

OLIGOMERISATIONSKATALYSATOREN - I

BIS-CYCLOOCTATETRAEN-EISEN: EINE NEUE, KATALYTISCH AKTIVE, ORGANISCHE EISEN-VERBINDUNG

A. Carbonaro, A. Greco, G. Dall'Asta

Soc. Montecatini-Edison, Istituto di Ricerche G. Donegani, Milano (Italia)

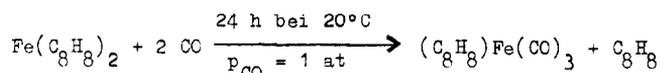
(Received 9 March 1967)

In der vorliegenden Mitteilung soll das Bis-cyclooctatetraen-eisen $\text{Fe}(\text{COT})_2$ (I), eine neue organische Eisen-Verbindung, die sowohl die Oligomerisation des Butadiens als auch die Codimerisation des Butadiens mit Äthylen selektiv zu katalysieren vermag, kurz beschrieben werden.

Die Verbindung wurde mittels konventioneller Reduktion von Eisen-Salzen mit metallorganischen Verbindungen in Gegenwart eines "Überschusses von Cyclooctatetraen dargestellt. Durch Umkristallisieren aus n-Pentan bei niedriger Temperatur fällt (I) in Form glänzend schwarzer Nadeln an. Die Elementaranalyse (C=72,4; H=6,1; Fe=21,8 %) entspricht der Summenformel $\text{FeC}_{16}\text{H}_{16}$. Physikalisch-chemische Messungen und die chemische Verhaltensweise zeigen, dass die organischen Gruppen in Form von Cyclooctatetraen-Ringen an das Eisen gebunden sind. Das kryoskopisch in Benzol bestimmte Molgewicht beträgt 257 ± 5 , was auf einen monomeren Aufbau (ber. 264) in Lösung hinweist.

Die Verbindung ist sehr luftempfindlich. Beim raschen Erhitzen unter Stickstoff schmilzt sie unter Zersetzung bei 98-99°C. Beim thermischen Zerfall wird Cyclooctatetraen frei gesetzt. Die Verbindung ist in organischen Lösungsmitteln, wie in aromatischen und ChlorKW, mit tiefbrauner Farbe löslich. Derartige Lösungen zerfallen schon bei Zimmertemperatur langsam unter Abscheiden eines Eisen-Spiegels; in den Lösungen findet man dabei freies COT.

Die Reaktion einer Benzol-Lösung von $\text{Fe}(\text{COT})_2$ bei Zimmertemperatur mit Kohlenmonoxid führt, neben freiem COT, mit mehr als 50% Ausbeute zu dem bereits bekannten (1) Komplex $(\text{COT})\text{Fe}(\text{CO})_3$:



Als Nebenprodukt findet man lediglich geringe Mengen an metallischem Eisen.

Das ^1H -NMR-Spektrum (Varian 100 Mc, CCl_4 -Lösung) zeigt ein einziges, relativ breites (mittlere Bandenbreite 15-20 Cyclen) Signal bei 5,1 p.p.m. und somit "Äquivalenz aller Protonen. Teilweise zersetzte Lösungen zeigen ausserdem das für freies COT typische

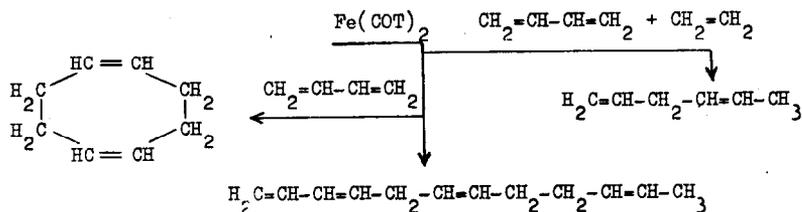
Protonensignal bei 5,64 p.p.m.

Die Natur der Bindung zwischen dem Eisen und den COT-Gruppen und die Konformation dieser letzteren sind noch nicht aufgeklärt. Das Vorliegen der COT-Gruppen in einer stabilisierten "Wannen" - Form, die für das freie Molekül charakteristisch ist und die Wilke (2) auch im Cyclooctatetraen-Ni(C) aufgefunden hat, kann in unserem Fall aufgrund der NMR-Analyse und des einkernigen Aufbaus ausgeschlossen werden. Gegen einen ionischen Bau mit planaren quasiaromatischen Cyclooctatetraen-Dianionen, wie im Fall des kürzlich von Wilke und Mitarbb. (3) beschriebenen Triscyclooctatetraen-dititan, sprechen sowohl die gute Löslichkeit in aliphatischen KW als auch die geforderte Elektronenkonfiguration und die Valenz des Eisens. Wenn wir annehmen wollen, dass das Eisen in (I) nullwertig ist, so sollten 10 π -Elektronen von den COT-Gruppen zum Eisen übergehen, um die Edelgaskonfiguration des Kr zu erreichen. Die verfügbaren π -Elektronen zweier Molekeln von COT sind aber 16, und im Fall von zwei COT-Dianionen sogar 20.

Ein mit (I) vergleichbarer Fall, bei dem die für die Bindung an das Eisen verfügbaren π -Elektronen einen Überschuss von vier gegenüber der Edelgaskonfiguration aufweisen, liegt bei dem bereits zitierten $(C_8H_8)Fe(CO)_3$ -Komplex vor. Auch hier zeigt das NMR-Spektrum nur ein Protonensignal in etwa der gleichen Lage wie bei (I) und somit "Äquivalenz aller Protonen" (1). Die Röntgenuntersuchung des kristallinen $(COT)Fe(CO)_3$ -Komplexes (4) hat gezeigt, dass das Cyclooctatetraen "butadienartig" gebunden ist, d.h. nur 2 benachbarte Doppelbindungen liefern ihre π -Elektronen an das Eisen, während die beiden anderen Doppelbindungen frei sind, womit Edelgaskonfiguration erreicht wird. In Lösung wechseln die Doppelbindungen gegenseitig ihren Platz (Valenz-Tautomerie); bei sehr tiefer Temperatur wird auch in Lösung die Struktur mit lokalisierten π -Elektronen eingefroren, wie das Aufspalten des Protonensignals zeigt (5).

Der Überschuss an verfügbaren π -Elektronen gegenüber der Edelgaskonfiguration im Fall von (I) ist u.E. für die katalytische Aktivität dieses Komplexes mit verantwortlich. Ähnliche Olefin-Fe(CO)Komplexe, bei denen bewusst die Edelgaskonfiguration erreicht wird, wie z.B. das von Wilkinson et al. (6) beschriebene $(C_6H_6)Fe(C_5H_6)$, zeigen nach unseren Beobachtungen keine katalytische Aktivität gegen konjugierte Diene.

$Fe(COT)_2$ oligomerisiert Butadien selektiv; das Hauptprodukt ist dabei das Trimere n-Dodecatetraen-1,3,6,10; das hauptsächlichste Nebenprodukt das Dimere Cyclooctadien-1,5. Es bilden sich dabei keine polymeren Produkte. Bei der Codimerisation von Butadien mit Äthylen bildet sich selektiv Hexadien-1,4-cis.



Die Synthese von Hexadienen (1,3; 1,4-trans; 1,4-cis) aus Butadien und Äthylen hat in den letzten Jahren steigend an Bedeutung gewonnen. Sie konnte seither nur mit Ziegler-Natta-Katalysatoren aus Al-organischen Verbindungen und Übergangsmetallen der VIII Gruppe von verschiedenen Forscherkreisen unabhängig (7a,b,c) erreicht werden. Mit einem Katalysator aus Fe-Salzen, Al-trialkyl und evtl. Phosphin bildet sich Hexadien-1,4-cis (8). Bei der Oligomerisation des Butadiens liefert dieses System vorwiegend lineare Produkte (9). Auch mit metallorganischen Verbindungen des Eisens, die σ -Fe-C-Bindungen enthalten (Bis-dipyridyl-diäthyl-eisen) (10), war es möglich, Butadien zu oligomerisieren. Allerdings bilden sich dabei nur cyclische Dimere (Cyclooctadien-1,5 und Vinylcyclohexen).

In dem von uns hier beschriebenen $\text{Fe}(\text{COT})_2$ liegt erstmals eine, bei der Oligomerisation von Dienen und bei deren Codimerisation mit Äthylen katalytisch aktive Fe-Verbindung vor, die weder metallorganische Verbindungen noch σ -Metall-Kohlenstoff-Bindungen enthält. Das Studium dieser Verbindung sollte besseren Einblick in den Mechanismus der Codimerisation und der vorangehenden Coordination zu gewinnen gestatten. In einer ausführlicheren Arbeit soll späterhin auf die Darstellung und auf die genauere Strukturuntersuchung des $\text{Fe}(\text{COT})_2$ eingegangen werden.

DANK

Wir danken Dr. A.L. Segre für die Aufnahme des NMR-Spektrums.

LITERATURZITATE

- (1) T.A. Manuel und F.G.A. Stone, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 366 (1960); M.D. Rausch und G.N. Schrauzer, Chem. & Ind. 957 (1959).
- (2) G. Wilke, Angew. Chemie **72**, 581 (1960); B. Bogdanovic, M. Kröner und G. Wilke, Liebigs Ann. **699**, 1 (1966).
- (3) H. Breil und G. Wilke, Angew. Chem. Int. Edit. **5**, 898 (1966).
- (4) B. Dickens und W.N. Lipscomb, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 4862 (1961); J. Chem. Phys. **37**, 2084 (1962).

- (5) C.E. Keller, G.F. Emerson und R. Pettit, J. Amer. Chem. Soc. 87, 1388 (1965);
C.G. Kreiter, A. Maasbol, F.A.L. Anet, H.A. Kaesz und S. Winstein, J. Amer. Chem. Soc.
88, 3444 (1966).
- (6) M.L.H. Green, L. Pratt und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. 989 (1960).
- (7) a) D.W. Witterberg, Angew. Chem. 75, 1124 (1963);
b) M.T.J. Kealy (Du Pont) Franz. Pat. 1.388.305 (1963);
c) Toyo Rayon Co., Brit. Pat. 1.018.369 (1963); A. Carbonaro und A. Greco (Montecatini),
Ital. Pat. 724.306 (1964).
- (8) Go Hata, J. Amer. Chem. Soc. 86, 3903 (1964); M. Iwamoto und S. Yaguchi, J. Org. Chem.
31, 4290 (1966).
- (9) M. Hidai, Y. Ukida und A. Misono, Bull. Chem. Soc. Japan 38, 1243 (1965);
H. Takahasi, S. Tai und M. Yamaguchi, J. Org. Chem. 30, 1661 (1965).
- (10) A. Yamamoto, K. Morifuji, S. Ikeda, T. Saito, Y. Ukida und A. Misono, J. Amer. Chem.
Soc. 87, 4652 (1965).