther O. Schenck, Ernst Koerner von Gustorf und Mon-Jon Jun
 Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abt. Strahlenchemie,
 Mülheim-Ruhr

(Received 30 July 1962)

IM Rahmen unserer Untersuchungen photosensibilisierter Cyclo -
 additionen mit Carbonylverbindungen als Sensibilisatoren^{1, 2} prüften wir
 das Verhalten entsprechender Metallcarbonyle.

Die beim Belichten von Eisenpentacarbonyl (I) in Benzol unter CO-
 Entwicklung eintretende Abscheidung von Eisen-eneacarbonyl (II)³ wird
 durch Maleinsäureanhydrid (III) gehemmt. Es findet jedoch nicht die
 photosensibilisierte Addition von III an Benzol statt¹, vielmehr tritt Male-
 insäureanhydrid an die Stelle eines abgespaltenen CO; in guter Ausbeute
 läßt sich Maleinsäureanhydrid-eisentetracarbonyl (IV) in Form gelber
 Nadeln (aus Methanol) vom Schmelzpunkt 147-148° (unter Zersetzung) iso-
 lieren.



- ¹ G. O. Schenck und R. Steinmetz, Tetrahedron Letters Nr. 21, 1 (1960)
² G. O. Schenck, Plenarvortrag "Mehrzentrentermination", 5. Int. Symp.
 Free Radicals, Uppsala 1961; G. O. Schenck und R. Wolgast, Naturwiss.
49, 36 (1962), G. O. Schenck et al., Chem. Ber. 95, 1409, 1642 (1962)
³ J. Chatt, P. L. Pauson und L. M. Venanzi in H. Zeiss "Organometallic
Chemistry", Reinhold Publ. Corp., New York (1960)

IV ist gegen Wasser und Sauerstoff im festen Zustand außerordentlich beständig und läßt sich unbegrenzt lagern. In kalter, konzentrierter H_2SO_4 löst es sich unzersetzt zu tiefgelben Lösungen, aus denen es durch Zusatz von Wasser unter Öffnung des Anhydridringes zur Dikarbonsäure gefällt wird.

Die Bindung der $Fe(CO)_4$ -Gruppe in IV erfolgt nicht über die Anhydridgruppierung, sondern durch die beiden π -Elektronen der C=C-Doppelbindung. Diese im Formelbild angedeutete Wechselwirkung drückt sich in folgenden Befunden aus: Siedende HBr (40%) spaltet IV wie eine metallorganische Verbindung unter "Hydrierung" der Doppelbindung zu Bernsteinsäure (56% d. Th.) und Fe^{++} . (Bei der Umsetzung von Butadien-eisen-tetracarbonyl mit HCl wurden Buten-(1) und $FeCl_2$ als Spaltprodukte beobachtet⁴.) Durch Umsetzung von IV mit Triphenylphosphin in Aceton bei 80° im Rohr läßt sich Maleinsäureanhydrid-triphenylphosphin-eisentricarbonyl (Schmp. $96-115^\circ$) und Bis-(triphenylphosphin)-eisentricarbonyl⁵ (Schmp. $223-240^\circ$) erhalten.

Das NMR-Spektrum (vergl. Tabelle 2) weist - im Vergleich mit III - eine erhebliche chemische Verschiebung ($\Delta\tau = 3.0$) der Doppelbindungsprotonensignale in IV zu höheren Feldern aus, wie sie etwa in Norbornadien-eisentricarbonyl^{6,7} ($\Delta\tau = 3.5$) gefunden wird. Im IR-Spektrum wird die C=C-Valenzschwingung des Maleinsäureanhydrids bei 1630 cm^{-1} nicht mehr beobachtet.

Belichtet man I in Benzol in Gegenwart von Bernsteinsäureanhydrid, so läßt sich lediglich die Abscheidung von II beobachten.

Es gibt bisher nur wenige IV entsprechende Verbindungen vom Typus $LFe(CO)_4$ (L=olefinischer Ligand), so Acrylnitril-eisentetracarbonyl⁸,

⁴ H. D. Murdoch, E. Weiss, Helv. Chim. Acta **45**, 1156 (1962)

⁵ T. A. Manuel und F. G. A. Stone, J. Amer. chem. Soc. **82**, 366 (1960)

⁶ M. L. H. Green, L. Pratt und G. Wilkinson, J. chem. Soc. **1959**, 3753

⁷ R. Pettit, J. Amer. chem. Soc. **81**, 1266 (1959)

⁸ S. F. A. Kettle und L. E. Orgel, Chem. and Ind. **1960** 49

A. R. Luxmoore und M. R. Truter, Proc. chem. Soc. **1961** 468

Butadien-eisentetracarbonyl⁴ und - wenn man sie dazuzählen darf - ω, ω -Diphenylfulven-dieisenoctacarbonyl⁹ sowie $(CF_2)_4Fe(CO)_4$ ¹⁰. Hin- gegen ist eine Vielzahl von Eisencarbonylkomplexverbindungen bekannt, in denen zwei oder mehr CO durch olefinische Liganden ersetzt sind.³ Ihre Synthese ist - wie auch aus der Chemie anderer Metallcarbonyle be- kannt¹¹ - in einigen Fällen auch photochemisch möglich^{8,12}.

Beim Studium weiterer photochemisch gewonnener¹³ Philodien- eisentetracarbonyle zeigte sich, daß die Konfiguration stereoisomerer Philodiene bei dieser Photoreaktion erhalten blieb. In Analogie z. B. zu den Komplexen $[PtCl_2 \cdot C_4H_8]_2$ mit cis- bzw. trans-Buten-(2)¹⁴ lieferte I photochemisch mit Maleinsäuredimethylester (V) und Fumarsäuredime- thylester (VI) zwei verschiedene Verbindungen: Maleinsäuredimethyl - ester-eisentetracarbonyl (VII) und Fumarsäuredimethylester-eisentetra- carbonyl (VIII).

Die Beziehung einer cis/trans-Isomerie an der koordinierten Doppel- bindung zwischen VII und VIII wurde folgendermaßen deutlich: VII ließ sich durch Belichten (in Benzol) in VIII umlagern (10% d. Th.). Mit Methanol/ H_2SO_4 ging IV in VII über (57% d. Th.). Die thermische Spaltung von VII und VIII (bei 180°) ergab jeweils Fumarsäuredimethylester (49 bzw. 68 %

⁹ E. Weiss, W. Hübel, Chem. Ber. **95**, 1186 (1962)

¹⁰ T. A. Manuel, S. L. Stafford und F. G. A. Stone, J. Amer. chem. Soc. **83**, 249 (1961)

¹¹ E. O. Fischer et al., Chem. Ber. **93**, 3006 (1960); Z. Naturforsch. **16b**, 138, 475, 841 (1961); W. Strohmeier et al., Z. Naturforsch. **16b**, 402 (1961); Chem. Ber. **95**, 455 (1962) und früher.

¹² H. W. Sternberg, R. Markby und I. Wender, J. Amer. chem. Soc. **80**, 1009 (1958); G. N. Schrauzer, J. Amer. chem. Soc. **81**, 5307 (1959); M. D. Rausch und G. N. Schrauzer, Chem. and Ind. **1959**, 957; R. B. King, T. A. Manuel und F. G. A. Stone, J. Inorg. Nucl. Chem. **16**, 233 (1961); D. M. Lemal und K. S. Shim, Tetrahedron Letters **1961**, 368

¹³ Es gelang bisher nicht, IV thermisch aus I + III zu gewinnen.

¹⁴ H. B. Jonassen und W. B. Kirsch, J. Amer. chem. Soc. **79**, 1279 (1957)

Tabelle 1

Subst.	Ausb. % d. Th.	Schmp.	Analyse			Mol.-Gew.	Carbonyl-C=O-Valenzschwingungen (cm ⁻¹)		
			%C	%H	%Fe		2135	2070	2030
IV	52	147-148 ⁺	ber. 36.51 gef. 36.33	0.76 1.02	21.00 21.4	266 278 ^x	2135	2070	2030
VII	20	35 - 36°	ber. 38.49 gef. 38.99	2.58 2.49	17.90 18.05	312 305 ^{xx}	2125	2040	2005
VIII	51	133 ⁺	ber. 38.49 gef. 39.02	2.58 2.58	17.90 18.1	312 329 ^{xx}	2120	2050	1990
X	55	38 - 39, 5°	ber. 42.38 gef. 41.98	3.56 3.53	16.42 16.6	340 336 ^{xx}	2112	2060	2005

+) unter Zersetzung

x)

kryoskopisch in Dimethylsulfoxyd

++) bezogen auf abgespaltenes CO

xx)

kryoskopisch in Benzol

d. Th.). Die gleiche chemische Verschiebung der Doppelbindungsprotonensignale in VII und VIII zeigt, daß V und VI an die $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Gruppe gleichartig gebunden sind.

Das aus I und Fumarsäurediäthylester (IX) photochemisch erhältliche Fumarsäurediäthylester-eisentetracarbonyl (X) wurde zu Vergleichszwecken in Tabelle 1 und 2 aufgenommen.

Tabelle 2

Subst.	Lösungsm.	H-C=C-H	$\Delta\tau$	Ester		
				-CH ₃	-CH ₂ -CH ₃	
III	DCCl ₃	2.87	3.06	-	-	-
IV	DCCl ₃	5.93		-	-	-
III	Aceton	2.62	3.01	-	-	-
IV	Aceton	5.63		-	-	-
V	DCCl ₃	3.52	3.02	6.16	-	-
VII	CCl ₄	6.54		6.24	-	-
VI	DCCl ₃	3.20	~ 3.2	6.24	-	-
VIII	DCCl ₃	~ 6.40		6.40	-	-
IX	DCCl ₃	3.30	2.89	-	5.77	8.73
X	DCCl ₃	6.19		-	5.73	8.64

Die in der Tabelle 2 aufgeführten Protonenresonanzsignale wurden mit einer Spektrometerkombination der Varian Assoc., Palo Alto, Calif., Modell V 4300-2 bei 60 MHz gemessen. Tetramethylsilan wurde als innerer Standard verwendet, die chemischen Verschiebungen sind daher in τ -Werten angegeben.

Über Versuche zur Umsetzung der beschriebenen komplex gebundenen Philodiene mit Dienen und Trienen sowie über die photochemische Reaktion von Nickeltetracarbonyl mit Philodienen werden wir an anderer Stelle berichten. Eine Diskussion der Bindungsverhältnisse

in Philodien-metallcarbonylen soll erst erfolgen, wenn weiteres experimentelles Material vorliegt.

Herrn Dr. E. G. Hoffmann danken wir für die Überlassung, Auswertung und Diskussion der in seinem Laboratorium gemessenen NMR-Spektren. Herrn G. Schroth danken wir für die Aufnahme der NMR-Spektren, Frau W. Cziesla für die IR-spektroskopischen Untersuchungen. Herr Prof. Dr. Steinhofer und die Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen haben uns dankenswerterweise Eisenpentacarbonyl überlassen.