

1-ÄTHYL-2,3-DIMETHYL-CYCLOBUTADIEN-EISENTRICARBONYL

H. A. BRUNE und H. P. WOLFF

Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe

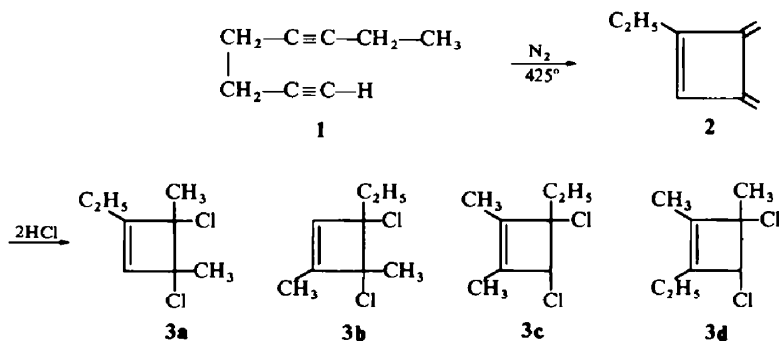
(Received in Germany 9 February; accepted for publication 16 February 1968)

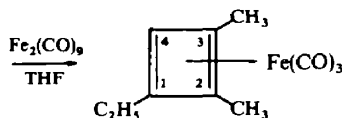
Zusammenfassung—Octadiin-(1,5) isomerisiert bei 425° zu 1-Äthyl-3,4-bismethylen-cyclobuten-(1). Das hieraus durch Addition von Chlorwasserstoff gebildete Isomerengemisch von 3,4-Dichlor-äthyl-dimethyl-cyclobutenen-(1) bildet in glatter Reaktion mit Dieisenenneacarbonyl 1-Äthyl-2,3-dimethyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl.

Abstract—Octadiene isomerizes at 425° to 1-ethyl-3,4-bismethylene-cyclobut-1-ene. Addition of hydrogen chloride forms a mixture of isomeric 3,4-dichloro-ethyl-dimethyl-cyclobut-1-enes. Reaction with diironenneacarbonyl yields 1-ethyl-2,3-dimethyl-cyclobutadiene-irontricarbonyl.

Bei der Fortsetzung kernresonanz-spektroskopischer Untersuchungen über Struktur und Bindungsverhältnisse des komplex gebundenen Cyclobutadiens¹ benötigten wir einige Cyclobutadien-Metall-Komplexe ohne jegliches Symmetrieelement. Über die Synthese des 1-Äthyl-2,3-dimethyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl sei hier berichtet.

Die thermische Isomerisierung von Octadiin-(1,5) **1** bei 425° im Stickstoffstrom liefert 1-Äthyl-3,4-bismethylen-cyclobuten-(1) **2**. Dieses lagert in absol. Äther bei -78° zwei Mole Chlorwasserstoff unter Bildung von vier isomeren 3,4-Dichlor-äthyl-dimethyl-cyclobutenen-(1) **3a**, **3b**, **3c** und **3d** an. Aus dem Isomerengemisch **3a-d** entsteht mit Dieisenenneacarbonyl in Tetrahydrofuran 1-Äthyl-2,3-dimethyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl **4** in 26% Ausbeute als kirschartes Öl.



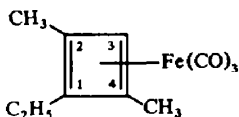


4

4 ist bei Ausschluss von Sauerstoff beständig. Im Vergleich zum unsubstituierten Cyclobutadien-eisentricarbonyl² ist die Beständigkeit gegenüber Oxidation durch Luftsauerstoff durch die Alkylgruppen merklich herabgesetzt. Man erkennt dies im Protonenresonanz-Spektrum von 4 an der schnell auftretenden Linienverbreiterung infolge Bildung paramagnetischer Oxidationsprodukte (vgl.³).

Die Valenzschwingungsfrequenzen der Carbonylgruppen entsprechen mit 1960 und 2045 cm^{-1} denjenigen im analog substituierten Trimethyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl³ (1960 und 2040 cm^{-1}) und sind deutlich niedriger als im unsubstituierten Cyclobutadien-eisentricarbonyl (1985 und 2055 cm^{-1}). Die sich hierin ausdrückende Verringerung der Bindungsordnung in den $\text{C}\equiv\text{O}$ -Bindungen von 4 spricht für eine Erhöhung der Rückgabebindungsanteile vom Eisen zu den Carbonylgruppen. Offenbar werden also die Rückgabebindungen des Eisens in die unbesetzten Elektronenzustände des Cyclobutadien-Systems mit steigender Alkylierung zurückgedrängt und damit die Komplexstabilität verringert.

Der dargestellte Komplex 4 trägt die beiden Ring-Methylgruppen in 2,3-(bzw. 3,4-) Stellung zum Äthylrest. Dies ergibt sich aus folgenden Überlegungen: Für das unsubstituierte Cyclobutadien-eisentricarbonyl wurde früher eine—im Zeitmittel—quadratische Struktur des Vierrings mit einheitlicher Bindungsordnung der Ringbindungen nachgewiesen.^{1,8} Stünden nun in der hier synthetisierten Verbindung die beiden Methylgruppen in 2,4-Stellung zur Äthylgruppe (Struktur 4a), so wären sie



4a

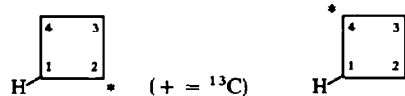
in Bezug auf eine durch C-1 und C-3 gehende und senkrecht auf dem Vierring stehende Ebene symmetrisch zueinander und sollten daher—im Gegensatz zum Experiment, das zwei Methylgruppensignale zeigt—eine einheitliche Kernresonanzfrequenz besitzen.

Ein weiterer unabhängiger Beweis für die 2,3-(bzw. 3,4-)Stellung der Methylgruppen gründet sich auf die Multiplizität des Protonenresonanz-Signals der Methylengruppe des Äthylrestes: Träfe Struktur 4a zu, so läge das Kohlenstoff-Atom dieser Methylengruppe in der eben definierten Symmetrieebene. In diesem Falle wären—unter der sicher erfüllten Voraussetzung freier Drehbarkeit der Äthylgruppe*—die beiden Protonen der Methylengruppe im Zeitmittel magnetisch identisch. Ihre tatsächlich beobachtete Nichtäquivalenz (vgl. Versuchsteil) zeigt mithin an, dass eine solche Symmetrieebene nicht vorhanden sein kann: die aus dem Spektrum

* Die chemischen Verschiebungen dieser Protonen erweisen sich u. a. als temperatur-unabhängig.

abgeleitete Asymmetrie ist am Vierring nur bei 2,3-(bzw. 3,4-)Stellung der Methylgruppen möglich.

Schliesslich wird diese Molekülstruktur noch durch eine dritte unabhängige Beobachtung belegt: Im Cyclobutadien-eisentricarbonyl misst man u. a. eine $^{13}\text{C}-\text{C}-\text{H}$ -Kopplung zwischen einem Kohlenstoff-Atom (^{13}C) und dem Proton an einem benachbarten Kohlenstoff-Atom, also z. B. zwischen dem Proton am C(1) und $^{13}\text{C}-2$ bzw. $^{13}\text{C}-4$ u.s.f.



Dabei gilt $J[^{13}\text{C}-2-\text{H}(1)] = J[^{13}\text{C}-4-\text{H}-1] = 4.2$ Hz. Hieraus kann man—unter Einbeziehung weiterer Messergebnisse (vgl.¹⁾—auf eine einheitliche Bindungsordnung in den Ringbindungen C-1-C-2 und C-1-C-4 (und damit—da ^{13}C in allen vier Ringpositionen auftritt—in allen vier Bindungen des Ringes) schliessen. Läge nun für die hier dargestellte Verbindung Struktur **4a** vor, so sollten die Bindungsordnungen in C-3-C-2 und C-3-C-4 gleich und damit auch $J[^{13}\text{C}-2-\text{H}-3] = J[^{13}\text{C}-4-\text{H}-3]$ sein. Tatsächlich werden jedoch zwei solche $^{13}\text{C}-\text{C}-\text{H}$ -Kopplungen (4.0 und 4.8 Hz) beobachtet. Damit kann die für Struktur **4a** postulierte Symmetrieebene nicht vorhanden sein, vielmehr müssen die von dem das olefinische Proton tragenden Kohlenstoff-Atom ausgehenden Ringbindungen verschieden sein. Folglich liegt **4**—wie auch bereits der Syntheseweg nahelegt—als 1-Äthyl-2,3-dimethyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl (und dann als Racemat mit seinem spiegelbildisomeren, spektroskopisch ununterscheidbaren 1-Äthyl-3,4-dimethyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl) vor.

Über eine Analyse der Bindungsverhältnisse auf Grund der $^{13}\text{C}-\text{H}$ -Kopplungskonstanten wird in einem grösseren Zusammenhang berichtet.

EXPERIMENTELLER TEIL

Octadiin-(1,5) **1**. Eine Lösung von 20 g (0.247 Mol) Hexadiin-(1,5)⁴ in 35 ml absol. Äther wurde zu einer Suspension von Natriumamid (aus 6.5 g = 0.278 g-Atom Natrium) in 250 ml flüss. Ammoniak bei -78° zugetropft und 1 Std. kräftig gerührt. Dann wurden während einer weiteren Stunde eine Lösung von 47.3 g (0.303 Mol) Äthyljodid in 50 ml absol. Äther zugegeben. Nach Entfernung der Lösungsmittel und Fraktionierung des Rückstandes wurden 9.9 g (0.093 Mol = 38%) *Octadiin*-(1,5) vom Sdp. $69.5-70.0^\circ/60$ mm erhalten. (Gef: C, 90.61; H, 9.22; C_8H_{10} . Ber: C, 90.50; H, 9.49%; IR: $\nu(\text{C}=\text{H})$ 3.300 cm^{-1} ; $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2.130 cm^{-1} ; NMR: (10%ige Lösg. in CCl_4 ; 100 MHz) $\delta = 2.29$ (m) und 2.31 (m) (CH_2 -Gruppen), $\delta = 1.85$ (s) ($\text{C}=\text{H}$) $\delta = 2.12$ (qu), $\delta = 1.09$ (tr), $J = 7.2$ Hz (C_2H_5 -Gruppe)

1-Äthyl-3,4-bismethylen-cyclobuten-(1) **2**. 9.1 g (0.086 Mol) **1** wurden im Stickstoffstrom (10 l/h) bei 425° innerhalb 1.5 Stdn. nach Huntsman und Wristers⁵ zu **2** isomerisiert. Das Produkt ist lt. NMR-Spektrum für die Weiterverarbeitung ausreichend rein; bei Destillation u. ä. polymerisiert die Verbindung. Die Identifizierung erfolgte durch das NMR-Spektrum und IR-Spektrum und Vergleich mit dem Ergebnis der thermischen Isomerisierung des *Heptadiin*-(1,5) zu 1-Methyl-3,4-bismethylen-cyclobuten-(1),⁶ (Gef: C, 90.03; H, 9.49; C_8H_{10} Ber: C, 90.50; H, 9.49%); IR (CCl_4): $\nu(\text{C}=\text{H})$ 3100 cm^{-1} ; $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1690 ;

$\nu(\text{C}=\text{CH}_2)$ 1645 ; $\nu(\text{C}=\text{C})$ 850 ; NMR (CCl_4 ; 60 MHz): $\delta = 6.60$ (tr) 1 H; $J = 1$ Hz; olefin. H 4.59 (s)

1 H Methylenprotonen der olefin, [4.49 (s) 2 H, CH_2 -Gruppen] 4.38 (s) 1 H. Die Kopplungs-, konstante zwischen jeweils zwei Methylenprotonen ist Null (vgl.⁶) 2.28 (qu) 2 H, 1.10 (tr) 3 H, ($J = 7.4$ Hz; C_2H_5 -Gruppe). Jedes Einzelsignal des Quartetts der CH_2 -Gruppe des Äthylrestes ist zusätzlich durch Kopplung mit dem olefinischen Proton mit 1 Hz zum Dublett aufgespalten.

3,4-Dichlor-äthyl-dimethyl-cyclobutene-(1) **3a-d**. In eine Lösung von 9.0 g (0.086 Mol) frisch isomerisiertem **2** in 100 ml absol. Äther wurde bei -78° in mässigem Strome solange Chlorwasserstoff eingeleitet, bis das Volumen der Lösung 180 ml betrug. Dann wurde 12 Std. bei -78° gerührt und anschliessend der überschüssige Chlorwasserstoff durch Entfernung des Kühlbades verdampft. Schliesslich wurde noch 1.5 Std. unter ständigem Einleiten von Chlorwasserstoff unter Rückfluss erhitzt. Abziehen des Äthers und Destillation des öligen Rückstandes ergab 12.2 g (0.68 Mol = 80%) 3,4-Dichlor-äthyl-dimethyl-cyclobutene-(1) mit einem Siedebereich von $69-72^{\circ}/10$ mm. (Gef.: C, 53.82; H, 6.79; Cl 38.76; $C_8H_{12}Cl_2$ Ber.: C, 53.65; H, 6.76; Cl, 39.59%). Die Substanz besteht nach Ausweis des Gaschromatogramms aus vier Verbindungen in etwa gleichem Mengenverhältnis. Ihre Retentionszeiten sind jedoch so ähnlich, dass eine präparative Abtrennung einzelner Komponenten nur unter grossen Verlusten möglich gewesen wäre. Angesichts der nachfolgenden Weiterverarbeitung wurde daher auf eine Trennung verzichtet.

Auf Grund analoger Untersuchungen am System des 3,4-Dichlor-trimethyl-cyclobuten-(1)⁶ und der anschliessenden Umsetzung zum Komplex **4** ordnen wir den vier Verbindungen die Strukturen **3a**, **3b**, **3c** und **3d** zu.

Die Addition des Chlorwasserstoffs erfolgt hierbei in Analogie zum System der 3,4-Dichlor-trimethyl-cyclobutene-(1)⁶ wahrscheinlich in *trans*-Stellung.

Eine Reindarstellung der einzelnen Isomeren und ihre vollständige Charakterisierung durch IR- und NMR- Spektren ist in Arbeit. Sie war jedoch für die das Ziel dieser Studie darstellende Synthese von **4** nicht erforderlich.

1-Äthyl-2,3-dimethyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl **4**. Zu einer Suspension von 58.0 g (0.16 Mol) Dieisenenneacarbonyl⁷ in 200 ml absol. Tetrahydrofuran wurde unter Stickstoff-Atmosphäre eine Lösung von 11.6 g (0.065 Mol) des Isomerengemisches **3a-d** in 50 ml Tetrahydrofuran gegeben und die Reaktanten zunächst 3 Std. bei 30° und dann 5 Std. bei 60° intensiv gerührt. Abziehen des Lösungsmittels und zweimalige fraktionierte Destillation des Rückstandes ergaben—neben nicht umgesetztem **3a-d** und polymerem Rückstand—4.3 g (0.017 Mol = 26%) **4** als kirschrotes Öl vom Sdp. $50-52^{\circ}/0.1$ mm, Schmp. $< -78^{\circ}$. (Gef.: C, 52.90; H, 5.01; Fe, 22.36; $C_{11}H_{12}O_3Fe$ Ber.: C, 53.26; H, 4.88; Fe, 22.52%); IR (CCl_4): $\nu(C\equiv O)$ 1.960 und 2.045 cm^{-1} ; NMR (CCl_4 ; 100 MHz): $\delta = 3.97$ (s), 1 H "olefin." Proton; die in **2** beobachtete Kopplung (1 Hz) zwischen dem olefinischen Proton und der CH_2 -Gruppe des Äthylrestes ist aufgehoben. 1.77 (s) 3 H, 1.75 (s) 3 H (Methylprotonen).

Die Protonen der Methylengruppe des Äthylrestes sind infolge des Fehlens von Symmetrieelementen magnetisch nicht identisch. Sie erscheinen daher als doppeltes Quartett bei 2.07 und 2.05 ppm (vicinale Kopplungskonstanten zur Methylgruppe 7.9 und 7.2 Hz*). Eine geminale Kopplung ist nicht erkennbar. Das Methylgruppensignal der Äthylgruppe tritt als doppeltes Dublett (Quasi-Triplett) bei 1.01 ppm mit den gleichen Kopplungskonstanten 7.9 und 7.2 Hz auf.

Danksagung—Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie danken wir für grosszügige Förderung dieser Arbeit.

LITERATUR

- ¹ H. A. Brune, H. P. Wolff und H. Hüther, *Chem. Ber.* **101** (1968) 1485.
- ² G. F. Emerson, L. Watts und R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 132 (1965).
- ³ H. A. Brune, W. Eberius und H. P. Wolff, *J. Organomet. Chem.* **6** (1968) im Druck.
- ⁴ R. A. Raphael und F. Sondheimer, *J. Chem. Soc.* 120 (1950).
- ⁵ W. D. Huntsman und H. J. Wristers, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3308 (1963).
- ⁶ R. Criegee, W. Eberius und H. A. Brune, *Chem. Ber.* **101**, 95 (1968).
- ⁷ R. B. King, *Organometallic Syntheses*, S. 93, Academic Press, New York (1965).
- ⁸ B. P. Dailey, C. S. Yannoni und G. P. Caesar, *Chem. Engng. News* **45**, 50 (1967).

* Die mögliche Ursache der unterschiedlichen Kopplungskonstanten wird noch untersucht.