

1,2-DIMETHYL-3,4-DIÄTHYL-CYCLOBUTADIEN-EISENTRICARBONYL UND TRIMETHYL-ÄTHYL-CYCLOBUTADIEN-EISENTRICARBONYL

H. A. BRUNE und H. P. WOLFF

Institut für Organische Chemie der Universität Ulm*

und

H. HÜTHER

Institut für Strahlenchemie am Kernforschungszentrum, Karlsruhe

(Received in Germany 20 March 1971; Received in UK for publication 7 April 1971)

Zusammenfassung—Bei der thermischen Isomerisierung des Deca-3,7-diin entsteht 1,2-Diäthyl-3,4-bismethylen-cyclobut-1-en. Dieses lagert bei -78° zwei Moleküle Chlorwasserstoff unter Bildung mehrerer hinsichtlich der Stellung der Alkylgruppen isomerer 3,4-Dichlor-dimethyl-diäthyl-cyclobut-1-ene an. Aus dem Isomerengemisch entsteht mit Diisenenneacarbonyl 1,2-Dimethyl-3,4-diäthyl-cyclobutadieneisentricarbonyl in 14% Ausbeute. Auf analoge Weise entsteht aus Nona-2,6-diin Trimethyl-äthyl-cyclobutadieneisentricarbonyl. Die chemischen Eigenschaften und spektroskopischen Daten dieser Verbindungen werden beschrieben und im Hinblick auf die Bindungsverhältnisse diskutiert.

Abstract—The thermal isomerization of deca-3,7-diyne yields 1,2-diethyl-3,4-bismethylene-cyclobut-1-ene. This forms by addition of two molecules of hydrogen chloride at -78° several—with respect to the positions of the four alkyl substituents—isomeric 3,4-dichloro-dimethyl-diethyl-cyclobut-1-enes. The mixture of isomers reacts with diironenneacarbonyl to give 1,2-dimethyl-3,4-diethyl-cyclobutadiene-irontricarbonyl in 14% yield. Trimethyl-ethyl-cyclobutadiene-irontricarbonyl has been prepared from nona-2,6-diyne by an analog route. Chemical properties and spectroscopic data of these compounds are discussed with respect to structure and bonding.

IM RAHMEN von Untersuchungen über die Struktur und die Bindungseigenschaften des komplex gebundenen Cyclobutadien-Systems¹ berichteten wir kürzlich² über Synthese und spektroskopische Eigenschaften des 1,2-Dimethyl-3-äthylcyclobutadieneisentricarbonyl. Im Protonenresonanz-Spektrum dieser Verbindung wurden in den Signalen der Protonen der Äthylgruppe—infolge des Fehlens jeglichen Symmetrieelements im Molekül—erwartungsgemäss in der Methylengruppe zwei magnetisch nicht-äquivalente Protonen beobachtet, deren Kopplungskonstanten zu den Protonen der im Äthylrest benachbarten Methylengruppe mit 7.2 bzw. 7.9 HJ überraschend stark verschieden waren.† Dagegen gelang es nicht, die geminale Kopplung innerhalb der Methylengruppe zu beobachten.

* Gegenwärtige Adresse: Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe, Germany

† Diese Unterschiedlichkeit der vicinalen Kopplungskonstanten ist nicht zufällig, sondern zeigt sich offenbar allgemein; so wurden analog im 1,2-Dimethyl-3-isopropyl-cyclobutadieneisentricarbonyl³ zwischen den beiden magnetisch nichtäquivalenten Methylgruppen des Isopropylrestes und dem zugehörigen tertiären Proton ebenfalls zwei verschiedene Kopplungskonstanten der vicinalen Proton-Proton-Kopplung (7.2 und 6.6 Hz) gemessen.

Dies Nichtebeobachtbarkeit der geminalen Kopplung kann zwei mögliche Ursachen haben: Entweder ist

(a) die Kopplungskonstante der geminalen Kopplung zufällig gleich Null, oder

(b) die Kopplungskonstante ist endlich; das Verhältnis $J/\Delta\delta$ ist jedoch für die Methylenprotonen in der Grössenordnung von eins. Dann resultiert zunächst ein eng benachbartes doppeltes Dublett, deren einander zugekehrte Signale jedes Dubletts sehr intensiv, deren einander abgekehrte Signalteile dagegen relative schwach sind. Jedes dieser vier Einzelsignale wird dann zusätzlich durch die Methylgruppe zum Quartett aufgespalten. Diese Zusatzaufspaltung kann zur Folge haben, dass die äusseren Signalgruppen infolge unzureichender Intensität der Einzelpeaks (als Folge nur mässiger Löslichkeit der Verbindung) überhaupt nicht mehr beobachtbar sind. Die Kenntnis des Betrages der geminalen Kopplungskonstanten ist nun für die Analyse der Bindungsverhältnisse im komplex gebundenen Cyclobutadien-Ring von wesentlicher Bedeutung (eine Kopplungskonstante Null (vgl.¹) würde z.B. auf völlig ungewöhnliche Bindungsverhältnisse hinweisen) und sollte möglicherweise—gemeinsam mit den vicinalen Kopplungskonstanten zwischen Methylenprotonen und Methylgruppe—eine Aussage über die relativen Elektronendichten an den Vierring-Kohlenstoff-Atomen (Elektronegativitätswerte) zulassen. Ausserdem blieb schliesslich noch die Ursache der Ungleichheit der vicinalen Kopplungskonstanten zu klären.

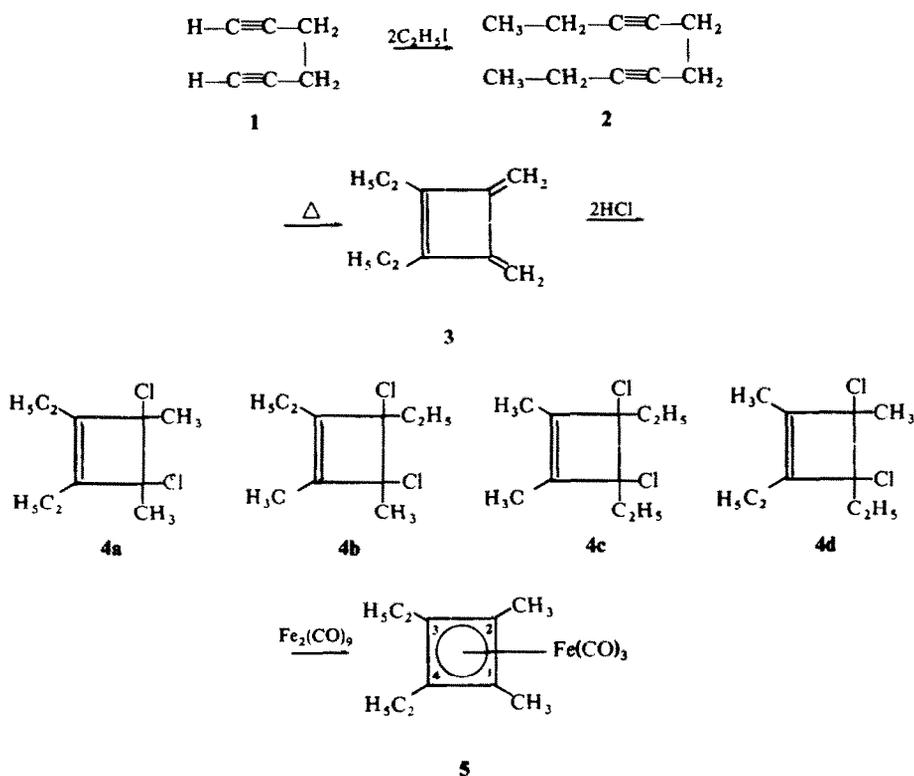
Zur Beantwortung der aufgetretenen Fragen synthetisierten wir das 1,2-Dimethyl-3,4-diäthyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl. In dieser Verbindung würden die Intensitäten der Protonenresonanz-Signale der Äthylgruppe durch die Anwesenheit von zwei Äthylresten im Vergleich mit dem 1,2-Dimethyl-3-äthylcyclobutadien-eisentricarbonyl verdoppelt sein, so dass möglicherweise die Beobachtung der intensitätsschwachen Signale und damit die Ausmessung der geminalen Kopplungskonstanten gelingen könnte.

Darüber hinaus war in diesem Zusammenhang das Trimethyläthyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl von Interesse. In dieser Verbindung war magnetische Äquivalenz für die beiden Methylenprotonen der Äthylgruppe und damit auch nur eine Vicinal-Kopplung zu erwarten, deren Kopplungskonstante für die Analyse der Bindungsverhältnisse wichtig erschien. Schliesslich sollte an diesen beiden Verbindungen der bereits in einer früheren Arbeit⁴ untersuchte Einfluss von Alkylgruppen auf die Komplexstabilitäten zusätzlich untersucht werden.

Synthesen der Verbindungen

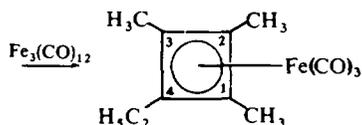
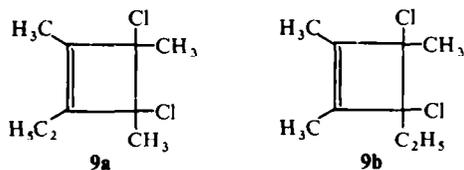
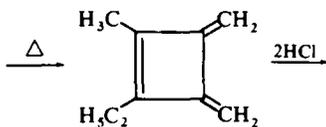
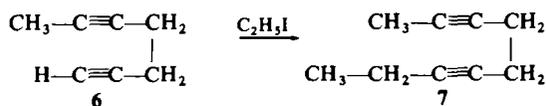
1,2-Dimethyl-3,4-diäthyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl. Hexa-1,5-diin (1)⁵ wurde in flüssigem Ammoniak in Gegenwart von Natriumamid mit überschüssigem Äthyljodid zweifach zum Deca-3,7-diin (2) alkyliert. 2 konnte im Stickstoffstrom bei 490° nach der von Huntsman und Wristers⁶ für die thermische Isomerisierung des Hexa-1,5-diin zum Bismethylencyclobuten angegebenen Methode zum 3,4-Bismethylen-1,2-diäthylcyclobut-1-en (3) isomerisiert werden. 3 lagerte bei -78° zwei Moleküle Chlorwasserstoff an und bildete die isomeren 3,4-Dichlor-dimethyl-diäthyl-cyclobut-1-ene (4a-4d). Eine separate Isolierung jedes einzelnen Isomeren gelang nicht, weil sich 4a-4d destillativ wegen zu geringer Siedepunktsdifferenzen nicht auftrennen liessen und sich bei der gaschromatographischen Trennung (100°, Sil.) offenbar bereits ineinander umlagerten. Daher wurde das Isomerengemisch

unmittelbar für die nachfolgende Komplexbildung eingesetzt. Nach den bisherigen Erfahrungen über die Addition von Chlorwasserstoff an Bismethylen-cyclobutene⁷ verläuft diese Addition auch hier zur *trans*-Stellung der Chlor-Atome.* Aus dem Isomerengemisch **4a–4d** entsteht mit Dieisenneacarbonyl in Tetrahydrofuran bei wenig erhöhter Temperatur (vgl. Versuchsteil) 1,2-Dimethyl-3,4-diäthylcyclobutadien-eisentricarbonyl (**5**) in 14% Ausbeute als hellgelbes Öl.



Trimethyl-äthyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl. Hepta-1,5-diin⁵ (**6**) wurde mit Äthyljodid und Natriumamid in flüssigem Ammoniak zum Nona-2,6-diin (**7**) alkyliert. Durch thermische Isomerisierung im Stickstoffstrom bei 500° entstand daraus 3,4-Bismethylen-1-methyl-2-äthyl-cyclobut-1-en (**8**). Dieses lagerte bei -78° in absolutem Äther 2 Mole Chlorwasserstoff unter Bildung von zwei strukturisomeren 3,4-Dichlortrimethyl-äthyl-cyclobut-1-enen (**9a**, **9b**) mit *trans*-Anordnung der Chloratome⁷ (jedes in zwei spiegelbildisomeren Formen) an; eine präparative Trennung gelang nicht, weil sich **9a** und **9b** unter den Bedingungen der Trennung ineinander umlagerten. Aus dem Isomerengemisch **9a** und **9b** entstand mit Trieisendodekacarbonyl in absolutem Tetrahydrofuran Trimethyl-äthylcyclobutadien-eisentricarbonyl (**10**) in 22% Ausbeute.

* Man beachte, dass **4b** und **4d** spiegelbildisomer zueinander und damit spektroskopisch ununterscheidbar sind. Man beobachtet daher im Protonenresonanz-Spektrum nur drei Komponenten.



10

Struktur

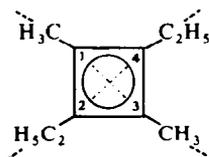
Die Anordnung der Alkylsubstituenten in **5** in der Reihenfolge 1,2-Dimethyl-3,4-diäthyl folgt zunächst aus der Struktur der Ausgangsverbindung (unmittelbar benachbarte Äthylgruppen in **3**). Die Komplexbildung wurde unter so milden Reaktionsbedingungen durchgeführt (vgl. Versuchsteil), dass eine Wanderung der Alkylgruppen am Vierring als sehr unwahrscheinlich angesehen werden kann. Daher ist auch in der Komplexverbindung selbst die unmittelbare Nachbarschaft der Äthylgruppen und damit auch der Methylgruppen jeweils zueinander anzunehmen.

Eine unabhängige, eindeutige Festlegung der Reihenfolge der Substituenten ergibt das Protonenresonanz-Spektrum: Für das unsubstituierte Cyclobutadien-eisentricarbonyl brachten Protonenresonanz-Spektren in nematisch-kristalliner Flüssigkeit,⁸ Messungen der Long-Range-¹³C—H-Kopplungskonstanten¹ sowie schliesslich unmittelbare Abstandsbestimmungen mittels Elektronenbeugung⁹ eine quadratische Struktur des Vierrings mit einheitlicher C—C-Bindungslänge. Entsprechend bewiesen protonenresonanz-spektroskopische Untersuchungen am Trimethyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl bzw. am Acetyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl die Existenz einer durch Kohlenstoff-Atome C-2 und C-4 bzw. C-1 und C-3 hindurchgehenden und senkrecht auf dem Vierring stehenden Symmetrieebene.*

* Die Kreise in den Vierring-Formeln sollen die experimentellen Befunde^{1,8,9} symbolisieren, nach denen in dem an die Eisentricarbonyl-Gruppe gebundenen Cyclobutadien-Ring (formale) Doppel- und Einfachbindungen ununterscheidbar sind.



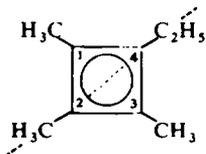
Läge nun in der hier beschriebenen Verbindung **5** die Anordnung der Substituenten in der Reihenfolge 1,3-Dimethyl-2,4-diäthyl vor, so würde durch die Kohlenstoff-Atome C-1 und C-3 bzw. C-2 und C-4 jeweils eine senkrecht auf der Ebene des Vierrings stehende Symmetrieebene hindurchgehen.



Durch die durch C-1 und C-4 hindurchgehende Symmetrieebene würden jeweils auch die beiden Methylen-Protonen jeder Äthylgruppe magnetisch äquivalent und sollten daher im Protonenresonanz-Spektrum ein einziges klares Quartett erzeugen. Tatsächlich wurde jedoch für die Methylen-Protonen ein erheblich komplexeres Signal beobachtet (vgl. Versuchsteil). So haben die beiden Methylen-Protonen unterschiedliche chemische Verschiebungen und koppeln miteinander mit der Kopplungskonstanten $J_{gem} = 11$ Hz (aus Analogiegründen negativ); ausserdem zeigen die Signale der beiden Methylen-Protonen unterschiedliche vicinale Kopplungskonstanten von 7-2 und 7-9 Hz zu den Methyl-Protonen der Äthylgruppe. Auf Grund dieser Ergebnisse sind die beiden Methylen-Protonen jeder Äthylgruppe sicher nicht magnetisch äquivalent. Damit können die oben skizzierten Symmetrieebenen nicht vorhanden sein.

Die einzige Anordnung von zwei Methyl- und zwei Äthylgruppen an dem vorliegenden Vierring, die mit der beobachteten Nichtäquivalenz der Methylen-Protonen im Einklang steht, ist die bereits aus dem Reaktionsweg gefolgerte Anordnung als 1,2-Dimethyl-3,4-diäthyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl.

Demgegenüber sind die beiden Protonen der Methylengruppe des Äthylrestes in **10** magnetisch äquivalent. Diese Tatsache ist in der vorliegenden Verbindung nur dann möglich, wenn durch die Kohlenstoff-Atome C-(2) und C-(4) eine senkrecht auf der



Ebene des Vierrings stehende Symmetrieebene hindurchgeht. Damit werden die Ringbindungen C(4)-C(1) und C(4)-C(3) bzw. C(2)-C(1) und C(2)-C(3) jeweils paarweise äquivalent. Zu dem gleichen Ergebnis gelangt man unabhängig aus der beobachteten magnetischen Äquivalenz der Protonen in den beiden an C(1) bzw. C(3)

gebundenen Methylgruppen. Damit kann das Vorliegen einer zeitlich stationären Struktur mit fixierten Doppel- und Einfachbindungen zugunsten einer Struktur mit einer höhersymmetrischen Elektronenverteilung ausgeschlossen werden. In dieser Struktur werden die beiden jeweils von C(2) bzw. C(4) ausgehenden Bindungen des Vierrings ununterscheidbar. Damit wird auf einem unabhängigen Wege die bereits in früheren Arbeiten bewiesene quadratische bzw. annähernd quadratische Struktur des an die Eisentricarbonylgruppe komplex gebundenen Cyclobutadiens mit einheitlichen (bzw. annähernd einheitlichen bei unsymmetrischer Substitution) C—C-Bindungsordnungen im Vierring bestätigt. Eine Valenzisomerisierung zwischen zwei sich mit hoher, temperaturabhängiger Geschwindigkeit ineinander umwandelnden Rechteckstrukturen mit alternierenden Doppel- und Einfachbindungen, die im Zeitmittel eine quadratische Struktur vortäuschen würde, konnte für das am Eisenkomplex gebundene Cyclobutadien bereits früher ausgeschlossen werden^{1, 9}

Eigenschaften und Bindungsverhältnisse

Eigenschaften. **5** und **10** sind unter Ausschluss von Sauerstoff bei Zimmertemperatur beständig. Bei Temperaturen über 100° wird Zersetzung (CO-Entwicklung und Verharzung) beobachtet. Die Beständigkeit gegenüber Sauerstoff ist—ähnlich wie beim Tetramethyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl⁴—im Vergleich zum unsubstituierten Cyclobutadien-eisentricarbonyl^{1, 4} erheblich herabgesetzt. Man erkennt dies im Protonenresonanz-Spektrum der Verbindungen an der auftretenden Linienverbreiterung infolge Bildung paramagnetischer Oxidationsprodukte. Dagegen unterschieden sich **5** bzw. **10** und das Tetramethyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl nicht wesentlich hinsichtlich ihrer Beständigkeit gegenüber Sauerstoff.

Frühere Untersuchungen⁴ zeigten deutlich, dass die koordinative Gesamtbindung zwischen dem Cyclobutadien-System und der Eisentricarbonylgruppe durch die Einführung von Alkylgruppen am Vierring beträchtlich destabilisiert wird. Diese Wirkung der Alkylgruppen kann drei mögliche Ursachen haben Entweder.

(a) ein rein sterischer Effekt, bei dem durch abstossende Wechselwirkung zwischen dem Elektronensystem der Alkylgruppen und den—zur Hauptsache—3d-Zuständen des Eisens eine Annäherung zwischen Zentralatom und Cyclobutadien-System mit wachsender Alkylierung des Vierrings erschwert und damit die koordinative Bindung geschwächt wird; oder

(b) eine elektronenspendende induktive (eventuell hyperkonjugative) Wirkung der Alkylgruppen gegenüber den sp²-hybridisierten Ring-Kohlenstoff-Atomen.

Dies würde eine Verstärkung der dativen Bindungsanteile vom Vierring zum Eisen und eine Schwächung der Rückgabebindungen von den 3d-Zuständen des Eisens in nicht- bzw. antibindende Elektronenzustände des Cyclobutadiens zur Folge haben.

(c) eine Überlagerung beider Einflüsse.

Der Vergleich der an **5** und **10** gemessenen Carbonylvalenzschwingungsfrequenzen mit denjenigen Werten, die am Cyclobutadien-eisentricarbonyl und einigen partiell methylierten Derivaten beobachtet wurden, deutet die Möglichkeit einer Entscheidung zwischen (a), (b) oder (c) an. (Tabelle 1.)

Diese Valenzschwingungsfrequenzen der Carbonylgruppen nehmen mit steigendem Methylierungsgrad (abnehmender Beständigkeit der Komplexe) vom Cyclobutadien-eisentricarbonyl über 1,2-Dimethyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl, Trimethyl-cyclo-

butadien-eisentricarbonyl zum Tetramethyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl eindeutig ab. Die Abnahme beträgt für die asymmetrische Valenzschwingungsfrequenz etwa 5 cm^{-1} je eingeführter Methylgruppe. Ersetzt man dagegen im Tetramethyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl eine der Methylgruppen durch den voluminöseren Äthyl- oder sogar Isopropyl-Rest oder schliesslich sogar zwei Methylgruppen durch Äthylreste, so wird keine weitere Änderung der Carbonylschwingungsfrequenzen mehr festgestellt. Hieraus kann gefolgert werden, dass die Bindungsverhältnisse in der koordinativen Bindung, die hier mit Hilfe der Carbonylschwingungsfrequenzen beobachtet werden, durch die Äthyl- und Isopropylgruppen in gleicher Richtung und gleichem Ausmass wie durch Methylgruppen beeinflusst werden. Damit können aber sterische Wirkungen der Alkylgruppen nur untergeordnete Bedeutung besitzen; diese wirken vielmehr nahezu ausschliesslich elektronisch.

TABELLE 1. VALENZSCHWINGUNGSFREQUENZEN DER CARBONYLGRUPPEN IN SUBSTITUIERTEN CYCLOBUTADIEN-EISENTRICARBONYLEN ALS FUNKTION DES SUBSTITUTIONSGRADES UND -TYPUS

Eisentricarbonylkomplex von	$\nu(\text{C}=\text{O})$	(cm^{-1})
Cyclobutadien	2055	1985
1,2-Dimethyl-cyclobutadien	2045	1970
Trimethyl-cyclobutadien	2040	1963
Tetramethyl-cyclobutadien	2036	1958
Trimethyl-äthyl-cyclobutadien	2038	1958
1,2-Dimethyl-3,4-diäthyl-cyclobutadien	2037	1957
Trimethyl-isopropyl-cyclobutadien	2037	1958

Kopplungskonstanten. Für die vicinalen Kopplungen zwischen den beiden nicht-äquivalenten Methylenprotonen und den Protonen der Methylgruppe des Äthylrestes im 1,2-Dimethyl-3-äthyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl² wurden die beiden überraschend stark verschiedenen Kopplungskonstanten 7.2 und 7.9 Hz gemessen. Diese Werte konnten nun an Verbindung **5** in dieser Arbeit mit 7.2 und 7.9 Hz klar bestätigt werden. Diese unterschiedlichen Kopplungskonstanten haben daher ihre Ursache—wie die Nichtäquivalenz der Protonen in der Methylengruppe—in der Bindung der Äthylgruppe an ein asymmetrisches Kohlenstoff-Atom (wobei in **5** das Molekül immer noch eine senkrecht auf der Ebene des Vierrings stehende Symmetrieebene enthält). Der asymmetrische Molekülrest erzeugt in der Äthylgruppe—trotz quasi-freier Drehbarkeit gegen das Rumpfmolekül (Temperaturunabhängigkeit der Protonenresonanz-Spektren)—eine so beträchtliche Beeinflussung der Elektronenverteilung, dass die beiden vicinalen Kopplungskonstanten merklich verschieden werden.

In **10** sind infolge der Bindung der Äthylgruppe an ein Kohlenstoff-Atom, das in einer Symmetrieebene liegt, die beiden Methylenprotonen äquivalent mit einer einheitlichen vicinalen Kopplungskonstanten von 7.4 Hz zu den Protonen der Methylgruppe.

Auch die geminale Kopplungskonstante—die sich im 1,2-Dimethyl-3-äthyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl der Beobachtung entzogen hatte²—konnte in **5** unter Verwendung der Doppelresonanz gemessen werden. Sie hat mit $J_{\text{gem}} = 11 \text{ Hz}$ (Vorzeichen konnte nicht bestimmt werden, aus Analogiegründen vermutlich negativ) einen völlig normalen Wert.

EXPERIMENTELLER TEIL

Synthese des 1,2-Dimethyl-3,4-diäthyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl (5)

Deca-3,7-diin (2). Eine Lösung von **1** (40.6 g, 0.5 Mol) in 70 ml absolutem Diäthyläther wurde innerhalb von 30 Min. zu einer Suspension von 1.5 Molen Natriumamid (aus 34.5 g Natrium) in 1:21 flüssigem Ammoniak zugetropft und das Reaktionsgemisch eine weitere Stunde lang gerührt. Dann wurde bei -78° unter intensivem Rühren eine Lösung von 273.0 g (1.75 Mole) Äthyljodid in 150 ml absolutem Äther innerhalb einer Stunde zugetropft und die Reaktanten bei unveränderter Rührgeschwindigkeit zwei Tage bei dieser Temperatur belassen. Anschliessend wurde das Reaktionsgemisch unter Verdampfung des Ammoniaks langsam auf Zimmer temperatur erwärmt, mit weiteren 100 ml Äther verdünnt und schliesslich mit Wasser zersetzt. Die ätherische Phase wurde dann mit verdünnter Schwefelsäure, Natriumbicarbonat-Lösung und Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurden durch fraktionierte Destillation 55.9 g (83%) *Deca-3,7-diin (2)* vom Sdp. $62.5^{\circ}/4.5$ mm erhalten. Die Substanz war gaschromatographisch (PG; 130°) rein. ($C_{10}H_{14}$ (134.2) Ber: C, 89.49; H, 10.51. Gef: C, 89.71; H, 10.42%); 1H -NMR-Spektrum (CCl_4): $\delta = 1.07$ ppm (tr; $J = 7.6$ Hz; Int. 3): Methylprotonen der Äthylgruppen; 2.12 (qu; $J = 7.6$; Int. 2): Methylenprotonen der Äthylgruppen; 2.23 (kompl. Mult.; Int. 2): übrige Methylenprotonen; IR-Spektrum (CCl_4): Es konnten keine $C\equiv C$ -Valenzschwingungs-Banden mit einer für eine eindeutige Zuordnung ausreichenden Intensität beobachtet werden. Da nur die unspezifischen Schwingungsbanden der Alkylgruppen auftraten, wurde auf eine Wiedergabe von Bandenlagen verzichtet.

3,4-Bismethylen-1,2-diäthyl-cyclobut-1-en (3). Verbindung **2** (23.7 g, 0.177 Mol) wurde bei 490° in einem Stickstoffstrom von 10 l/h nach Huntsman und Wristers⁶ zum **3** isomerisiert. Fraktionierte Destillation einer Probe ergab einen Sdp. $42^{\circ}/5.5$ mm. Das Gaschromatogramm (PG; 140°) zeigte eine einheitliche Verbindung an. ($C_{10}H_{14}$ (134.2) Ber: C, 89.49; H, 10.51. Gef: C, 89.19; H, 10.39%); 1H -NMR-Spektrum (CCl_4): $\delta = 1.16$ ppm (tr; $J = 7.8$ Hz; Int. 3): Methylprotonen der Äthylgruppen; 2.33 (qu; $J = 7.8$; Int. 2): Methylenprotonen der Äthylgruppen; 4.45 und 4.55 (verbr. Sing.; Int. 1 + 1): olefinische Methylenprotonen; IR-Spektrum (CCl_4): $\nu(C=C) = 1695\text{ cm}^{-1}$; $\nu(C=C\begin{matrix} H \\ | \\ C \\ | \\ H \end{matrix}) = 1638$; $\gamma(=C\begin{matrix} H \\ | \\ C \\ | \\ H \end{matrix}) = 852$.

trans-3,4-Dichlor-dimethyl-diäthyl-cyclobut-1-ene (4a-4d). In eine Lösung von 23.7 g (0.177 Mol) des frisch isomerisierten **3** in 250 ml absolutem Diäthyläther wurde bei -78° so lange Chlorwasserstoff eingeleitet, bis das Volumen der Lösung 320 ml erreicht hatte. Dann wurde die Lösung 24 Std. bei -78° gerührt, langsam auf Zimmertemperatur erwärmt und schliesslich Äther und überschüssiger Chlorwasserstoff abgezogen. Fraktionierte Destillation des Rückstandes ergab neben wenig Vorlauf 24.8 g (68%) eines Gemisches der isomeren **4a-4d**. Siedebereich $41-45^{\circ}/0.3$ mm. (Eine gaschromatographische Trennung der Isomeren gelang nicht, weil sie sich unter den Trennungsbedingungen (Sil.; 100°) offenbar ineinander umlagerten.) ($C_{10}H_{14}Cl_2$ (207.2) Ber: C, 57.98; H, 7.79; Cl, 34.23. Gef: C, 58.40; H, 7.79; Cl, 32.60%).

1,2-Dimethyl-3,4-diäthyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl (5). Zu einer Suspension von 54.5 g (0.15 Mol) Dieisenenneacarbonyl¹⁰ in 200 ml absolutem Tetrahydrofuran wurde unter strengem Ausschluss von Luftsauerstoff (N_2) eine Lösung von 12.4 g (0.06 Mol) der isomeren **4a-4d** schnell zugetropft und das Reaktionsgemisch zunächst 3 Stdn. bei 30° und anschliessend zur Vervollständigung der Reaktion noch 4 Stdn. bei 60° intensiv gerührt. Dann wurde vom Unlöslichen abfiltriert und vom Filtrat das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wurde mit Pentan extrahiert und der Extrakt im Vakuum fraktioniert. Die bei $66-68^{\circ}/0.06$ mm übergehende Fraktion wurde nochmals über eine kurze Kolonne destilliert und bei $61.5^{\circ}/0.02$ mm 2.4 g (14.5%) *1,2-Dimethyl-3,4-diäthyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl (5)* als hellgelbes Öl erhalten. Umkristallisation aus Pentan. Schmp. -9 bis -8° . ($C_{13}H_{16}FeO_3$ (276.1) Ber: C, 56.55; H, 5.84; Fe, 20.23. Gef: C, 57.20; H, 6.07; Fe, 19.31%); Molekulargewicht (massenspektrometrisch): 276 für das Hauptisotop ^{56}Fe . 1H -NMR-Spektrum (CCl_4): $\delta = 1.10$ ppm (dd; $J_1 = 7.2$ Hz; $J_2 = 7.9$; Int. 6): Methylprotonen der Äthylgruppen; 1.78 (s; Int. 6): Methylgruppen; um 2:1 (kompl. Mult.; $J_{gem.} = 11$ Hz d. Doppelres.; Int. 4): magn. nicht-äquivalente Methylenproton der Äthylgruppen. IR-Spektrum (CCl_4): $\nu(C=O) = 2037$ und 1957 cm^{-1} .

Synthese des Trimethyl-äthyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl (10)

Nona-2,6-diin (7). Eine Lösung von **6**³ (23.0 g, 0.25 Mol) in 40 ml absolutem Äther wurde innerhalb von 30 Min. zu einer Suspension von 0.375 Mol $NaNH_2$ in 700 ml flüss. Ammoniak zugetropft und das Reaktionsgemisch eine weitere Stunde lang gerührt. Dann wurde bei -78° unter intensivem Rühren eine Lösung von 68.5 g (0.44 Mol) Äthyljodid in 100 ml absolutem Äther innerhalb einer Stunde zugetropft und die Reaktanten zwei Tage lang bei dieser Temperatur weitergerührt. Aufarbeitung wie bei **5**. Die

Substanz war gaschromatographisch (PG; 120°) einheitlich. Sdp. 70.5°/15 mm. Ausbeute 22.3 g (74%). (C₉H₁₂ (120.2) Ber: C, 89.93; H, 10.07. Gef: C, 89.71; H, 10.01%); ¹H-NMR-Spektrum (CCl₄): δ = 1.08 ppm (tr; J = 7.2 Hz; Int. 3): Methylprotonen der Äthylgruppe; 1.73 (s mit Feinaufspaltungen; Int. 3): Methylgruppe; 2.12 (qu; J = 7.2; Int. 2): Methylenprotonen der Äthylgruppe; 2.22 (kompl. Mult.; Int. 4): übrige Methylenprotonen. IR-Spektrum (CCl₄): Keine charakteristischen Banden erkennbar. Vgl. Verbindung 2.

3,4-Bismethylen-1-methyl-2-äthyl-cyclobut-1-en (8). 16.0 g (0.13 Mol) Nona-2,6-diin (7) wurden bei 485° in einem Stickstoffstrom von 10 l/h isomerisiert und anschliessend destilliert. Sdp. 52–53°/19 mm. Ausbeute 9.4 g (57%). Die Verbindung war gaschromatographisch (PG; 130°) einheitlich. (C₉H₁₂ (120.2) Ber: C, 89.93; H, 10.07. Gef: C, 89.47; H, 9.96%); ¹H-NMR-Spektrum (CCl₄): δ = 1.14 ppm (tr; J = 7.5 Hz; Int. 3): Methylprotonen der Äthylgruppe; 1.85 (s; Int. 3): Methylgruppe; 2.30 (qu; J = 7.5; Int. 2): Methylenprotonen der Äthylgruppe; 4.35 und 4.47 (verbr. Sing.; Int. 2 + 2): Protonen der Methylengruppen; IR-

Spektrum (CCl₄): ν(C=C) = 1699 cm⁻¹, ν(C=C ) = 1640, γ(C=C ) = 853.

trans-3,4-Dichlor-trimethyl-äthyl-cyclobut-1-ene (9a, 9b). 7.8 g (0.065 Mol) 8 wurden entsprechend der für 4a–4d gegebenen Vorschrift in 100 ml absolutem Äther mit Chlorwasserstoff umgesetzt. Siedebereich 53–57°/3.5 mm. Ausbeute 10.6 g (85%). Das Gaschromatogramm (Sil.; 120°) zeigte ein breites Signal. (C₉H₁₄Cl₂ (193.1) Ber: C, 55.97; H, 7.31; Cl, 36.72. Gef: C, 56.22; H, 7.24; Cl, 36.15%).

Trimethyl-äthyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl¹⁰ (10). 3.1 g (0.016 Mol) 9a, 9b wurden mit 4.4 g (0.008 Mol) Trieisendodekacarbonyl¹⁰ in 200 ml absolutem Tetrahydrofuran 40 Min. unter Rückfluss erhitzt und dann wie üblich aufgearbeitet. Destillation des Reaktionsgemisches ergab 0.95 g (22%) 10 vom Sdp. 40.5°/0.02 mm. Das Rohprodukt wurde durch Chromatographie an neutralem Aluminiumoxid gereinigt. Dabei wurden 0.6 g 10 auf einer Säule (3.4 × 15 cm) mit Pentan eluiert, die schnell laufende gelbe Bande unter Stickstoff gesammelt und nach dem Einengen in einer Mikroapparatur destilliert. Schmp. – 15 bis – 14°. Ausbeute 0.38 g. (C₁₂H₁₄FeO₃ (262.1) Ber: C, 54.99; H, 5.38; Fe, 21.31. Gef: C, 55.16; H, 5.29. Fe, 21.18%). Molekulargewicht (massenspektrometrisch): 262 für das Hauptisotop ⁵⁶Fe; ¹H-NMR-Spektrum (CCl₄): δ = 1.10 ppm (tr; J = 7.4 Hz; Int. 3): Methylprotonen der Äthylgruppe; 1.76 (verbr. Sing.; Int. 9): Methylgruppen, 2.12 (qu; J = 7.4; Int. 2): Methylenprotonen der Äthylgruppe; IR-Spektrum (CCl₄): ν(C≡O) = 2038 und 1958 cm⁻¹.

Danksagung—Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die grosszügige Förderung der Untersuchungen.

LITERATUR

- H. A. Brune, H. P. Wolff und H. Hüther. *Chem. Ber.* **101**, 1485 (1968); H. A. Brune, H. P. Wolff und H. Hüther. *Z. Naturf.* **23b**, 1184 (1968)
- H. A. Brune und H. P. Wolff. *Tetrahedron* **24**, 4861 (1968)
- H. A. Brune, H. P. Wolff und H. Hüther. *Ibid.* **25**, 1089 (1969)
- H. A. Brune, W. Eberius und H. P. Wolff. *J. Organometal. Chem.* **12**, 485 (1968)
- R. A. Raphael und F. Sondheimer. *J. Chem. Soc.* 120 (1950)
- W. D. Huntsman und H. J. Wristers. *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3308 (1963)
- R. Criegee, W. Eberius und H. A. Brune. *Chem. Ber.* **101**, 94 (1968)
- B. P. Dailey, C. S. Yannoni und G. P. Ceasar. *Chem. Engng. News* **45**, Apr. 17:50 (1967); C. S. Yannoni, G. P. Ceasar und B. P. Dailey. *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 2833 (1967)
- H. Oberhammer und H. A. Brune. *Z. Naturf.* **24a**, 607 (1969); H. Oberhammer und H. A. Brune. *Ber. Bunsenges. phys. Chem.* **73**, 925 (1969)
- R. B. King in: J. J. Eisch und R. B. King (Edits.), *Organometallic Syntheses*, Vol. 1; S. 93. Academic Press, New York (1965)