

O-CHINODIMETHAN - UND 2.2-DIMETHYL-ISO-
INDEN-EISEN-TRICARBONYL

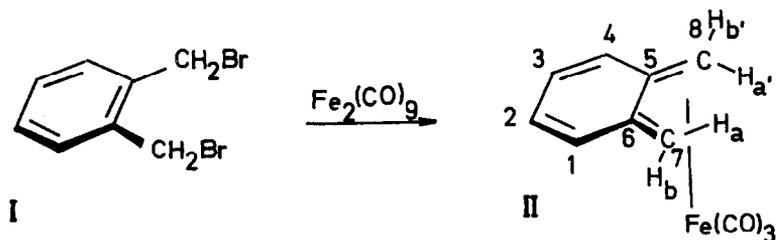
W.R. Roth und J.D. Meier

Institut für Organische Chemie der Universität Köln

(Received 3 April 1967)

Mehrfach ist es gelungen, Moleküle, deren hohe Reaktivität eine Isolierung verbietet, durch Komplexbildung mit geeigneten Übergangsmetallen zu stabilisieren (1). Für das o-Xylylen-system wurde eine solche Stabilisierung durch Überführung in einen $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplex postuliert (2). Diese Voraussage haben wir für das o-Chinodimethan sowie das 2.2-Dimethyl-iso-inden geprüft, die beide wiederholt als Zwischenprodukte wahrscheinlich gemacht wurden, sich bisher aber allen Versuchen einer Isolierung entzogen (3).

α, α' -Dibromoxylol (I) wurde in ätherischer Lösung unter Luftausschluß mit überschüssigem Di-eisenneneacarbonyl 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, der Niederschlag abfiltriert und die Lösung nach Abziehen des Äthers und Eisenpentacarbonyls im Vak. destilliert. Dabei wurde



in einer Ausbeute von ca. 6 % eine schwach gelb gefärbte Substanz erhalten, Sdp. $73-76^\circ/0.2$ mm, Schmp. 39° , Anal. 54.40 % C, 3.66 % H, die wir als o-Chinodimethan-eisen-tricarbonyl (II) ansprechen.

Das Massenspektrum von II weist intensive Signale bei $m/e = 244, 216, 188$ und 160 auf, die dem Molekülpeak sowie Fragmenten zugeordnet werden können, die durch sukzessiven Verlust von ein, zwei und drei Carbonylgruppen entstehen. Wiederholt wurde ein solcher Fragmentierungstyp bei Eisencarbonylkomplexen beobachtet (1b, 1e).

Wie in anderen Dien- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ Komplexen (4) geben die Carbonylgruppen im IR-Spektrum von II Anlaß zu zwei Banden, einem intensiven, scharfen Signal bei 2055 cm^{-1} und einer breiteren, weniger intensiven Absorption bei 1982 cm^{-1} .

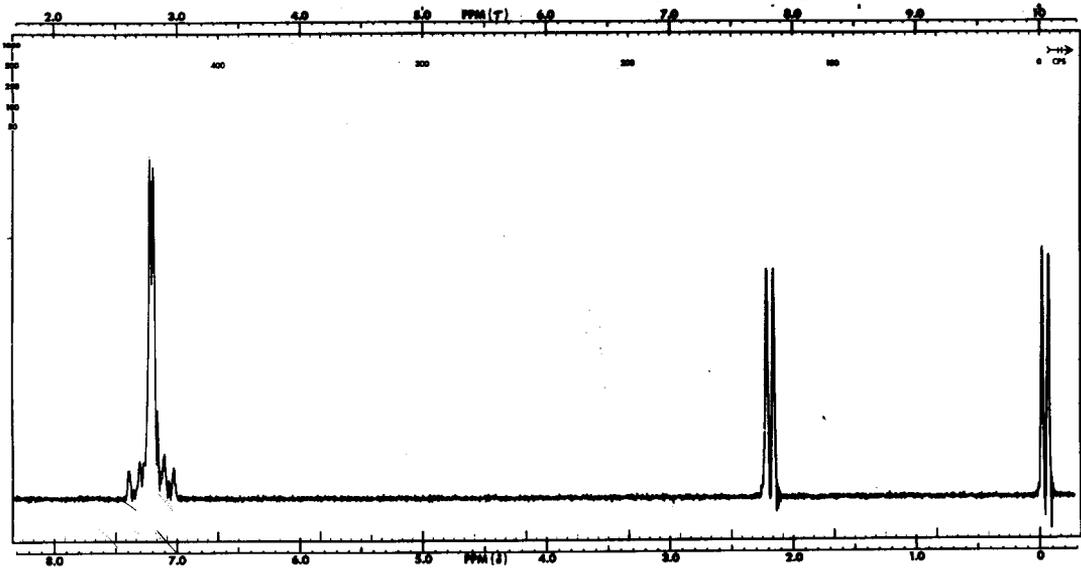
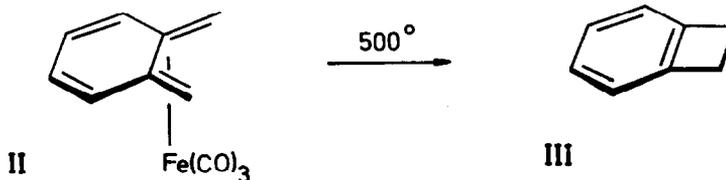


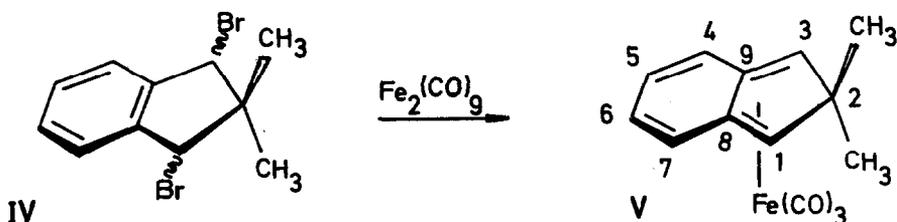
Abb. 1 NMR-Spektrum von *o*-Chinodimethan-eisen-tricarbonyl (II) in CCl_4 (Varian A-60 [MHz]).

Das in Abb. 1 wiedergegebene NMR-Spektrum ist in Bezug auf die chemische Verschiebung der Methylenwasserstoffe sowie deren geminale Kopplungskonstante ($^J\text{H}_a\text{H}_b = 3.2\text{ Hz}$) dem des Butadien-eisen-tricarbonyls mit Absorptionen der Methylenwasserstoffe bei $8.32\ \tau$ (syn) und $9.78\ \tau$ (anti) (Kopplungskonstante 2.5 Hz) (5) sehr ähnlich und legt die Vermutung nahe, daß die $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe in II an das Diensystem $\text{C}_8, \text{C}_5, \text{C}_6, \text{C}_7$ gebunden ist. Dem Signal bei $10.05\ \tau$ sollten dann die Wasserstoffe H_a bzw. H_a , und dem Signal bei $7.80\ \tau$ die Wasserstoffe H_b bzw. H_b , zuzuordnen sein.



Überraschend ist die Stabilität des Komplexes. Gegen Oxydationsmittel wie Ce^{IV} , Fe^{III} oder Ag^{I} erwies sich II als inert (4), und thermisch erfolgte ein Zerfall erst bei Temperaturen um 500° unter Bildung von Benzocyclobuten (III).

2.2-Dimethyl-1.3-dibrom-indan (IV) ergab beim zu I analogen Umsatz mit Dieisenennea-carbonyl in einer Ausbeute von ca. 40 % eine schwach gelb gefärbte Substanz, Sdp. 87-92° 0.1 mm, Schmp. 37°, Anal. 59,54 % C, 4,55 % H, die wir als 2.2-Dimethyl-iso-inden-eisen-tricarbonyl (V) ansprechen.



Das Massenspektrum von V zeigt mit intensiven Signalen bei $m/e = 284, 256, 228, 200$ und 144 das gleiche Fragmentierungsschema wie II. Die Signale lassen sich auch hier dem Molekülpeak sowie Fragmenten zuordnen, die durch Verlust von ein, zwei oder drei Carbonylgruppen bzw. der $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe entstehen. Das IR-Spektrum weist bei 2045 bzw. 1973 cm^{-1} die zwei charakteristischen Carbonylbanden symmetrischer Dien- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ Komplexe auf. Im NMR-Spektrum (Abb. 2) lassen sich die beiden Singulets bei 9.53 und 8.59τ den beiden Methylgruppen zuordnen, das Singulett bei 6.67τ den identischen Wasserstoffen H_1 und H_3 und das um 2.54τ zentrierte A_2B_2 -System den paarweise identischen Wasserstoffen H_4, H_7 bzw. H_5, H_6 . Die chemische Verschiebung dieser vier Wasserstoffe läßt auch in V eine Bindung des Eisens an das Diensystem $\text{C}_3, \text{C}_9, \text{C}_8, \text{C}_1$ vermuten.

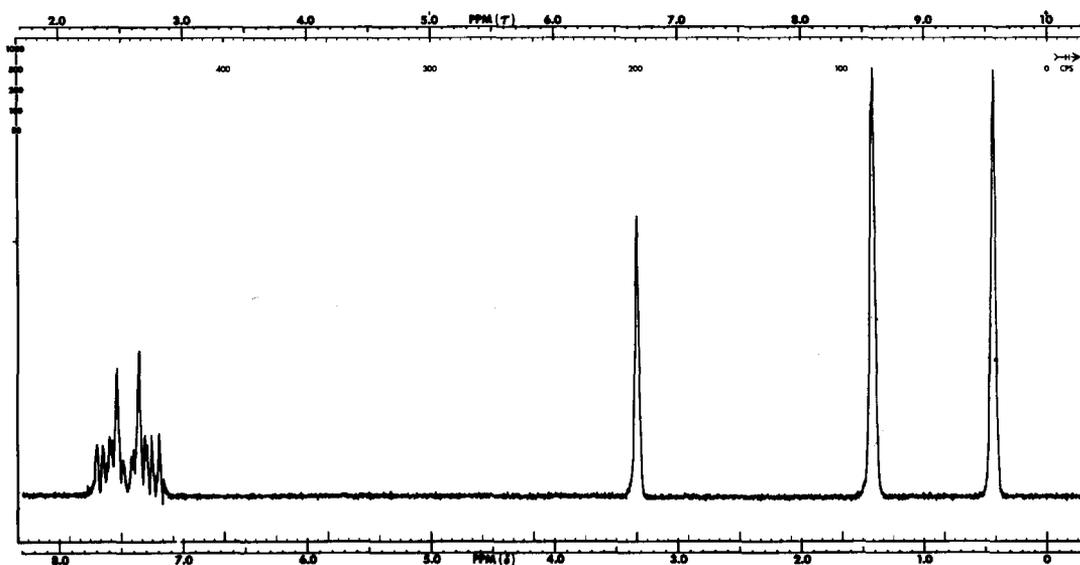
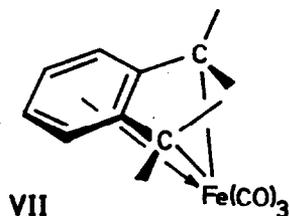
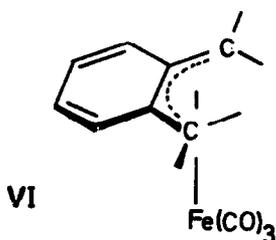


Abb. 2 NMR-Spektrum von 2.2-Dimethyl-iso-inden-eisen-tricarbonyl (V) in CCl_4 (A-60)

Für den Bindungszustand der Komplexe II und V sind zwei extreme Formulierungen denkbar. Einmal könnten alle Kohlenstoffe des o-Xylylensystems sp^2 hybridisiert sein und das Metall π -gebunden vorliegen (Struktur VI); zum andern könnte eine 1,4-Addition des Eisens an die terminalen Kohlenstoffe erfolgt sein, die eine sp^3 Hybridisierung dieser Positionen zur Folge hätte (Struktur VII).



Während für das Butadien-eisen-tricarbonyl ein Bindungszustand vom Typ VI wahrscheinlich gemacht werden konnte (6), erscheint im o-Xylylensystem, durch die formale Rückbildung eines Aromaten in VII, ein Komplex mit zwei Metall-Kohlenstoff σ -Bindungen nicht ausgeschlossen.

In Übereinstimmung mit einer Struktur vom Typ VII erscheinen im NMR-Spektrum von II sowie von V die vier Wasserstoffe des 6-Rings (H_1 - H_4 bzw. H_4 - H_7) im aromatischen Bereich (7). Auf der anderen Seite wurde im NMR-Spektrum von V für die Wasserstoffe H_1 bzw. H_3 eine ^{13}C -H-Kopplungskonstante von 170 Hz ermittelt, die auf eine sp^2 Hybridisierung der Kohlenstoffe C_1 bzw. C_3 weist (8). Hierauf deutet ebenfalls die geminale Kopplungskonstante von 3,2 Hz im Spektrum von II, die in guter Übereinstimmung mit dem für eine sp^2 Hybridisierung zu erwartenden Wert von ca. 3 Hz steht (9). Auch die UV-Spektren von II und V mit nichtstrukturierten, breiten Absorptionsmaxima bei 258 $m\mu$ ($\epsilon = 11\,500$) und 369 $m\mu$ ($\epsilon = 2\,200$) bzw. bei 267 $m\mu$ ($\epsilon = 9\,300$) und 360 $m\mu$ ($\epsilon = 2\,500$) lassen sich nicht mit einer Struktur vom Typ VII erklären. Für II und V werden damit Komplexe mit π -gebundenem Eisen sehr wahrscheinlich.

Wie ist dann aber die Absorption der 6-Ringprotonen im NMR-Spektrum zu verstehen? Besteht im o-Xylylensystem eine hinreichende cyclische Delokalisation, um die beobachtete chemische Verschiebung zu erklären? Einen Hinweis auf das Ausmaß der Bindungsfixierung in cyclischen, konjugierten Polyenen bieten die ortho-Protonen-Protonen-Kopplungskonstanten (10). Analyse des A_2B_2 -Parts im NMR-Spektrum von V ergab die Kopplungskonstanten: $J_{45} = J_{67} = 8,62$ Hz, $J_{56} = 6,64$ Hz, $J_{46} = J_{57} = 0,98$ Hz, $J_{47} = 1,07$ Hz (11). Die Differenz der ortho-Kopplungskonstanten (J_{45}, J_{56}) von 2 Hz stellt das Iso-inden-eisen-tricarbonyl zwischen die weitgehend delokalisierten Bindungen der o-Benzolderivate ($\Delta J = 0,2 - 0,5$ Hz)

(10a) und die praktisch fixierten Bindungen in Cyclohexadiensystemen ($\Delta J = 4.0 - 4.5$ Hz) (12). Die Kopplungskonstanten in V deuten auf ein dem Anthracen (10b) vergleichbares Maß an Bindungsfixierung im 6-Ring (13).

Die beobachtete Differenz der ortho-Kopplungskonstanten in V von 2 Hz ist kleiner als man aufgrund der π -Bindungsordnung des o-Chinodimethans (14) erwarten würde ($\Delta J = 3$ Hz) (10b). Möglicherweise reflektiert dieser Unterschied einen durch die Komplexbildungsbedingungen Bindungsausgleich zwischen C_1, C_8, C_9 und C_3 , wie er im Butadien mit dem Übergang zum $Fe(CO)_3$ -Komplex beobachtet wurde (15).

LITERATUR

1. a) R. Criegee und G. Schröder, Liebigs Ann. Chem. **623**, 1 (1959);
b) G. F. Emerson, L. Watts und R. Pettit, J. Amer. chem. Soc. **87**, 131 (1965);
c) M. L. H. Green, L. Pratt und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. **989** (1960);
d) E. Weiss, R. Mérenyi und W. Hübel, Chem. u. Ind. [London] **407** (1960);
e) G. F. Emerson, K. Ehrlich, W. P. Giering und P. C. Lauterbur, J. Amer. chem. Soc. **88**, 3172 (1966).
2. B. J. Nicholson, J. Amer. chem. Soc. **88**, 5156 (1966).
3. K. Alder und M. Fremery, Tetrahedron **14**, 190 (1961); L. A. Errede, J. Amer. chem. Soc. **83**, 949 (1961); M. Avram, I. G. Dinulescu, D. Dinu und C. D. Nenitzescu, Chem. u. Ind. [London] **555** (1962); D. A. Ben-Efraim und F. Sondheimer, Tetr. Let. **5**, 313 (1963); H. Nozaki und R. Noyori, Tetrahedron **22**, 2163 (1966).
4. R. Pettit und G. F. Emerson, Advan. Organometal. Chem. **1**, 1 (1964).
5. H. G. Preston Jr. und J. C. Davis Jr., J. Amer. chem. Soc. **88**, 1585 (1966).
6. H. L. Retcofsky, E. N. Frankel und H. S. Gutowsky, J. Amer. chem. Soc. **88**, 2710 (1966) und dort genannte Literatur.
7. Im Benzcyclobutadien-eisen-tricarbonyl erscheinen die 6-Ringprotonen ebenfalls im aromatischen Bereich, vgl. (1b).
8. N. Muller und D. E. Pritchard, J. Chem. Phys. **31**, 768 (1959).
9. H. S. Gutowsky und C. Juan, Discussions Faraday Soc. **34**, 52 (1962).
10. a) B. Dischler und G. Englert, Z. Naturforschung **16a**, 1180 (1961);
b) N. Jonathan, S. Gordon und B. P. Dailey, J. Chem. Phys. **36**, 2443 (1962).
11. S. Castellano und A. A. Bothner-By, J. Chem. Phys. **41**, 3863 (1964).
12. H. Günther und H. H. Hinrichs, Tetr. Let. **8**, 787 (1966).
13. Ein geringeres Maß an Bindungsfixierung ergibt sich aufgrund der ortho-Kopplungskonstanten für Biphenylen ($\Delta J = 1$ Hz) und Naphthalin ($\Delta J = 1.3$ Hz) [A. R. Katritzky

und R. E. Reavill, *Recueil* 83, 1230 (1964)], ein größeres für Benzofurazan ($\Delta J = 2.9$ Hz) [10a].

14. E. Heilbronner und P. A. Straub, HMO - Hückel Molekular Orbitals, Springer-Verlag Heidelberg (1966)
15. O. S. Mills und G. Robinson, Acta Cryst. 16, 758 (1963).