

# PROTONENRESONANZ-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AM PHENYL-CYCLOBUTADIEN-EISENTRICARBONYL

## EIN BEITRAG ZUR KENNTNIS DER BINDUNGSVERHÄLTNISSE IM KOMPLEX-GEBUNDENEN CYCLOBUTADIEN

H. A. BRUNE und H. HANEBECK

Abteilung für Organische Chemie der Universität Ulm/Donau\*

und

H. HÜTHER

Institut für Strahlenchemie am Kernforschungszentrum Karlsruhe

(Received in Germany 3 March 1970; Received in the UK for publication 23 March 1970)

**Zusammenfassung**—Synthese und vollständiges Protonenresonanz-Spektrum (einschliesslich aller beobachtbaren  $^{13}\text{C}$ -H-Kopplungskonstanten) des Phenyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl werden beschrieben. Die Signale und Kopplungen werden zugeordnet und im Hinblick auf Molekülstruktur und Bindungsverhältnisse diskutiert. Auf Grund der Messergebnisse kann für den Vierring das Bindungssystem eines cyclisch-konjugierten Diens mit alternierenden Doppel- und Einfachbindungen ausgeschlossen werden.

**Abstract**—Synthesis and complete proton resonance spectrum (including all observable  $^{13}\text{C}$ -H-coupling constants) of phenyl-cyclobutadiene-irontricarbonyl are reported. The couplings are assigned and discussed with respect to molecular structure and bonding properties.

The results exclude the structure of a cyclic diene with alternating double and single bonds.

IM VERLAUFE von Untersuchungen über das Cyclobutadien-Problem konnten in einer Reihe von Cyclobutadien-eisentricarbonyl-Komplexen durch Analyse der beobachtbaren Proton-Proton-bzw. Kohlenstoff-13-Proton-Kernspin-Kopplungen einige detaillierte Aussagen über Struktur und Bindungseigenschaften des komplex gebundenen Cyclobutadiens gewonnen werden.<sup>1,2</sup>

Diese Messungen erbrachten u. a. drei wesentliche Ergebnisse:

1. Das  $\text{C}_4$ -Gerüst besitzt im Cyclobutadien-eisentricarbonyl zeitlich stationäre quadratische Struktur mit einheitlicher Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungsordnung. Die Struktur eines cyclisch-konjugierten Diens mit alternierenden Doppel- und Einfachbindungen kann eindeutig ausgeschlossen werden.

2. Diagonal im Ring gegenüber stehende Protonen koppeln mit einer überraschend grossen Kopplungskonstanten von  $J_{\text{diag}} = 8.9$  Hz miteinander. Diese starke Diagonalkopplung enthält offenbar einen Beitrag zur Kernspin-Kopplung, dessen Mechanismus quer durch den Ring zu wirken scheint.

3. Die Kernspin-Kopplungskonstante zwischen den unmittelbar benachbarten Protonen des Cyclobutadien-Systems (vicinale Kopplung) ist überraschenderweise Null.

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

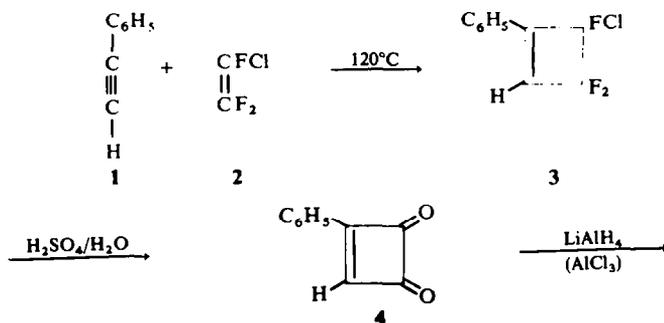
Diese Ergebnisse konnten inzwischen durch Untersuchung des Acetyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl vollständig bestätigt werden.<sup>3</sup> An dieser Verbindung beobachteten wir zusätzlich, dass—trotz der Anwesenheit des sonst intensiv auf  $\pi$ -Bindungssysteme wirkenden Substituenten—immer noch alle vier Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen des Vierrings gleiche Elektronenverteilungen (gemessen durch die Kopplungskonstanten) besitzen. Der Substituent scheint damit überraschend wenig auf das Bindungssystem des komplex-gebundenen Cyclobutadiens einzuwirken. Dieses Ergebnis wurde auch aus der Analyse des Spektrums des 1,2-Diphenyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl abgeleitet.<sup>4</sup>

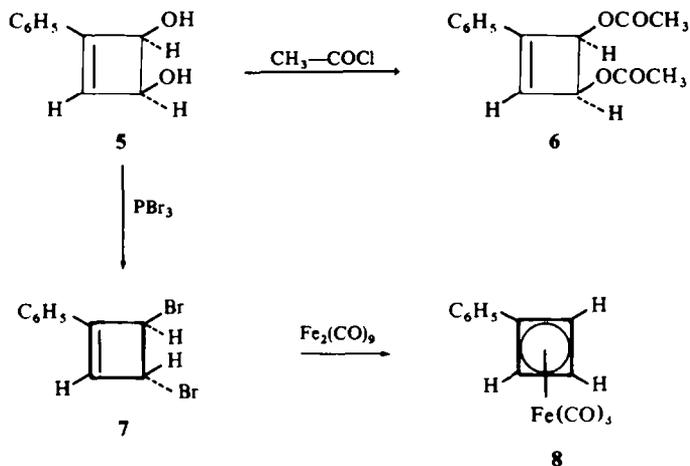
4. Die Analyse des Spektrums des Acetyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl führte schliesslich zu dem Ergebnis, dass der gesamte Satz der beobachtbaren Proton-Proton- und Kohlenstoff-13-Proton-Kopplungskonstanten Aussagen über die Richtung und das Ausmass der Abweichung der Molekülstruktur von der beim unsubstituierten Cyclobutadien-eisentricarbonyl nachgewiesenen quadratischen Struktur zulies.

Zur Erweiterung unserer Kenntnisse über Struktur und Bindungsverhältnisse des komplex-gebundenen Cyclobutadiens und zur kritischen Prüfung der oben skizzierten bisherigen Ergebnisse untersuchten wir nun auch das Phenyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl. Über die Synthese dieser Verbindung, ihr vollständiges Protonenresonanz-Spektrum und die Analyse dieses Spektrums im Hinblick auf die Bindungsverhältnisse soll hier berichtet werden.

#### Synthese des Phenyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl

Phenylacetylen (1) und Trifluorchloräthylen (2) wurden thermisch im Autoklaven bei 120° zum 3,3,4-Trifluor-4-chlor-1-phenyl-cyclobut-1-en (3) vereinigt.<sup>5</sup> 3 wurde mit Schwefelsäure hydrolysiert<sup>5</sup> und das entstandene 1-Phenyl-cyclobut-1-en-3,4-dion (4) mit Lithiumaluminiumhydrid in Gegenwart von Aluminiumchlorid zum *cis*-3-4-Dihydroxy-1-phenyl-cyclobut-1-en (5) reduziert. Die *cis*-Stellung der beiden Hydroxy-Gruppen in 5 folgt aus der vicinalen Kopplungskonstanten, die besonders gut im Diacetat (6) beobachtet werden kann. Aus 5 entsteht mit Phosphortribromid in Chloroform *trans*-3,4-Dibrom-1-phenyl-cyclobut-1-en (7). Dieses bildet schliesslich mit Dieisenenneacarbonyl in *n*-Pentan bei 35° Phenyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl (8) (Ausbeute 30%, bezogen auf 7). Nach zweimaliger Umkristallisation aus *n*-Pentan erhält man hellgelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 68.0–68.5°.





*Messergebnisse*

Das Protonenresonanz-Spektrum des Phenyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl (gelöst in Tetrachlorkohlenstoff) zeigt zwei scharfe Singulets bei  $\delta = 4.169$  [H(3)] und  $4.467$  ppm [H(2) + H(4)] im Intensitätsverhältnis 1:2 für die unmittelbar an den Vierring gebundenen Protonen und ein komplexes Multiplett der relativen Intensität 5 zwischen  $\delta = 7.02$  und  $7.32$  ppm für die Phenylprotonen. Die Halbwertsbreiten der Signale für die unmittelbar an den Vierring gebundenen Protonen betragen  $0.5$  Hz. Das den Protonen H(2) und H(4) gemeinsame Signal zeigt—ebenso wie dasjenige für

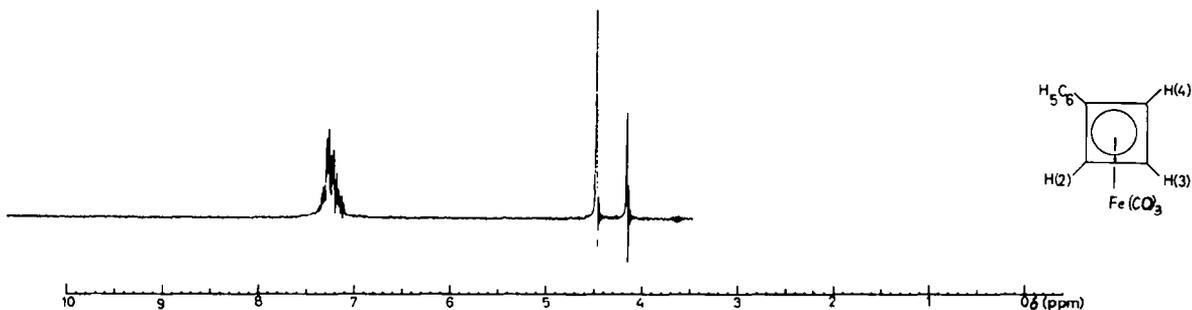


ABB. 1. Protonenresonanz-Spektrum des Phenyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl.

H(3)—beim Übergang zu Benzol (als Lösungsmittel mit ausgeprägter molekularer Anisotropie) weder Aufspaltungen oder Schultern noch eine erkennbare Vergrößerung der Halbwertsbreite. Aus diesem Ergebnis wird offenbar, dass in dem Signal bei  $4.467$  ppm die Peaks der beiden Protonen H(2) und H(4) nicht lediglich zufällig zusammenfallen; aus dem Experiment muss vielmehr die magnetische Äquivalenz von H(2) und H(4) gefolgert werden. Zwei weitere unabhängige Beweise für ihre Äquivalenz ergeben sich aus den auf S. 3107 diskutierten verschiedenen Typen von  $^{13}\text{C}$ -H-Kopp-

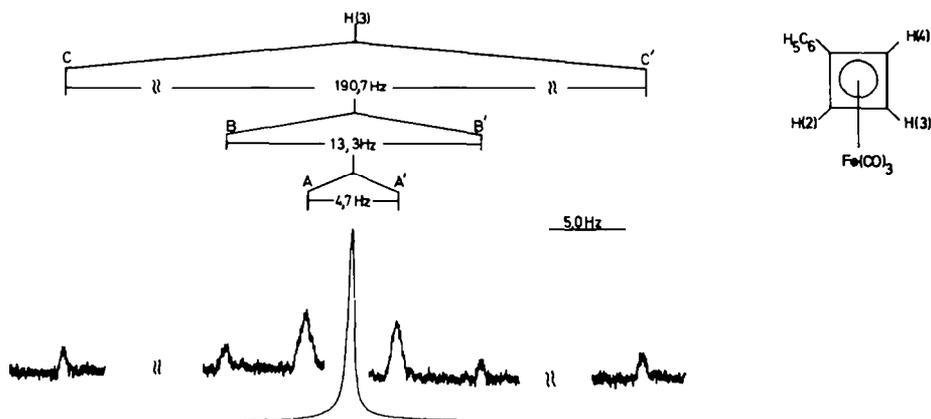


ABB. 2.  $^{13}\text{C}$ -H-Satelliten am Signal des Protons H(3).

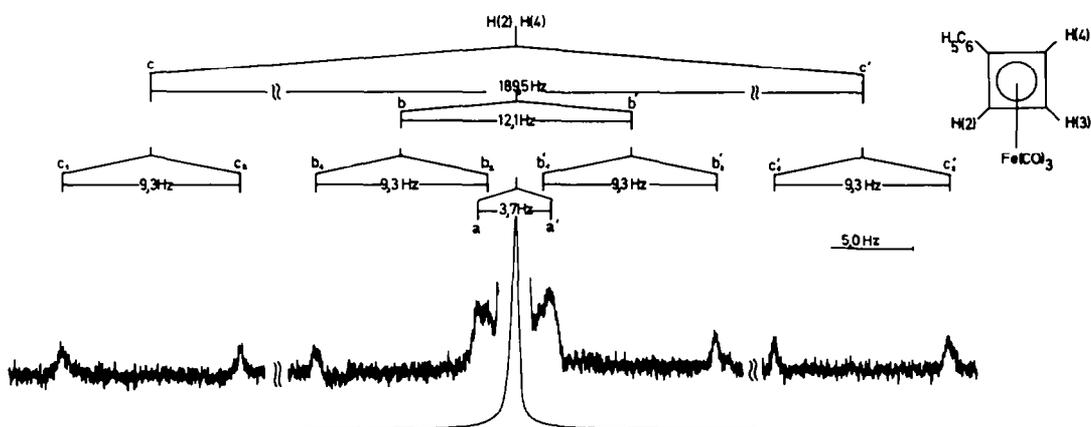


ABB. 3.  $^{13}\text{C}$ -H-Satelliten am Signal der Protonen H(2) + H(4).

lungskonstanten.

Am Signal des Protons H(3) (Abb. 2) werden drei  $^{13}\text{C}$ -H-Satelliten mit folgenden Kopplungskonstanten vermessen:\*

$$\begin{aligned} \text{C, C'}: & 190.7 \text{ Hz}; J[^{13}\text{C}(3), \text{H}(3)]; \\ \text{B, B'}: & 13.3 \text{ Hz}; J[^{13}\text{C}(1), \text{H}(3)]; \text{ und} \\ \text{A, A'}: & 4.7 \text{ Hz}; J[^{13}\text{C}(2), \text{H}(3)] = J[^{13}\text{C}(4), \text{H}(3)]. \end{aligned}$$

Das Intensitätsverhältnis beträgt—Intensitätsmessungen sind bei den für die Erfassung der  $^{13}\text{C}$ -H-Signale erforderlichen hohen Verstärkungen nur noch angenähert möglich— $\text{C}:\text{B}:\text{A} = \text{C'}:\text{B'}:\text{A}' = 1:1:2$ . Alle Signale sind Singulett mit Halbwertsbreiten—die sich wegen der notwendigen Verstärkungen nicht mit gleicher Genauigkeit wie an den intensiven  $^{12}\text{C}$ -H-Hauptsignalen erfassen lassen—um 0.8 Hz.

\* Die hier bereits vorweggenommene Systematisierung der Satelliten und die Zuordnung der Kopplungen ergibt sich eindeutig erst aus der Diskussion der Messergebnisse auf S. 3103ff.

Aus den Messungen ergibt sich damit für die vicinalen Kopplungskonstanten:  $J[\text{H}(2), \text{H}(3)] = J[\text{H}(4), \text{H}(3)] = 0$ .

Am gemeinsamen Signal der Protonen H(2) und H(4) werden folgende  $^{13}\text{C}$ -H-Satelliten beobachtet (Abb. 3):

- c, c': 189.5 Hz:  $J[^{13}\text{C}(2), \text{H}(2)] = J[^{13}\text{C}(4), \text{H}(4)]$ , aufgespalten zum doppelten Dublett  $c_1, c_2$  und  $c'_1, c'_2$  mit  $J[\text{H}(2), \text{H}(4)] = 9.3$  Hz;  
 b, b': 12.1 Hz:  $J[^{13}\text{C}(2), \text{H}(4)] = J[^{13}\text{C}(4), \text{H}(2)]$ , aufgespalten zum doppelten Dublett  $b_1, b_2$  und  $b'_1, b'_2$  mit  $J[\text{H}(2), \text{H}(4)] = 9.3$  Hz;  
 a, a': 3.7 Hz:  $J[^{13}\text{C}(1), \text{H}(2)] = J[^{13}\text{C}(3), \text{H}(2)] = J[^{13}\text{C}(1), \text{H}(4)] = J[^{13}\text{C}(3), \text{H}(4)]$ .

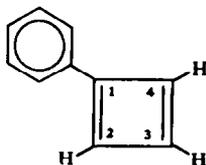
Eine Temperaturabhängigkeit des Protonenresonanz-Spektrums konnte nicht nachgewiesen werden.

#### DISKUSSION DER ERGEBNISSE

##### 1. Chemische Verschiebungen

Die experimentell bewiesene magnetische Äquivalenz der Protonen H(2) und H(4) (s.o.) ermöglicht eine erste Aussage über die Struktur des Vierrings in der untersuchten Verbindung: Für das Cyclobutadien-System wird von der Theorie das Bindungssystem eines cyclisch-konjugierten Diens mit alternierenden Doppel- und Einfachbindungen (Singulett-Grundzustand) oder ein quadratisches Bindungssystem mit einheitlicher C—C-Bindungsordnung (Triplet-Grundzustand) als möglich diskutiert (vgl. dazu z. B. die Übersicht über theoretische Arbeiten am Cyclobutadien-System von Simmons und Anastassiou).<sup>6</sup> Schliesslich muss noch mit der Möglichkeit gerechnet werden, dass zwar momentan tatsächlich eine Rechteckstruktur mit alternierenden Doppel- und Einfachbindungen vorliegt, in der aber die Bindungen höherer Ordnung einfach durch Wechsel der Überlappungsbeziehungen im  $\pi$ -Bindungssystem die Bindungsfunktionen mit denjenigen niederer Ordnung mit hoher, temperaturabhängiger Geschwindigkeit vertauschen (Valenzisomerisierung). In diesem Falle würde—trotz momentaner Rechteckstruktur—im Zeitmittel eine quadratische Struktur mit überdurchschnittlich grossen Schwingungsamplituden der Kohlenstoff-Atome vorgetäuscht.

Legen wir zur Analyse des Protonenresonanz-Spektrums des Phenyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl zunächst einmal versuchsweise das zeitlich stationäre rechteckige Modell mit alternierenden Bindungsordnungen zu Grunde und diskutieren diejenigen Einflüsse, die auf die chemischen Verschiebungen der verschiedenen Protonen zu erwarten sind:

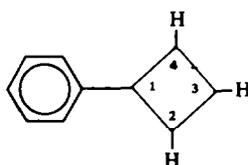


Die chemischen Verschiebungen der Protonen H(2), H(3) bzw. H(4) werden zunächst durch die Elektronenverteilungen in der unmittelbaren Umgebung dieser Kerne bestimmt. Dabei sind diese Parameter in dem vorgelegten Modell durch die Anwesenheit des Substituenten für alle drei Protonen sicher verschieden zu erwarten. Über das Ausmass ihrer Unterschiedlichkeit ist keine Voraussage möglich. Nun werden jedoch die Resonanz-Frequenzen der Protonen zusätzlich durch die aus der

magnetischen Anisotropie des Gesamtmoleküls resultierenden Zusatzfelder beeinflusst. Diese Einflüsse können erfahrungsgemäss angenähert additiv aus Einzelbeiträgen der vorhandenen Bindungssysteme zusammengesetzt werden. Diese zusätzlichen Einzelbeiträge der vorhandenen Bindungen auf die chemischen Verschiebungen der Protonen H(2) und H(4) sollen nun kurz unter der Voraussetzung des rechteckigen Molekülmodells diskutiert werden. Zunächst stehen die beiden an C(2) bzw. C(4) gebundenen Protonen H(2) bzw. H(4)—nach dem Einbringen des Moleküls in ein äusseres Magnetfeld—beide unter der Wirkung des anisotropen magnetischen Sekundärfeldes einer unmittelbar benachbarten—d.h. von C(2) bzw. C(4) ausgehenden—Doppelbindung und gleichzeitig unter der Wirkung einer vom jeweils gleichen Kohlenstoff-Atom ausgehenden Einfachbindung. Dabei besitzt die Doppelbindung C(1)=C(2) als Folge des Substituenten an C(1) eine etwas andersartige elektronische Struktur als C(3)=C(4). Folglich ist auch der Einfluss der magnetischen Anisotropie von C(1)=C(2) auf die Resonanz-Frequenz von H(2) in der Auswirkung verschieden von derjenigen der Bindung C(3)=C(4) auf H(4). In entsprechender Weise wirkt die Einfachbindung C(2)—C(3) anders auf H(2) als C(1)—C(4) auf H(4). Zusätzlich sind noch die Einflüsse der weiter entfernten Bindungen auf die Resonanz-Frequenzen der diskutierten Protonen zu berücksichtigen. So ist aus den oben beschriebenen Gründen der Einfluss der Anisotropie der Doppelbindung C(3)=C(4) auf H(2) anders als derjenige von C(1)=C(2) auf H(4); entsprechendes gilt wieder für die Wirkung der Einfachbindungen C(1)—C(4) auf H(2) und C(2)—C(3) auf H(4). Beide ins Auge gefassten Protonen stehen schliesslich noch unter dem Einfluss des ausgeprägt anisotropen magnetischen Sekundärfeldes des Phenylringes und—weniger wirksam—der C—H-Bindung an C(3). Doch ist an dem diskutierten Modell—unabhängig davon, ob der Phenylring quasi-frei gegen den Vierring rotiert, oder ob er vorzugsweise koplanar zum Vierring orientiert ist—der Abstand zwischen H(2) und dem Mittelpunkt des Phenylrings sicher kürzer als die entsprechende Entfernung zu H(4). Analoges gilt für die unterschiedlichen Einflüsse der Bindung C(3)—H(3) auf die beiden Protonen. Bei Annahme einer Vierring-Struktur mit alternierenden Doppel- und Einfachbindungen sind daher zu den an sich schon verschiedenen, durch die unterschiedlichen Elektronendichten verursachten eigentlichen chemischen Verschiebungen der Protonen H(2) bzw. H(4) insgesamt weitere sechs aus dem Vierring-System entstammende Zusatzbeiträge der magnetischen Anisotropie zu erwarten, deren jeder sowohl dem Betrage als auch der Richtung nach für H(2) anders als für H(4) vorausgesagt werden kann. Diese Zusatzbeiträge zur effektiven Feldstärke an den Orten der zu vermessenden Kerne addieren sich vektoriell. Dabei kann es als nahezu sicher ausgeschlossen werden, dass diese vektorielle Addition der unter sich dem Betrage und der Richtung nach verschiedenen magnetischen Zusatzfelder an den Kernorten und die Berücksichtigung der durch den Substituenten an C(1) verursachten unterschiedlichen Elektronendichten an H(2) bzw. H(4) einen solchen Gesamteinfluss erzeugen, dass die Resonanz-Frequenzen von H(2) und H(4)—im Rahmen der Fehlerbreite von 0.2 Hz—zufällig genau übereinstimmen. Und wenn dieser unwahrscheinliche Zufall dennoch vorliegen sollte, dann würde die Übereinstimmung bei Verwendung von Benzol oder o-Dichlorbenzol als Lösungsmittel, in denen die Molekülbereiche um H(2) bzw. H(4) infolge ihres unterschiedlichen Abstandes vom Substituenten verschiedenartig durch die sehr spezifisch wirkenden Lösungsmittel solvatisiert sind und damit die Resonanz-Frequenzen von H(2) bzw.

H(4) *zusätzlich* unterschiedlich beeinflusst werden, endgültig aufgehoben. Doch auch unter diesen experimentellen Bedingungen wird unverändert ein einziges scharfes Singulett gleicher Halbwertsbreite gemeinsam für H(2) + H(4) beobachtet.

Aus diesen Überlegungen wird offenbar, dass angesichts des tatsächlich beobachteten Protonenresonanz-Spektrums das angenommene Molekülmodell des Cyclobutadiens mit alternierenden Bindungsordnungen nicht richtig sein kann. In Übereinstimmung mit dem Spektrum ist nach diesen Überlegungen nur ein Modell, in dem die Kohlenstoff-Atome C(2) und C(4) symmetrisch in Bezug auf eine durch C(1) und C(3) hindurchgehende und senkrecht auf dem Vierring stehende Symmetrieebene sind. Durch diese Symmetrieebene werden auch jeweils die Ringbindungen C(1)—C(2) und C(1)—C(4) bzw. C(2)—C(3) und C(3)—C(4) paarweise äquivalent.



Auf Grund dieser Äquivalenz unmittelbar benachbarter Bindungen scheidet die Existenz alternierender Doppel- und Einfachbindungen aus. Diese Schlussfolgerung über die nicht-alternierende Bindungsordnung wird in den folgenden Abschnitten durch die Analyse der  $^{13}\text{C}$ —H-Kopplungskonstanten auf zwei unabhängigen Wegen bestätigt.

## 2. Proton-Proton-Kopplungskonstanten

Die Halbwertsbreiten der Signale der beiden verschiedenen, unmittelbar an den Vierring gebundenen Protonenarten H(2) + H(4) bzw. H(3) betragen (in Cyclohexan) 0.4–0.6 Hz. Sie bleiben auch nach Variation des Lösungsmittels praktisch unverändert. Ausserdem lassen diese Signale unter allen Aufnahmebedingungen keinerlei Andeutungen von Aufspaltungen oder Schultern erkennen. Hieraus folgt—neben der bereits diskutierten magnetischen Äquivalenz von H(2) und H(4)—für die vicinale Kopplung zwischen den nicht-äquivalenten Protonen H(2) und H(3) bzw. H(4) und H(3) die Kopplungskonstante Null ( $|J_{\text{vic}}| < 0.2$  Hz, der kleinsten Aufspaltung, die wir mit den von uns verwendeten Spektrometern unter Berücksichtigung der Halbwertsbreiten *sicher* zu erfassen vermögen). Die gleiche Aussage ergibt sich auch aus der Vermessung der  $^{13}\text{C}$ —H-Satelliten dieser Signale. Diese Beobachtung ist insofern eine wichtige Bestätigung, weil für diese  $^{13}\text{C}$ —H-Satelliten das Verhältnis  $\delta\nu/l$  wesentlich grösser—und damit günstiger für eine unverzerrte Beobachtbarkeit der Multiplizitäten—als für die dicht beieinanderliegenden  $^{12}\text{C}$ —H-Hauptsignale selbst ist.

Damit liegt in dieser Verbindung ein weiteres Beispiel für das bereits am unsubstituierten Cyclobutadien-eisentricarbonyl,<sup>1</sup> am 1,2-Dimethyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl<sup>1</sup> und am Acetyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl<sup>3</sup> beobachtete Verschwinden der Vicinalkopplung vor. Dieses Ergebnis war zunächst überraschend; hatten wir doch durch die Einführung des Phenylrestes eine so ausgeprägte Beeinflussung der Geometrie des Vierrings und seiner Elektronenverteilung erwartet, dass eine

erkennbare Änderung der Kopplungsverhältnisse resultieren würde und eine endliche vicinale Kopplungskonstante beobachtbar werden sollte.

Für dieses Phänomen, dass die vicinale Kopplungskonstante auch nach Einführung kräftig beeinflussend wirkender Substituenten unverändert Null bleibt, gibt es folgende Erklärungsmöglichkeit: Nach einem von Dixon angegebenen Näherungsverfahren<sup>7</sup> zur Berechnung von Proton-Proton-Kopplungskonstanten auf der Grundlage der MO-Methode ergeben sich die Kopplungskonstanten als Produkt zweier Faktoren, deren einer unmittelbar von dem Winkel zwischen den beiden die koppelnden Protonen tragenden C—H-Bindungen abhängt und für 90° verschwindet. Deformiert man nun das Quadrat des Cyclobutadiens im Cyclobutadien-eisentricarbonyl zum Rhombus in monosubstituierten Cyclobutadien-eisentricarbonylen, so bleiben die Winkel zwischen den die vicinalen Protonen tragenden C—H-Bindungen—abgesehen von einer möglichen geringen Verbiegung durch den Substituenten—weiterhin rechte. Dies macht verständlich, warum die vicinalen Kopplungskonstanten in allen bisher untersuchten Cyclobutadien-eisentricarbonylen zu Null beobachtet wurden (Cyclobutadien-eisentricarbonyl,<sup>1</sup> Acetyl-,<sup>3</sup> Phenyl- und Chlorcyclobutadien-eisentricarbonyl).<sup>8</sup>

Während die <sup>13</sup>C—H-Satelliten des Signals für Proton H(3) als klare Singulets erscheinen, sind die entsprechenden Satelliten des Signals für H(2) + H(4) zusätzlich mit 9.3 Hz zu Dubletts aufgespalten. Diese Dublettaufspaltung wird—abgeleitet aus dem Vergleich mit dem Spektrum des Cyclobutadien-eisentricarbonyl<sup>1</sup> und des Acetyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl<sup>3</sup>—durch Kopplung zwischen den Protonen H(2) und H(4) erzeugt. In der nur Kohlenstoff-12 enthaltenden Verbindung wird diese Kopplung nicht beobachtet, weil der diese Kernspin-Kopplung enthaltende Kernspin-Übergang aus Symmetriegründen, d. h. wegen der magnetischen Äquivalenz der beiden Protonen, verboten ist. Wird dagegen eines dieser beiden Kohlenstoff-Atome C(2) oder C(4) durch <sup>13</sup>C ersetzt, so sind die beiden Protonen H(2) und H(4) infolge des magnetischen Kernmoments des eingeführten <sup>13</sup>C nicht mehr äquivalent; die zwischen ihnen wirksame Kopplung wird daher an den <sup>13</sup>C—H-Satelliten beobachtbar. Da die vicinale Kopplungskonstante bereits eindeutig zu Null festgelegt werden konnte, muss mithin die an den <sup>13</sup>C—H-Satelliten von H(2) + H(4) beobachtete Kopplungskonstante  $J = 9.3$  Hz auf Grund obiger Überlegungen der Kopplung zwischen H(2) und H(4) zugeordnet werden. Damit kann auf diesem Wege die Richtigkeit der Zurodnung der beim Cyclobutadien-eisentricarbonyl zu 8.9 Hz gemessenen und der Wechselwirkung zwischen den sich im Ring diagonal gegenüberstehenden Protonen zugeordneten Kopplung<sup>1</sup> auf einem unabhängigen Wege bestätigt werden. Dabei konnte an geeigneten Modellverbindungen wahrscheinlich gemacht werden, dass an dieser für eine Wechselwirkung über vier Bindungen hinweg ungewöhnlich starken Kopplung ein Beitrag beteiligt ist, dessen Kopplungsmechanismus unmittelbar über den Raum zu wirken scheint.

### 3. Unmittelbare <sup>13</sup>C—H-Kopplungen

Die Dubletts der <sup>13</sup>C—H-Satelliten des Signals der Protonen H(2) + H(4) zeigen Halbwertsbreiten um 1 Hz; sie werden durch Lösungsmittel ausgeprägter molekularer Anisotropie nicht verändert. Damit sind die an den Protonen H(2) bzw. H(4) beobachteten <sup>13</sup>C—H-Kopplungskonstanten exakt gleich. Die Kopplungskonstanten zeigen mithin an, dass die beiden Bindungen C(2)—H(2) und C(4)—H(4) äquivalent sind

und dass die beiden Kohlenstoff-Atome C(2) und C(4) gleiche Hybridisierung besitzen. Dieser Sachverhalt ist aber angesichts des Substituenteneinflusses an C(1) durch den Phenylring nur dann möglich, wenn die Bindungen C(1)—C(2) und C(1)—C(4) und auch die Bindungen C(3)—C(2) und C(3)—C(4) jeweils gleiche Elektronenverteilungen und damit gleiche Bindungsordnungen besitzen.

Damit bestätigt diese Beobachtung auf unabhängigem Wege die bereits aus der Analyse der chemischen Verschiebungen gefolgerte Existenz einer durch C(1) und C(3) hindurchgehenden und senkrecht auf der Ebene des Vierrings stehenden Symmetrieebene.

Vergleicht man die an H(2) und H(4) (189.5 Hz) mit der an H(3) (190.7 Hz) gemessenen Kopplungskonstanten, so gewinnt man die Aussage, dass das vom Kohlenstoff jeweils zur Bindung C(2)—H(2) bzw. C(4)—H(4) beigesteuerte Hybrid-orbital weniger s-Anteil enthält, als dasjenige für die Bindung C(3)—H(3). Damit enthalten die jeweils von den Kohlenstoff-Atomen C(2) bzw. C(4) ausgehenden C—C-Bindungen des Ringes insgesamt mehr s-Anteil als die beiden von C(3) ausgehenden Ring-Bindungen. Nun entfallen auf die beiden von C(3) ausgehenden Bindungen C(3)—C(2) und C(3)—C(4) auf Grund der nachgewiesenen Äquivalenz dieser beiden Bindungen gleiche s-Anteile, nicht dagegen auf die jeweils von C(2) bzw. C(4) ausgehenden C—C-Bindungen. Dennoch kann aus der Verteilung der s-Anteile auf die C—H-Bindungen einerseits und auf die C—C-Bindungen andererseits gefolgert werden, dass die C—C—C-Valenzwinkel an C(2) bzw. C(4) etwas grösser sind als an C(3). Damit liegt im Phenyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl ein Vierring-System vor, das in der Verbindungslinie C(2)—C(4) geringfügig gestaucht ist.

Die Ursache dieser verzerrenden Wirkung des Phenylrestes auf die Geometrie des komplex-gebundenen Cyclobutadiens ist noch nicht klar ersichtlich. Während nämlich die Phenyl-Gruppe—ebenso wie auch die Methyl-Gruppe im Methyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl<sup>9</sup>—einen in der Verbindungslinie C(1)—C(3) verlängerten Rhombus erzeugt, rufen die Acetyl-Gruppe<sup>3</sup> bzw. das Chlor-Atom<sup>8</sup> als Substituenten eine Verkürzung dieses Abstandes hervor.

#### 4. Long-Range-<sup>13</sup>C—H-Kopplungskonstanten

Am unsubstituierten Cyclobutadien-eisentricarbonyl wurden zwei Long-Range-<sup>13</sup>C—H-Kopplungskonstanten (über mehr als eine Bindung hinweg) beobachtet: 12.8 und 4.2 Hz. Sie liessen sich durch Untersuchung des 1,2-Dimethyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl,<sup>1</sup> des Trimethyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl<sup>1</sup> und des Acetyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl<sup>3</sup> den Kopplungen zwischen einem Proton und den ihm jeweils im Ring diagonal gegenüberliegenden <sup>13</sup>C (also über drei Bindungen hinweg) bzw. den Kopplungen zwischen einem Proton und den ihm jeweils nächst benachbarten <sup>13</sup>C (über zwei Bindungen hinweg) zuordnen. Dabei erwies sich die Kopplung über drei Bindungen (12.8 Hz) als beträchtlich stärker im Vergleich zu derjenigen über zwei Bindungen (4.2 Hz). Ausserdem konnte nachgewiesen werden, dass die Kopplungskonstanten zwischen einem Proton und den beiden ihm links bzw. rechts nächst benachbarten <sup>13</sup>C gleich sind. Hieraus folgte die Gleichheit der Bindungsordnungen in den jeweils von einem Kohlenstoff-Atom des Ringes ausgehenden C—C-Bindungen.

Am Signal des Protons H(3) im Phenyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl werden

nun mit 13.3 und 4.7 Hz sehr ähnliche Kopplungskonstanten wie am Cyclobutadien-eisentricarbonyl beobachtet. Sie entsprechen den Kopplungen

$$J[{}^{13}\text{C}(1), \text{H}(3)] = 13.3 \text{ Hz und}$$

$$J[{}^{13}\text{C}(2), \text{H}(3)] = J[{}^{13}\text{C}(4), \text{H}(3)] = 4.7 \text{ Hz.}$$

Da diese letzteren beiden Kopplungen gleich sind, erscheinen die Signale der Kopplung mit 4.7 Hz mit doppelter Intensität im Vergleich zu den Signalen der Kopplung 13.3 Hz. Aus der Gleichheit der Kopplungskonstanten  $J[{}^{13}\text{C}(2), \text{H}(3)]$  und  $J[{}^{13}\text{C}(4), \text{H}(3)]$  folgt, dass die Verteilung der die Kopplung zwischen den Kernen vermittelnden Elektronen zwischen C(2) und H(3) gleich derjenigen zwischen C(4) und H(3) sein muss. Hieraus ergibt sich die Gleichheit der Bindungsordnungen für die beiden vom Kohlenstoff-Atom C(3) ausgehenden Ring-Bindungen C(3)—C(2) und C(3)—C(4). Mit diesem Ergebnis scheidet auch für das Phenyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl die Struktur eines cyclisch-konjugierten Diens mit alternierenden Doppel- und Einfachbindungen zu Gunsten einer höhersymmetrischen Elektronenverteilung aus. Damit bestätigt diese Analyse der Long-Range- ${}^{13}\text{C}$ —H-Kopplungen auf einem weiteren unabhängigen Wege das bereits aus der Diskussion der chemischen Verschiebungen und aus den unmittelbaren  ${}^{13}\text{C}$ —H-Kopplungskonstanten abgeleitete Ergebnis einer senkrecht auf dem Vierring stehenden und durch die Kohlenstoff-Atome C(1) und C(3) hindurchgehenden Symmetrieebene.

An dem den Protonen H(2) + H(4) gemeinsamen Signal werden ebenfalls zwei Satelliten-Systeme mit Kopplungskonstanten von 12.1 (b, b' in Abb. 3) und 3.7 Hz (a, a' in Abb. 3) beobachtet. Sie lassen sich ebenfalls mit Hilfe der in früheren Untersuchungen<sup>1-3</sup> gewonnenen Ergebnisse eindeutig zuordnen:

$$J[{}^{13}\text{C}(2), \text{H}(4)] = J[{}^{13}\text{C}(4), \text{H}(2)] = 12.1 \text{ Hz.}$$

Steht  ${}^{13}\text{C}$  in Position 2 oder 4, so sind—vgl. Proton-Proton-Kopplungen auf S. 3106—H(2) und H(4) magnetisch nicht mehr äquivalent. Daher wird das durch die Kopplung  $[{}^{13}\text{C}(2), \text{H}(4)]$  bzw.  $[{}^{13}\text{C}(4), \text{H}(2)]$  erzeugte Dublett (b, b') zusätzlich mit  $J[\text{H}(2), \text{H}(4)] = 9.3 \text{ Hz}$  zum doppelten Dublett ( $b_1, b_2$ ;  $b'_1, b'_2$ ) aufgespalten.

$$J[{}^{13}\text{C}(1), \text{H}(2)] = J[{}^{13}\text{C}(1), \text{H}(4)] =$$

$$J[{}^{13}\text{C}(3), \text{H}(2)] = J[{}^{13}\text{C}(3), \text{H}(4)] = 3.7 \text{ Hz.}$$

Betrachtet man die—formal—über drei Bindungen verlaufenden Long-Range- ${}^{13}\text{C}$ —H-Kopplungen, so erkennt man, dass an ihnen praktisch das gesamte Elektronensystem des Vierrings beteiligt ist; dabei lässt sich diese Kopplung in zwei senkrecht aufeinander stehenden Richtungen—nämlich von C(1) nach H(3) und von C(2) nach H(4) bzw. von C(4) nach H(2)—beobachten. Für diese Kopplungen werden im Phenyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl  $J[{}^{13}\text{C}(1), \text{H}(3)] = 13.3 \text{ Hz}$  und  $J[{}^{13}\text{C}(2), \text{H}(4)] = J[{}^{13}\text{C}(4), \text{H}(2)] = 12.1 \text{ Hz}$  gemessen. Der Vergleichswert im unsubstituierten Cyclobutadien-eisentricarbonyl beträgt 12.8 Hz. Diese weitgehende Übereinstimmung macht es angesichts der Beteiligung nahezu aller Elektronen des Vierrings wahrscheinlich, dass die eingeführte Phenyl-Gruppe offenbar—abgesehen von der oben diskutierten geringfügigen Ringdeformation—keine wesentlich Änderung in der Elektronenverteilung des Vierrings hervorruft.

Der Vergleich der beobachteten zwei Typen von Long-Range- ${}^{13}\text{C}$ —H-Kopplungen lässt vermuten, dass an der grossen, formal über drei Bindungen verlaufenden Kopplung—wie bei der Proton-Proton-Diagonalkopplung—ebenfalls ein Beitrag

beteiligt sein wird, dessen Kopplungsmechanismus unmittelbar über den Ring zu wirken scheint.

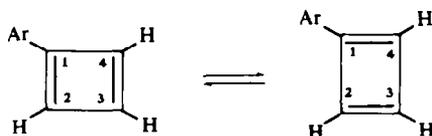
Überraschenderweise werden für die Kopplungskonstanten  $J[^{13}\text{C}(1), \text{H}(2)]$  und  $J[^{13}\text{C}(3), \text{H}(2)]$  bzw. für  $J[^{13}\text{C}(1), \text{H}(4)]$  und  $J[^{13}\text{C}(3), \text{H}(4)]$  im Rahmen der recht empfindlichen Messgenauigkeit (besser als 0.2 Hz) gleiche Werte gemessen. Dies bedeutet, dass sich die beiden jeweils von C(2) bzw. von C(4) ausgehenden Ringbindungen C(2)—C(1) und C(2)—C(4) bzw. C(4)—C(1) und C(4)—C(3) trotz der Anwesenheit des Substituenten an C(1) nicht oder doch nur so unmerklich unterscheiden, dass an den durch sie vermittelten Kernspin-Kopplungen keine Unterschiede erkannt werden können.

Damit kann durch eine weitere unabhängige Beobachtung das Vorliegen alternierender Doppel- und Einfachbindungen im Ring ausgeschlossen werden. Es liegen vielmehr offenbar nahezu einheitliche Bindungsordnungen vor.

Dieser Sachverhalt scheint eine charakteristische Eigenart des komplex-gebundenen Cyclobutadiens zu sein. Die gleiche Beobachtung machten wir auch am Acetyl-<sup>3</sup> und am Chlor-cyclobutadien-eisentricarbonyl<sup>6</sup> und schliesslich an einer Reihe disubstituierter Cyclobutadien-eisentricarbonyle.<sup>2,4</sup>

#### Bindungsverhältnisse im Vierring

Die in dieser Arbeit abgeleitete Molekülstruktur des Phenyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl ist zunächst als eine—im Sinne der Zeitskala der Protonenresonanz-Spektroskopie—zeitlich gemittelte Struktur anzusehen. Mit diesem Ergebnis kann eine zeitlich stationäre rechteckige Struktur mit alternierenden Doppel- und Einfachbindungen mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Doch ist durch diese Messungen allein noch keine Entscheidung zwischen einer zeitlich stationären Struktur mit nahezu einheitlichen Bindungsordnungen der C—C-Bindungen oder einer sehr kurzlebigen Struktur mit alternierenden Bindungsordnungen möglich, in der die Bindungsfunktionen im Ring durch Änderung der Überlappungsverhältnisse mit hoher, temperaturabhängiger Geschwindigkeit ihren Charakter vertauschen. Hierdurch würde—im zeitlichen Mittel—eine quadratische Struktur nur vorgetäuscht. Diese zweite Strukturmöglichkeit kann jedoch durch folgende Überlegung ausgeschlossen werden: Für die vicinale Proton-Proton-Kopplungskonstante wurde am Phenyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl der Wert Null gemessen. Dieses Verschwinden der Kopplungskonstanten ist nun in einem dynamischen Gleichgewicht zwischen zwei ununterscheidbaren und damit energetisch gleichwertigen Valenzisomeren dann und nur dann möglich, wenn



(1) entweder die vicinale Kopplungskonstante über die Einfachbindung hinweg Null und auch die vicinale Kopplungskonstante über die Doppelbindung hinweg Null ist, so dass ihre zeitliche Mittelung infolge des Gleichgewichts ebenfalls Null ergibt, oder wenn.

(2) die beiden vicinalen Kopplungskonstanten von exakt gleichem Betrage aber

von entgegengesetztem Vorzeichen sind und sich bei der zeitlichen Mittelung daher gerade gegenseitig aufheben.

Das Zutreffen einer der beiden unter (1) bzw. (2) aufgeführten Fälle muss nun als höchst unwahrscheinlich angesehen werden. Nun wird aber nicht nur im Phenyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl für die vicinale Kopplungskonstante der Wert Null gefunden. Die gleiche Beobachtung macht man auch noch am Acetyl-,<sup>3</sup> Chlor-,<sup>8</sup> 1,2-Dimethyl-<sup>1</sup> und 1,2-Diphenyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl.<sup>4</sup> Die gleichzeitige Erfüllung einer der beiden oben genannten Voraussetzungen für das Verschwinden der vicinalen Kopplungskonstanten in einer dynamischen Rechteckstruktur an *allen* Verbindungen kann aber mit weitgehender Sicherheit ausgeschlossen werden. Die experimentellen Ergebnisse sind daher nur mit einer zeitlich stationären quadratischen Struktur in Einklang.

Inzwischen konnte für das unsubstituierte Cyclobutadien-eisentricarbonyl, in dem ebenfalls der Wert Null für die vicinale Kopplungskonstante beobachtet wurde,<sup>1</sup> durch Abstandsmessungen mittels Elektronenbeugung an Gasen eine quadratische Struktur des Vierrings mit so kleinen Schwingungsamplituden der Kohlenstoff-Atome nachgewiesen werden, dass die oben formulierte dynamische Rechteckstruktur für die Stammverbindung endgültig ausgeschlossen werden konnte.<sup>10</sup> In dieser Verbindung ist daher der Wert Null für die vicinale Kopplungskonstante eindeutig auf die Kopplung zwischen den Protonen über jeweils völlig einheitliche C—C-Bindungen zurückzuführen. Damit ist die Gültigkeit der oben durchgeführten Schlussfolgerung an einem Beispiel auf unabhängigem Wege bewiesen.

Die Frage, ob der Phenyl-Rest quasi-frei gegen den Vierring rotiert, oder ob durch konjugative Wechselwirkungen ein mehr oder weniger ausgeprägtes Potentialminimum hinsichtlich der Rotation um die C—C-Bindung bei koplanarer Anordnung erzeugt wird, lässt sich durch diese Messungen nicht beantworten.

**Zusammenfassung**—Phenyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl wurde synthetisiert. Das Protonenresonanzspektrum wurde einschliesslich aller beobachtbaren <sup>13</sup>C—H-Kopplungen innerhalb des Vierrings vermessen und zugeordnet. Es wurden zunächst folgende Messergebnisse erhalten:

1. Die Protonen H(2) und H(4) sind magnetisch äquivalent.
2. Zwischen den Protonen H(2) und H(4) wirkt mit  $J[H(2), H(4)] = 9.3$  Hz eine relativ starke Kopplung diagonal über den Ring hinweg.
3. Die vicinale Kopplungskonstante ist Null.
4. Die an den Protonen H(2) und H(4) vermessenen unmittelbaren <sup>13</sup>C—H-Kopplungskonstanten sind gleich; damit besitzen die Kohlenstoff-Atome C(2) und C(4) übereinstimmende Hybridisierung.
5. Die Long-Range-<sup>13</sup>C—H-Kopplungen zwischen einem Proton und dem ihm jeweils im Ring diagonal gegenüberliegenden <sup>13</sup>C ist wesentlich stärker, als die Kopplung zwischen diesem Proton und dem ihm nächst benachbarten <sup>13</sup>C.
6. Für H(3) sind die Kopplungen mit <sup>13</sup>C(2) und mit <sup>13</sup>C(4) exakt gleich.
7. Für H(2) sind—trotz des Substituenten an C(1)—die Kopplungen mit <sup>13</sup>C(1) und <sup>13</sup>C(3) bzw. für H(4) mit <sup>13</sup>C(1) und <sup>13</sup>C(3) ebenfalls gleich.

Diese Messergebnisse führen zu folgenden Aussagen über die Struktur des Phenyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl:

1. Die jeweils von C(1) bzw. C(3) ausgehenden zwei C—C-Bindungen haben gleiche Bindungsordnungen.
2. Der Vierring enthält damit eine durch C(1) und C(3) hindurchgehende und senkrecht auf der Ringebene stehende Symmetrieebene.
3. Die Bindungsordnungen der von C(2) und C(4) jeweils ausgehenden zwei C—C-Bindungen sind nicht erkennbar verschieden.

4. Der Vierring hat die zeitlich stationäre Struktur eines in Richtung C(1), C(3) geringfügig gestreckten Rhombus mit nahezu einheitlichen Bindungsordnungen. Die Struktur eines cyclisch-konjugierten Diens mit alternierenden Doppel- und Einfachbindungen kann hiermit ausgeschlossen werden.

### EXPERIMENTELLES

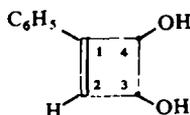
Die *Protonenresonanz-Spektren* wurden mit den Spektrometern Varian A 60 A und HA 100 aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen wurden mit einem digitalen Frequenzmesser an Lösungen der Verbindung in Tetrachlorkohlenstoff gegen Tetramethylsilan als innerem Standard gemessen. Dabei wurde eine Messreihe mit von Messung zu Messung jeweils halbiertes Konzentration aufgenommen und solange weiter verdünnt, bis keine Änderungen der chemischen Verschiebungen als Funktion der Konzentration mehr beobachtet wurden. Die angegebenen  $\delta$ -Werte stellen mithin die chemischen Verschiebungen für unendliche Verdünnung dar.

Die  $^{13}\text{C}$ -H-Kopplungskonstanten wurden an etwa 50%igen Lösungen in Cyclohexan bei  $70^\circ$  bestimmt. In diesem Lösungsmittel und bei dieser Temperatur zeigten die Signale optimale Halbwertsbreiten (0.4–0.6 Hz).

Alle Lösungsmittel wurden zunächst entgast und anschliessend mit Stickstoff gesättigt.

#### Darstellung der Verbindungen

*cis*-3,4-Dihydroxy-1-phenyl-cyclobut-1-en (5). Zu einer Lösung von 15 g (95 mMol) 4 in 500 ml absol. Benzol wurde eine weitere Lösung von 13.5 g (110 mMol) Aluminiumchlorid in 110 ml absol. Äther gegeben. Diese vereinigten Lösungen wurden dann bei  $0^\circ$  zu einer intensiv gerührten Suspension von 13 g (340 mMol)  $\text{LiAlH}_4$  in 500 ml absol. Äther getropft und das Reaktionsgemisch anschliessend 5 Stdn. bei Raumtemperatur weiter gerührt. Schliesslich wurde langsam unter Kühlung mit Wasser hydrolysiert und ausgefallenes Aluminiumhydroxid mit der gerade notwendigen Menge Salzsäure wieder gelöst. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und zweimal mit je 250 ml Äther extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden schliesslich zweimal mit je 200 ml gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels verblieb ein ölgiger Rückstand, aus dem bei Raumtemperatur nach einiger Zeit Kristalle ausfielen. Sie wurden abgenutscht (1.38 g Rohprodukt; 8.9% d. Th.) und zweimal aus Aceton umkristallisiert. Schmp.  $150.5\text{--}151.0^\circ$ . ( $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$  (162.2); Ber.: C, 74.04; H, 6.22; Gef.: C, 74.20; H, 6.16%); *PMR-Spektrum* (in  $\text{CD}_3\text{OH}$  gegen TMS):



H(3):  $\delta = 4.80$  ppm (rel. Int. 1; dd;  $J_{34} = 3.5$  Hz;  $J_{23} = 0.7$  Hz); H(4):  $5.12$  ppm (rel. Int. 1; dd;  $J_{43} = 3.5$  Hz;  $J_{42} = 2.4$  Hz); H(2):  $6.22$  ppm (rel. Int. 1; dd;  $J_{23} = 0.7$  Hz;  $J_{24} = 2.4$  Hz); Phenylprotonen: breites Signal der rel. Int. 5 um  $7.4$  ppm. Aus der Kopplungskonstanten  $J_{34} = 3.5$  Hz folgt die *cis*-Stellung der Protonen H(3) und H(4) und damit auch der beiden Hydroxylgruppen. Zur Absicherung dieser Aussage wurde 5 mit Acetylchlorid zum besser löslichen Diacetat 6 verestert; es zeigt folgendes *PMR-Spektrum*:  $\text{CH}_3$ :  $\delta = 1.99$  und  $2.01$  ppm (rel. Int. 6;  $2 \times s$ ); H(3):  $5.57$  ppm (rel. Int. 1; dd;  $J_{34} = 3.4$  Hz;  $J_{32} = 0.7$  Hz); H(4):  $6.09$  ppm (rel. Int. 1; dd;  $J_{43} = 3.4$  Hz;  $J_{42} = 2.0$  Hz); H(2):  $6.39$  ppm (rel. Int. 1; dd;  $J_{23} = 0.7$  Hz;  $J_{24} = 2.0$  Hz); Phenylprotonen: breites Signal der rel. Int. 5 um  $7.3$  ppm. Die Kopplungskonstante  $J_{34} = 3.4$  Hz zeigt wiederum die *cis*-Stellung der Protonen H(3) und H(4) an. Da bei der Veresterung mit Acetylchlorid die vom Vierring ausgehenden C—O-Bindungen unbeteiligt sind, bleibt bei dieser Reaktion die Konfiguration an den Kohlenstoff-Atomen C(3) und C(4) erhalten. Folglich gilt die *cis*-Konfiguration auch für die Stammverbindung 5 (s. o.).

*trans*-3,4-Dibrom-1-phenyl-cyclobut-1-en (7). Zu einer intensiv gerührten Suspension von  $2.63$  g ( $16.3$  mMol) 5 in  $300$  ml Chloroform wurden bei  $-70^\circ$   $4.6$  g ( $17.0$  mMol)  $\text{PBr}_3$  zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde dann innerhalb von 3 Stdn. auf Raumtemperatur erwärmt und zwei Tage unter fortgesetztem Rühren (im Dunkeln!) bei dieser Temperatur belassen. Anschliessend wurden die Reaktanten noch 12 Stdn. unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Eis gegossen, die wässrige Phase abgetrennt und mit Chloroform extrahiert. Die mit der Hauptlösung vereinigten Chloroformextrakte wurden dann mit

Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das nach dem Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Öl wurde in Tetrachlorkohlenstoff an  $\text{SiO}_2$  säulenchromatographisch gereinigt. Es wurden 3.4 g (73%) **7** vom Sdp. 95–96°/0.07 mm erhalten. ( $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Br}_2$  (288.0): Ber: C, 41.75; H, 2.80; Br, 55.50; Gef: C, 41.86; H, 2.84; Br, 54.81%); *PMR-Spektrum* ( $\text{CCl}_4/\text{TMS}$ ): H(2):  $\delta = 6.25$  ppm (rel. Int. 1; dd;  $J_{23} = 10$  Hz;  $J_{24} = 10$  Hz); H(3): 5.12 ppm (rel. Int. 1; dd;  $J_{32} = 10$  Hz;  $J_{34} = 0.7$  Hz); H(4): 4.99 ppm (rel. Int. 1; dd;  $J_{42} = 10$  Hz;  $J_{43} = 0.7$  Hz); Phenylprotonen: um 7.3 ppm (rel. Int. 5; kompl. Mult.). Die Kopplungskonstante  $J_{34} = 0.7$  Hz zeigt die trans-Stellung der beiden Protonen H(3) und H(4) und damit auch der beiden Brom-Atome an.

*Phenyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl* (**8**). Zu einer intensiv gerührten Suspension von 20 g (55 mMol) Dieisenenneacarbonyl<sup>11</sup> in 250 ml absol. Pentan wurde unter Reinststickstoff eine Lösung von 2.75 g (9.5 mMol) **7** in 100 ml Pentan zugetropft und 2.5 Std. unter Rückfluss erhitzt. Dann wurde unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre (pyrophores Eisen!) filtriert und vom Filtrat das Lösungsmittel und während der Reaktion entstandenes Eisenpentacarbonyl im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wurde in Pentan an neutralem Aluminiumoxid chromatographiert. Es wurden 0.97 g (38% d. Th., bezogen auf eingesetztes **7**) als hellgelbe Kristalle erhalten; sie wurden aus Pentan umkristallisiert. Schmp. 68.0–68.5°. ( $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{FeO}_3$  (268.1). Ber: C, 58.25; H, 3.01; Fe, 20.83. Gef: C, 58.32; H, 2.98; Fe, 20.82%); Molekulargewicht (massenspektrometrisch, bezogen auf das Hauptisotop  $^{56}\text{Fe}$  (91.6%)): 268. IR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  2.066 und 1.992  $\text{cm}^{-1}$ . UV (n-Hexan): Endabsorption mit Schultern bei  $\lambda = 2.390 \text{ \AA}$  ( $\log \epsilon = 4.26$ ), 2.640  $\text{ \AA}$  (4.20) und 3.160  $\text{ \AA}$  (3.74). *PMR-Spektrum* vgl. S. 6.

*Danksagung*—Der Badischen Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen/Rh., danken wir für die Bereitstellung von Eisenpentacarbonyl, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie für grosszügige Förderung.

#### LITERATUR

- <sup>1</sup> H. A. Brune, H. P. Wolf und H. Hüther, *Chem. Ber.* **101**, 1485 (1968)
- <sup>2</sup> H. A. Brune, H. P. Wolf und H. Hüther, *Z. Naturf.* **23b**, 1184 (1968)
- <sup>3</sup> H. A. Brune, H. Hüther, R. Wolf und I. Körber, *Organ. Magnet. Res.* **1**, 351 (1969)
- <sup>4</sup> H. A. Brune, H. Hanebeck und H. Hüther, *Ibid.* **2** (1970) im Druck
- <sup>5</sup> E. J. Smutny und J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 3420 (1955); E. J. Smutny, M. G. Caserio und J. D. Roberts, *Ibid.* **82**, 1798 (1960)
- <sup>6</sup> H. E. Simmons und A. G. Anastassiou, in M. P. Cava und M. J. Mitchell, *Cyclobutadiene and Related Compounds* S. 368 ff. Acad. Press, New York (1967)
- <sup>7</sup> W. T. Dixon, *Theoret. chim. Acta Berl.* **6**, 359 (1966); *J. Chem. Soc. (A)* 1879 (1967)
- <sup>8</sup> H. A. Brune, G. Horlbeck und H. Hüther, *Z. Naturf.* **25b** (1970) im Druck
- <sup>9</sup> H. A. Brune, H. Hanebeck und H. Hüther, in Vorbereitung
- <sup>10</sup> H. Oberhammer und H. A. Brune, *Z. Naturf.* **24a**, 607 (1969)
- <sup>11</sup> R. B. King in J. J. Eisch und R. B. King (Editors), *Organometallic Synthesis* Vol. 1, S. 93. Acad. Press, New York (1965)