

CIS,CIS-1,4-DICHLOR-2,3-DIMETHYL-BUTA-1,3-DIEN-EISENTRICARBONYL

H. A. BRUNE und W. SCHWAB

Abteilung für Organische Chemie der Universität Ulm/Donau*

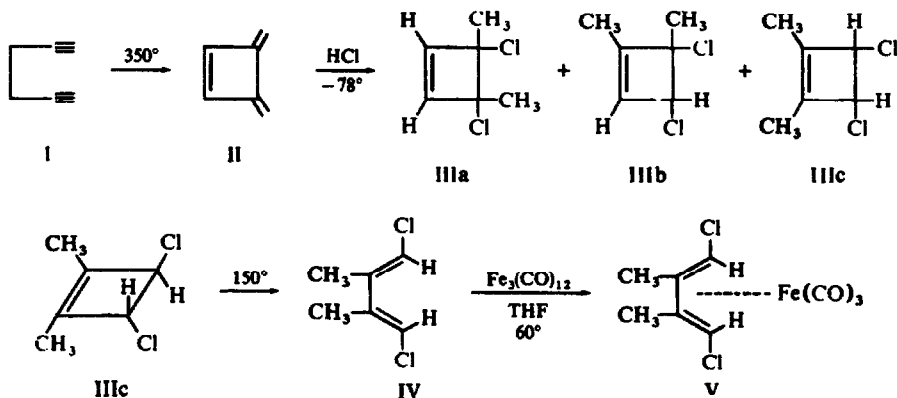
(Received in Germany 6 November 1969; Received in the UK for publication 20 November 1969)

Zusammenfassung—Synthese, chemische Charakterisierung und spektroskopische Daten des *cis,cis*-1,4-Dichlor-2,3-dimethylbuta-1,3-dien-eisentricarbonyl werden beschrieben.

Abstract—Synthesis, chemical characterization and spectroscopic data of *cis,cis*-1,4-dichloro-2,3-dimethylbuta-1,3-diene-irontricarbonyl are reported.

IM VERLAUFE VON Untersuchungen über den Charakter der koordinativen Bindung in Metallkomplexen cyclischer und offenkettiger konjugierter Diene studierten wir den Einflusselektronegativer Substituenten auf die Bindungsverhältnisse. Die Synthese des in dieser Studie untersuchten *cis,cis*-1,4-Dichlor-2,3-dimethylbuta-1,3-dien-eisentricarbonyl sei hier beschrieben.

Hexa-1,5-diin (I) lässt sich nach Huntsman¹ thermisch im Stickstoffstrom bei 350° in über 90% Ausbeute zum Dimethylen-cyclobuten (II) cyclisieren.

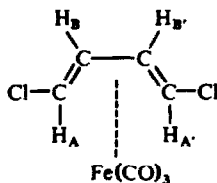


Verbindung II addiert bei -78° in absol. Diäthyläther zwei Moleküle Chlorwasserstoff unter Bildung eines Gemisches von drei hinsichtlich der Stellung der Methylgruppen strukturisomeren *trans*-3,4-Dichlor-dimethyl-cyclobut-1-enen (IIIa–IIIc).² Das Isomerengemisch lässt sich durch kurzes Erhitzen mit katalytischen Mengen wasserfreiem Zinkchlorid zum einheitlichen, thermodynamisch stabilsten Isomeren IIIc isomerisieren.² Die thermische Ringöffnung von IIIc ergibt 1,4-Dichlor-2,3-dimethylbuta-1,3-dien (IV)³; in ihm sollten nach Woodward–Hoffmann⁴ als Folge der thermisch erlaubten konrotatorischen Ringöffnung von IIIc Chlor-Atome und

* Gegenwärtige Anschrift: Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe.

Methylgruppen an beiden Doppelbindungen jeweils entweder einheitlich *cis,cis* oder *trans,trans* zueinander angeordnet sein. Die Protonenresonanz-Spektren bestätigten die stereochemische Einheitlichkeit des Ringöffnungsprodukts; doch war eine *sichere* Festlegung der Stereochemie von IV bislang nicht möglich,³ obgleich die *trans,trans*-Konfiguration als Folge starker sterischer Behinderung des Uebergangszustandes bei der Ringöffnung IIIc → IV als unwahrscheinlich angesehen werden musste. Mit dem Ergebnis dieser Studie kann die *cis,cis*-Konfiguration sicher bewiesen werden (s.u.).

Die Zuordnung der Signale zu den beiden Protonenarten ist auf Grund der relativen Intensitäten und der Beträge der ¹³C—H-Kopplungskonstanten eindeutig. Die für olefinische Protonen völlig ungewöhnliche chemische Verschiebung ($\delta = 1.98$ ppm!) erklärt sich aus dem Einfluss der—weitgehend durch die Eisentricarbonyl-Gruppe verursachten—magnetischen Anisotropie des Gesamtmoleküls. Der Einfluss ist um so ausgeprägter, je geringer der Abstand zwischen Protonenart und Zentralatom ist.⁶ Daher kann die chemische Verschiebung als charakteristisch für die Position einer Protonenart im Molekül angesehen werden. So wurden im Spektrum des *trans,trans*-1,4-Dichlor-buta-1,3-dien-eisentricarbonyl⁷ für die beiden olefinischen Protonenarten H_A (H_{A'}) bzw. H_B (H_{B'}) $\delta = 1.99$ bzw. 4.88 ppm beobachtet. Für diese



Verbindung ist die *trans*-Stellung der beiden Wasserstoff-Atome H_A und H_B (entsprechend H_{A'} und H_{B'}) und damit die *Endo*-Position von H_A und H_{A'} gesichert.⁷ Aus der Uebereinstimmung der chemischen Verschiebung $\delta = 1.99$ ppm mit dem in der hier beschriebenen Komplex-Verbindung V gefundenen Wert ($\delta = 1.98$ ppm) folgt—was ebenfalls auf Grund sterischer Ueberlegungen wahrscheinlich gemacht wird—, die *Exo*-Stellung der Chlor-Atome in V (d. h. ihre *cis*-Stellung zu den Methylgruppen). Setzt man voraus, dass während der Komplex-Bildung keine Isomerisierung an den Doppelbindungen stattfindet,* so folgt aus der Struktur von V für die bisher nicht sicher bewiesene und nur auf Grund von sterischen Betrachtungen des Uebergangszustandes bei der Ringöffnung (IIIc—IV) wahrscheinlich gemachte Struktur von IV nun eindeutig die *cis,cis*-Anordnung der Substituenten am Butadien IV.

IR-Spektrum (CCl₄ bzw. CS₂): (C=O) 2059; 1993; 1980 cm⁻¹ (=C—Cl) 727 cm⁻¹. UV-Spektrum (Cyclohexan): Endabsorption mit Schulter bei $\lambda = 2.900$ Å ($\epsilon_{2.900} = 2.110$). Im Massenspektrum von V beobachtet man den beiden Hauptisotopen des Eisens (54, 56) und des Chlors (35, 37) entsprechend intensive Molekülpeaks mit den Massenzahlen 288, 290, 292 und 294, von denen 290 (⁵⁶Fe, ³⁵Cl, ³⁵Cl bzw. ⁵⁴Fe, ³⁵Cl, ³⁷Cl) und 292 (⁵⁶Fe, ³⁵Cl, ³⁷Cl bzw. ⁵⁴Fe, ³⁷Cl, ³⁷Cl) die intensivsten sind.

* Diese Annahme ist angesichts der milden Reaktionsbedingungen bei der Komplexbildung, angesichts der Einheitlichkeit der erhaltenen Komplex-Verbindung und auf Grund der bisherigen Erfahrungen über die Komplexbindung bei Butadien-eisentricarbonylen sicher erfüllt.

Ausserdem misst man die drei Peaks der jeweils um eine, zwei oder drei Carbonylgruppen ärmeren Fragmente; alle besitzen höhere Intensitäten als die jeweiligen Molekülpeaks. Ueberraschenderweise kann das freie IV im Massenspektrum nicht beobachtet werden, dagegen mit hohen Intensitäten solche Bruckstücke, die aus dem Komplex, seinen CO-ärmeren Fragmenten oder aus dem freien IV durch Abspaltung von ein oder zwei Chlor-Atomen entstanden sind. (C_6H_6 bildet den intensivsten Peak des Gesamtspektrums).

EXPERIMENTELLES

Zu einer intensiv gerührten Suspension von 20.2 g (40 mMol) Triesendodekacarbonyl⁵ in 250 ml absol. Tetrahydrofuran wurde unter Reinststickstoff bei Zimmertemperatur innerhalb von 10 Min. eine Lösung von 12.1 g (80 mMol) IV in 50 ml absol. Tetrahydrofuran zugetropft. Anschliessend wurde das Reaktionsgemisch auf 60° erwärmt und 90 Minuten lang weiter gerührt. Der nach dem Abziehen des Lösungsmittels verbliebene Rückstand wurde in n-Pentan aufgenommen und aus den löslichen Anteilen nicht umgesetztes Triesendodekacarbonyl und andere, über Sekundärreaktionen entstandene Eisencarbonyle durch Chromatographie an neutralem Aluminiumoxid (WOELM, Aktivitätsstufe 1) abgetrennt. Durch anschliessende Destillation wurden neben 10.2 g (84%) nicht umgesetztem IV 3.0 g (13%) 1,4-Dichlor-2,3-dimethyl-buta-1,3-dien-eisentricarbonyl (V) als gelbe Flüssigkeit erhalten.* Der Komplex wurde schliesslich zweimal aus n-Pentan umkristallisiert (gelbe Nadeln von Schmp. 45°). ($C_9H_8Cl_2FeO_3$ (290.92) Ber: C, 37.16; H, 2.77; Cl, 24.37; Fe, 19.20. Gef: C, 37.27; H, 2.84; Cl, 24.24; Fe, 19.23%). Die Anwesenheit eines Eisenatoms im Molekül ergibt sich ausserdem eindeutig aus dem Massenspektrum von V an Hand der für das Eisen charakteristischen Isotopenverteilung am Molekülpeak und an den Peaks der noch Eisen enthaltenden Fragmente (s.o.). Molekulargewicht: (a) massenspektrometrisch (s.o.) für die Hauptisotope ⁵⁶Fe und ³⁵Cl: 290; (b) osmometrisch (Benzol): 278.

Das Protonenresonanz-Spektrum (100 MHz, δ -Werte gegen Tetramethylsilan, Locksignal C_6H_6) zeigt zwei—offenbar infolge nicht mehr auflösbarer Kopplung—verbreiterte Singulets bei 1.98 ppm für die olefinischen Protonen (Halbwertsbreite 2.5 Hz) und 2.02 ppm für die Methylprotonen (Halbwertsbreite 1.5 Hz). Am Signal der olefinischen Protonen wurden ¹³C—H-Satelliten mit der Kopplungskonstanten $J[^{13}C-H] = 191.5 \pm 0.3$ Hz und für die Methylgruppen-Signale $J[^{13}C-H] = 129.2 \pm 0.2$ Hz vermessen. Danksagung—Herrn Dr. A. Herlan, Abteilung für Gastechnik am Institut für Gastechnik, Feuerungstechnik und Wasserchemie der Universität Karlsruhe, danken wir für die Aufnahme des Massenspektrums, der Badischen Anilin- & Sodafabrik A.-G., Ludwigshafen/Rh., für das zur Verfügung gestellte Eisenpentacarbonyl und dem verband der Chemischen Industrie für grosszügige Förderung.

EXPERIMENTELLES

¹ W. D. Huntsman und M. J. Wristers, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3308 (1963); **88**, 5846 (1966).

² R. Criegee, W. Eberius und H. A. Brune, *Chem. Ber.* **101**, 94 (1968).

³ H. A. Brune und W. Schwab, *Tetrahedron* **25** 4375 (1969).

⁴ R. B. Woodward und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 395 (1965).

⁵ *Organometallic Syntheses* (Edited by R. B. King, J. J. Eisch und R. B. King) Vol. 1; S. 95. Academic Press, New York (1965).

⁶ H. G. Preston und J. C. Davis Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 1585 (1966).

⁷ H. A. Brune, W. Schwab und H. Hüther, *Z. Naturf.* **24b** im Druck.

* Eine Verlängerung der Reaktionsdauer erhöht—offenbar infolge Polymerisation des komplex gebundenen Butadiens und anderer Zersetzungsreaktionen—die Ausbeute an V nicht weiter, verringert jedoch den Anteil des zurückgewinnbaren IV. Daher erscheinen diese Reaktionsbedingungen angesichts einer möglichst vollständigen Verwertung von IV, das erneut eingesetzt werden kann, als optimal.