

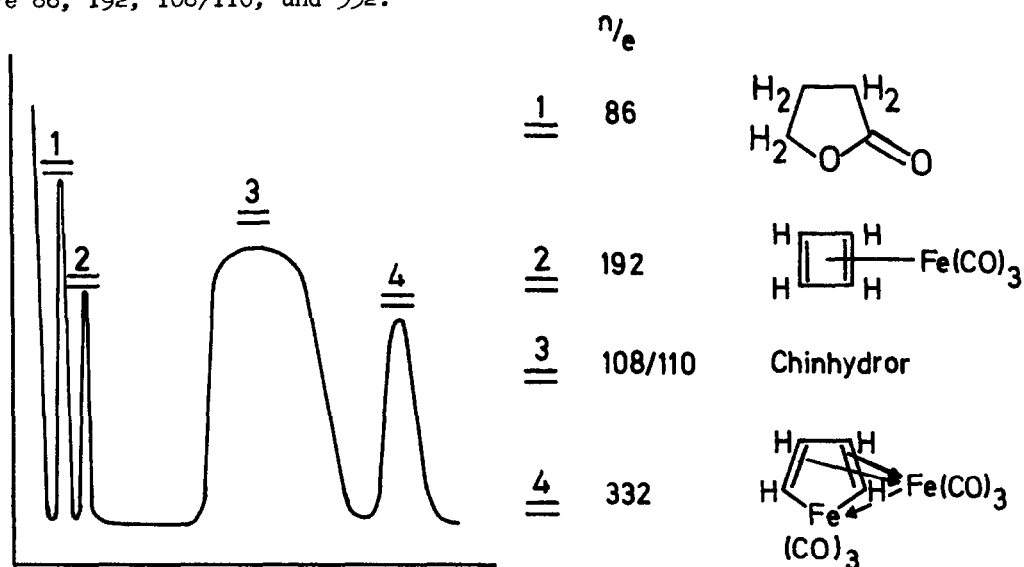
CYCLOBUTADIENEISEN-TRICARBONYL AUS ACETYLEN UND EISENPENTACARBONYL UNTER HOHEM DRUCK 5. Mitt. über Hochdruckversuche*

R. Bühler, R. Geist, R. Mündnich und H. Plieninger

Organisch Chemisches Institut der Universität 69 Heidelberg

(Received in Germany 4 April 1973; received in UK for publication 13 April 1973)

Erhitzt man eine bei 20° mit Acetylen gesättigte Tetrahydrofuran (THF)-Lösung mit Eisenpentacarbonyl bei einem Druck von 9-10.000 Atm. auf 110°, so entsteht, im Gegensatz zu dem entsprechenden Versuch bei 35 Atm., in geringer Menge Cyclobutadieneisen-tricarbonyl $C_4H_4-Fe(CO)_3$ 2 neben Tricarbonyl-(ferracyclopentadien)-eisen-tricarbonyl $C_4H_4-Fe_2(CO)_6$ 4, Chinhydrone 3 und festen polymeren Produkten. In einem mit einem Massenspektrometer gekoppelten Gaschromatographen (Säule 5% SE 30,5 ft, 105°, Injektorblock 175°) erkennt man vier gut voneinander abgetrennte Verbindungen mit den Molekülionenspitzen bei m/e 86, 192, 108/110, und 332.



Gaschromatogramm der Lösung eines Ansatzes von Acetylen mit $Fe(CO)_5$ bei 9000 Atm. und 110°

* 4. Mitt. 1)

Die Verbindung 1 erwies sich nach ihrem Fragmentierungsmuster als γ -Butyrolacton. Die Fraktion 2 stimmt in der Fragmentierung mit einem nach Emerson, Watts und Pettit⁴⁾ hergestellten Cyclobutadieneisen-tricarbonyl 2a überein. Außer den von den Autoren beschriebenen Fragmenten (mehrfache CO-Abspaltung) fanden wir bei unserer Verbindung und dem synthetischen Vergleichspräparat mit einer relativen Intensität von 85 eine Spitze bei m/e 82, die offenbar durch C_2H_2 -Abspaltung aus m/e 108 entstanden sein muß. m/e 192 (39) $C_4H_4Fe(CO)_3^+$; m/e 164 (35) $C_4H_4Fe(CO)_2^+$; m/e 136 (12) $C_4H_4Fe(CO)^+$; m/e 108 (100) $C_4H_4Fe^+$; m/e 82 (85) $C_2H_2Fe^+$; m/e 56 (45) Fe^+ . Für die m/e 192 und 82 wurden exakte Massenbestimmungen durchgeführt.

Die von uns gefundenen Fragmente stimmen mit dem Massenspektrum von 2 überein, das Hunt, Russel und Torian⁵⁾ mit chemischer Ionisierung aufgenommen haben; nur treten dabei die entsprechenden M+1 Massen auf: Die Acetylenabspaltung wurde auch von diesen Autoren beobachtet. Das Massenspektrum der Verbindung 4 stimmt mit dem von King und Efraty⁶⁾ für $C_4H_4F_2(CO)_6$ beschriebenen überein.

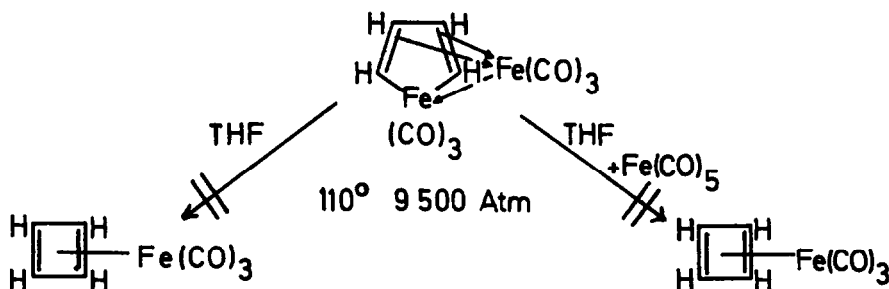
2 wurde aus der Reaktionslösung durch präparative Dünnschichtchromatographie auf Kieselgel mit n-Pentan gewonnen, wobei auch 4 isoliert wird (R_F -Wert von 2 = 6.8, von 4 = 5.2). Dabei fiel 4 in reiner Form mit dem Schmp. 56° an und war mit einem nach Green, Pratt und Wilkinson⁷⁾ hergestellten Präparat identisch.

Auch im Gaschromatographen zeigte das aus dem Hochdruckversuch gewonnene Produkt 2 die gleiche Retentionszeit wie das nach Emerson, Watts und Pettit⁴⁾ hergestellte Cyclobutadieneisen-tricarbonyl 2a. Mischt man die Reaktionslösung aus dem Hochdruckversuch mit 2a, so treten keine neuen Signale auf, sondern nur das Signal von 2 erhöht sich entsprechend.

Das Chinhydron entsteht bei unseren Versuchen als Hauptprodukt in freier Form und wurde nach einer Säulenchromatographie (Kieselgel/Essigester) durch sein IR- und NMR-Spektrum identifiziert.

Setzt man bei dem Hochdruckversuch statt $\text{Fe}(\text{CO})_5$ das in THF schwer lösliche $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ein, so erhält man neben bisher nicht untersuchten Verbindungen ebenfalls den Komplex 2. Auch hier ergibt der Versuch bei 35 Atm. kein 2.

Aufgrund der Woodward-Hoffmann Regeln sollte eine direkte electrocyclische Dimerisierung des Acetylens nicht möglich sein, und man muß annehmen⁸⁾, daß derartige Reaktionen über Eisen-Acetylen-Komplexe ablaufen. Wir konnten ausschließen, daß 4 ein Zwischenprodukt der Synthese von 2 unter unseren Bedingungen ist. Der Komplex 4 wurde nach der Behandlung bei 10.000 Atm. in THF mit oder ohne zugesetztes $\text{Fe}(\text{CO})_5$ unverändert wiedergewonnen.



Bisher wurden Cyclobutadienmetall-Komplexe nur aus Acetylderivaten gewonnen, die aromatische Reste tragen⁹⁾ oder sich durch besondere Ringspannung auszeichnen^{10) 11) 12)}. Die vorliegende Untersuchung, deren vorläufiges Ergebnis wir hier vorstellen, zeigt, daß unter hohem Druck derartige Cyclisierungen bei relativ niedriger Temperatur möglich sind.

Dr. Dietlinde Krauß danken wir für die genauen Massenbestimmungen. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat den Hochdruckautoklaven und das Massenspektrometer CH 7 dankenswerterweise zur Verfügung gestellt.

Literatur

- (1). R.Bühler, J.Petermann und H.Plieninger, *Tetrahedron*
- (2). E.Weiss, W.Hübel und R.Merényi, *Chem.Ber.*, 95, 1155 (1962)
- (3). W.Reppe und H.Vetter, *Liebigs Ann.Chem.*, 582, 133 (1953)

- (4). G.F.Emerson, L.Watts und R.Pettit, J.Am.Chem.Soc., 87, 131 (1965)
- (5). D.F.Hunt, J.W.Russell und R.L.Torian, J.Organometal.Chem., 43, 175 (1972)
- (6). R.B.King und A.Efraty, Org.Mass.Spectrometry, 2, 672 (1969)
- (7). M.L.Green, L.Pratt und G.Wilkinson, J.Chem.Soc.(London), 989 (1960)
- (8). F.D.Mango und J.H.Schachtschneider, J.Am.Chem.Soc., 91, 1030 (1969)
- (9). P.M.Maitlis in Organic Chemistry, Nonbenzenoid Aromatics II edited by J.P.Snyder, Academic Press, New York, London (1971)
- (10). A.Krebs und H.Kimling, Angew.Chem., 84, 952 (1972)
- (11). R.B.King und Haiduc, J.Am.Chem.Soc., 94, 4044 (1972)
- (12). H.A.Staab, E.Weinger und W.Thorwart, Chem.Ber., 105, 2290 (1972) und W.Thorwart, Dissertation, Heidelberg (1972)